硅烷偶联剂链长对纳米 TiO_2 表面改性的影响

郝春静，湛含辉，王晓
（中国矿业大学 环境与测绘学院，徐州 221116）

[摘 要] 采用具有不同链长的硅烷偶联剂 KH570 和 KH171 分别对纳米 TiO_2 粒子进行了表面改性。采用红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)、透射电镜(TEM)和润湿性实验等测试。结果表明：硅烷偶联剂有机链长的空间位阻效应对纳米粒子改性起关键作用。TEM 表明经长链的 KH570 改性纳米 TiO_2 分散效果更佳；热重分析和润湿性实验表明当长链 KH570 用量为 10% 时，纳米粒子表面接枝率和水接触角均达到最大，分别为 8.05% 和 76.6°；红外光谱表明长链的 KH570 键合强度较 KH171 大。

[关键词] 硅烷偶联剂；链长；纳米 TiO_2；表面改性
[中图分类号]TQ630.4 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)02-0010-04

Effect of Chain Length of Silane Coupling Agent for Surface Modification of Nano-TiO_2

HAO Chun-jing, *ZHAN Han-hui*, *WANG Xiao*
(School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

[**Abstract**] Nano-TiO_2 particles were modified respectively by silane coupling agent KH570 and KH171 with different chain length. The influence of KH570 and KH171 on the graft modifying effect of Nano-TiO_2 was studied by FT-IR, TG, TEM techniques. The results show that the organic chain length of silane coupling agent can produce space steric hindrance effect. It plays a key role on modification nanometer particles. TEM show that dispersion effect on modifying nano-TiO_2 by long-chain silane coupling agent(KH570) is much better. TG and wettability experiments show conent of long-chain silane coupling agent KH570 is 10%, the coupling agent grafting rate and water contact angle is maximum, respectively 8.05% and 76.6 °; FT-IR show that long-chain KH570 bond strength is much stronger than KH171.

[**Key words**] silane coupling agent; chain; nano-TiO_2; surface modification

纳米 TiO_2 粒子具有独特的光催化特性和亲水性能，被广泛应用于感光材料、光催化剂、化妆品、食品包装材料、陶瓷添加剂、橡胶、塑料等领域[1]。但由于纳米粒子表面能高，极易团聚，在有机相中难以浸润和分散等缺点，无法表现出小尺寸效应、表面效应、量子宏观轨道效应等纳米特性[2—3]。因此为了改善纳米 TiO_2 粒子与有机体系的相容性及分散稳定性，必须对其进行表面改性。

纳米 TiO_2 粒子表面改性一般采用化学改性，主要有两种方法[4—5]：一种是采用乳液聚合或接枝聚合的方法通过高分子聚合物对纳米 TiO_2 粒子进行包覆改性。该方法由于聚合物合成工艺复杂且改性效果不明显，其应用受到限制。另一种是利用脂肪酸[6]、醇[7]或者表面活性剂[8]等对纳米 TiO_2 粒子进行表面改性。近年来利用硅烷偶联剂对纳米 SiO_2 进行表面改性报道逐渐增多[9—10]，而采用不同链长的硅烷偶联剂对纳米 TiO2 粒子进行表面改性的研究较少[11]。

试验采用不同链长的硅烷偶联剂 KH570 和 KH171 对纳米 TiO_2 粒子表面进行有机改性，通过红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)、透射电镜(TEM)和润湿性实验等测试探讨纳米 TiO_2 粒子的最佳改性偶联剂。

1 实验

1.1 原料

纳米 TiO_2，粒径分布 5 ~ 10 nm，杭州万景新材料

[收稿日期]2012-10-30；[修回日期]2012-11-20
[基金项目]江苏省水利科技项目(2012054)
[作者简介]郝春静(1989—)，女，陕西人，硕士生，主攻水处理膜材料。
[通信作者]湛含辉(1961—)，男，湖南汨罗人，博士，教授，主要从事水处理技术及设备的教学和研究。

有限公司;硅烷偶联剂 KH570 和 KH171,分析纯,南京曙光化工厂;无水乙醇,分析纯,天津化学试剂六厂三分厂;实验过程中所用的水均为去离子水。

1.2　仪器与设备

超声波发生器,SK8200H,上海科导超声仪器有限公司;高速离心机,B4i,Jouan 公司;傅立叶变换红外光谱仪,Nicolet380,美国热电-尼高力仪器公司;热失重测试仪,Q50,美国 TA 仪器公司;投射电镜,JEM1230,日本电子公司;接触角测定仪,OCA20,德国 Data physics 仪器公司。

1.3　硅烷偶联剂-TiO_2 改性粒子制备

取一定量经 90 ℃真空干燥 12 h 的纳米 TiO_2 粒子置于三口烧瓶中,倒入一定配比的无水乙醇与水的混合溶液,超声分散 1 h;水浴加热,控制温度为 60 ~ 80 ℃,将预先水解的硅烷偶联剂滴入三口烧瓶中,控制改性体系 pH 值在 9 左右,搅拌改性 3 h 后离心,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,干燥得到硅烷偶联剂改性的纳米 TiO_2 粒子。控制硅烷偶联剂用量,并加入不同链长的硅烷偶联剂重复上述实验,得到用量为 0 ~ 12%(质量分数,全文同)的硅烷偶联剂改性的纳米 TiO_2 粒子。

2　结果与讨论

2.1　透射电镜(TEM)

图 1 为未改性纳米 TiO_2 的 TEM 图。由图 1 可见,未改性纳米 TiO_2 粒子粒径在 100 nm 左右,团聚现象很严重,这是因为未改性纳米 TiO_2 表面存在大量羟基,这些羟基彼此形成缔合的羟基,使得纳米 TiO_2 粒子极易团聚。

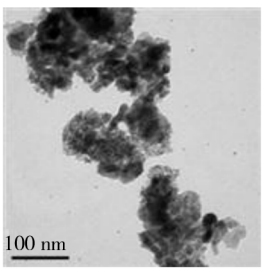
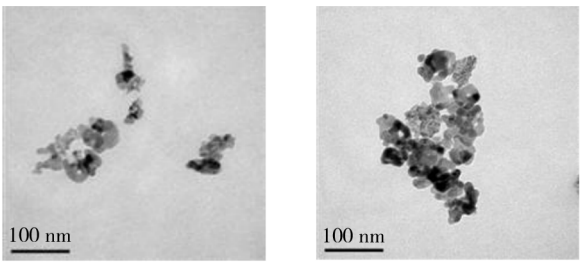


图 1　未改性纳米 TiO_2 TEM 图

Fig. 1 TEM micrographs of bare nano-TiO_2

图 2 中的 a 和 b 分别为长链硅烷偶联剂 KH570 和短链 KH171 改性纳米 TiO_2 的 TEM 图。由图可知,经硅烷偶联剂改性后,纳米 TiO_2 能够比较均匀稳定分散在有机溶剂中,其中长链硅烷偶联剂 KH570 改性的纳米 TiO_2 分散效果更佳。这是因为经硅烷偶联剂改性后,纳米 TiO_2 表面由亲水性变为疏水性,表面的羟基数大大减少,使得纳米 TiO_2 粒子间的氢键作用大大减弱,粒子间的团聚现象得到明显的改善。



a　硅烷偶联剂KH570　　b　硅烷偶联剂KH171

图 2　硅烷偶联剂改性纳米 TiO_2 TEM 图

Fig. 2 TEM micrographs of nano-TiO_2 after silane coupling agent modification

2.2　润湿性试验

图 3 为采用 0 ~ 12% 的硅烷偶联剂 KH570 和 KH171 分别改性纳米 TiO_2 水接触角测试。如图所示,未改性纳米 TiO_2 的水接触角为 15°,为高亲水性材料,随着硅烷偶联剂用量的增加,纳米 TiO_2 的水接触角逐渐增加,当硅烷偶联剂 KH570 用量达到 10% 时,纳米 TiO_2 粒子的润湿性达到最佳改性,水接触角为 76.6°;当硅烷偶联剂 KH171 用量达到 6% 时,纳米 TiO_2 粒子的润湿性达到最大改性,水接触角为 57.7°,但是继续随着用量的增加,水接触角会下降。这是因为当偶联剂用量达到一定程度时,有机分子链之间的交联作用会加剧,使空间位阻效应进一步增强,从而使纳米粒子的改性效果达到最佳。但是随着用量增大,纳米粒子表面空配位键不足,使接触角反而下降。

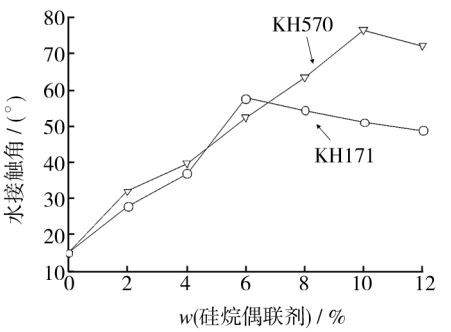


图 3　硅烷偶联剂用量对改性纳米 TiO_2 粒子水接触角的影响

Fig. 3 Effect of content of silane coupling agent on the water contact angle of modified nano-TiO_2 particles

2.3　热重分析

硅烷偶联剂 KH570 和 KH171 分别改性纳米 TiO_2 粒子的接枝率,如图 4 所示。由图可见,随着硅烷偶联剂用量的增加,纳米 TiO_2 表面偶联剂接枝率增大,当 KH570 用量为 10%,而 KH171 用量为 6% 时,纳米粒子表面接枝率达到最大,之后随着偶联剂用量的继续增加,接枝率有小幅下降。这主要是因为当偶联剂用

量增加时,与纳米 TiO_2 粒子接触几率增大,因而接枝率随之也增大。但是,当偶联剂用量过大时,由于空间位阻效应,纳米 TiO_2 粒子表面的 Ti—OH—不可能完全反应,另外 KH570 水解生成的硅氧烷负离子会进攻与纳米 TiO_2 键合的 KH570 分子中的原子,从而导致接枝率下降。

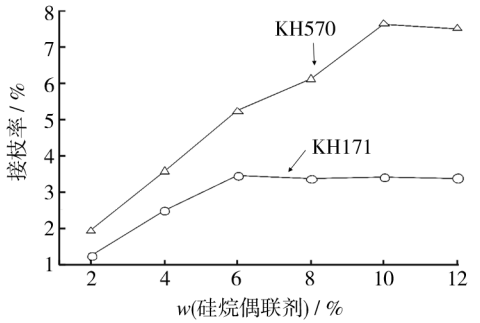


图 4　硅烷偶联剂用量与接枝率的关系

Fig. 4 The relationship between content and graft ratio of silane coupling agent

通过 TG 测定粒子硅烷偶联剂接枝率 M,按下式计算:

$$M=(L_1/R)\times 100\%$$

式中: L_1 为硅烷偶联剂改性纳米 TiO_2 样品的热质量损失;R 为样品残余的量。

图 5 为硅烷偶联剂改性纳米 TiO_2 粒子 TG 曲线,其中:a 线为未改性纳米 TiO_2 的 TG 曲线,在 200 ℃以下,未改性的纳米 TiO_2 粒子质量损失率约 3.68%,主要为纳米粒子表面的吸附水;b 线为经 10% 的硅烷偶联剂 KH570 改性后,在相同的温度范围内质量损失率为 1.53%,吸附水量明显减小,表明 KH570-TiO_2 粒子表面的疏水性增强;c 线为经 6% 的硅烷偶联剂 KH171 改性样品的热质量损失率为 0.87%,表明 KH171 改善 TiO_2 粒子的疏水性较 KH570 弱。在质量损失区间(200 ~ 600 ℃),未改性的纳米 TiO_2 质量损失率约为 0.55%,主要为纳米 TiO_2 粒子表面的羟基减少所致;经 KH570 改性后 TiO_2 粒子质量损失约为 8.05%,主要为 TiO_2 粒子表面的 KH570 燃烧所致,而经 KH171 改性后质量损失率约为 5.36%。热分析表明经 KH570 改性 TiO_2 粒子的表面接枝率大约为 7.50% ~ 8.05%,而 KH171 的表面接枝率为 4.81% ~ 5.36%,因此最佳接枝偶联剂是长链 KH570。

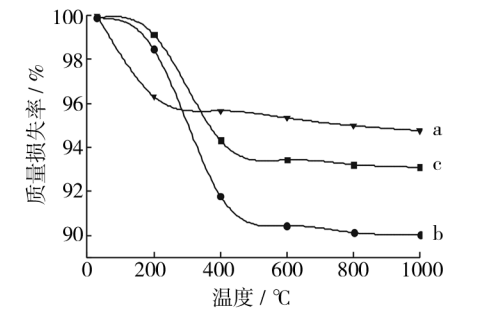


图 5　硅烷偶联剂改性纳米 TiO_2 粒子 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of nano-TiO_2 particles after content of silane coupling agent modification

2.4　红外光谱分析

图 6 是硅烷偶联剂 KH570 改性前后纳米 TiO_2 粒子红外光谱图,其中:a 线代表未改性纳米 TiO_2 粒子红外光谱图,b 线代表是经硅烷偶联剂 KH570 改性后纳米 TiO_2 粒子红外光谱图。a 线中 514.63 cm^{-1} 为—Ti—O—的吸收峰,3419.48 cm^{-1} 处的吸收峰对应着 TiO_2 粒子羟基—OH 的伸缩振动峰; b 线中 1717.52 cm^{-1} 和 1127.67 cm^{-1} 处的吸收峰,分别为硅烷偶联剂 KH570 中 C ═ O 和 Si—O 的伸缩振动峰,表明 KH570 成功接枝到纳米 TiO_2 表面,在 1717.52 cm^{-1} 处出现的 C ═ O 特征峰,说明 KH570 首先发生水解,然后脱水缩合形成低聚物,继而与纳米粒子表面的—OH 发生脱水反应生成部分共价键,从而将偶联剂包覆在纳米粒子表面,提高其疏水性。1127.67 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 特征峰,表明部分偶联剂水解生成—OH 后,相互之间发生缩合,形成低聚物。

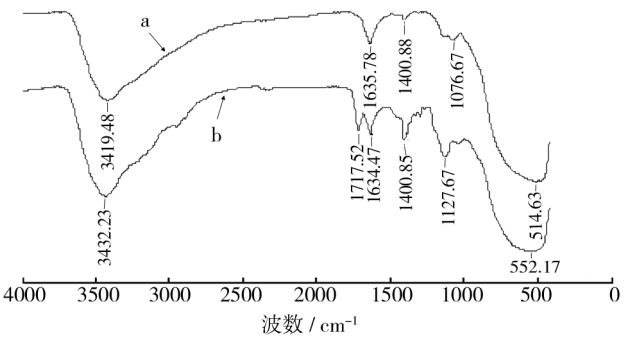


图 6　硅烷偶联剂 KH570 改性前后纳米 TiO_2 红外光谱图

Fig. 6 The infrared spectra of nano-TiO_2 before and after silane coupling agent KH570 modification

图 7 是硅烷偶联剂 KH171 改性后纳米 TiO_2 粒子

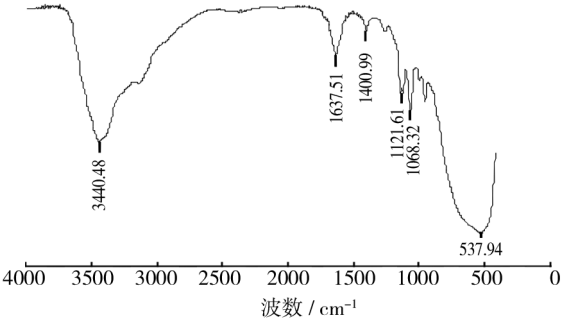


图 7　硅烷偶联剂 KH171 改性纳米 TiO_2 红外光谱

Fig. 7 The infrared spectra of nano-TiO_2 after silane coupling agent KH171 modification

红外光谱图。图中 537.94 cm^{-1} 为—Ti—O—的吸收峰,3440.48 cm^{-1} 处吸收峰为 TiO_2 粒子表面羟基—OH 的伸缩振动峰。1121.61 cm^{-1} 为硅烷偶联剂 KH171 中 Si—O 的伸缩振动峰,但吸收峰较 KH570 弱。

3 结论

采用不同链长的硅烷偶联剂对纳米 TiO_2 进行表面改性,通过红外光谱分析、热重分析、润湿性试验,TEM 等对纳米 TiO_2 粒子进行了测试和表征,结论如下:

1) TEM 表明,未改性纳米 TiO_2 粒子粒径在 100 nm 左右,团聚现象很严重;经硅烷偶联剂改性后,纳米 TiO_2 在有机介质中分散性提高,其中长链硅烷偶联剂 KH570 比短链 KH171 分散效果好。

2) 由于 KH570 有机链长较 KH171 长,形成较大的空间位阻,并在纳米粒子表面形成了有机包覆层。热重分析和润湿性实验表明当长链 KH570 用量为 10%时,纳米粒子表面接枝率和水接触角达到最大,分别为 8.05% 和 76.6°,比短链 KH171 改性纳米粒子效果更佳显著。

3) 红外光谱分析表明,长链 KH570 在纳米 TiO_2 表面产生的 Si—O—Si 的伸缩振动峰峰值比 KH171 高,证明了长链 KH570 较短链 KH171 在纳米 TiO_2 表面能够更加有效地接枝。表明纳米 TiO_2 粒子的最佳表面改性剂是硅烷偶联剂 KH570。

[参 考 文 献]

[1] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
[2] 徐惠,翟新,荀国均,等. 纳米 TiO_2 表面接枝甲基丙烯酸甲酯的聚合反应[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(2):27—30.
[3] MA Shu-rui,SHI Li-yi,FENG Xin,et al. Graftmodification of ZnO Nanoparticles with Silane Coupling Agent KH570 in Mixed Solvent[J]. J Shanghai Univ (EnglEd),2008,12(3):278—28.
[4] 徐存英,段云彪,张鹏翔,等. 纳米二氧化钛的表面改性研究[J]. 云南化工,2000,27(5):6—7.
[5] RONG Y,CHEN H Z,WU G ,et al. Preparation and Characterization of Ti-tanium Dioxide Nanoparticle/polystyrene Composites Via Radical Poly-merization[J]. Materials Chemistry and Physics,2005,91(3):370—374.
[6] 林宣益. 乳胶漆[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
[7] 洪啸吟,冯汉保. 涂料化学[M]. 北京:科学出版社,2001.
[8] 郭明,孙建中,周其云. 聚硅氧烷/聚丙烯酸酯乳液的合成与表征[J]. 高校化学工程学报,2002,16(2):180—184.
[9] LIN Ming-tao,CHU Fu-xiang,GUYOT Alain,et al. Silicone-polyacrylate Composite Latex Particles Particles Formation and Film Properties[J]. Polymer,2005(46):1331—1337.
[10] 柯跃虎,文秀芳,杨卓如. 有机硅-丙烯酸酯共混乳液的合成研究[J]. 涂料工业,2004,34(5):32—35.
[11] 林玉兰. 钛酸酯偶联剂对包硅铝钛白粉表面的有机改性[J]. 物理化学报, 2001,17(2):169—172.

(上接第 9 页)

modified Bis-[triethoxysilypropyl] tetra-sulphide Films on AA2024-T3 (Aluminum Alloy) for Corrosion Protection[J]. Surface and Coatings Technology,2010,204(23):3920—3926.
[2] SALINGUE N,LINGENFELSER D,PRUNICI P,et al. Controlled Stepwise Growth of Siloxane Chains Using Bivalent Building Units with Different Functionalities[J]. Thin Solid Films,2010,518(19):5535—5541.
[3] 林震,羡小超,谭世语. 混合硅烷体系对冷轧钢表面进行硅烷化处理的研究[J]. 表面技术,2012,41(5):50—52.
[4] HUANG Y,LIU W. Sol-gel Composite Coatings from Methyltriethoxysilane and Polymethylhydrosiloxane[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology,2010,55(3):261-268.
[5] 曾恩,张三平,周学杰,等. 热镀锌板表面硅烷处理耐腐蚀性能的研究[J]. 装备环境工程,2010,7(1):22—25.
[6] ZHU D. Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment[D]. Ohio,United States: University of Cincinnati,2005.
[7] ZHU D,VAN OOIJ W J. Corrosion Protection of Metals by Water-based Silane Mixtures of Bis-[trimethoxysilylpropyl] Amine and Vinyltriacetoxysilane[J]. Progress in Organic Coatings,2004,49(1):42—53.
[8] METROKE T,WANG Y M,VAN OOIJ W J,et al. Chemistry of Mixtures of Bis-trimethoxysilylpropyl Amine and Vinyltriacetoxysilane: an NMR Analysis[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology,2009,51(1):23—31.
[9] WANG Y. Pretreatment, Morphology and Properties of Organosilane Anti-corrosion Coatings[D]. Ohio,United States: University of Cincinnati,2007.
[10] DÍAZ-BENITO B,VELASCO F,MARTÍNEZ F J,et al. Hydrolysis Study of Bis-1,2-(triethoxysilyl) Ethane Silane by NMR[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2010,369(1/2/3):53—56.
[11] BELGACEM M N,SALON M C B,BAYLE P A,et al. Kinetics of Hydrolysis and Self Condensation Reactions of Silanes by NMR Spectroscopy[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2008,312(2/3):83—91.
[12] PANTOJA M,DÍAZ-BENITO B,VELASCO F,et al. Analysis of Hydrolysis Process of γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane and Its Influence on the Formation of Silane Coatings on 6063 Aluminum Alloy[J]. Applied Surface Science,2009,255(12):6386—6390.