

Preparation and Characterization of Novel SiO₂ Used in Toothpaste

Yulin Feng, Lanjing Chen, Huiying Chen, Xiaoting Chen, Aihuan Gao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing Guangdong
Email: gaoahzqu@foxmail.com

Received: May 5th, 2017; accepted: May 23rd, 2017; published: May 26th, 2017

Abstract

Novel SiO₂ particles were made by two-step chemical precipitation method using sodium silicate as precursor, H₂SO₄ as precipitator and Na₂SO₄ as dispersant. Morphologies and structures of these products were characterized by means of SEM, FTIR, TG and XRD. The water absorption capacity of novel SiO₂ is 46.8 mL/20 g, the oil absorption value is 3.42 mL/g, and the copper abrasion value is 180, accounting for the product can be used both as thickening agent and abrasive in toothpaste. Results of SEM demonstrated the surface of particles made by two-step is rougher than that of particles made by one-step. FITR analysis showed the characteristic peaks of SiO₂ are obviously. XRD indicated the novel SiO₂ is amorphous structure, and TG and XRD revealed that they are high purity.

Keywords

SiO₂, Two-Step Chemical Precipitation Method, Thickening Agent, Abrasive, Toothpaste

新型牙膏用SiO₂颗粒的制备和性能表征

冯钰琳, 陈蓝菁, 陈惠英, 陈晓婷, 高爱环

肇庆学院化学化工学院, 广东 肇庆
Email: gaoahzqu@foxmail.com

收稿日期: 2017年5月5日; 录用日期: 2017年5月23日; 发布日期: 2017年5月26日

摘要

以水合硅酸钠为硅源、硫酸为沉淀剂和硫酸钠为分散剂, 经过两次沉淀法制备了SiO₂颗粒, 测量了产物的应用性能, 并利用SEM、FTIR、TG和XRD对产物的形貌结构进行了表征。结果表明: 经二次沉淀制备的SiO₂产物吸水量46.8 mL/20g、吸油量3.42 mL/g、铜片磨损值180, 可用作牙膏中的增稠剂兼摩擦剂;

文章引用: 冯钰琳, 陈蓝菁, 陈惠英, 陈晓婷, 高爱环. 新型牙膏用 SiO₂ 颗粒的制备和性能表征[J]. 化学工程与技术, 2017, 7(3): 93-98. <https://doi.org/10.12677/hjct.2017.73015>

SEM表征显示二次沉淀 SiO_2 比一次沉淀 SiO_2 表面疏松, FTIR分析显示 SiO_2 特征峰明显, XRD说明产物是非晶态无定形结构, TG和XRD分析表明产物 SiO_2 的纯度很高。

关键词

SiO_2 , 两次沉淀法, 增稠剂, 摩擦剂, 牙膏

Copyright © 2017 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

1. 引言

SiO_2 微粒化学性质稳定, 不仅与牙膏中常用的基质原料相容性能优良, 还不会阻碍牙膏特殊成分(如防龋齿剂、消炎药物、抗过敏剂等)活性的释放[1]。此外, SiO_2 是目前透明牙膏使用的唯一的一种摩擦剂[1] [2]。因为 SiO_2 具有以上诸多优点, 近年来其在牙膏中的应用面越来越广, 应用量也越来越大。应用于牙膏体系中的 SiO_2 有两种: 摩擦剂和增稠剂。用作牙膏磨擦剂的 SiO_2 , 结构相对致密, 磨擦去污性能优良, 但吸水量较差。若只使用该种 SiO_2 制成的牙膏, 膏体表面不幼滑细腻, 不仅影响美观, 而且还会增加牙膏生产成本; 以增稠为主要功能的 SiO_2 , 是结构疏松、吸水性强的颗粒, 但磨擦清洁性能却很差。若单独使用增稠型 SiO_2 制成的牙膏, 口感粘腻不清爽, 用的时间长了牙齿表面会泛黄, 失去使用牙膏的本质作用——去污。

牙膏用 SiO_2 粒子为微米(亚微米)级粒子, 通常以硅酸钠为硅源, 通过沉淀反应制备得到的。沉淀反应过程中, 物料配比、反应时间、温度和陈化时间等工艺对产物的表面结构有着很大的影响, 从而影响到产物的吸水性能和磨擦性能。本研究以硅酸钠为硅源、硫酸为沉淀剂以及硫酸钠为分散性, 在适当的反应条件下, 经过两步沉淀法制备微米(亚微米) SiO_2 , 制备出内层致密、外层相对疏松多孔的 SiO_2 颗粒, 使之应用于牙膏中能兼具良好的磨擦性能和增稠性能。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂与设备

主要试剂: 水合硅酸钠(水硅比 9:1), 浓硫酸, 硫酸钠, 均为分析纯; 去离子水(自制)。

2.2. 二氧化硅微粒的制备

第一次沉淀反应: 向装有三口烧瓶中加入 10 mL 6% 硫酸钠溶液, 以 300 MPH 速度搅拌, 加热至 70°C , 将 50 mL 1.5 mol/L 硅酸钠溶液和 68.5 mL 1.2 mol/L 硫酸溶液并流滴加至三口烧瓶中, 控制滴加速度, 使溶液体系 pH 维持 8~10 之间, 滴加完毕后持续搅拌 20 min, 静置恒温陈化 1 h。

第二次沉淀反应: 将上述陈化液冷却至 50°C , 在搅拌状态下一一次性加入 200 mL 1.5 mol/L 硅酸钠溶液, 恒温搅拌 30 min。以 5 mL/min 的滴加速度向溶液中滴加 1.2 mol/L 的硫酸溶液至 pH 降至 3~4, 持续搅拌 20 min 后停止加热和搅拌, 将混合体系高速离心, 倒去上层清液, 加入去离子水再次高速离心, 如此用去离子水洗涤 3~4 次后, 将离心后的下层物质于 150°C 干燥, 研磨粉碎得白色粉末。

2.3. 性能检测

用 Micromeritics ASAP2010 型比表面测定仪、通过 BET 法测定微粒的比表面积; 以 KBr 压片、通过

岛津 FTIR-8400S 型红外光谱仪对样品进行红外吸收光谱分析；采用 SUPRATM55 场发射扫描电镜 (FE-SEM)对粒子的表面形貌进行分析。

吸水量、吸油值均按照国标 QB/T2346-2007 所示方法和步骤测量，铜片磨损值委托肇庆金三江化工有限公司测量。

3. 结果与分析

3.1. 核壳型二氧化硅制备原理

以硅酸钠为硅源，在酸化剂作用下通过沉淀法制备 SiO_2 微粒，一般需要经过水解、聚合、长大、聚沉、陈化和干燥等六个过程[3] [4]。1) 水解，硅酸钠与酸反应，在溶液中形成大量硅酸(硅醇)。由于硅酸溶解度很小，水解体系容易形成过饱和硅酸溶液。2) 聚合，过饱和体系中硅酸分子缩合形成硅酸根微粒。缩合过程受溶液酸碱性影响，在微碱性、中性、微酸性条件下，硅酸分子间氧联聚合成低聚态或高聚态硅酸微粒子；若在酸性条件下，聚合反应以硅酸分子间羟联合聚合。3) 长大，碱性或中性条件下，低聚态或高聚态的硅酸微粒子进一步聚合长大形成聚合度更高的硅酸聚集体。4) 聚沉，硅酸聚集体达到一定的大小后，从溶液中聚沉出超细微粒。5) 陈化，聚沉后在高温下保温一段时间，溶液中小颗粒晶体溶解度大，将自动溶解，进而在大颗粒上结晶，使得颗粒自动长大。6) 干燥，沉淀颗粒经过过滤、干燥和粉碎后，得到颗粒状 SiO_2 产品。

以硅酸钠为硅源，通过沉淀反应，在适当的工艺条件下，制备出结构致密的 SiO_2 微粒；然后再通过二次沉淀，在已生成的 SiO_2 微粒表面形成结构疏松的 SiO_2 沉积层，得到内外组成相同，但结构不同的双层 SiO_2 颗粒。该产物致密的内层使之具有一定的磨擦性能，而疏松的外层能提供良好的吸水性能，应用于牙膏中能兼具良好的磨擦性能和增稠性能。

3.2. 产物性能

表 1 中，吸水值和吸油值是衡量 SiO_2 增稠性能的指标，吸水值、吸油值越大， SiO_2 的增稠性能越强。对比四种样品，一次沉淀 SiO_2 的比表面积、吸水值和吸油值均最小，而增稠型 SiO_2 的此三项指标均最大，表明 SiO_2 粒子的增稠性能受粒子的表面结构影响较大。粒子结构疏松，表面羟基数量较多，能结合的自由水分子数量也多，即吸水能力增强，增稠性能亦增强。二次沉淀 SiO_2 的吸水值为 40.8 mL/20g，介于磨擦性 SiO_2 的吸水值(18.3 mL/20g)和增稠型 SiO_2 的吸水值(58.2 mL/20g)之间，同时也符合国标 QB/T2346-2007 规定的综合型 SiO_2 吸水值要求范围(30~42 mL/20g)。

3.3. 电镜扫描

由表 1 可知，比表面积测试结果表明这两种产物颗粒的比表面分别为 50.5 m^2/g 和 177.0 m^2/g ，二次沉淀颗粒粒径比一次沉淀反应产物颗粒粒径大，而比表面积却增加了，这可能是因为表面沉积颗粒较小、沉积不规整所致。从图 1 两种颗粒的 SEM 图中可以看出，一次沉淀反应产物表面比二次沉淀反应得到的产物表面规整，后者表面沉积颗粒较小。

在硅醇聚合过程中，当聚合达到一定程度后，体系中形成 SiO_2 小颗粒。 SiO_2 颗粒粒度越小，溶解度越大。当溶液中同时存在颗粒大小不同的晶体时，沉淀后在高温下保温一段时间，小颗粒晶体溶解度大，将自动溶解，进而在大颗粒上结晶，颗粒自动长大，使之比表面积减小[5]。因而高温下的陈化，形成的颗粒较为致密均匀，低温陈化则易形成疏松、不规则的表面结构。此外，高温陈化还能减少产物其它杂质成分的共沉淀，产物纯度提高。

Table 1. Properties of SiO₂
表 1. SiO₂ 性能指标

样品	比表面积 m ² /g	吸水值(mL/20 g)	吸油值 mL/g	铜片磨耗值*
一次沉淀 SiO ₂	50.5	9.6	0.83	200
二次沉淀 SiO ₂	177.0	46.8	3.42	180
增稠性 SiO ₂	220.4	58.2	4.30	90
摩擦性 SiO ₂	69.3	18.3	1.46	230
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	-	-	-	100

注：增稠型 SiO₂ 和摩擦型 SiO₂ 样品均来自于肇庆金三江化工有限公司。

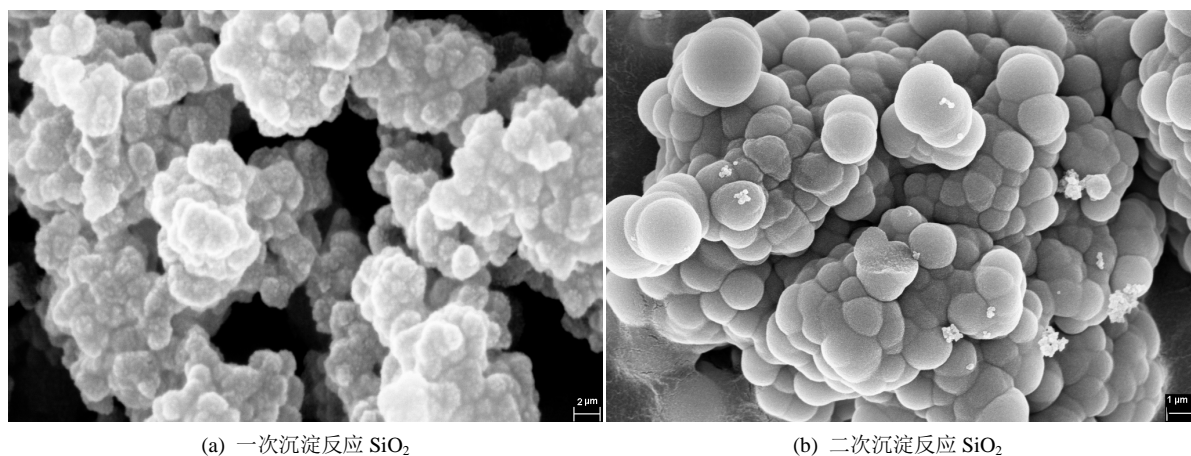


Figure 1. SEM of SiO₂
图 1. SiO₂ SEM 图

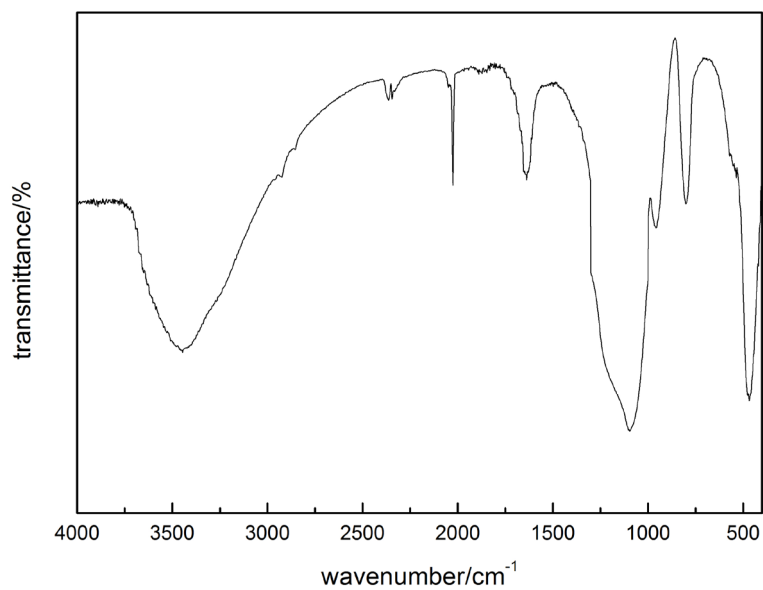


Figure 2. FTIR analysis of novel SiO₂
图 2. SiO₂ FTIR 谱图

3.4. 二次沉淀 SiO₂ FTIR 分析

在图 2 SiO₂ FTIR 谱图中, 各吸收峰均为 SiO₂ 的特征峰: 3446 cm⁻¹ 处的宽峰是 Si-OH 和结合水反对称伸缩振动引起的; 1637 cm⁻¹ 附近的峰归属于游离水分子的弯曲振动; 1097 cm⁻¹ 处强而宽的吸收带归属于 Si-O-Si 的反对称伸缩振动; 956.63 cm⁻¹ 处的峰是 Si-OH 的弯曲震动吸收峰, 而 802 和 468 cm⁻¹ 处的峰则分别对应 Si-O 键对称伸缩振动峰和 SiO₂ 中 Si 的特征峰。

3.5. 二次沉淀 SiO₂ TG 和 XRD 分析

在室温至 600°C 温度范围内对产物进行了 TG 分析, 结果如图 3 所示: 产品失重率约为 7.4%, 且失重主要发生在 100°C 之前。DTA 曲线显示, 失重是 SiO₂ 颗粒上的结合水引起。对二次沉淀 SiO₂ 粉末进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示, 从图中可以看出: 仅在 2θ = 23° 左右处出现一个峰包, 而未出现其他较明显的衍射峰, 这与 SiO₂ 的特征峰标准卡片一致(JCPDSNO.29-0085), 由此可以说明二氧化硅

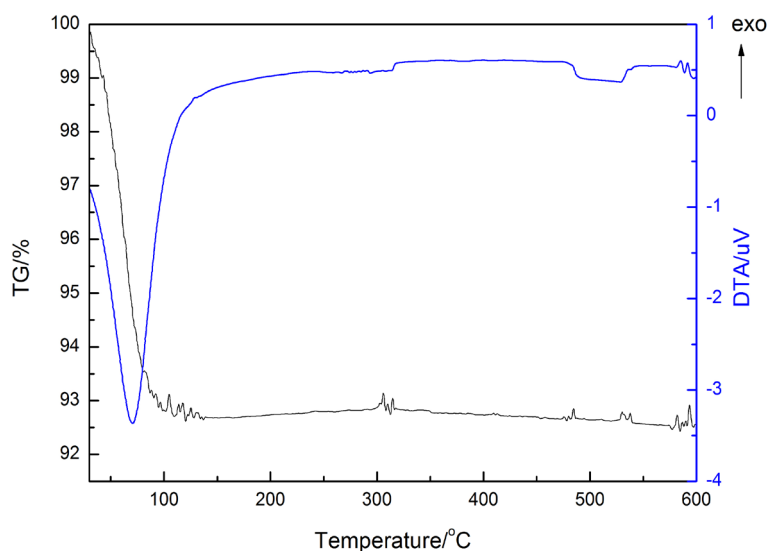


Figure 3. TG analysis of novel SiO₂

图 3. SiO₂ 热重分析

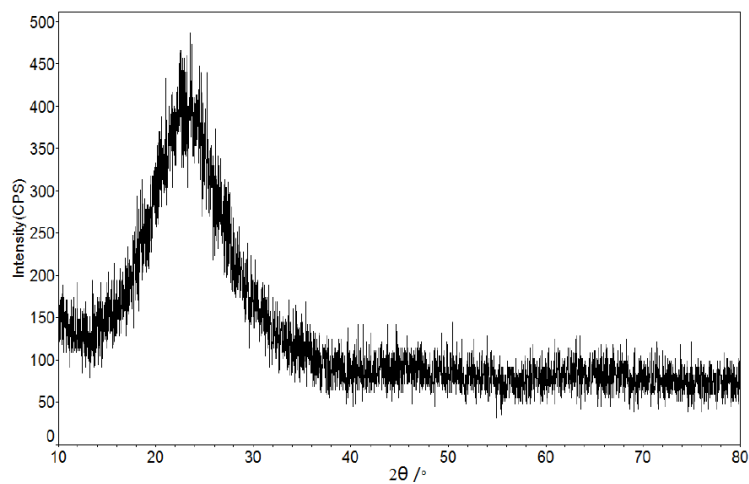


Figure 4. XRD of novel SiO₂

图 4. SiO₂ 粉末的 XRD 图

粉末是由非晶态无定形结构的二氧化硅组成，没有其他无机成分。结合热重和 XRD 分析，产物 SiO₂ 的纯度很高。

4. 结论

- 1) 以水合硅酸钠为硅源，硫酸为酸化剂，经过两次沉淀法制备了 SiO₂ 颗粒；
- 2) 经二次沉淀制备的 SiO₂ 产物比表面 177.0 m²/g、吸水量 46.8 mL/20 g、吸油量 3.42 mL/g，符合 QB/T2346-2007 规定的综合型(增稠剂兼摩擦剂) SiO₂ 性能要求。
- 3) SEM 表征显示，二次沉淀比一次沉淀粒子表面疏松；
- 4) FTIR 分析显示 SiO₂ 特征峰明显，而 XRD 证明二氧化硅粉末是非晶态无定形结构的二氧化硅；
- 5) 热重分析和 XRD 分析表明，产物 SiO₂ 的纯度很高。

基金项目

大学生创新创业训练计划项目(201510580045)，肇庆市科技计划项目(2013C007)。

参考文献 (References)

- [1] 苏二强, 高春苹, 董晋湘. 牙膏摩擦剂二氧化硅制备条件的优化[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1545-1550.
- [2] 黄宏光, 胡春桃. 水合沉淀二氧化硅在高洁齿力透明牙膏中的应用[J]. 口腔护理用品工业, 2011, 20(1): 15-17.
- [3] 魏可, 和晓才, 陈家辉, 施辉鲜. 沉淀法和沉淀二氧化硅颗粒[J]. 云南冶金, 2013, 42(5): 48-52.
- [4] 刘帅, 陈磊. 以廉价硅源制备多孔二氧化硅微球及其孔结构的控制[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(3): 669-674.
- [5] 戴安邦, 陈荣三. 硅酸聚合理论的研究[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1964, 8(1): 80-85.

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>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org