非水环境中球磨作用对改性 SiO2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 SiO₂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 SiO₂ 晶体结构、粒度和 Zeta 电位的影响.结果表明,SiO₂ 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 SiO₂ 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 0.025 3%, 0.087 1%, 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: SiO₂; 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 SiO₂于 1941 年由德国迪高沙公司开发成功并 首次工业化. 超细 SiO₂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[1-5]. 然而,由 于 SiO₂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 SiO₂ 与聚合物相容 性差的问题,因此需对 SiO2 的表面进行改性,以达到与 聚合物相容好的目的^[6-8].常用脂肪醇、胺、脂肪酸、硅 氧烷等对溶胶-凝胶法所制的 SiO2 进行表面改性^[9-12], 也采用机械球磨法对以 SiO₂ 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^[13,14]. 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 SiO₂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,结构性质的影响,并比 较了干磨和非水环境中湿磨对 SiO2结构影响的差异.

2 实验

2.1 实验原料

原料 SiO₂ 从湘中地质实验研究所购买,X 射线衍 射分析表明,原料 SiO₂ 为六方晶系(见图 1),N,N-二甲 基甲酰胺(N,N-Dimethgl 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) 为北京市通州区觅子店东寺庄化学试剂厂生产,结构式 为 CH₂OCHCH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂)₃.

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: huhongying 18@126.com.



Fig.1 XRD pattern of silicon dioxide raw material

2.2 超细 SiO2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 ₂
Ball-milling in DMF	2 g SiO ₂ , 20 mL DMF
Ball-milling in DMF with 10%	2 g SiO ₂ , 20 mL DMF, 0.2 g
silane coupling agent	KH-560
Ball-milling in DMF with 20%	2 g SiO ₂ , 20 mL DMF, 0.4 g
silane coupling agent	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, 计算粒径. 粒度测试时,对干磨 SiO₂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 Kα靶, λ=0.15406 nm, 电压 40 kV, 电流 300 mA, 采用连续扫描方式, 扫描范围 10°~90°, 扫描速度 0.075°/s, 步长 0.02°)对 SiO₂ 样品进行相分析和线形分析.选取 SiO₂ 中的(101)面和 (211)面,采用 Gaussian 函数模型,分别计算出 SiO₂ 的 平均晶粒尺寸(D)和平均晶格畸变率(ε).

取 0.03 g 干磨 SiO₂ 样品、0.3 mL 湿磨 SiO₂ 悬浮液 样品、0.3 mL 添加 10%硅烷偶联剂并湿磨 SiO₂ 的悬浮 液样品和 0.3 mL 添加 20%硅烷偶联剂并湿磨后 SiO₂ 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 Si02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 SiO₂ 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 SiO₂ 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 SiO₂ (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 SiO₂ (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,SiO₂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 SiO₂相比,球磨 3 h 的 SiO₂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 SiO₂样品的平均晶粒尺寸 (D)和平均晶格畸变率(ɛ)值,结果见表 2.

由表2可见,与原料SiO2相比,干磨3,5和8h后 SiO2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.

829

表 2 球磨前后 Si0₂的平均晶粒尺寸(*D*)和平均晶格 畸变率(ε)值

Table 2 Crystallite size (*D*) and average lattice distortion (ε) of silicon dioxide with or without ball-milling for different grinding times (t_{G})

Grinding condition	$t_{\rm G}$ (h)	D (nm)	$\varepsilon(\%)$
Raw material	0	47.1	0
	3	46.9	0.0253
Ball-milling in air	5	49.7	0.0282
	8	49.2	0.0383
	3	31.4	0.0871
Ball-milling in DMF	5	48.6	0.0292
	8	40.4	0.003
Dall milling in DME with	3	24.5	0.117
Ball-milling in DMF with	5	49.3	0.0477
10% shane coupling agent	8	39.0	0.028
Delles illier in DME id	3	75.9	0.063
Ball-milling in DMF with	5	46.2	0.0565
20% snane coupling agent	8	44.7	0.0425

与原料 SiO₂相比,湿磨 3,5 和 8 h 后 SiO₂粉体的 平均晶粒尺寸先减小后增大,然后又减小,而平均晶格 畸变率则都增大,但湿磨 SiO₂样品的平均晶格畸变率随 着球磨时间的延长而依次减小.这可能是由于在球磨初 始阶段晶粒发生变形和破碎,平均晶粒尺寸减小,当 SiO₂球磨到一定时间后可能存在二次结晶,使平均晶粒 尺寸增大;再球磨一定时间后,再次破碎使平均晶粒尺 寸又减小.

与原料 SiO₂ 相比,添加 10%硅烷偶联剂 KH-560 湿磨 3,5,8h 后 SiO₂粉体的平均晶粒尺寸先减小后增大 然后又减小,球磨后 SiO₂的平均晶格畸变率则都增大, 且球磨后 SiO₂ 的平均晶格畸变率随着球磨时间的延长 而降低.

与原料 SiO₂相比,添加 20%硅烷偶联剂并湿磨 3,5 和 8 h 后 SiO₂粉体的平均晶粒尺寸和平均晶格畸变率先 增大后减小,也可能存在二次结晶.

由表 2 可以看出,不同条件下相同球磨时间的 SiO₂ 粉体平均晶粒尺寸和平均晶格畸变率各不相同.分别经 过 3 h 球磨后,干磨、湿磨、添加 10%的硅烷偶联剂湿 磨和添加 20%的硅烷偶联剂湿磨的 SiO₂ 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 0.025 3%, 0.087 1%, 0.117%和 0.063%.说明球磨 过程中球磨分散介质对 SiO₂ 结构的影响有明显差异.

添加不同浓度的硅烷偶联剂并湿磨3,5,8h后SiO₂ 的 *D* 和*e*值明显不同,分别添加10%和20%硅烷偶联剂 并湿磨3h后SiO₂粉体的平均晶粒尺寸分别为24.5和 75.9 nm.这可用硅烷偶联剂改性SiO₂可能的反应机理 来解释.文献^[15]报道,SiO₂在球磨作用下可生成硅氧自 由基和氢自由基,硅氧自由基与硅烷偶联剂发生反应, 使SiO₂与硅烷偶联剂形成共价键,并可能生成甲氧自由 基,甲氧自由基与氢自由基偶合生成甲醇.当硅烷偶联 剂过量时,可能有2或3个自由基与1个硅烷偶联剂分 子发生化学反应形成共价键,最终使多个SiO2晶粒结合 成1个晶粒,从而增大了SiO2的平均晶粒尺寸.但当球 磨时间延长时SiO2晶粒再次破碎,使平均晶粒尺寸又减 小.此可能的反应机理见图4.



- 图 4 非水环境中球磨作用下硅烷偶联剂与 SiO₂ 颗粒可能的反应机理
- Fig.4 Possible reaction mechanism between silane coupling agent and silicon dioxide particles during ball milling in non-aqueous surroundings

3.2 球磨对改性 Si02 粒度的影响

典型的球磨后 SiO₂和原料 SiO₂的粒度分布曲线见 图 5. 由图可看出,未球磨 SiO₂的粒度分布为单峰分布, 而添加 10%硅烷偶联剂并湿磨后 SiO₂的粒度分布为双 峰分布,而且曲线向粒度减小的方向移动.



图 5 原料和添加 10% 硅烷偶联剂湿磨 3 h 的 SiO₂ 粉体 粒度分布

Fig.5 Particle size distributions of silicon dioxide powder samples

干磨、湿磨、添加 10% 偶联剂 KH-560 并湿磨和添 加 20% 偶联剂 KH-560 并湿磨的 SiO₂ 粉体粒度与球磨时 间的关系见表 3, *d*₁₀, *d*₅₀ 和 *d*₉₀ 分别为累积分布达 10%, 50% 和 90% 时 SiO₂ 粉体的粒径.

表3フ	同球磨条件下 Si0₂粉体粒度与球磨时间的关系	
Table 3	Particle sizes of silicon dioxide versus grinding tin	ne

			Ű	Ų
Grinding condition	Grinding time	$d_{0.1}$	$d_{0.5}$	$d_{0.9}$
Officing condition	(h)	(µm)	(µm)	(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
Ball-milling in DMF	3	0.102	1.321	1.321
with 10% silane	5	0.078	0.226	3.380
coupling agent	8	0.077	0.212	4.838
Ball-milling in DMF	3	2.167	5.092	12.289
with 20% silane	5	2.119	4.339	9.334
coupling agent	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 SiO₂ 粉体的中位粒径随球磨时间的 延长都依次减小, 但是干磨 SiO₂ 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^[13].

与湿磨 SiO₂相比,干磨 SiO₂随着球磨时间的延长,中位粒径较大.因为干磨时 SiO₂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 SiO₂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 SiO₂表面的羟基发生反 应形成部分共价键,使 SiO₂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 SiO₂粉体的团聚⁽¹⁶⁾.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 SiO₂粉体的中位粒径大得多.

3.3 球磨对改性 SiO₂ 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 3 h 后 SiO₂的 Zeta 电位分别为-28.1, -42.8, -32.4, -23 mV. 这是由于原料 SiO₂ 表面上的羟基解离成质子 和硅氧负离子,故 SiO₂ 表面带负电.干磨时,可能由于 球磨作用使 SiO₂ 表面生成大量带负电荷的缺陷,使干磨 后 SiO₂ 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 SiO₂ 的表面,使球磨后 SiO₂所带负电荷缺陷减小,所以湿磨后 SiO₂ 的 Zeta 电 位介于原料 SiO₂和干磨 SiO₂ 的 Zeta 电位之间.与湿磨 SiO₂相比,添加硅烷偶联剂并湿磨后 SiO₂ 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 SiO₂ 的表面, 使球磨后 SiO₂所带负电荷缺陷减小;另一方面,偶联剂 与 SiO₂ 的硅氧自由基发生反应生成了共价键,使 SiO₂ 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 SiO₂ 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, SiO₂的结构性质有显著差异.

(2) 球磨过程中偶联剂的添加量对 SiO₂ 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 SiO₂ 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] Armes 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/SiO₂ 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 治工程, 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 (ε) of the above corresponding modified silicon dioxide samples is 0.025 3%, 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 µm, respectively.

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