

# Research on Hydrophobic Modification of Silicon Dioxide

Chunshan Li, Yi Zhang, Zhouhe Zhang, Xiaohui Zhu

Beijing Aerospace Saide Science & Technology Development Company Ltd., Zhuozhou Hebei  
Email: 1096284191@qq.com

Received: Aug. 17<sup>th</sup>, 2016; accepted: Sep. 5<sup>th</sup>, 2016; published: Sep. 8<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Synthetic silicon dioxide as raw material is modified with silane coupling agent. The results show that silane coupling agent had reacted with hydroxyl group and made the surface of the silicon dioxide have good hydrophobicity, while the modified condition should be over 16 percent and 4 hours of reacting.

## Keywords

Synthetic Silicon Dioxide, Surface Modification, Silane Coupling Agent

---

# 二氧化硅表面疏水改性研究

李春山, 张 忆, 张周赫, 朱晓辉

北京航天赛德科技发展有限公司, 河北 涿州  
Email: 1096284191@qq.com

收稿日期: 2016年8月17日; 录用日期: 2016年9月5日; 发布日期: 2016年9月8日

---

## 摘 要

以合成二氧化硅为原料, 采用硅烷偶联剂对其进行表面改性处理。结果表明: 硅烷偶联剂与二氧化硅表面羟基发生反应, 当使用量达到16%, 改性处理时间达到4小时, 使二氧化硅具有良好的疏水性能。

## 关键词

合成二氧化硅, 表面改性, 硅烷偶联剂

## 1. 引言

合成二氧化硅具有小尺寸效应、量子隧道效应、特殊光电性等特点, 是一种无毒性、化学稳定性高、耐高温的无机填料, 在橡胶、塑料、涂料、油墨和化妆品等领域有着重要应用, 改善产品的各种性能, 符合最终用户的需求[1]。由于二氧化硅表面富含大量的表面羟基, 具有很强的极性, 亲水性很强, 在一般情况下, 二氧化硅都是呈现团聚倾向的。在有机相中, 这种团聚能够导致应力的过分集中, 从而造成了特定的缺陷, 严重影响了聚合物的各种性能。为了改善合成二氧化硅的性能和拓宽二氧化硅的应用领域, 必须设法减少其表面羟基数量, 使其由强亲水性转变为疏水性, 从而在有机相中具有更好的分散性。疏水处理后的二氧化硅具有明显的特点: 既能通过疏水基团在有机相中良好分散, 又能通过硅羟基与有机相形成强的相互作用, 使本不相容的无机相合成二氧化硅与有机相之间建立稳固联系, 达到补强的目的[2][3]。本文研究了以硅烷偶联剂为改性剂, 对合成二氧化硅材料进行表面疏水改性的方法和操作步骤。

## 2. 实验

### 2.1. 主要原料和仪器

主要原料: 二氧化硅, 自制, 纯度 99.8%; 硅烷偶联剂 A, 迈图有机硅材料(上海)有限公司; 异丙醇, 醋酸, 均为分析纯试剂。

主要仪器: 三口烧瓶; JJ-1 型增力电动搅拌器, 常州翔天实验仪器厂; 101-1AB 电热鼓风干燥箱, 北京利康达圣科技发展有限公司。

### 2.2. 试验方法

#### 2.2.1. 硅烷偶联剂 A 的水解

硅烷偶联剂的水解是改性二氧化硅的关键步骤, 将直接关系到硅烷偶联剂是否有效的发挥作用, 达到改性二氧化硅的目的。

硅烷偶联剂 A 采用以下方法水解: 按照质量比称量所用试剂, 取 4 份异丙醇, 用醋酸调节 pH 值至 4~5, 与 1 份水混合搅拌均匀, 然后边搅拌边向混合液中缓慢滴加 3 份偶联剂 A, 使其充分水解。滴加过程中若溶液清澈, 视为水解完全, 若溶液浑浊则偶联剂 A 过量, 无法完全水解。水解液应尽快使用, 以免放置时间过长, 水解液浑浊失效。

#### 2.2.2. 改性处理

将一定量干燥后的合成二氧化硅产品, 准确称取后, 放入三口烧瓶中, 加入去离子水充分搅拌均匀, 在搅拌的情况下加入偶联剂 A 的水解液, 升温回流反应, 烘箱 100℃烘干, 得到表面疏水改性的二氧化硅。

### 2.3. 分析方法

合成二氧化硅粉体表面羟基的多少, 可以直观的表征改性后产品的疏水程度, 合成二氧化硅表面羟基数量的测定过程如下:

称取合成二氧化硅产品 2.0 g 于 200 mL 烧杯中, 加入 25 mL 乙醇润湿, 然后加入 75 mL 质量分数为 20% 的 NaCl 溶液, 搅拌均匀后, 首先用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 0.1 mol/L 的 HCl 标准液, 调节溶液的 pH 值至 4 不变, 忽略该步消耗的酸碱体积。再用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准液滴定至 pH 值维持 9 不变[4]。记录 pH 值从 4 到 9 过程所消耗的 NaOH 标准液的体积 V, 依下式计算每 nm<sup>2</sup> 合成二氧化硅粉体含有的羟基个数 n:

$$n = CVN_A \times 10^{-3} / S \times m$$

其中: C 为 NaOH 标准液的浓度(mol/L);

V 为 pH 值从 4 升到 9 所消耗 NaOH 标准液的体积(mL);

N<sub>A</sub> 为阿伏伽德罗常数;

S 为合成二氧化硅粉体的比表面积(nm<sup>2</sup>/g);

M 为样品的质量(g)。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 改性原理

硅烷偶联剂水解后能与二氧化硅表面的硅羟基发生作用[5]。偶联剂一端与二氧化硅表面相连, 另一端与有机体相连, 如图 1 所示。

#### 3.2. 二氧化硅改性前后对比

经过改性处理, 二氧化硅表面羟基与硅烷偶联剂作用使二氧化硅表面羟基个数减少, 在有机相中的分散性得到了提高, 与有机能够更好的相容, 如表 1 所示。

由图 2 可看出, 右侧样品为经过疏水改性处理的合成二氧化硅产品, 可完全漂浮于水面上方, 且 24 h 以上不下沉, 烧杯内水为清澈透明状态, 左侧为改性处理之前的合成二氧化硅产品, 与水混合后, 呈现浑浊状态。

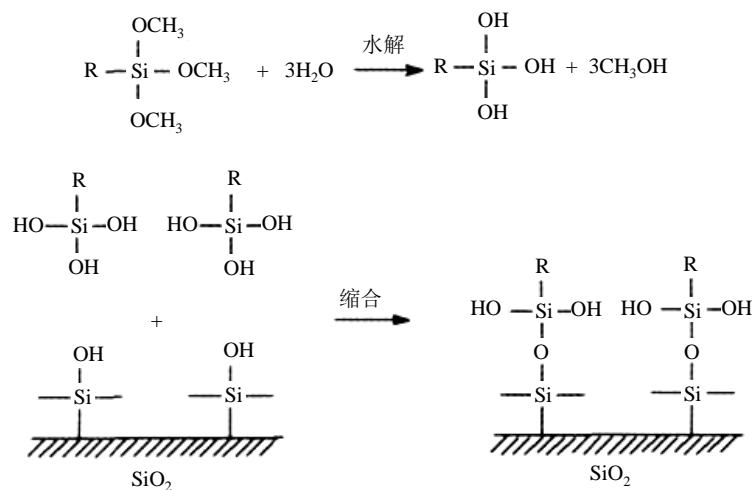
从图 3 中可以看出改性后的二氧化硅(右侧)能更好的与有机相相容, 长时间放置, 也不产生沉降现象, 而未经改性的合成二氧化硅在有机相分散后, 经过一段时间的静置后, 出现分层、沉降的现象。

#### 3.3. 改性剂用量、改性时间对改性效果的影响

偶联剂 A 对二氧化硅进行疏水改性时改性剂用量、改性时间对改性效果的影响, 通过改性后样品的表面羟基数量进行表征, 图 4 和图 5 给出这两种影响因素的结果。

研究改性剂用量对二氧化硅表面羟基数量的影响, 主要表现在: 改性剂作用是否完全, 能否完成有机基团的嫁接, 直接的表现就是表面羟基数量的减少。由图 4 可以看出, 增大改性剂用量, 经过反应合成改性处理后的二氧化硅样品, 疏水性增强, 极性基团 -OH 数减少, 偶联剂 A 的用量, 按照质量分数计算, 达到二氧化硅的 16% 左右时, 改性比较完全, 表面羟基数量较少, 继续增加改性剂用量, 改性效果变化幅度显著减小。综合考虑改性处理操作、改性剂用量以及应用效果的最优化, 结合改性二氧化硅所带来的经济效益, 选取 16% 的改性剂用量。

研究改性时间对二氧化硅表面羟基数量的影响, 由图 5 可以看出, 改性时间越长, 改性反应越完全, 合成二氧化硅材料表面所结合的表面羟基数越少, 在改性处理的 3 小时之前的变化幅度较大, 羟基数呈现了明显的下降趋势。3 小时以后变化趋于稳定, 表明 3 小时后, 反应趋近于完全, 4 小时后可以近似地认为, 改性已达到平衡状态, 改性时间取 4 小时可满足使用需求。



**Figure 1.** Schematic diagram of reaction of silane coupling agent and silicon dioxide

**图 1.** 硅烷偶联剂与二氧化硅的反应示意图



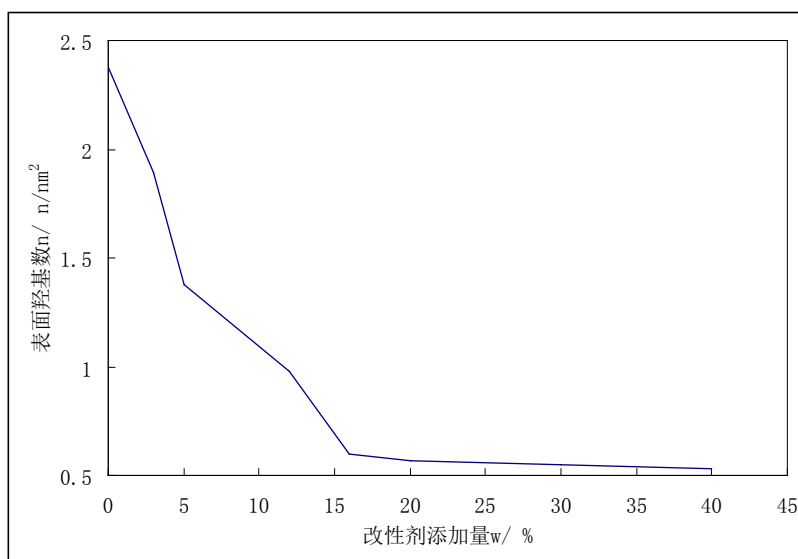
**Figure 2.** Hydrophilic property of silica modified

**图 2.** 二氧化硅改性前后亲水性



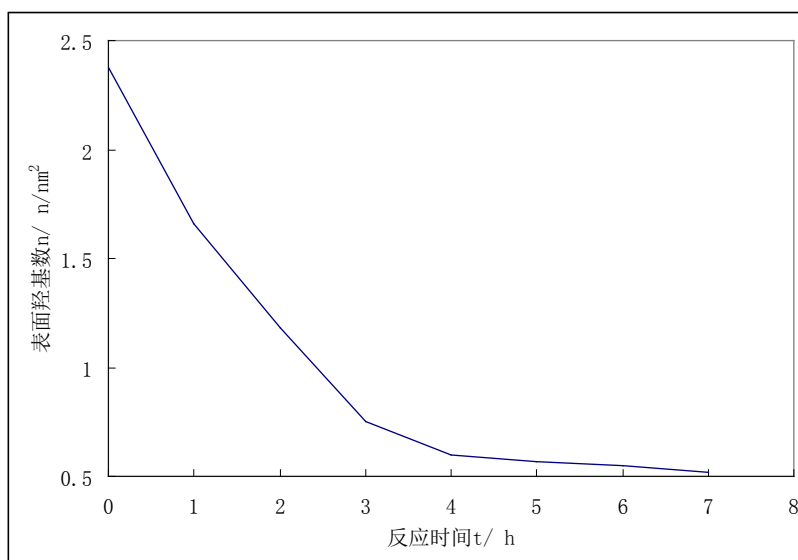
**Figure 3.** Dispersion of silicon dioxide in organic solvent before and after modification

**图 3.** 二氧化硅改性前后在有机相中分散情况



**Figure 4.** Effect of modifier on the number of hydroxyl groups on the surface of silica

**图 4.** 改性剂用量对二氧化硅表面羟基数量的影响



**Figure 5.** Effect of modification time on hydroxyl number of silica surface

**图 5.** 改性时间对二氧化硅表面羟基数的影响

**Table 1.** Contrast of silicon dioxide modification

**表 1.** 二氧化硅改性前后对比

| 合成二氧化硅                  | 改性前  | 改性后  |
|-------------------------|------|------|
| 亲水性                     | 亲水   | 疏水   |
| 加热减量%                   | 3.6  | 1.0  |
| 灼烧灼烧%                   | 4.4  | 4.5  |
| 表面羟基数 n/nm <sup>2</sup> | 2.38 | 0.60 |

## 4. 结论

1) 利用硅烷偶联剂偶联剂 A 对合成二氧化硅进行表面改性, 可以得到疏水的二氧化硅。改性后的二氧化硅在有机相中的分散性得到提高, 能与有机相更好的相容。

2) 利用硅烷偶联剂偶联剂 A 对二氧化硅进行表面疏水改性, 最佳工艺条件为: 改性剂用量 16% (质量分数), 改性处理反应时间 4 小时。在此条件下可以得到疏水性很好的改性二氧化硅。

## 参考文献 (References)

- [1] 胡兵, 蒋斌波, 陈纪忠. 单分散性 SiO<sub>2</sub> 的制备与应用[J]. 化工进展, 2005, 24(7): 603.
- [2] Bauer, F., Glaesel, H.J., Hartmann, E., *et al.* (2004) Functionalized Inorganic/Organic Nanocomposites as New Basic Raw Materials for Adhesives and Sealants. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **24**, 519-522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.02.001>
- [3] 刘敏, 李安, 范正平, 刘向上. 生产疏水白炭黑的方法[P]. 中国专利, 92110274.2. 1993-04-14.
- [4] Jesionowski, T., Zurawska, J. and Krysztafkiewics, A. (2002) Surface Properties and Dispersion Behaviour of Precipitated Silicas. *Journal of Materials Science*, **37**, 1621-1633. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014936428636>
- [5] Arkles, B. (1997) Tailoring Surfaces with Silene. *Chemtech*, **7**, 766-768.

### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>