

# 制备纳米 SiO<sub>2</sub> 的配方优化

范淑红<sup>1</sup>, 刘亦武<sup>1,2</sup>, 谢伟<sup>2</sup>

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;  
2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 以工业硅酸钠为原料、盐酸为沉淀剂、聚乙二醇(PEG)为表面活性剂、硅烷偶联剂 $\gamma$ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)为改性剂,在复合剪切力场下,用化学沉淀法制备了纯纳米SiO<sub>2</sub>和原位进行改性的改性纳米SiO<sub>2</sub>。分析了乙醇与水体积比、硅酸钠浓度、盐析剂用量、溶液pH值、改性方法、表面活性剂或改性剂的加入量等对纳米SiO<sub>2</sub>型貌的影响。对制备纳米SiO<sub>2</sub>的配方进行了优化,用透射电子显微镜(TEM)和粒径分析仪等产品进行表征。结果表明,复合剪切力场下化学沉淀法制备纳米SiO<sub>2</sub>的优化配方为:乙醇与水的体积比1:4,硅酸钠的质量分数约12%,PEG, KH570和氯化钠的质量约为理论制备纳米SiO<sub>2</sub>所需质量的40%,5%~10%和30%,最佳pH值约等于9。

**关键词:** 纳米SiO<sub>2</sub>; 复合剪切力场; 配方优化

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2010)04-0056-05

## Optimization of Nanosilica Formula

Fan Shuhong<sup>1</sup>, Liu Yiwu<sup>1,2</sup>, Xie Wei<sup>2</sup>

(1. College of Packaging & Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;  
2. Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** With industrial-grade sodium silicate as precursor material, HCl as precipitating agent, polyethylene glycol (PEG) as surfactant and silica coupling agent ( $\gamma$ -Trimethoxysilyl-propyl-methacrylate, KH570) as modifier, net and modified nanosilica(nano-SiO<sub>2</sub>)were prepared by chemical precipitation method and in situ modification respectively under multiple shear force field. The influence of ethanol and water volume ratio, sodium silicate concentration, salt dosage, pH value of the solution, modification methods, surface active agent or other modifier dosages on the appearance of nano-SiO<sub>2</sub> were analyzed and the preparation of nano-SiO<sub>2</sub> formula was optimized. The resultant materials were characterized by transmission electron microscope (TEM) and laser particle size analyzer. The results showed that the optimized formulation of the nano-SiO<sub>2</sub> prepared by chemical precipitation method under multiple shear force field were the ethanol and water volume ratio 1:4, the quality fraction of sodium silicate about 12%, the quality of PEG, KH570 and sodium chloride respectively 40%, 5% ~ 10% and 30% of the theoretical required quality and the best pH value about 9.

**Keywords:** nanosilica; multiple shear force field; formula optimization

收稿日期: 2010-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10972076), 湖南省杰出青年基金资助项目(07JJ1001), 湖南省科技计划基金资助项目(2009GK3127), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目(CX0903)

通信作者: 刘亦武(1982-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士研究生, 主要从事功能包装材料方面的研究,

E-mail: liuyiwu5615@163.com

纳米 SiO<sub>2</sub> 是无毒、无污染的白色粉末, 因粒径小、比表面积大以及表面存在大量羟基等呈现出优越的补强性、稳定性、增稠性和触变性, 在塑料、橡胶、黏合剂、涂料等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。化学沉淀法制备纳米 SiO<sub>2</sub> 的反应属酸碱中和复分解反应, 影响反应产物物理特性的因素多且复杂<sup>[4]</sup>, 关键的因素有: 乙醇与水体积比、硅酸钠浓度、盐析剂用量、溶液 pH 值、改性方法、表面活性剂或改性剂的加入量等。因此, 优化制备方案十分重要。

据笔者初步研究可知, 在复合剪切力场下, 用化学沉淀法可制备平均粒径小于 20 nm, 且粒径分布较窄的纳米 SiO<sub>2</sub>, 是一种较好的制备纳米 SiO<sub>2</sub> 的方法<sup>[5]</sup>, 但其最佳的制备配方与常规制备方法的配方有所区别。本文在复合剪切力场下, 用化学沉淀法制备了纯纳米 SiO<sub>2</sub> 和原位进行改性的改性纳米 SiO<sub>2</sub>, 分析了乙醇与水体积比、硅酸钠浓度、盐析剂用量、溶液 pH 值、改性方法、表面活性剂或改性剂的加入量等对纳米 SiO<sub>2</sub> 型貌的影响, 对制备纳米 SiO<sub>2</sub> 的配方进行了优化。

## 1 实验

### 1.1 主要原料及试剂

硅酸钠: 工业纯, 长沙分路口塑料化工厂; 聚乙二醇 2000: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氯化钠: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 盐酸: 化学纯, 成都科龙化工试剂厂; 无水乙醇: 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 硅烷偶联剂 KH570: 工业纯, 湖北德邦化工有限公司。

### 1.2 样品制备

**实验 1** 将 250 g 硅酸钠溶解于按不同比例配置的去离子水与无水乙醇 ( $V_{\text{无水乙醇}} : V_{\text{去离子水}} = 10\%, 20\%, 30\%, 40\%, 50\%$ , 总体积为 2 000 mL) 混合液中, 成为 A 液; 质量分数为 20% 的盐酸溶液为 B 液; 90 mL 质量分数为 20% 的 PEG 溶液与 80 mL 质量分数为 20% 氯化钠溶液混合作为 C 液。室温下, 将配好的反应液分别倒入料筒, 按 3 个进料管并流式向自制反应装置中以一定速度进料, 同时, 进气管以 5 kPa 的气压向反应装置内通入气体, 高速搅拌 (6 000 r/min) 并控制反应体系的 pH 约为 9。反应液同时滴加完后继续搅拌 10 min, 将乳白色反应液倒入桶中沉降, 陈化 24 h 后离心或真空抽滤, 洗涤至硝酸银检测无氯离子, 然后 90 °C 真空干燥 24 h, 得到白色轻质疏松的纳米 SiO<sub>2</sub> 块状物或粉体, 粉碎, 200 目过筛后得样品。用激光粒度仪测试样品的平均粒径, 确定较佳的去离子水与无水乙醇比例。

**实验 2** 在实验 1 确定去离子水与无水乙醇较佳比例的基础上, 用不同质量硅酸钠 (分别为 220, 240, 260, 280, 300 g) 配置不同浓度的硅酸钠溶液, 其他条

件不变进行实验, 确定较佳的硅酸钠浓度。

**实验 3** 在实验 1 与实验 2 的基础上, 添加不同体积的 PEG (分别为 30, 60, 90, 120, 150 mL), 其他条件不变进行实验, 确定较佳表面活性剂用量。

**实验 4** 在实验 1 与实验 2 的基础上, 且 pH 值为 4 的条件下, 将 KH570 在乙醇水 ( $V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 9$ ) 溶液中超声水解 1 h 后成为 D 液, 质量分数为 20%, 且同时改变添加 KH570 的体积 (分别为 15, 30, 60, 90 mL), 不加 PEG, 其他条件不变进行实验。按 4 个进料管并流式向反应装置中以一定速度进料反应, 对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行原位改性, 确定较佳改性剂 KH570 用量。

**实验 5** 在前 4 个实验的基础上, 采用 PEG 与 KH570 对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行复合改性, 判断复合改性是否优于单一的改性。

**实验 6** 在前 5 个实验的基础上, 改变添加氯化钠的体积 (分别为 30, 60, 90, 120, 150 mL), 其他条件不变进行实验, 确定较佳的氯化钠使用量。

**实验 7** 在前 6 个实验的基础上, 通过控制盐酸的进料速度来改变反应体系的 pH 值 (分别为 7, 8, 9, 10), 其他条件不变进行实验, 确定较佳的 pH 值。

### 1.3 样品分析

将纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体分散在 95% 乙醇中 80 Hz 超声 15 min 后, 用英国马尔文公司的 ZEN3600 型激光粒度分析仪分析纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径大小与分布情况。

将纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体分散在无水乙醇中 80 Hz 超声 20 min 后, 取纳米 SiO<sub>2</sub> 溶液滴于铜网上, 干燥后, 用日本电子公司的 JEM1230 型透射电子显微镜观察纳米 SiO<sub>2</sub> 的形貌及其分散性, 透射电子显微镜加速电压为 80 kV, 放大 25 万倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙醇与水体积比对粒径的影响

图 1 为不同体积比的乙醇与水作为硅酸钠溶液溶剂 (溶剂总体积为 2 000 mL) 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 平均粒径的变化, 即实验 1。由图 1 可知, 随着无水乙醇量的增大, 颗粒粒径变小, 当无水乙醇为 400 mL 时样品的平均粒径为 51.7 nm, 达到最小值, 而随着无水乙醇量进一步增大, 粒径又开始变大。在无水乙醇量较小时, 体系中乙醇分子含量较低, 其阻碍顶氧形成 Si—O 联结的作用不明显, 硅酸根浓度迅速降低, 而硅酸根浓度降低后, 又易于交联形成凝胶, 造成抽滤困难, 干燥过程中出现团聚, 使颗粒直径增大; 在无水乙醇量较大时, 整个溶液中硅酸钠溶解度小, 硅酸根彼此分离, 易于形成凝胶, 不利于生成沉淀, 最终导致颗粒粒径增大。当无水乙醇超过 1 000 mL 时, 硅酸钠不能完全溶解于溶液中, 而且制备的为硅酸盐粒子, 粒径很大。

所以,在制备纳米 $\text{SiO}_2$ 时,乙醇的比例应较小,这样不仅可使制品粒径较小,而且可节约成本。

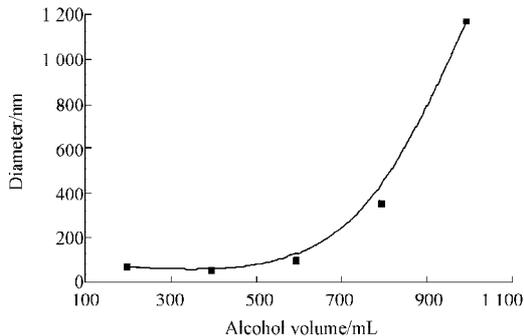


图1 乙醇与水体积比对粒径的影响

Fig. 1 The effect of the volume ratio of alcohol and water on the particle size

## 2.2 硅酸钠浓度对粒径的影响

当乙醇水体积为400 mL(即乙醇和水的体积比为0.25)时,以不同质量硅酸钠配置不同浓度的硅酸钠溶液,分析纳米 $\text{SiO}_2$ 平均粒径的变化,即实验2。由图2可知,随着硅酸钠浓度增大颗粒粒径变小,当硅酸钠为280 g时,样品的平均粒径为46.8 nm,达最小值,而随着硅酸钠浓度进一步增大,粒径又开始变大。因为 $\text{SiO}_2$ 的粒径是由制备过程中水合 $\text{SiO}_2$ 从溶液中析出沉淀时的成核速率与生长速率的相对大小决定的<sup>[6]</sup>。在初始浓度低于转变浓度时,硅酸钠浓度的提高并没有使得成核数目发生大的变化,而主要消耗于粒子的生长,生长速率相对变化不大,因而较低浓度下粒径较大。当硅酸钠质量大于280 g时,过饱和度的增大使得成核速率迅速增大,当成核速率达到极限后,进一步增大硅酸钠质量又将使粒径增大。当硅酸钠质量达到400 g时,硅酸钠不能得到较好的溶解。

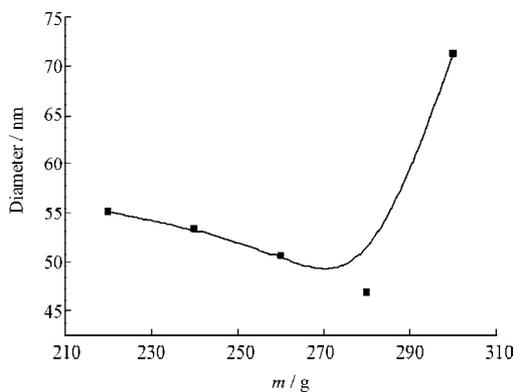


图2 硅酸钠用量对粒径的影响

Fig. 2 The effect of sodium silicate dosage on the particle size

## 2.3 PEG与KH570添加体积对粒径的影响

PEG作为表面活性剂吸附在核粒的表面,亲水基朝外,憎水基朝里,包覆在核粒的表面形成空间阻挡层,使核粒之间的团聚不易发生,从而起到分散颗粒

的作用,有利于纳米粒子的形成,所以,其一般作用在于减少脱水过程中纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子的聚集作用,提高产品比表面积,增加吸油值,增加色泽度,控制纳米 $\text{SiO}_2$ 析出时的粒径。硅烷偶联剂KH570作为有机改性剂,其一般作用使亲水性的纳米 $\text{SiO}_2$ 变为亲油性,使改性后的纳米 $\text{SiO}_2$ 在聚合物基体中有更好的浸润性。剪切力场下化学沉淀法制备纳米 $\text{SiO}_2$ ,当进气管开始进气,含有表面活性剂或改性剂的溶液和反应物在气体和高速剪切力作用下形成大量泡沫,高速剪切力作用下可把溶液分散成更小更均匀的液滴和气泡,气泡包裹小液滴可以形成纳米环境,无机粒子便可以在这样的环境中合成出来。所以,表面活性剂和改性剂在此对纳米 $\text{SiO}_2$ 的粒径等起着重要的作用。图3为添加不同体积PEG(30, 60, 90, 120, 150 mL)对纳米 $\text{SiO}_2$ 粒径的影响,即实验3。

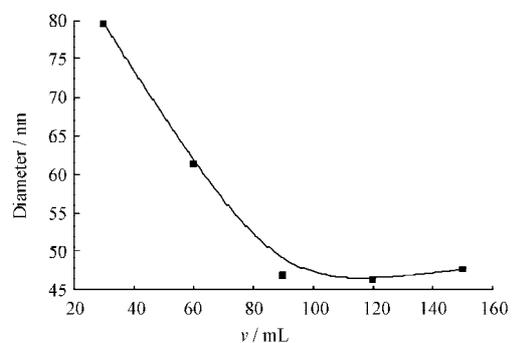


图3 PEG用量对粒径的影响

Fig. 3 The effect of PEG dosage on the particle size

由图3可知,随着PEG添加体积的增加,纳米 $\text{SiO}_2$ 粒径减小,当PEG添加体积达到90 mL后,纳米 $\text{SiO}_2$ 粒径变化不再明显,为了节约实验成本,PEG体积为90 mL较佳。

图4为不同KH570的体积(15, 30, 60, 90 mL)对纳米 $\text{SiO}_2$ 粒径的影响,即实验4。

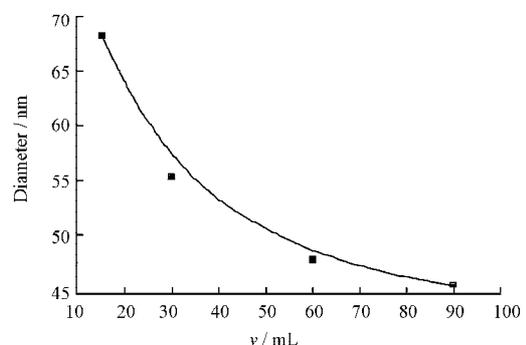


图4 KH570用量对粒径的影响

Fig. 4 The effect of KH570 dosage on the particle size

由图4可知,随着KH570用量的增加,纳米 $\text{SiO}_2$ 粒径减小,但据笔者对EVOH/纳米 $\text{SiO}_2$ 复合材料界面结构的研究可知,纳米 $\text{SiO}_2$ 接枝过多偶联剂会使复合

材料的性能下降, 故一般选择 KH750 添加质量为纳米 SiO<sub>2</sub> 质量的 5%~10% 较好。

#### 2.4 改性对纳米 SiO<sub>2</sub> 亲油性的影响

亲油化值 ( $\varphi$ ) 的大小可以作为判断改性效果的标准之一, 此值越大, 说明产品的亲油性越好, 亲油性越好越有利于纳米 SiO<sub>2</sub> 在聚合物中的分散。亲油化值可根据以下公式进行计算<sup>[7-9]</sup>:

$$\varphi = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:  $\varphi$  为亲油化值, 单位 %;

$V_1$  为无水乙醇的体积, 单位 mL;

$V_2$  为去离子水的体积, 单位 mL。

将 KH570 原位改性和 PEG-KH570 复合原位改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 粉体, 分别置于  $V_2=50$  mL 的去离子水中, 然后向其中加入无水乙醇至粉体完全浸润后, 记录所加入的无水乙醇的体积  $V_1$ 。经测试, 非原位 KH570 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的  $\varphi$  值为 15.6%, KH570 原位改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的  $\varphi$  值为 25.4%, PEG-KH570 复合原位改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的  $\varphi$  值为 31.5%。亲油化值测试结果表明: 原位改性效果好于非原位改性的, 而 PEG-KH570 复合原位改性的效果更好。

#### 2.5 氯化钠添加体积对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径的影响

实验中添加不同体积的氯化钠时, 测得纳米 SiO<sub>2</sub> 的粒径分布如图 5 所示。

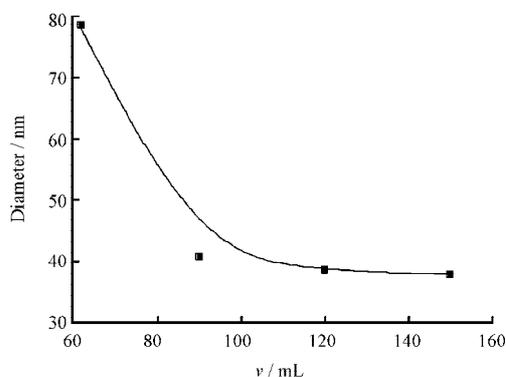


图 5 氯化钠用量对粒径的影响

Fig. 5 The effect of sodium chloride dosage on the particle size

化学沉淀法制备 SiO<sub>2</sub> 可对表面活性剂进行复配, 防止硅酸凝胶的形成, 沉淀颗粒被表面活性剂包覆和分散, 将四面体的顶氧隔离开, 减少四面体的顶氧形成硅氧联结而生成凝胶, 得到细小的沉淀。同样, 化学沉淀法也可以利用添加盐析剂 (如 NaCl 溶液) 的方式来尽量破坏 SiO<sub>2</sub> 溶胶的稳定, 促进含有结晶水的 SiO<sub>2</sub> 直接在料液中析出 SiO<sub>2</sub> 沉淀。所以在化学沉淀法中, 盐析剂的添加量非常重要, 加入过多则影响产品纯度, 加入过少则容易沉淀不充分, 造成过滤困难, 而

且焙烧产物自然粉化性差。按照实验 6, 改变氯化钠的添加体积 (60, 80, 100, 120, 140, 160 mL), 分析氯化钠的用量对纳米 SiO<sub>2</sub> 的影响。从实验可知, 当氯化钠的添加体积小于 30 mL 时, 反应体系形成凝胶, 而不是生成沉淀, 用常规干燥方法得不到纳米级的粉末。由图 5 可知, 随着氯化钠添加体积的增加, 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径减小, 但添加过多的氯化钠时, 需要大量的溶剂来洗纳米 SiO<sub>2</sub> 至无盐杂质, 所以, 选择所添加氯化钠的体积在 90~100 mL 为佳。

#### 2.6 pH 值对制备纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径的影响

采用化学沉淀法制备纳米 SiO<sub>2</sub>, 在沉淀过程中, 若不添加任何药剂, 胶体主要靠胶粒之间的静电效应而稳定存在, 所以沉淀反应的 pH 值不同, 胶体的稳定性就不同, 胶体颗粒的聚集程度也就不同<sup>[10]</sup>。在整个沉淀过程中, 胶粒是带负电的<sup>[11]</sup>, 因此在沉淀过程中利用盐酸将沉淀溶液的 pH 值控制在适当的值, 并加入一定的表面活性剂, 可以使胶粒之间既具有静电效应又具有空间位阻效应, 这种静电 - 位阻效应可使胶体处于稳定的分散状态。笔者通过实验可知, 酸性条件下 (pH 值 < 5) 不易制得沉淀 SiO<sub>2</sub>, pH 值在 5~7 之间, 溶胶粒子极易聚结成凝胶, 而 pH 值 > 10.5 时, 溶胶将部分解聚为硅酸盐粒子。所以, 笔者通过控制盐酸的进料速度来改变反应体系的 pH 值 (7, 8, 9, 10), 进行条件实验, 即实验 7。由图 6 可知, 当 pH 约等于 9 时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 平均粒径达到最小值, 为 40.7 nm。

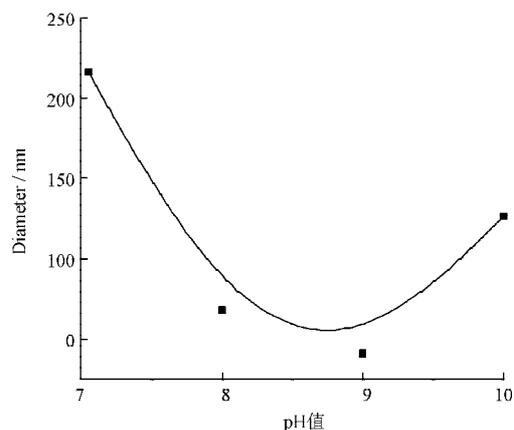
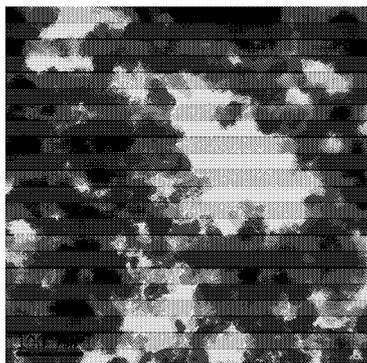
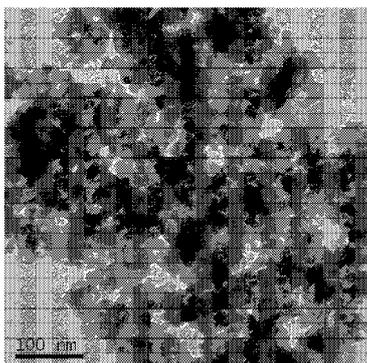


图 6 pH 值对粒径的影响

Fig. 6 The effect of pH value on the particle size

#### 2.7 TEM 分析

图 7 中 a) 图、b) 图分别为未改性和经 PEG-KH570 复合改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图。图像表明: 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的形态呈球形或准球形。未改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子呈明显的团聚体, 而改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子结构松散, 粒子分散性较好。

a) 纯纳米 SiO<sub>2</sub>b) PEG 与 KH570 复合改性的纳米 SiO<sub>2</sub>图 7 纳米 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图Fig. 7 TEM of nano-SiO<sub>2</sub>

### 3 结论

室温下, 在自制的反应装置内, 利用复合剪切力场的作用, 通过化学沉淀法制备了纯纳米 SiO<sub>2</sub> 和经 PEG-KH570 复合改性的纳米 SiO<sub>2</sub>, 设备、工艺简单, 反应条件要求低。复合剪切力场下化学沉淀法制备纳米 SiO<sub>2</sub> 的优化配方为: 乙醇与水的体积比为 1 : 4, 硅酸钠的质量分数约为 12%, PEG, KH570 和氯化钠的质量约为理论制备纳米 SiO<sub>2</sub> 所需质量的 40%, 5% ~ 10% 和 30%, 最佳 pH 值约等于 9。未改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子呈明显的团聚体, 而改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子结构松散, 粒子分散性较好。

#### 参考文献:

- [1] Wu W, Chen J F, Shao L, et al. Polymer Grafting Modification of the Surface of Nano Silicon Dioxide[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 9(6): 426-430.
- [2] Hasan Mohammad M, Zhou Yuanxin, Mahfuz Hassan, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> Nanoparticle on Thermal and Tensile Behavior of Nylon-6[J]. Materials Science and Engineering A, 2006,

429: 181-188.

- [3] Durme Kurt Van, Melea Bruno Van, Loos Wouter, et al. Introduction of Silica into Thermo-Responsive Poly (N-isopropyl acrylamide) Hydrogels: A Novel Approach to Improve Response Rates[J]. Polymer, 2005, 46: 9851-9862.
- [4] 董丽新. 纳米二氧化硅的制备与表征[D]. 保定: 河北大学, 2005.  
Dong Lixin. Preparation and Characterization of Nanometer-Sized SiO<sub>2</sub> Powders[D]. Baoding: Hebei University, 2005.
- [5] 刘跃军, 刘亦武, 魏珊珊, 等. 复合剪切力场下纳米 SiO<sub>2</sub> 的制备及原位改性[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(6): 1064-1069.  
Liu Yuejun, Liu Yiwu, Wei Shanshan, et al. Preparation and in-Situ Modification of Nanosilica under Multiple Shear Force Field[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(6): 1064-1069.
- [6] 周祖康. 胶体化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987.  
Zhou Zukang. The Basis of Colloid Chemistry[M]. Beijing: Beijing University Press, 1987.
- [7] 解小玲, 郭睿劫, 贾虎生, 等. KH-550 改性纳米二氧化硅的研究[J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(1): 26-28.  
Xie Xiaoling, Guo Ruijie, Jia Husheng, et al. Study of Nano-Scale Silica Modification by KH-550[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2008, 39(1): 26-28.
- [8] 梁淑敏. 乙烯基三乙氧基硅烷改性 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的研究[J]. 化学工程师, 2004, 106(7): 15-17.  
Liang Shumin. Study on Surface Modification of the Nano-SiO<sub>2</sub> with Vinyl-Silane[J]. Chemical Engineer, 2004, 106(7): 15-17.
- [9] 欧阳兆辉, 伍林, 李孔标, 等. 乙烯基三乙氧基硅烷表面改性纳米 SiO<sub>2</sub>[J]. 化工新型材料, 2006, 34(2): 28-30.  
Ouyang Zhaohui, Wu Lin, Li Kongbiao, et al. Study on Surface Modification of Nano-SiO<sub>2</sub> with Vinyl-Silan[J]. New Chemical Materials, 2006, 34(2): 28-30.
- [10] 王英, 马亚鲁. 湿化学法制备超细二氧化硅材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2003, 39(5): 12-14.  
Wang Ying, Ma Yalu. Study on Ultrafine Silica Materials Prepared by Wet Chemical Methods[J]. China Ceramics, 2003, 39(5): 12-14.
- [11] 许珂敬, 杨新春. 多孔二氧化硅纳米粉体的制备与表征[J]. 硅酸盐通报, 2001(1): 58-62.  
Xu Kejing, Yang Xinchun. Preparation and Characterization of Porous Nanosilica Particles[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2001(1): 58-62.

(责任编辑: 李玉珍)