

# 第 1 章 绪论

## 1.1 粉体表面改性的涵义

粉体是指离散状态下固体微小颗粒(一般为微米至纳米尺度)的集合体,由大量颗粒及颗粒间的空隙所组成<sup>[1]</sup>。粉体表面改性是指采用物理或化学方法对粉体的组成颗粒进行表面处理,根据应用的需要有目的地改变其表面物理化学性质、表面形态与结构的工艺<sup>[2]</sup>。表面改性也称为表面改质或表面修饰。

根据上述定义,广义的粉体表面改性应具有以下三方面涵义<sup>[3]</sup>:

(1) 以有机或无机化学助剂为改性剂,通过改性剂在颗粒或颗粒聚集体表面的覆盖,使改性剂的官能团附加在颗粒表面,由此改变颗粒表面的润湿性。采用有机改性剂,包括偶联剂(硅烷、钛酸酯等)、表面活性剂、硅油及有机聚合物等进行的有机改性最为常用,矿物等无机粉体经有机改性,可提高其在有机基体中的分散性及与基体之间的界面结合强度,从而改善制品的力学性能;超分散剂和水溶性高分子聚合物是典型的无机助剂类表面改性剂,用超分散剂改性可提高粉体颗粒在液体介质中的分散性,用水溶性高分子聚合物改性可提高粉体与水介质的表面亲和作用,并通过调整其絮凝与增稠作用控制粉体与水悬浮体的流变学特性。

(2) 固体细小粒子或均一物质膜(子粒子)均匀包覆在相对较大的颗粒(母粒子)表面形成复合粒子及复合粉体。与化学助剂为改性剂的表面改性不同,颗粒表面细小粒子或膜的包覆不仅改变了颗粒原有的表面性质,而且所形成复合颗粒的表面组分、结构、

外观形态及光、电、热、磁等物理性能均发生了显著改变。可通过化学反应和水解沉淀、化学气相沉积(CVD)及机械力化学包覆方法完成这种包覆改性。

(3)对超细粉体颗粒进行活化实现其表面改性。活化手段主要包括高能电晕放电、 $\gamma$ 射线和紫外线照射、等离子体辐射以及强的机械力研磨等,活化后可在颗粒表面形成不饱和程度大的活化区,从而提高粉体在应用时与其他物质的界面结合程度。

在上述三种改性中,第(1)种反映了传统意义上最典型的改性涵义,即通过改性改变粉体颗粒表面性质及应用性能。目前有关改性方法、工艺、改性剂、改性评价与改性机理的研究大都围绕这一领域进行。特别是改性剂为有机物的表面改性形成了较为完整的工程实践与应用,经过有机改性的无机粉体材料在许多工业领域得到了应用。相比而言,第(2)种改性的目的不仅是改变被改性颗粒(母粒子)的表面性质,而且主要是通过子粒子在母粒子表面的包覆,通过提高子粒子的分散性和附加母粒子的协同作用,最终制备具有子粒子性质,并能够节约、替代、回收和方便子粒子材料应用的复合颗粒。显然,这种改性实质上是设计和赋予新功能材料的一种手段。第(3)种改性一般是作为强化第(1)种改性的手段而被应用,如在表面改性剂存在的条件下,通过电晕放电、等离子辐射和 $\gamma$ 射线、紫外线照射等方法及强的机械力研磨等对粉体进行加工处理,可使粉体颗粒表面活化,利用这一活化作用,促进颗粒与改性剂之间的界面结合程度,从而提高改性效果。

本书为使所介绍、论述的粉体表面改性体系和内容更接近传统的改性范畴,同时也受篇幅所限,所以只针对上述第(1)种改性,即以有机或无机化学助剂为改性剂对粉体进行表面处理的技术,对其知识体系与研究内容进行概括与阐述。另外,本书也不包括表面活性剂对层状结构材料的插层改性,因插层改性最主要的目的是通过改性剂插入层状材料的结构层间而使层间距扩张,而非

颗粒表面润湿性的变化。这显然也不在传统的改性范畴之内。

## 1.2 粉体表面改性的作用

以化学助剂为改性剂对粉体进行表面改性,根据粉体和改性剂类别的不同,可将改性的具体作用概括如下。

(1) 对于工业制品填料的非金属矿物粉体,这种改性可以使粉体从一般性填料转变为功能性填料<sup>[4]</sup>。矿物粉体经偶联剂和表面活性剂进行表面改性,颗粒表面可形成强烈的疏水亲油特性,并吸附有机基团,因而可明显提高其在树脂等有机基体中的分散性,增进矿物与有机基体的相容性,进而提高塑料、橡胶等复合材料的力学性能,并有益于制品的加工过程<sup>[5,6]</sup>。这也为高分子材料及有机/无机复合材料的发展提供了新的方法,是粉体表面改性最主要的目的和作用。

(2) 对于尺寸较大的无机颗粒,这种改性是提高表面黏结性的加工技术。如作为铸造砂的石英粉(颗粒尺度 200~700  $\mu\text{m}$ )的黏结性能较差,但经高聚物或树脂在颗粒表面涂覆改性,其作为精细铸造砂时熔模铸造速度提高,黏结性能明显改善<sup>[2]</sup>。

(3) 对于用作造纸填料的矿物粉体,这种改性是改变表面荷电性质以增强填充性能的手段。碳酸钙、高岭土等矿物粉体大量用作造纸填料,在纸张抄造的悬浮液体系中,填料颗粒往往带有与造纸纤维相同符号的电荷,因电性排斥作用,填料与纤维之间难以形成紧密结合。矿物粉体经表面活性剂改性,可形成与纤维表面相反的电荷,这使得填料与纤维因静电吸引而使结合强度增加,纸张的力学性能和填料的留着率明显提高<sup>[7,8]</sup>。

(4) 对于无机体系或无机/无机复合材料,这种改性可提高粉体组分的分散性,进而提升材料的最终性能。如有机颜料的表面亲水改性可大大提高其在水性涂料中的分散性,无机颜料表面改

性可提高其在陶瓷坯料中的分散性,进而改善颜料在制品中的色泽和均匀性。

(5) 为保护环境和生产者的健康,对石棉等公认的有害健康的非金属矿物粉体,以无害人体和周围环境又不影响使用性能的化学物质覆盖,可以封闭其纤维表面活性点,消除或减轻污染。

(6) 其他功能作用。如对用作保温材料的珍珠岩颗粒进行表面涂覆改性,可使其在潮湿环境下的防水和保温性能提高;煅烧高岭土经硅油改性,可提高其在潮湿环境下的电绝缘性等。

### 1.3 粉体表面改性的研究内容

郑水林将粉体表面改性的研究内容概括为四部分,即改性原理和方法、表面改性剂、改性工艺与设备及过程控制与产品检测<sup>[2]</sup>,这一概括也反映了以化学助剂为改性剂的粉体表面改性。

针对以化学助剂为改性剂的粉体表面改性的具体特点,将其主要研究内容表述如下。

#### (1) 原理和方法

改性原理和方法是粉体表面改性的基础。主要包括:①根据颗粒表面性质和改性后粉体的应用环境对表面改性剂的选择和设计,以及颗粒表面、界面性质与应用性能的关系;②颗粒表面或界面与表面改性剂的作用机理,如吸附或化学反应的类型,作用力或键合力的强弱,热力学性质的变化等,进而建立改性剂在颗粒表面的作用模型;③表面改性方法的基本原理或理论基础。

#### (2) 表面改性剂

从表面改性的涵义和目标可以看出,在以化学助剂为改性剂的粉体表面改性中,表面改性剂在颗粒表面的作用是颗粒表面、界面性质以及粉体应用特性发生改变的基础。因此,表面改性剂的选用十分重要。表面改性剂的研究内容涉及种类、结构、功能及其

与各种颗粒表面基团的作用机理或作用模型等,包括表面改性剂的分子结构、分子量、有机链长度、活性基团与改性产物性能之间的关系,改性剂用量、使用方法及新型、特效表面改性剂的设计与合成技术等。

### (3) 改性工艺与设备

表面改性设备是完成粉体表面改性的保障,改性工艺则是依托改性设备,并按照改性方法和改性剂等条件实现改性目标的重要环节。涉及表面改性工艺与设备的主要研究内容包括:改性工艺流程和工艺条件、设备类型与操作条件、影响因素以及表面改性工艺与设备的有机联系等。

### (4) 表面改性过程的控制与产品检测技术

这一研究领域涉及表面改性过程中各操作因素(如温度、浓度、酸度、时间、改性剂用量)和结果因素(改性物表面包覆量、包覆率或包膜厚度)等参数的调控与监控技术,包括改性产物的湿润性、分散性、粒度分布特性、表面形貌、表面能、表面改性剂的吸附或反应类型、表面包覆量、包覆率、包膜厚度、表面包覆层的化学组成、晶体结构、电性能、光性能、热性能等的检测方法等,也包括建立控制参数与指标之间的对应关系,以及过程的计算机仿真和自动控制等。

## 1.4 粉体表面改性的发展趋势

随着现代高技术和新材料的发展、进步,人们对表面改性这一粉体材料的重要加工技术也提出了越来越高的要求。除粉体表面应与填充制品良好相容这一性能要求外,还要求粉体改性过程具有大批量、低成本、连续作业、环保、节能及与粉体其他加工工序(如超细粉碎)相结合等特点,这些都是未来一段时间内,以化学助剂为改性剂的粉体表面改性研究的重要内容。

在表面改性原理和方法方面,应更加重视原理和改进现有方法的基础研究,再通过借鉴其他学科方法,逐步发展形成简单可靠、容易进行控制的新的表面改性方法,同时对其适应各种不同粉体原料和不同功能要求进行研究分析。

表面改性剂在粉体的表面改性中起重要作用。研究开发在结构上兼有共性和专属性,或具有特殊功能的新型表面改性剂,并拓展其应用方法是改性剂研究主要的发展方向。另外,降低现有改性剂,尤其是各种偶联剂的成本也是应关注的课题。这些都具有良好的发展前景。

目前,粉体表面改性设备还大量使用高速捏合(混合)机和反应釜等一些通用的化工设备,改性效果较差,工艺过程难以连续,能耗较大。今后将重点研发连续化、大型化的改性设备,并充分利用设备在运行过程中的摩擦生热,以降低物料加热成本。同时,针对表面改性与其他工艺的衔接,可开发或改造相应的设备。另外,以提高粉体及表面改性剂的分散性、强化二者相互作用以及实现改性与其他作业(如非金属矿物超细粉碎)的结合为手段,以提高粉体表面改性效果,简化粉体加工工艺为目标的新型改性工艺也是未来的研究内容。

此外,在表面改性产品评价与评价标准方面,还缺乏能准确反映改性效果,特别是反映用户要求的、标准化或规范化的质量检验和评价方法。这也是粉体表面改性研究人员应努力的方向。

## 第2章 粉体表面改性方法与工艺

### 2.1 概 述

粉体的表面改性方法有多种。根据性质的不同分为物理方法、化学方法和包覆方法<sup>[9]</sup>；根据具体工艺的差别分为涂覆法、偶联剂法、煅烧法和水沥滤法<sup>[10]</sup>；根据改性前和改性过程中的物质形态分为固相法、液相法和气相法<sup>[11]</sup>。综合改性作用的性质、手段和目的,分为包覆法、沉淀反应法、表面化学法、接枝法和机械化学法等<sup>[12]</sup>。参照以上分类及其内涵,可将以化学助剂为改性剂的粉体表面改性分为物理涂覆改性、表面化学改性、接枝改性和机械力化学改性等。

### 2.2 粉体表面改性方法

#### 2.2.1 物理涂覆改性

物理涂覆改性主要是以有机助剂等作为改性剂,以简单物理作业方式将其涂覆在颗粒表面的改性方法<sup>[2,13]</sup>,作为改性剂的有机物主要是高聚物、树脂、表面活性剂、水溶性或油性高分子化合物及脂肪酸皂等,通过物理涂覆改性能显著提高颗粒及粉体的使用特性。如用酚醛树脂或呋喃树脂等涂敷石英砂可提高精细铸造砂的黏结性能,使用时能获得高的熔模铸造速度,又能在模具和模芯生产中保持高抗卷壳和抗开裂性能;用呋喃树脂涂抹的石英砂用于油井钻探可提高产量。

### 2.2.2 表面化学改性

通过改性剂与颗粒表面组分进行化学反应或化学吸附方式实现改性剂在颗粒表面附着的改性方法称为表面化学改性。显然,该方法中,改性剂在颗粒表面的结合是牢固的,因此具有很好的改性效果。表面化学改性是目前生产中应用最广泛的改性方法,主要用来加工生产在橡胶和塑料中使用的起分散、补强等作用的矿物填料。也用于其他行业,如在黏结永磁的生产中,使用锆类偶联剂对亲水性的磁粉进行表面改性,可增强其与亲油性载体的黏合作用<sup>[14]</sup>。

表面化学改性常用的改性剂主要有偶联剂、高级脂肪酸及其盐、不饱和有机酸和有机硅等<sup>[15]</sup>。偶联剂是最常用的表面改性剂,按照化学结构分为硅烷类、钛酸酯类、锆类和有机络合物等类型;高级脂肪酸及其盐是最早使用的矿物表面改性剂,特别适合于表面含金属活性离子的矿物;近些年来出现的铝酸酯偶联剂及有机铝、磷、硼等化合物,使用效果良好<sup>[16]</sup>。对改性剂的具体选用要综合考虑无机粉体的表面性质、改性后产品的质量要求和用途、表面改性工艺以及表面改性剂的成本等因素。

除表面改性剂外,改性工艺和改性设备也是影响表面化学改性效果的重要因素。

### 2.2.3 接枝改性

接枝改性是在一定的外部激发条件下,将单体烯烃或聚烯烃引入粉体颗粒表面的改性过程,有时还需在引入单体烯烃后再激发,使附在表面的单体烯烃聚合。以液相化学法进行的聚合物接枝包覆改性包括预先接枝不饱和基团和预先接枝引发基团两种形式<sup>[17]</sup>,如毋伟等人采用前一方法,借助二氧化硅颗粒表面的羟基,先用硅烷偶联剂对其进行表面处理从而引入双键,再在其上接枝聚合聚苯乙烯,改性效果良好<sup>[18]</sup>; G. Boven 和 N. Tsubokawa 等

分别在二氧化硅颗粒表面首先固定偶氮和过氧基团,再通过这类基团分解产生的自由基引发甲基丙烯酸甲酯的改性均属于后一种改性<sup>[17]</sup>。

借助高能处理条件,可实现更有效的接枝改性,这在材料科学领域有许多研究实践<sup>[19~24]</sup>,如玻璃纤维和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  等经  $\gamma$  射线照射,可实现苯乙烯等单体在其表面的聚合接枝<sup>[25]</sup>。碳酸钙<sup>[26]</sup>和云母<sup>[27]</sup>分别经辐照和等离子体处理可实现乙烯单体在其表面的接枝等。

除利用紫外线、红外线、电晕放电、等离子体照射等方法作为激发手段外,机械力化学效应也是接枝改性的激发手段之一,因为它能导致无机矿物表面产生与聚合物呈现良好结合力的新鲜表面和瞬时活性中心。M. Hasegawa 等人<sup>[28]</sup>在振动棒磨机湿法研磨石英的条件下,借助引发剂,成功实现了甲基丙烯酸甲酯的聚合反应和形成聚合物在石英表面的接枝。高桥浩等<sup>[29]</sup>在苯乙烯单体中研磨碳酸钙时发现碳酸钙表面出现了聚苯乙烯的接枝产物,从而使碳酸钙由表面亲水变为亲油。

#### 2.2.4 机械力化学改性

矿物等固体在粉碎过程中受到大量机械能的作用,这些能量除消耗于颗粒细化外,还有一部分用于改变颗粒的晶格与表面结构,从而呈现活性提高、相间反应能力增强的活化现象<sup>[30]</sup>。因机械力作用而引起的固体颗粒晶体结构的变化和物理化学性质的变化称为机械力化学效应,利用机械力化学效应进行粉体表面改性的工艺称为机械力化学改性。机械力化学改性被普遍认为是当今最有发展前景的高效改性方法之一。

对于以化学助剂为改性剂的粉体表面改性,机械力化学改性的实质是对表面化学改性和接枝改性的促进与强化,也可理解为是机械力强化条件下的表面化学改性或接枝改性<sup>[31]</sup>。

机械力化学强化改性分为干法和湿法两种形式。Akiko Ikekawa<sup>[32]</sup>等研究了在球磨机研磨滑石时添加苯基丙氨酸(phA)对滑石的改性效果。结果表明,经 5 h 以上的磨矿作用,滑石表面形成了明显的 phA 包膜。红外谱图显示: phA 的氨基和羧基与滑石表面发生了化学作用,而且这种作用随磨矿时间增加而加强,说明与粉碎机械力作用密切相关。郑桂兵等分别以硬脂酸和硅油为改性剂,在自制干法搅拌磨研磨重质碳酸钙过程中实施了碳酸钙粉体的表面改性,结果表明搅拌磨研磨起到了对改性的强化作用<sup>[33]</sup>。丁浩等采用湿法机械力化学改性方法,在介质搅拌磨湿法超细研磨的同时加入改性剂,分别研究了碳酸钙表面硬脂酸钠<sup>[34~36]</sup>、钛酸酯<sup>[37,38]</sup>、铝酸酯<sup>[39]</sup>、烷胺双甲基磷酸<sup>[40]</sup>改性及硅灰石表面硬脂胺盐<sup>[41]</sup>和钛酸酯<sup>[42]</sup>改性,结果表明,上述矿物颗粒的表面改性因机械力的作用得到了强化,改性剂与颗粒表面发生了不同程度的化学键合,粉碎过程中的机械力强度是影响改性效果的重要因素。许多专家都认为,湿法机械力化学方法代表了粉体表面改性的方向。

在 20 世纪后期,国外研究者还开展了在有机溶剂中进行湿法机械力化学改性的研究。如 Hiroshi Utsugi 等人通过研究表明<sup>[43,44]</sup>,将石英和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别与 *n*-癸烷配成悬浮液置于球磨机中,再加入十六醇和十八烷基硅氧烷进行较长时间研磨,石英和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面即呈现较强的疏水性。红外光谱和热重分析显示,疏水性的产生源于改性剂与矿物表面研磨断裂的官能团发生反应而形成的反应产物膜。研究显示,在有机溶剂中也同样形成机械力化学效应对粉体改性的促进作用。Kunio Uchida 等人对搅拌球磨机中桐石<sup>[45]</sup>和磁铁矿<sup>[46]</sup>超细粉碎同时进行的表面改性处理作了研究。研磨在 *n*-癸烷溶剂中进行,桐石的改性剂是硬脂酸,磁铁矿的改性剂是油酸。随研磨时间增加,桐石表面的硬脂酸吸附量增加,X 射线衍射表明,桐石经 5 h 超细粉碎后,晶体出现程度