



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102616794 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210104107. 1

(22) 申请日 2012. 04. 11

(71) 申请人 宣城晶瑞新材料有限公司

地址 242000 安徽省宣城市宣州经济开发区
北区麒麟大道

(72) 发明人 徐进 徐勇 王传荣

(74) 专利代理机构 安徽汇朴律师事务所 34116

代理人 胡敏

(51) Int. Cl.

C01B 33/18 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

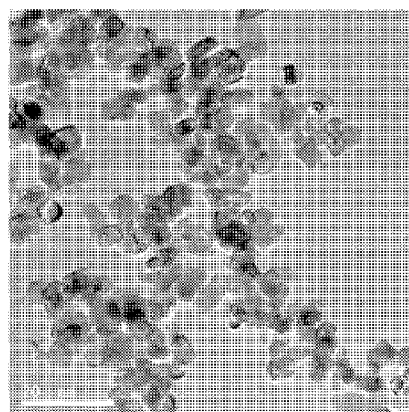
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种高分散性纳米二氧化硅的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高分散性纳米二氧化硅的制备方法,制备步骤为:将正硅酸乙酯与醇溶液混合震荡配制成 A 溶液;将聚合物与醇溶液混合震荡配制成 B 溶液;将硅氧烷与醇溶液混合震荡配制成 C 溶液;向搅拌的溶液 A 中同时双滴加溶液 B、C,使用有机酸和碱滴加控制混合液 pH 值;继续搅拌,降至常温,过滤,洗涤,真空抽滤,干燥处理,得到高分散性纳米二氧化硅粉体。本发明的优点在于能够制得具有高分散性的双亲纳米二氧化硅粉体,可在水/醇中稳定分散 6 个月以上。



1. 一种高分散性纳米二氧化硅的制备方法,其特征在于,制备步骤为:

(1) 将正硅酸乙酯与醇溶液在 5 ~ 25℃ 的温度下进行混合震荡,配制成正硅酸乙酯质量百分比浓度为 1 ~ 30% 的 A 溶液;

(2) 将质量为所述 A 溶液质量 3 ~ 10% 的聚合物与醇溶液混合震荡,配制成聚合物质量百分比浓度为 1 ~ 30% 的 B 溶液;

(3) 将质量为所述 A 溶液质量 3 ~ 10% 的硅氧烷与醇溶液混合震荡,配制成硅氧烷质量百分比浓度为 1 ~ 30% 的 C 溶液;

(4) 保持反应温度为 50℃,向搅拌的溶液 A 中同时双滴加溶液 B、C,反应时间为 25 ~ 35min,反应过程中使用有机酸和碱滴加控制混合液 pH 值,其中酸性环境中 PH 值控制在 4 ~ 5,碱性环境中 PH 值控制在 9 ~ 10;

(5) 滴加完毕后,继续在 70℃ 下搅拌 5 ~ 10h,降至常温,过滤,洗涤,真空抽滤,产物在 40 ~ 150℃ 干燥处理,处理时间为 6 ~ 12h,得到高分散性纳米二氧化硅粉体。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (1)、(2)、(3) 中,所述所使用的醇溶液为甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (2) 中,所述聚合物为聚乙二醇,分子量为 200 ~ 20000,所述聚乙二醇为 PEG-200、PEG-400、PEG-1000、PEG-2000 中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (3) 中,所述硅氧烷为甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (1) 中,所述 A 溶液正硅酸乙酯质量百分比浓度优选为 5 ~ 20%。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (2) 中,所述 B 溶液聚合物质量百分比浓度优选为 5 ~ 20%。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (3) 中,所述 C 溶液硅氧烷质量百分比浓度优选为 5 ~ 20%。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (5) 中,所述干燥处理温度优选 80 ~ 120℃,所述处理时间优选 6 ~ 10h。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (4) 中,所述有机酸为一元羧酸、丙酮酸、水杨酸、乙酸中的一种。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 (4) 中,所述碱为氢氧化铵或者四甲基氢氧化铵。

一种高分散性纳米二氧化硅的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米二氧化硅的制备方法,尤其是一种高分散性纳米二氧化硅的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米二氧化硅广泛应用于涂料、油漆、医药、橡胶、陶瓷等行业。由于纳米二氧化硅表面羟基含量高,在一些极性较弱的体系中分散较差,影响到其应用范围和效果。

[0003] 文献1“WU Wei, JIA Mengqiu, CHEN Jingfeng, et al. Effect of silane coupling agent on the preparation and application of nano silicon dioxide composite material by sol-gel method. Acta Materiae Compositae Sinica 2004, 21(2)”报道了在溶胶-凝胶法原位制备纳米二氧化硅复合材料过程中硅烷偶联剂与纳米二氧化硅之间的作用机理,当硅烷偶料及用量适当时,所制备复合材料在环氧树脂清漆中具有良好应用性能,但在极性高的介质中的分散性不好。

[0004] 文献2“LI Jing-ling, WANG Bao-hui et al. Study on the surface modification of nano-SiO₂ powder. Development and Application of Materials 2011, 26(2)”报道了采用甲苯二异氰酸酯接枝聚乙二醇对纳米二氧化硅进行表面改性,结果表明,降低了二氧化硅颗粒的团聚程度,提高了分散性。但此方法制备过程复杂,不易控制。。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种纳米二氧化硅的制备方法。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现的。

[0007] 一种高分散性纳米二氧化硅的制备方法,制备步骤为:

[0008] (1) 将正硅酸乙酯与醇溶液在 5 ~ 25℃ 的温度下进行混合震荡,配制成正硅酸乙酯质量百分比浓度为 1 ~ 30% 的 A 溶液;

[0009] (2) 将质量为上述 A 溶液质量 3 ~ 10% 的聚合物与醇溶液混合震荡,配制成聚合物质量百分比浓度为 1 ~ 30% 的 B 溶液;

[0010] (3) 将质量为上述 A 溶液质量 3 ~ 10% 的硅氧烷与醇溶液混合震荡,配制成正硅氧烷质量百分比浓度为 1 ~ 30% 的 C 溶液;

[0011] (4) 保持反应温度为 50℃,向搅拌的溶液 A 中同时双滴加溶液 B、C,反应时间为 25 ~ 35min,反应过程中使用有机酸和碱滴加控制混合液 pH 值,其中酸性环境中 PH 值控制在 4 ~ 5,碱性环境中 PH 值控制在 9 ~ 10;

[0012] (5) 滴加完毕后,继续在 70℃ 下搅拌 5 ~ 10h,降至常温,过滤,洗涤,真空抽滤,产物在 40 ~ 150℃ 干燥处理,处理时间为 6 ~ 12h,得到高分散性纳米二氧化硅粉体。

[0013] 进一步地,上述步骤 (1)、(2)、(3) 中,上述所使用的醇溶液为甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇中的一种。

[0014] 进一步地,上述步骤 (2) 中,上述聚合物为聚乙二醇,分子量为 200 ~ 20000。

- [0015] 进一步地,上述聚乙二醇为 PEG-200、PEG-400、PEG-1000、PEG-2000 中的一种。
- [0016] 进一步地,上述步骤 (3) 中,上述硅氧烷为甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷中的一种。
- [0017] 进一步地,上述步骤 (1) 中,上述 A 溶液正硅酸乙酯质量百分比浓度优选为 5 ~ 20%。
- [0018] 进一步地,上述步骤 (2) 中,上述 B 溶液聚合物质量百分比浓度优选为 5 ~ 20%。
- [0019] 进一步地,上述步骤 (3) 中,上述 C 溶液硅氧烷质量百分比浓度优选为 5 ~ 20%。
- [0020] 进一步地,上述步骤 (5) 中,上述干燥处理温度优选 80 ~ 120℃,上述处理时间优选 6 ~ 10h。
- [0021] 进一步地,上述步骤 (4) 中,上述有机酸为一元羧酸、丙酮酸、水杨酸、乙酸中的一种。
- [0022] 进一步地,上述步骤 (4) 中,上述碱为氢氧化铵或者四甲基氢氧化铵。
- [0023] 本发明的有益效果在于,能够制得具有高分散性的双亲纳米二氧化硅粉体,可在水/醇中稳定分散 6 个月以上,简化现有纳米二氧化钛聚合物改性方法,采用液相法,只需改变改性剂用量和反应液的 pH 值,即可达到满意的改性效果。

附图说明

- [0024] 图 1 是实施例 1 所制备的纳米二氧化硅粉体的透射电镜 (TEM) 图像。
- [0025] 图 2 是实施例 1 所制备的纳米二氧化硅粉体的水分散液以及背景技术制备的纳米二氧化硅的水分散液紫外-可见光透过率谱图。
- [0026] 图 3 是实施例 1 所制备的纳米二氧化硅粉体的异丙醇分散液以及背景技术制备的纳米二氧化硅的异丙醇分散液紫外-可见光透过率谱图。

具体实施方式

- [0027] 下面根据附图和实施例对本发明作进一步详细说明。
- [0028] 实施例 1:
- [0029] 取 30ml 正硅酸乙酯和 100ml 乙醇,在 5 ~ 25℃ 温度下,超声波清洗器中震荡 2min,正硅酸乙酯质量百分比浓度为 1 ~ 30%,优选为 5 ~ 20%;取 1.5ml PEG-200 (质量为正硅酸乙酯醇溶液质量 3 ~ 10%) 和 10ml 乙醇,在超声波清洗器中震荡 2min,PEG-200 质量百分比浓度为 1 ~ 30%,优选为 5 ~ 20%;取 1.5g 氨丙基三乙氧基硅烷 (质量为正硅酸乙酯醇溶液质量 3 ~ 10%) 和 10ml 乙醇,在超声波清洗器中震荡 2min,氨丙基三乙氧基硅烷质量百分比浓度为 1 ~ 30%,优选为 5 ~ 20%。将氨丙基三乙氧基硅烷醇溶液和 PEG-200 醇溶液同时滴入搅拌中的正硅酸乙酯醇溶液中,搅拌速度为 500r/min,反应温度为 50℃,反应时间为 30min,使用有机酸控制 PH 值在 4 ~ 5,有机酸为一元羧酸、丙酮酸、水杨酸、乙酸中的一种。继续中速搅拌,提高反应温度为 70℃,反应时间为 8h,最终得到二氧化硅凝胶。经过滤、洗涤及 105℃ 真空干燥 6h 后,粉碎得到纳米二氧化硅粉体。得到的纳米二氧化硅粉体在透射电镜 (TEM) 图像参照图 1。
- [0030] 取上述纳米二氧化硅粉体 20g 和去离子水 80g,高速搅拌砂磨 2h,搅拌速度为 1200r/min,得到稳定分散液,放置 6 个月无分层,无沉淀。将所制备的纳米二氧化硅水分散

液稀释到一定浓度进行紫外-可见光透过率测试,结果参照图2。取上述纳米二氧化硅粉体20g和异丙醇80g,高速搅拌砂磨2h,搅拌速度为1200r/min,得到稳定分散液放置6个月无分层,无沉淀。将所制备纳米二氧化硅的异丙醇分散液稀释到一定浓度进行紫外-可见光透过率测试,结果参照图3。

[0031] 实施例2:

[0032] 取30ml正硅酸乙酯和100ml甲醇,在5~25℃温度下,在超声波清洗器中震荡2min,正硅酸乙酯质量百分比浓度为1~30%,优选为5~20%;取1.5ml PEG-1000(质量为正硅酸乙酯醇溶液质量3~10%) 和10ml 甲醇,在超声波清洗器中震荡2min,PEG-1000质量百分比浓度为1~30%,优选为5~20%;取1.5g 甲基三甲氧基硅烷(质量为正硅酸乙酯醇溶液质量3~10%) 和10ml 甲醇,在超声波清洗器中震荡2min,甲基三甲氧基硅烷质量百分比浓度为1~30%,优选为5~20%。将甲基三甲氧基硅烷醇溶液和PEG-1000醇溶液同时滴入搅拌中的正硅酸乙酯醇溶液中,搅拌速度为500r/min,反应温度为50℃,反应时间为30min,使用有机酸控制PH值在4~5,有机酸为一元羧酸、丙酮酸、水杨酸、乙酸中的一种。继续中速搅拌,提高反应温度为70℃,反应时间为8h,最终得到二氧化硅凝胶。经过滤、洗涤及105℃真空干燥6h后,粉碎得到高分散性二氧化硅粉体。得到的纳米二氧化硅粉体在透射电镜(TEM)图像与实施例1类似,图略。

[0033] 取上述纳米二氧化硅粉体20g和去离子水80g,高速搅拌砂磨2h,搅拌速度为1200r/min,得到稳定分散液,放置6个月无分层,无沉淀。将所制备的纳米二氧化硅水分散液稀释到一定浓度进行紫外-可见光透过率测试,结果与实施例1类似,图略。取上述纳米二氧化硅粉体20g和异丙醇80g,高速搅拌砂磨2h,搅拌速度为1200r/min,得到稳定分散液放置6个月无分层,无沉淀。将所制备纳米二氧化硅的异丙醇分散液稀释到一定浓度进行紫外-可见光透过率测试,结果与实施例1类似,图略。

[0034] 实施例3:

[0035] 取30ml正硅酸乙酯和100ml乙二醇,在5~25℃温度下,在超声波清洗器中震荡2min,正硅酸乙酯质量百分比浓度为1~30%,优选为5~20%;取2mlPEG-400(质量为正硅酸乙酯醇溶液质量3~10%) 和10ml 乙二醇,在超声波清洗器中震荡2min,PEG-400质量百分比浓度为1~30%,优选为5~20%;取2g 异丁基三甲氧基硅烷(质量为正硅酸乙酯醇溶液质量3~10%) 和10ml 乙二醇,在超声波清洗器中震荡2min,异丁基三甲氧基硅烷质量百分比浓度为1~30%,优选为5~20%。将异丁基三甲氧基硅烷醇溶液和PEG-400醇溶液同时滴入搅拌中的正硅酸乙酯醇溶液中,搅拌速度为500r/min,反应温度为50℃,反应时间为30min,使用有机酸控制PH值在4~5,有机酸为一元羧酸、丙酮酸、水杨酸、乙酸中的一种。继续中速搅拌,提高反应温度为70℃,反应时间为8h,最终得到二氧化硅凝胶。经过滤、洗涤及105℃真空干燥6h后,粉碎得到高分散性二氧化硅粉体。得到的纳米二氧化硅粉体在透射电镜(TEM)图像与实施例1类似,图略。

[0036] 取上述纳米二氧化硅粉体20g和去离子水80g,高速搅拌砂磨2h,搅拌速度为1200r/min,得到稳定分散液,放置6个月无分层,无沉淀。将所制备的纳米二氧化硅水分散液稀释到一定浓度进行紫外-可见光透过率测试,结果与实施例1类似,图略。取上述纳米二氧化硅粉体20g和异丙醇80g,高速搅拌砂磨2h,搅拌速度为1200r/min,得到稳定分散液放置6个月无分层,无沉淀。将所制备纳米二氧化硅的异丙醇分散液稀释到一定浓度进行

紫外-可见光透过率测试,结果与实施例 1 类似,图略。

[0037] 实施例 4:

[0038] 取 30ml 正硅酸乙酯和 100ml 丙二醇,在 5 ~ 25℃温度下,在超声波清洗器中震荡 2min,正硅酸乙酯质量百分比浓度为 1 ~ 30%,优选为 5 ~ 20%;取 1.5ml PEG-2000(质量为正硅酸乙酯醇溶液质量 3 ~ 10%) 和 10ml 丙二醇,在超声波清洗器中震荡 2min,PEG-2000 质量百分比浓度为 1 ~ 30%,优选为 5 ~ 20%;取 1.5g 乙烯基三乙氧基硅烷(质量为正硅酸乙酯醇溶液质量 3 ~ 10%) 和 10ml 丙二醇,在超声波清洗器中震荡 2min,乙烯基三乙氧基硅烷质量百分比浓度为 1 ~ 30%,优选为 5 ~ 20%。将乙烯基三乙氧基硅烷醇溶液和 PEG-2000 醇溶液同时滴入搅拌中的正硅酸乙酯醇溶液中,搅拌速度为 500r/min,反应温度为 50℃,反应时间为 30min,使用碱控制 PH 值在 4 ~ 5,碱为氢氧化铵或者四甲基氢氧化铵。继续中速搅拌,提高反应温度为 70℃,反应时间为 8h,最终得到二氧化硅凝胶。经过滤、洗涤及 105℃真空干燥 6h 后,粉碎得到高分散性二氧化硅粉体。得到的纳米二氧化硅粉体在透射电镜 (TEM) 图像与实施例 1 类似,图略。

[0039] 取上述纳米二氧化硅粉体 20g 和去离子水 80g,高速搅拌砂磨 2h,搅拌速度为 1200r/min,得到稳定分散液,放置 6 个月无分层,无沉淀。将所制备的纳米二氧化硅水分散液稀释到一定浓度进行紫外-可见光透过率测试,结果与实施例 1 类似,图略。取上述纳米二氧化硅粉体 20g 和异丙醇 80g,高速搅拌砂磨 2h,搅拌速度为 1200r/min,得到稳定分散液放置 6 个月无分层,无沉淀。将所制备纳米二氧化硅的异丙醇分散液稀释到一定浓度进行紫外-可见光透过率测试,结果与实施例 1 类似,图略。

[0040] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此领域技术的人士能够了解本发明内容并加以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围内。

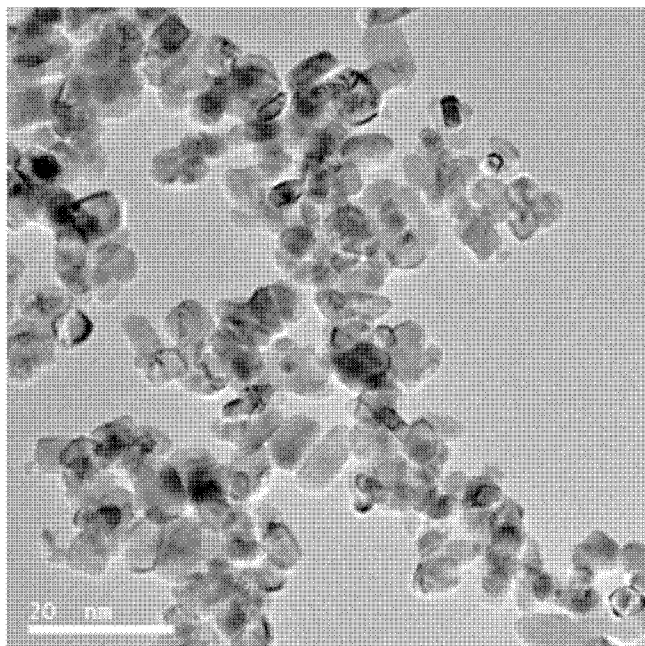


图 1

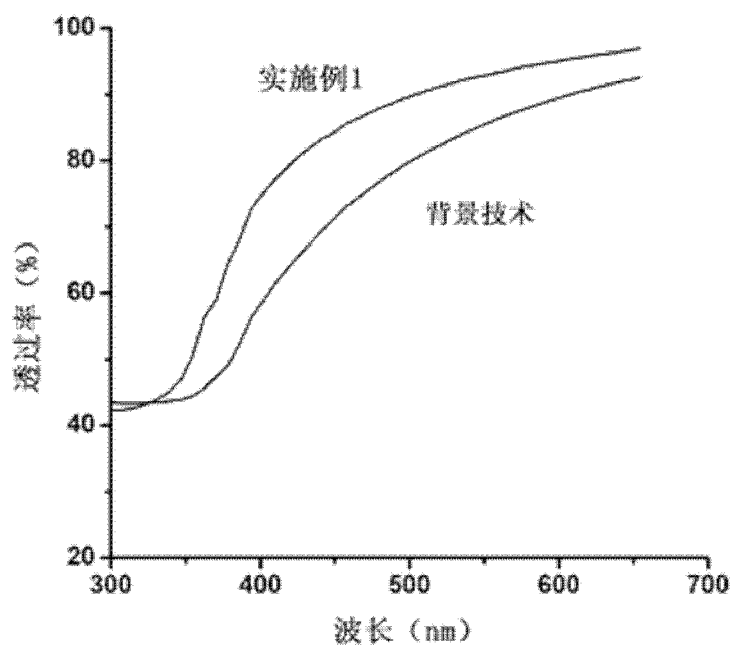


图 2

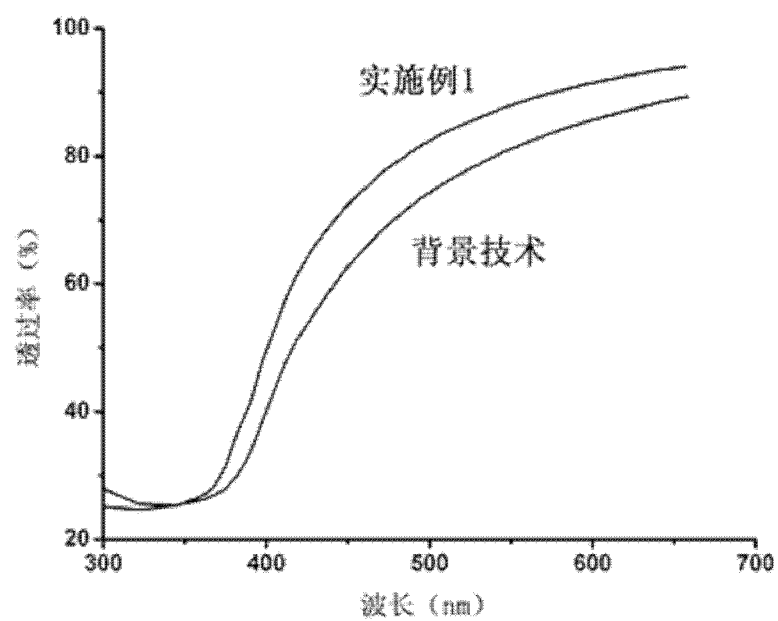


图 3