

# 非水环境中球磨作用对改性 SiO<sub>2</sub> 晶体结构、粒度和 Zeta 电位的影响

胡红英, 胡慧萍, 陈启元

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 以市售 SiO<sub>2</sub> 粉体为主要研究对象, 采用 X 射线衍射线形分析、激光粒度分析和 Zeta 电位分析等表征手段, 研究了球磨作用对改性 SiO<sub>2</sub> 晶体结构、粒度和 Zeta 电位的影响. 结果表明, SiO<sub>2</sub> 分别经空气气氛中干磨、以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为球磨分散介质的湿磨、以二甲基甲酰胺(DMF)为球磨分散介质和以硅烷偶联剂 KH-560 为改性剂的湿磨后, 其结构性质有显著差异, 分别经过 3 h 球磨后, 干磨、湿磨、添加 10% 硅烷偶联剂并湿磨和添加 20% 硅烷偶联剂并湿磨后 SiO<sub>2</sub> 平均晶粒尺寸分别为 46.9, 31.4, 24.5 和 75.9 nm, 其平均晶格畸变率分别为 0.0253%, 0.0871%, 0.117% 和 0.063%, 中位粒径分别为 4.241, 1.586, 1.321 和 5.092 μm.

**关键词:** SiO<sub>2</sub>; 球磨; 结构; Zeta 电位

**中图分类号:** TB3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)04-0827-05

## 1 前言

超细 SiO<sub>2</sub> 于 1941 年由德国迪高沙公司开发成功并首次工业化. 超细 SiO<sub>2</sub> 作为重要的无机填料, 已被广泛应用于橡胶、塑料、粘结剂和涂料等领域<sup>[1-5]</sup>. 然而, 由于 SiO<sub>2</sub> 表面存在大量的羟基, 导致其亲水性强, 将其作为填料添加到聚合物基体中则存在 SiO<sub>2</sub> 与聚合物相容性差的问题, 因此需对 SiO<sub>2</sub> 的表面进行改性, 以达到与聚合物相容好的目的<sup>[6-8]</sup>. 常用脂肪醇、胺、脂肪酸、硅氧烷等对溶胶-凝胶法所制的 SiO<sub>2</sub> 进行表面改性<sup>[9-12]</sup>, 也采用机械球磨法对以 SiO<sub>2</sub> 为主要成分的石英进行超细粉碎, 研究干磨、有水环境中的湿磨、三乙醇胺为添加剂在有水环境中的湿磨以及球磨过程中丙烯酸酯等聚合物对超细石英结构的影响<sup>[13,14]</sup>. 但到目前为止, 还未见对非水环境中硅烷偶联剂存在时球磨作用对改性 SiO<sub>2</sub> 结构性质影响的报道. 本工作以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为球磨分散介质、硅烷偶联剂 KH-560 为改性剂, 研究了球磨作用对改性 SiO<sub>2</sub> 结构性质的影响, 并比较了干磨和非水环境中湿磨对 SiO<sub>2</sub> 结构影响的差异.

## 2 实验

### 2.1 实验原料

原料 SiO<sub>2</sub> 从湘中地质实验研究所购买, X 射线衍射分析表明, 原料 SiO<sub>2</sub> 为六方晶系(见图 1), N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethyl Formamide, DMF)为分析纯试剂(天津市大茂化学试剂厂生产), 硅烷偶联剂(KH-560)为北京市通州区甬子店东寺庄化学试剂厂生产, 结构式为 CH<sub>2</sub>OCHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

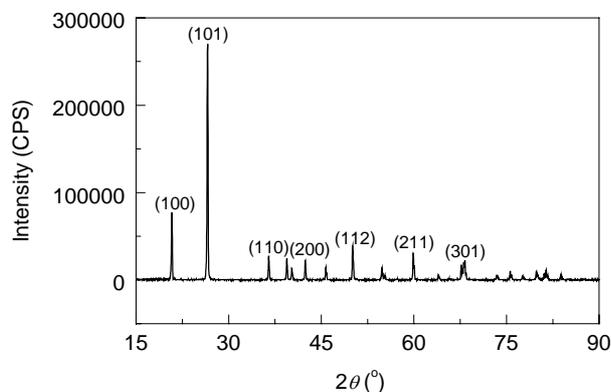


图 1 原料 SiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of silicon dioxide raw material

### 2.2 超细 SiO<sub>2</sub> 粉体的制备

按表 1 将所用原料装入盛有 30 g 直径为 10 mm 和 20 g 直径为 6 mm 的玛瑙球(球料质量比为 25:1)的球磨罐中, 在南京大学仪器厂生产的 QM-1SP2-CL 行星式球磨机中球磨, 转速 500 r/min, 时间为 3, 5 和 8 h.

表 1 原料与对应的球磨条件

Table 1 Raw materials and corresponding grinding conditions

Grinding condition	Raw material
Ball-milling in air	2 g SiO <sub>2</sub>
Ball-milling in DMF	2 g SiO <sub>2</sub> , 20 mL DMF
Ball-milling in DMF with 10% silane coupling agent	2 g SiO <sub>2</sub> , 20 mL DMF, 0.2 g KH-560
Ball-milling in DMF with 20% silane coupling agent	2 g SiO <sub>2</sub> , 20 mL DMF, 0.4 g KH-560

### 2.3 仪器与测试

用英国马尔文公司的 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测得粒径分布, 然后根据粒径-体积分布曲线,

收稿日期: 2006-11-09, 修回日期: 2006-12-19

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 50434010)

作者简介: 胡红英(1977-), 女, 湖南省双峰县人, 硕士研究生, 物理化学专业, Tel: 0731-8877364, E-mail: huhongying18@126.com.

计算粒径. 粒度测试时, 对干磨  $\text{SiO}_2$  样品采用无水乙醇作为分散介质, 其他以去离子水为分散介质.

采用日本 Rigaku 公司生产的 Rigaku D/max 2550VB+18kW 转靶 X 射线衍射仪(Cu  $K\alpha$ 靶,  $\lambda=0.15406$  nm, 电压 40 kV, 电流 300 mA, 采用连续扫描方式, 扫描范围  $10^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速度  $0.075^\circ/\text{s}$ , 步长  $0.02^\circ$ )对  $\text{SiO}_2$  样品进行相分析和线形分析. 选取  $\text{SiO}_2$  中的(101)面和(211)面, 采用 Gaussian 函数模型, 分别计算出  $\text{SiO}_2$  的平均晶粒尺寸( $D$ )和平均晶格畸变率( $\epsilon$ ).

取 0.03 g 干磨  $\text{SiO}_2$  样品、0.3 mL 湿磨  $\text{SiO}_2$  悬浮液样品、0.3 mL 添加 10% 硅烷偶联剂并湿磨  $\text{SiO}_2$  的悬浮液样品和 0.3 mL 添加 20% 硅烷偶联剂并湿磨后  $\text{SiO}_2$  悬

浮液样品分别与 10 mL DMF 配成浓度为 3 g/L 的悬浮液, 用美国 Coulter 公司的 DELSA440SX 型 Zeta 电位测定仪测定 Zeta 电位.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 球磨对改性 $\text{SiO}_2$ 晶体结构的影响

实验测定了原料、干磨、湿磨、添加 10% 硅烷偶联剂并湿磨和添加 20% 硅烷偶联剂并湿磨后  $\text{SiO}_2$  样品(101)和(211)晶面的 XRD 图, 其中干磨和在 DMF 球磨分散介质中添加 10% 硅烷偶联剂 KH-560 并湿磨后  $\text{SiO}_2$  样品(101)和(211)晶面的 XRD 分析分别见图 2 和 3.

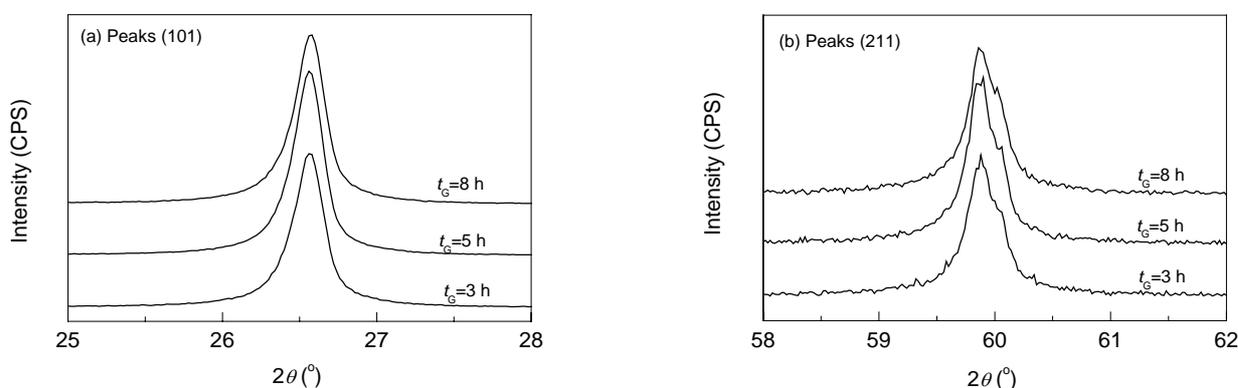


图 2 经不同球磨时间干磨后  $\text{SiO}_2$  (101)和(211)晶面的 XRD 图

Fig.2 Peaks (101) and (211) of X-ray diffraction patterns of silicon dioxide after ball-milling in air for different grinding times ( $t_g$ )

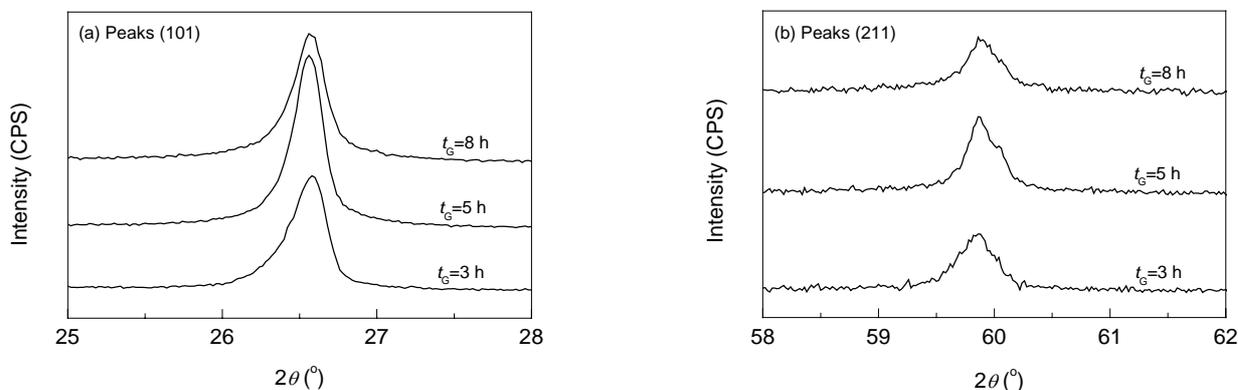


图 3 添加 10% 硅烷偶联剂并经不同球磨时间湿磨后  $\text{SiO}_2$  (101)和(211)晶面的 XRD 图

Fig.3 Peaks (101) and (211) of X-ray diffraction patterns of silicon dioxide after ball-milling in DMF with 10% silane coupling agent for different grinding times ( $t_g$ )

由图 2 可知, 随着球磨时间的增加,  $\text{SiO}_2$  粉体的衍射峰强度和半峰宽变化不明显. 由图 3 可知, 与球磨 5 和 8 h 的  $\text{SiO}_2$  相比, 球磨 3 h 的  $\text{SiO}_2$  粉体的衍射峰强度下降, 而半峰宽明显宽化. 影响衍射峰宽化的原因为晶粒尺寸细化和晶格畸变率的变化. 由 XRD 图经计算可得原料、干磨、湿磨、添加 10% 硅烷偶联剂并湿磨和添

加 20% 硅烷偶联剂并湿磨后  $\text{SiO}_2$  样品的平均晶粒尺寸( $D$ )和平均晶格畸变率( $\epsilon$ )值, 结果见表 2.

由表 2 可见, 与原料  $\text{SiO}_2$  相比, 干磨 3, 5 和 8 h 后  $\text{SiO}_2$  粉体的平均晶粒尺寸变化不大, 而平均晶格畸变率则随着球磨时间的增加而依次增大.



表3 不同球磨条件下 SiO<sub>2</sub> 粉体粒度与球磨时间的关系  
Table 3 Particle sizes of silicon dioxide versus grinding time

Grinding condition	Grinding time (h)	<i>d</i> <sub>0.1</sub> (μm)	<i>d</i> <sub>0.5</sub> (μm)	<i>d</i> <sub>0.9</sub> (μm)
Raw material	0	9.498	27.592	58.757
	3	0.137	4.241	27.178
Ball-milling in air	5	0.124	5.218	25.133
	8	0.114	3.545	19.317
	3	0.123	1.586	5.387
Ball-milling in DMF	5	0.077	0.168	1.857
	8	0.072	0.165	1.338
	3	0.102	1.321	1.321
Ball-milling in DMF with 10% silane coupling agent	5	0.078	0.226	3.380
	8	0.077	0.212	4.838
	3	2.167	5.092	12.289
Ball-milling in DMF with 20% silane coupling agent	5	2.119	4.339	9.334
	8	0.104	2.405	12.857

由表3可知,湿磨、添加10%偶联剂并湿磨和添加20%偶联剂湿磨后 SiO<sub>2</sub> 粉体的中位粒径随球磨时间的延长都依次减小,但是干磨 SiO<sub>2</sub> 的中位粒径随着球磨时间的延长先减小后增大然后又减小.这一现象可结合晶体结构的变化加以解释<sup>[13]</sup>.

与湿磨 SiO<sub>2</sub> 相比,干磨 SiO<sub>2</sub> 随着球磨时间的延长,中位粒径较大.因为干磨时 SiO<sub>2</sub> 粉体的粘壁粘球现象很严重,导致研磨不均匀;湿磨时 DMF 的润湿分散作用能有效防止 SiO<sub>2</sub> 粉体粘壁粘球现象的发生,使研磨更均匀,从而提高了粉碎效率;在添加偶联剂的样品中,通过球磨作用,硅烷偶联剂易与 SiO<sub>2</sub> 表面的羟基发生反应形成部分共价键,使 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面附着了一层有机物,而且偶联剂另一端的甲基丙烯酰氧基与有机溶剂相容性很好,这样防止了 SiO<sub>2</sub> 粉体的团聚<sup>[16]</sup>.同时发现,球磨时间相同时,偶联剂的添加量为20%时比10%时湿磨的 SiO<sub>2</sub> 粉体的中位粒径大得多.

### 3.3 球磨对改性 SiO<sub>2</sub> Zeta 电位的影响

实验测得原料、干磨、湿磨和加10%偶联剂 KH-560 并湿磨3h后 SiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位分别为-28.1, -42.8, -32.4, -23 mV.这是由于原料 SiO<sub>2</sub> 表面上的羟基解离成质子和硅氧负离子,故 SiO<sub>2</sub> 表面带负电.干磨时,可能由于球磨作用使 SiO<sub>2</sub> 表面生成大量带负电荷的缺陷,使干磨后 SiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位比原料小.湿磨时,球磨作用可能使 DMF 溶剂更紧密地包裹在 SiO<sub>2</sub> 的表面,使球磨后 SiO<sub>2</sub> 所带负电荷缺陷减小,所以湿磨后 SiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位介于原料 SiO<sub>2</sub> 和干磨 SiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位之间.与湿磨 SiO<sub>2</sub> 相比,添加硅烷偶联剂并湿磨后 SiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位值大,这可能是 DMF 和偶联剂共同作用的结果.一方面,球磨作用使 DMF 溶剂更紧密地包裹在 SiO<sub>2</sub> 的表面,使球磨后 SiO<sub>2</sub> 所带负电荷缺陷减小;另一方面,偶联剂与 SiO<sub>2</sub> 的硅氧自由基发生反应生成了共价键,使 SiO<sub>2</sub>

表面可解离的硅羟基相对量下降.

## 4 结论

(1) 球磨过程中球磨分散介质对 SiO<sub>2</sub> 的结构与性质影响显著,经空气气氛中干磨、以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为球磨分散介质的湿磨、以二甲基甲酰胺(DMF)为球磨分散介质和以硅烷偶联剂 KH-560 为改性剂的湿磨后, SiO<sub>2</sub> 的结构性质有显著差异.

(2) 球磨过程中偶联剂的添加量对 SiO<sub>2</sub> 粉体的结构性质有影响,当球磨时间相同时,偶联剂的添加量为10%和20%时 SiO<sub>2</sub> 粉体的晶块尺寸、晶格畸变率和中位粒径相差很大.

### 参考文献:

- [1] 袁伟. W/O 型乳液沉淀法制备电子陶瓷用超细二氧化硅 [J]. 陕西工业, 1998, 27(3): 18-20.
- [2] Wolff S, Gorl U, Wang M J, et al. Silica-based Tread Compound [J]. Eur. Rubber J., 1994, 176(1): 16-21.
- [3] 何天稀, 毛学峰, 马骞, 等. 二氧化硅超细粉末的制备 [J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2002, 38(3): 53-54.
- [4] 王亚强, 李玉平, 郑廷秀, 等. 超细二氧化硅改性及其在建筑涂料中的应用 [J]. 非金属矿, 2004, 27(3): 18-19.
- [5] 王明聪, 尹轶飞, 安杉, 等. 超微细二氧化硅的生产及应用 [J]. 有机硅材料及应用, 1997, (5): 11-12.
- [6] John M D, Chung Y J, Hu Y. Organically Modified Silicates by the Sol-Gel Method [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1992, 147: 271-278.
- [7] Arnes S P, Maeda S, Gill M. Inorganic/Organic Hybrid Materials: Conducting Polymer-Silica Nano-composite Particles [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 1993, 70: 352-353.
- [8] Mascia L, Tang T. Curing and Morphology of Epoxy Resin-Silica Hybrids [J]. J. Mater. Chem., 1998, 8(11): 2417-2421.
- [9] Masayoshi F, Takashi T, Tohoru W, et al. Wettability of Fine Silica Powder Surfaces Modified with Several Normal Alcohols [J]. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 1999, 154: 13-24.
- [10] Jesionowski T, Zurawska J, Kry sztafkiewicz A. Surface Properties and Dispersion Behaviour of Precipitated Silicas [J]. J. Mater. Sci., 2002, 37: 1621-1633.
- [11] Majad K, Wilhelm T S H. Hyperbranched Polyglycidol on Si/SiO<sub>2</sub> Surfaces via Surface-initiated Polymerization [J]. Macromolecules, 2003, 36: 5088-5093.
- [12] Timothy V W, Timothy E P. Preparation of Structurally Well-defined Polymer Nanoparticle Hybrids with Controlled/Living Radical Polymerizations [J]. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 7409-7410.
- [13] 郝保红. 粉石英在行星球磨过程中晶体结构的变化 [J]. 矿冶工程, 1993, 19(1): 31-34.
- [14] 郝保红. 超细粉磨时粉石英化学键变化的红外光谱分析 [J]. 矿冶工程, 2001, 21(4): 64-66.
- [15] Fubini B, Giamello E, Pugliese L, et al. Mechanically Induced Defects in Quartz and Their Impact on Pathogenicity [J]. Solid State Ionics, 1989, 32-33(1): 334-343.
- [16] 吉小利, 王君, 李爱元, 等. 纳米二氧化硅粉体的表面改性研究 [J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2004, 24(增刊): 83-87.

## Effect of Non-aqueous Ball Milling on the Structure, Particle Size and Zeta Potential of Modified Silicon Dioxide

HU Hong-ying, HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan

*(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)*

**Abstract:** The effects of non-aqueous ball milling on the structure and properties of modified silicon dioxide particles were investigated using X-ray powder diffraction, particle size analysis and zeta potential analysis, etc. The results indicate that the structure, particle size and zeta potential of modified silicon dioxide are related to the grinding conditions. Different modified silicon dioxide powder samples are obtained after ball-milling in air, DMF, DMF with 10% silane coupling agent, and DMF with 20% silane coupling agent, respectively. For example, after ball-milling 3 h, the average crystallite sizes of the above corresponding modified silicon dioxide samples are 46.9, 31.4, 24.5 and 75.9 nm, respectively, and average lattice distortion ( $\varepsilon$ ) of the above corresponding modified silicon dioxide samples is 0.0253%, 0.0871%, 0.117% and 0.063%, respectively. The medium diameters of the above corresponding modified silicon dioxide powder samples are 4.241, 1.586, 1.321 and 5.092  $\mu\text{m}$ , respectively.

**Key words:** silicon dioxide; ball milling; structure; zeta potential