

酸性硅溶胶稳定性的正交实验

黄志良¹,陈巧巧¹,陈常连¹,詹刚¹,石月¹,鲁冕¹,殷晴¹,池汝安²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘要:以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,乙醇为溶剂,硝酸为催化剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,采用溶胶-凝胶工艺制备二氧化硅溶胶.利用正交试验研究水、正硅酸乙酯、乙醇、酸碱度(pH)、PVP 以及反应时间对二氧化硅溶胶稳定性的影响.结果表明,制备硅溶胶的最佳工艺条件为:水与正硅酸乙酯的摩尔比为 8,乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比为 14,pH 值为 2,PVP 的加入量为 0,反应时间为 50 分钟.对于硅溶胶稳定性的影响,乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比最为显著,随着乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比的增加,溶胶的稳定性增强;随着 PVP 用量的增加,溶胶的稳定性降低;同时,pH 值的增大和反应时间的延长有利于溶胶的稳定性增强.

关键词:硅溶胶;正硅酸乙酯;聚乙烯吡咯烷酮;正交试验;稳定性

中图分类号:TQ170.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.01.013

0 引言

溶胶-凝胶法制备二氧化硅溶胶是以金属醇盐正硅酸乙酯或者其化合物为原料,在一定的介质中与水形成均相溶液,用酸或碱催化,使其进行一系列的水解-缩聚反应,陈化一段时间后,均相的透明溶胶逐渐变为凝胶^[1].根据二氧化硅溶胶 pH 值范围可分为酸性、碱性及中性硅溶胶.因酸性硅溶胶处于亚稳状态,在放置过程中会逐渐凝胶,稳定期较短,尤其是高浓度的酸性硅溶胶凝胶趋势更明显.但是在溶胶合成无机膜工艺中溶胶的稳定性是十分重要的^[2].但是硅溶胶稳定性的影响因素很多,而且各因素对其稳定性的影响原因及程度不尽相同.本实验尝试加入分散剂 PVP,探讨 PVP 的加入能否改善酸性硅溶胶的稳定性,延长硅溶胶的凝胶时间.并且用正交实验法探究了影响 SiO₂ 溶胶稳定性的各因素的作用规律及其程度大小顺序,同时也对影响硅溶胶稳定性的各因素进行分析.

1 实验部分

1.1 实验仪器

恒温水浴锅(巩义市英峪高科仪器厂),KQ-

50 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),SL 电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司).

1.2 实验材料

无水乙醇(EtOH,天津市天力化学试剂有限公司),正硅酸乙酯(TEOS,国药集团化学试剂有限公司),硝酸(HNO₃,开封东大化工有限公司试剂厂),以上均为分析纯,去离子水(实验室自制).

1.3 实验方法

按一定比例将正硅酸乙酯与无水乙醇及添加剂混合,超声震荡 10 min 得到溶液 A,同时将一定量的去离子水与无水乙醇均匀混合得到溶液 B,将 A、B 溶液加入圆底烧瓶,用磁力搅拌器搅拌使之均匀混合并加入适量的催化剂(硝酸,用于调节溶液的 pH 值),然后置于室温下一段时间后生成凝胶(容器倾斜 45°不流动).

1.4 正交实验方案

采用 L16(4⁵) 正交表设计正交实验,考察 H₂O 与 TEOS 的摩尔比、EtOH 与 TEOS 的摩尔比、pH 值、添加剂(PVP)的加入量、后续反应时间对 SiO₂ 溶胶稳定性的影响. SiO₂ 溶胶的稳定性用溶胶凝胶的时间长短来衡量,各因素及水平值如表 1.

收稿日期:2012-09-01

基金项目:国家自然科学基金(No. 51242010);国家 973 预研项目(No. 2011CB411901);教育部长江学者与创新团队项目(No. IRT974)

作者简介:黄志良(1964-),男,安徽望江人,教授,博士.研究方向:无机非金属材料的功能与应用.

表 1 正交实验表
Table 1 Orthogonal experiment table

水平	因素				
	A : pH	B : $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$	C : $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$	D : PVP/g	E : 反应时间/min
1	1	4	2	0	20
2	2	6	6	0.05	30
3	3	8	10	0.1	40
4	4	12	14	0.15	50

2 实验结果与讨论

2.1 正交实验结果

本实验是以溶胶制备完成到凝胶倾斜 45° 不流动所需要的时间定为凝胶时间,并以溶胶的凝胶时间为试验值,实验结果如表 2 所示,对硅溶胶凝胶时间的影响各因素的大小顺序是: $C > D > A > B > E$, 即 $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$ 对硅溶胶的稳定性影响最为显著,对溶胶凝胶时间的影响所占权重最大,其次是添加剂(PVP)的加入量、pH 值、

表 2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

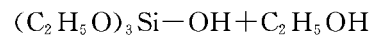
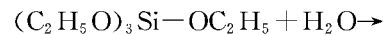
序号	因素					凝胶时间/天
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	4
2	1	2	2	2	2	5
3	1	3	3	3	3	29
4	1	4	4	4	4	18
5	2	1	2	3	4	38
6	2	2	1	4	3	6
7	2	3	4	1	2	87
8	2	4	3	2	1	42
9	3	1	3	4	2	8
10	3	2	4	3	1	36
11	3	3	1	2	4	7
12	3	4	2	1	3	32
13	4	1	4	2	3	60
14	4	2	3	1	4	70
15	4	3	2	4	1	28
16	4	4	1	3	2	13
均值 1	14	27.5	7.5	48.25	27.5	
均值 2	43.25	29.25	25.75	28.5	28.25	
均值 3	20.75	37.75	37.25	29	31.75	
均值 4	42.75	26.25	50.25	15	33.25	
极差	29.25	11.5	42.75	33.25	5.75	

$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$, 反应时间所占权重最少. 由表 2 确定优选的工艺条件为水与正硅酸乙酯的摩尔比为 8, 乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比为 14, pH 值为 2, 添加剂的加入量为 0, 反应时间为 50min.

2.2 $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$ 对平均凝胶时间的影响

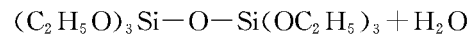
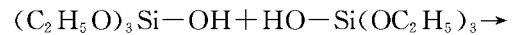
硅溶胶的制备是醇盐的水解与聚合同时反应的物理化学过程. 溶胶-凝胶法一般以正硅酸乙酯为硅源, 在一定介质和催化剂存在条件下, 水解脱醇得到硅溶胶. 其反应方程式为:

水解反应

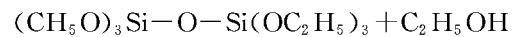
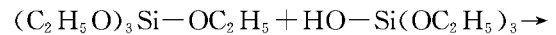


其中聚合反应又有脱水 and 脱醇两步反应:

脱水缩聚



脱醇缩聚



由于正硅酸乙酯 TEOS 的 -OR 基是憎水基团, 在水中的溶解度很小, 为了使反应能够顺利进行, 必须加入乙醇作为共溶剂, 乙醇既能与 TEOS 互溶又能与水互溶, 因此乙醇的加入使得反应最终能在均一稳定的体系中进行.

图 1 为 $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$ 对平均凝胶时间的影响. 从图 1 可看出, 随着体系中 $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$ 的增大, 凝胶时间逐渐延长, 即溶胶体系的稳定性增强. 这是因为在硅溶胶体系当中乙醇所起的主要作用是共溶剂, 因此乙醇作为溶剂其量的增加必然会减小整个体系中羟基的浓度, 进而减缓体系中的脱水缩合反应, 延长凝胶时间. 同时从化学平衡的角度看, 作为正硅酸乙酯的水解产物, 乙醇用量的增加必然会减缓其水解速率^[3], 也减慢缩聚反应的正向进行, 进而整个反应体系中的聚合物含量减少^[4], 但是硅溶胶体系中需要更多的聚合物相互交联才能形成凝胶, 因此达到溶胶的凝胶点的时间也会变长. 由以上两种因素的共同作用, $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$ 的增大, 凝胶时

间延长,体系稳定性变强.因此 $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})=14$ 左右比较合适.

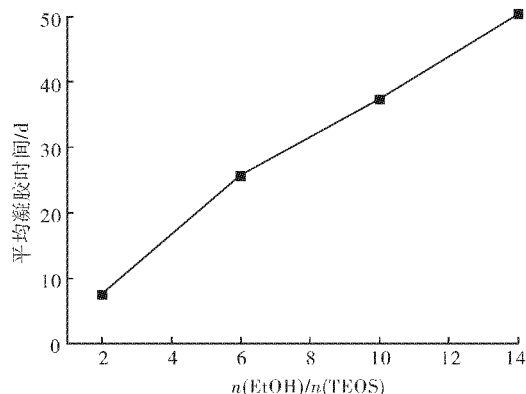


图 1 $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$ 对平均凝胶时间的影响

Fig. 1 Influence of $n(\text{EtOH})/n(\text{TEOS})$ on the average gel time

2.3 分散剂 PVP 的加入量对平均凝胶时间的影响

如图 2 所示,随着 PVP 加入量的增加,平均凝胶时间逐渐缩短.由于 PVP 分子链单元中含有内酰胺,其中活性羰基与 SiO_2 颗粒表面羟基形成强的氢键,从而阻止 SiO_2 颗粒表面羟基的缩聚反应,进而阻碍了颗粒与颗粒间的交联.同时,当正硅酸乙酯水解得到小尺寸的 SiO_2 颗粒的时候,表面会有更多的羟基,这些小尺寸的 SiO_2 颗粒来不及长大就会被包覆在高分子的长链中,因此 PVP 的加入必然会减小 SiO_2 的粒径.根据许念强^[5]等人的研究表明二氧化硅粒子的粒径越小稳定性越弱.所以,随着 PVP 的加入, SiO_2 溶胶的稳定性减弱,即平均凝胶时间缩短.

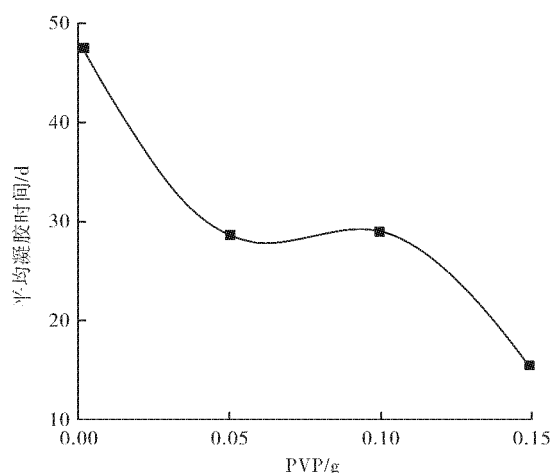


图 2 PVP 加入量对平均凝胶时间的影响

Fig. 2 Influence of PVP on the average gel time

2.4 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ 对平均凝胶时间的影响

在正硅酸乙酯的水解—缩聚等一系列反应中,水的加入量对水解和缩聚反应的过程及速率都有着至关重要的作用,这是因为水是水解的反应物,同时也是缩聚反应的产物.其中水的加入量

以 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS}) = R_w$ 计量. $R_w = 4.0$ 是 TEOS 水解反应所需水的化学计量^[4]. 本实验设计水的用量均超过正硅酸乙酯的水解反应所需水的化学计量点,保证正硅酸乙酯均能得到充分水解.

图 3 为 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ 对平均凝胶时间的影响.由图 3 中可以看出,随着 R_w 的不断增大,溶胶的平均凝胶时间先延长后缩短,即溶胶的稳定性先增强后降低.这是因为水解和缩聚反应均为可逆反应,从化学平衡的角度来看, R_w 增大有利于水解反应正向进行.因为在缩聚反应过程中,缩聚仅在溶胶颗粒内部进行反应,颗粒与颗粒间的聚合较少.同时,缩聚过程中脱去的水及水解反应产物中的醇又进一步在体系中起稀释作用,进而导致凝胶时间延长.因此在一定范围内, R_w 的增大能够延长硅溶胶的凝胶时间,使溶胶的稳定性增强.但是,水量如果过多,则 TEOS 的水解非常快,就会在短时间内形成大量小尺寸的 SiO_2 颗粒,表面形成更多的羟基,这些小颗粒还来不及长大就被 PVP 长链所阻挡,形成的颗粒就越小,所以在加入 PVP 的条件下,水量过多相反会缩短硅溶胶的凝胶时间.因此 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})=9$ 左右的时候是比较合适的.

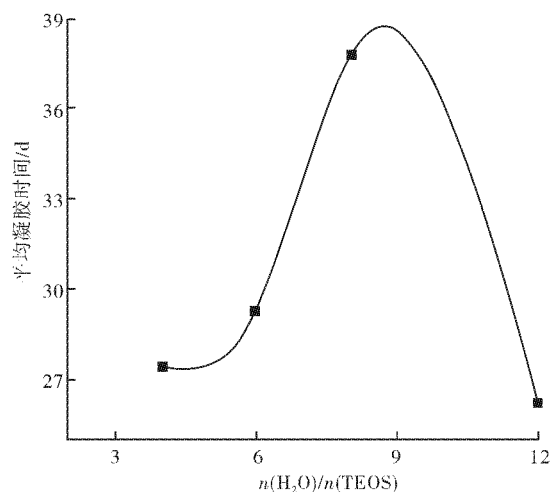


图 3 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ 对平均凝胶时间的影响

Fig. 3 Influence of $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TEOS})$ on the average gel time

2.5 pH 值对平均凝胶时间的影响

图 4 为 pH 值对平均凝胶时间的影响.从图 4 中可以看到,在用 HNO_3 作为催化剂时,当 pH 值 < 2 时随着 pH 的升高,平均凝胶时间延长,当 pH 值 > 2 时,平均凝胶时间先缩短再延长.这是由于在酸性体系中, H^+ 离子首先攻击正硅酸乙酯分子中的一个 $-\text{OR}$ 基团,将其质子化,吸引硅原子周围的电子云,造成电子云向该 $-\text{OR}$ 基偏移,形

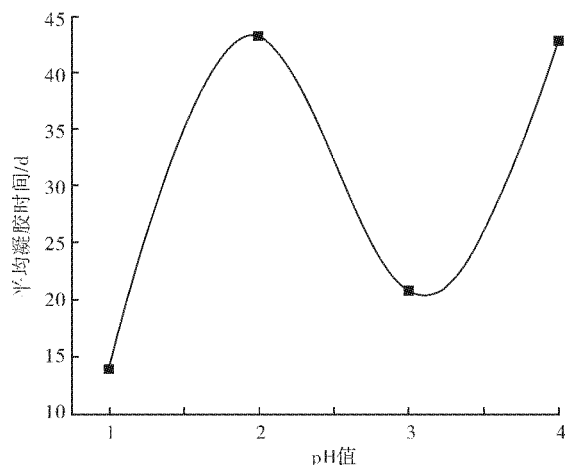


图4 pH值对平均凝胶时间的影响

Fig. 4 Influence of pH on the average gel time

成离子基团,同时硅原子的正电性增强.本实验是以 HNO_3 为催化剂,虽然系统中的 NO_3^- 离子电负性很强,但是其尺寸较大,难以直接进攻硅原子.此时,则由电负性相对较弱的 H_2O 分子直接进攻 TEOS 分子并使之水解^[6].图4中 pH 值 >2 时随着酸用量的减少,pH 值的增大,平均凝胶时间减小,这是由于在这段范围之内,酸用量的减少增大了 TEOS 水解的速率,而生成的大量 $\text{Si}-\text{OH}$ 键有利于水解反应的正向进行,同时也有利于 $-\text{OH}$ 基与在 PVP 中羰基的缩合,两个因素共同作用必然会使溶胶的凝胶时间缩短.但是当酸的用量减少到的一定程度的时候,随着酸量的增加,水解速度又会加快,因此溶胶的凝胶时间便会随着酸用量的减小,pH 值的增大,硅溶胶的平均凝胶时间便随之延长.因此硅溶胶体系的 pH 值控制在 2 左右比较合适.

2.6 反应时间对平均凝胶时间的影响

图5为反应时间对平均凝胶时间的影响.由图5可见,随着反应时间的延长,平均凝胶时间也

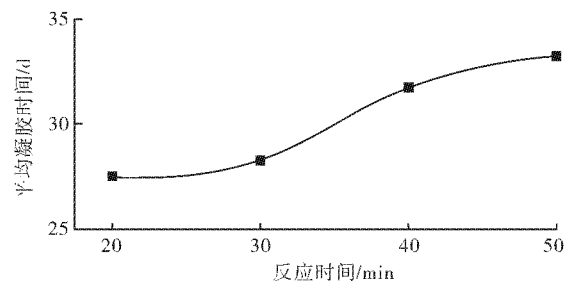


图5 反应时间对平均凝胶时间的影响

随之延长,溶胶的稳定性增强,但是影响不大.由于 TEOS 的水解存在多步反应,在酸性体系中,

水解速率小于聚合反应的速率,可认为水解和缩聚是同步进行的.同时,在加入分散剂 PVP 的条件下,反应时间越长,PVP 的高分子长链包覆 SiO_2 颗粒的程度越大,这样高分子与高分子之间有一定的排斥作用,延缓了聚合反应的进行,因此溶胶的凝胶时间便会随着反应时间的延长,平均凝胶时间延长.

3 结 语

本文以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,乙醇为溶剂,硝酸为催化剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,采用溶胶-凝胶工艺制备二氧化硅溶胶.利用正交试验研究水、正硅酸乙酯、乙醇、酸碱度(pH)、PVP 以及反应时间对二氧化硅溶胶稳定性的影响.结果表明,制备硅溶胶的最佳工艺条件为:水与正硅酸乙酯的摩尔比为 8,乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比为 14,pH 值为 2,PVP 的加入量为 0,反应时间为 50 min.对于硅溶胶稳定性的影响,乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比最为显著,随着乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比的增加,溶胶的稳定性增强.随着 PVP 用量的增加,溶胶的稳定性降低.同时,pH 值的增大和反应时间的延长有利于溶胶的稳定性增强.

致谢

感谢陈常连教授在本文实验行文过程中所给予的宝贵建议和帮助!同时感谢国家自然科学基金委员会的经费支持!

参考文献:

- [1] 贺俊,王跃超.无机膜制备方法与应用发展趋势[J].江苏陶瓷,2009,42(5):1-3.
- [2] 张锐,秦丹丹,王海龙,等.溶胶凝胶法制备 SiO_2 工艺[J].郑州大学学报:工学版,2006,27(3):119-122.
- [3] 邱春阳,张克铮.二氧化硅溶胶稳定性研究[J].辽宁石油化工大学学报,2005,25(2):1-4.
- [4] 杨靖,张建民,张浩.酸催化二氧化硅溶胶的制备及稳定性研究[J].西安工程科技学院学报,2007,21(5):623-627.
- [5] 许念强,顾建祥,罗康,等.二氧化硅粒径对酸性硅溶胶稳定性的影响[J].华东理工大学学报,2003,29(6):642-645.
- [6] 林健.催化剂对正硅酸乙酯水解-聚合机理的影响[J].无机材料学报,1997,12(3):363-369.

Orthogonal test of acidic silical sol stability

*HUANG Zhi-liang¹, CHEN Qiao-qiao¹, CHEN Chang-lian¹, ZHAN Gang¹, SHI Yue¹,
LU Mian¹, YIN Qing, CHI Ru-an²*

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Silica sol was prepared using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as raw materials, Anhydrous ethanol (EtOH) as solvent, nitric acid as catalyst and Polyvinylpyrrolidone (PVP) as additives by sol-gel method. The orthogonal test was used to study the effects of water, EtOH, TEOS, pH, quality addition of PVP and reaction time on the silica sol stability. The results show that the best preparation conditions for silica sol are that the mole ratio of water to TEOS of 8, the mole ratio of EtOH to TEOS of 14, pH of 2, quality addition of 0 and reaction time of 50 min. The mole ratio of EtOH to TEOS exhibits significant effect in the silica sol stability, the silica sol stability increases with the increasing mole ratio of EtOH to TEOS. PVP makes the gelation time become short. At the same time, sol stability increases with the pH and the reaction time increasing.

Key words: silica sol; tetraethyl silicate; polyvinylpyrrolidone; orthogonal test; stability

本文编辑: 龚晓宁