

# 无机超细粒子表面改性技术研究进展

赵心怡, 叶明泉, 韩爱军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 综述了无机超细粒子表面改性技术研究现状; 重点介绍了局部化学反应改性和表面包覆改性。其中局部化学反应改性又包括偶联剂处理改性、与脂肪酸或醇反应改性和表面接枝聚合改性等。

**关键词:** 无机超细粒子; 表面改性; 分散

## Progress in Study of Surface Modification Technology of Inorganic Superfine Particle

ZHAO Xin-yi, YE Ming-quan, HAN Ai-jun

(College of Chemical Eng., Nanjing University of Sci. & Tech., Nanjing 21004, China)

**Abstract:** The current status of the surface modification technology of inorganic superfine particles is comprehensively introduced, putting stress on the local chemical modification and surface coating modification, in which coupling agent treatment, aliphatic acid or hydrin and surface grafted polymerization are included in local chemical modification.

**Keywords:** Inorganic Superfine Particles; Surface Modification; Dispersion

无机超细粒子作为一种填充物在高分子材料领域里有着极其广泛的应用, 在高分子材料中填充无机粒子能够在降低产品成本的同时提高材料的耐磨性、刚度等性能。但无机超细粒子的比表面积大, 表面能很大, 易发生团聚; 此外, 无机粒子亲水性好, 和疏水性的有机高聚物相容性差, 很难在基体中均匀分散。因此, 要使无机超细粒子在有机体系中充分发挥作用, 就必须让粒子能够在有机高聚物中充分分散, 并具有良好的界面相容性。为了达到这个目的, 往往需要对无机粒子进行表面改性。所谓表面改性, 是指通过使用表面添加剂的方法, 使无机颗粒的表面发生化学反应或物理作用, 从而改善粒子表面的化学和物理特性的处理过程。经过表面改性, 可改善无机超细粒子的分散性、稳定性、与高聚物相容性等性能, 提高其表面活性, 使其能够符合不同应用领域要求。

无机超细粒子表面改性的方法有很多, 如机械化学法改性<sup>[1]</sup>、局部化学反应改性<sup>[2-13]</sup>、表面包覆改性<sup>[14-17]</sup>、胶囊化改性<sup>[18]</sup>、高能表面改性<sup>[19]</sup>等, 在这些方法中, 比较普遍使用的是局部化学反应改性和表面包覆改性。

### 1 局部化学反应改性

局部化学反应改性方法主要是利用粒子表面的官

能团与改性剂间进行化学反应来达到改性的目的, 因此在应用该法前应根据需改性的无机粒子的表面官能团选择具体的改性方法。局部化学改性主要有偶联剂改性、表面接枝改性、与脂肪酸或醇反应改性等方法。

#### 1.1 偶联剂处理改性

偶联剂是一种具有两性结构的物质, 其分子的一端是能与无机超细粒子进行反应, 形成强有力化学键的极性基团, 另一端的非极性基团能够与有机物发生反应或物理缠结, 从而将两种不同性质的材料结合起来, 在无机填料和有机物之间形成特殊的“架桥”作用。硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂是普遍使用的两大类偶联剂。

硅烷偶联剂是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物, 其通式为  $R-Si-X_3$ , R 是可与聚合物反应的有机官能团, 如乙烯基、氨基、环氧基等; X 为可水解性基团, 通常是烷氧基, 也可以是卤素或酰氧基等, 能与无机材料发生化学反应或吸附作用。在进行偶联处理时, X 基首先水解形成硅醇, 然后再与无机粒子表面上的羟基反应, 形成氢键并缩合成  $-SiO-M$  共价键 (M 表示无机粒子表面), 同时硅醇又互相缔合齐聚形成网状结构的膜覆盖在粒子的表面, 使无

作者简介: 赵心怡, 女, 1981 年生, 硕士研究生, 主要进行粒子改进与复合技术在复合墨粉制备中的应用研究。  
zhaoxinyi1212@163.com

机粒子有机化。冯长根等人<sup>[2]</sup>采用硅烷偶联剂 KH-570 对氧化铝进行预处理, 经红外光谱、热重分析和电子能谱分析得出, 改性后的氧化铝表面化学吸附了有机层, 同时扫描电镜的结果表明经改性的氧化铝在聚苯乙烯中的掺杂量明显增大, 分散性更强; 施卫贤等人<sup>[3]</sup>用硅烷偶联剂对铁黑微粒进行改性, 改性能有效提高微粒与单体及其聚合物的亲合性, 采用改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒制备磁性复合微球, 能显著改善微球的表面形貌, 提高微球的磁性能指标; 吉小利等人<sup>[4]</sup>通过透射电镜和光电子能谱对经硅烷偶联剂改性的二氧化硅粉体进行表征, 研究表明纳米二氧化硅在乙醇中可达到纳米级的分散, 且偶联剂与二氧化硅表面发生了化学反应。硅烷偶联剂有一定的选用原则<sup>[20]</sup>: 只有当有机官能团能与相应的有机材料反应时, 才能提高复合材料的性能, 所以当硅烷偶联剂中的有机基团为非反应性的烷基或芳基时, 对极性有机材料不起作用; 在考虑有机基团的反应性之外, 还应考虑硅烷偶联剂与有机材料的相容性以及其对高聚物贮存稳定性的影响。

钛酸酯偶联剂是美国 Kenrich 石油化学公司在 20 世纪 70 年代开发的一类新型偶联剂, 其通式可表示为  $(\text{RO})_M\text{-Ti-}(\text{OX-R}'\text{-Y})_N$ ,  $1 \leq M \leq 6$ ; R 为短链烷氧基; R' 为长碳链烷氧基; X 为 C、N、P、S 等元素; Y 为羟基、氨基、环氧基等基团。钛酸酯偶联剂通过偶联无机相  $(\text{RO})_M$  与无机粒子表面的羟基或质子发生化学反应, 偶联到无机粒子表面形成单分子层, 根据偶联基团的差异可将钛酸酯偶联剂分为单烷氧基型、螯合型和配位型三种。单烷氧基型耐水性差, 只适用于处理干燥的填料和颜料, 而螯合型和配位型耐水性好, 适用于高含水量的填料的表面处理。偶联剂的亲有机相可与有机高聚物发生某些化学反应或物理缠绕, 从而将两种性质差异很大的材料牢固地结合起来, 使无机粒子和有机高聚物分子之间产生具有特殊功能的“分子桥”。

余海峰等人<sup>[5]</sup>用钛酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙粒子, 改性产物表面性质由疏油变为亲油, 可均匀分散在 PVC 基体中, 复合材料力学性能测试表明, PVC 的冲击强度得到大幅度提高; 马正先等人<sup>[6]</sup>发现偶联剂用量和搅拌时间是纳米氧化锌改性效果的重要影响因素, 在最佳改性条件下改性后的纳米氧化锌能顺利地加入到聚氨酯中; 季光明等人<sup>[7]</sup>研究了改性溶液的 pH 值、溶液的浓度、搅拌速度以及分散温度对纳米氧化锌在聚丙烯中分散性的影响, 通过偶联处理的氧化锌在聚丙烯中得到了较好的均匀分散效果。

## 1.2 表面接枝聚合改性

表面接枝聚合也是一种常见的化学改性方法, 将聚合物长链接枝在无机粒子的表面, 显著地改善了粒子在有机溶剂或聚合物中的分散性。

表面接枝聚合改性包括表面直接接枝聚合改性和表面引发接枝聚合改性。前者要求粒子表面存在与单体共聚的活性基团, 而后者应用化学或物理的方法使颗粒表面产生可参与接枝反应的活性基团。对于具有较强自由基捕捉能力的炭黑, 单体可直接在其表面进行聚合<sup>[21]</sup>。对于表面没有活性种子的无机粒子, 可以采用表面引发接枝聚合, 就是将引发剂引入到无机超细粒子的表面形成单分子层, 然后由引发剂单分子层诱导可控/“活性”自由基聚合反应<sup>[22]</sup>。

周爱军等人<sup>[8]</sup>利用炭黑表面的芳香族稠环化合物与甲醛间的缩合反应, 在其表面引进羟甲基, 并利用羟甲基与铈离子组成的氧化还原引发体系, 在炭黑表面进行甲基丙烯酸的接枝聚合, 接枝后的炭黑在水中粒子大小分布均匀, 分散效果十分显著; 李卫青等人<sup>[9]</sup>通过凝聚共沉淀方法, 利用单体与天然胶乳接枝的同时与炭黑表面活性基团发生反应, 加强了炭黑与橡胶大分子链之间的相互作用, 制备了具有优良物理机械性能和动态力学性能的炭黑填充型天然橡胶复合材料。

## 1.3 与脂肪酸或醇反应改性

无机氧化物粒子表面总是存在羟基, 可以和脂肪酸中的羧基或醇羟基发生类似酯化反应, 从而将无机粒子有机化。

李燕等人<sup>[10]</sup>研究了硬脂酸对纳米氧化锆的表面改性, 结果表明, 纳米氧化锆颗粒表面的羟基在改性过程中与硬脂酸中的羧基发生了类似酯化反应, 在粒子表面形成单分子膜, 使表面由极性转变为非极性, 改善了分散性和流动性。事实上, 无机粒子与脂肪酸在低温或高温下均可以相互作用, 在低温下是以物理吸附为主, 而高温下则以化学反应为主。章正熙等<sup>[11]</sup>在 40 °C 的低温水溶液体系中, 用脂肪酸盐改性碳酸钙, 改性后的纳米碳酸钙粒子在液体石蜡中的润湿性变好, 且改性前后的尺寸基本无变化; 而徐存英等人<sup>[12]</sup>采用在 100 °C 的高温甲苯溶液体系中用硬脂酸改性二氧化钛, 实验结果表明, 硬脂酸和二氧化钛表面羟基发生类酯化反应, 在粉体的表面形成了单分子膜, 使纳米二氧化钛的极性和流动性得到改善。

利用高沸点的醇与氧化物粉体共热可实现醇羟基与粉体表面羟基的反应。此种酯化反应对于伯醇的反应很容易进行, 与仲醇反应时也能进行, 但反应量比

较少,与叔醇不反应。林安等人<sup>[13]</sup>用高沸点醇与二氧化钛反应,改性后的二氧化钛粒子在环己烷中能够均匀分散,添加改性纳米二氧化钛后的环氧树脂涂料在耐蚀性、柔韧性、抗冲击性和耐划痕性等性能上均有很大的提高。这种方法得到的改性粒子显示出较好的亲油疏水性,而且醇的价格便宜,但缺点是改性产物耐水性和热稳定性不佳。

## 2 表面包覆改性

表面包覆改性与化学改性方法不同,包覆改性的表面改性剂与粒子表面无化学反应,包覆物与粒子间依靠物理方法或范德华力而连接,该方法几乎适用于各类无机粒子的表面改性。此方法主要利用无机化合物或有机化合物对粒子进行表面包覆,减弱粒子的团聚作用,而且由于包覆物而产生了空间位阻斥力,使粒子再团聚十分困难。用于包覆改性的改性剂有表面活性剂、超分散剂、无机物等。

表面活性剂一般都由亲水基和疏水基组成,亲水基吸附在无机粒子的表面,疏水基伸向溶剂产生空间位阻效应,从而改善了其在有机溶剂中的分散状况。当加入的表面活性剂大于临界胶束浓度(CMC),粒子又具有亲水性,所以在改性时应注意控制表面活性剂的浓度。表面活性剂分为阴离子、阳离子和非离子型等。常用的阴离子表面活性剂是高级脂肪酸及其盐,阳离子表面活性剂有高级胺及其盐,非离子表面活性剂有硅油类、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯醚等。由于阳离子表面活性剂价格高,且往往有毒,所以可先通过一些办法使颗粒的表面电荷由负变正,再使用阴离子表面活性剂改性。在应用过程中可以将不同的表面活性剂混合使用。

李晓娥等人<sup>[14]</sup>使用十二烷基苯磺酸钠和月桂酸钠包覆均匀沉淀法合成的纳米氧化锌,比较表面处理前后纳米氧化锌分散的透射电镜照片后可知所制备的疏水性纳米氧化锌微粒基本呈球形,可稳定均匀地分散在非水介质中。

超分散剂在两亲结构上与传统的表面活性剂类似,但以锚固基团和溶剂化链取代了表面活性剂的亲水基和亲油基。锚固基团能通过离子键、共价键、氢键及范德华力等相互作用以单点或多点锚固的形式牢固吸附于粒子表面,其溶剂化链则可以通过选用不同的聚合单体或改变共聚单体配比来调节它与分散介质的相容性,同时还可以通过增加溶剂化链的摩尔质量以保证它在颗粒表面形成足够的空间厚度<sup>[23]</sup>。

超分散剂的分子构型有单端官能化聚合物、AB嵌段型共聚物、锚固基团处于中央的BAB嵌段共聚

物以及以锚固基团为背、以溶剂化链为齿的梳形共聚物,这些特殊的结构使得它只可能采取尾形吸附形态,避免了架桥絮凝。超分散剂的选择主要考虑两方面:一是分散介质的极性及其对超分散剂溶剂化链的溶解性,一般希望介质对溶剂化链的溶解能力大,对锚固基团的溶解性越小越好;二是待分散颗粒的表面极性、表面官能团、表面酸碱性等表面性质,低极性颗粒需要选择含多点锚固基团的超分散剂,不同的官能团具有不同的反应活性和作用方式,颗粒表面不同的吸附位置也会因为其酸碱性的不同而对锚固基团进行选择吸附,一般超分散剂是通用性较强的多极性基团的混合物,同一超分散剂对具有不同表面性质的颗粒都有良好的分散效果。

胡圣飞等人<sup>[15]</sup>使用聚酯超分散剂改性纳米碳酸钙并用增塑剂DOP的糊粘度来表征填料纳米碳酸钙在树脂中的流动性和分散性的好坏,体系的粘度越小则改性效果越好,经改性的纳米碳酸钙的DOP糊粘度大幅度降低;陈飞跃等人<sup>[16]</sup>用超分散剂对炭黑进行改性,结果表明,超分散剂的加入明显改善了体系的分散性能,在最佳分散剂含量下,体系具有高流动性、低粘度、小触变性等性质。

用无机物修饰改性无机超细粒子的报道目前还不多见,但已开始引起人们的注意。岳林海等人<sup>[17]</sup>在碳酸钙表面包覆无机二氧化硅层,可使其在一定程度上具有二氧化硅的性质,表面光滑度、白度、耐酸性、分散性、比表面积等都有较大的提高,能大大改善碳酸钙的应用性。

## 3 其它改性方法

除了以上所讲的两大类改性方法以外,还有对于无机超细粒子还有很多改性方法,如机械化学反应表面改性、胶囊化改性、高能表面改性等。

机械化学反应改性是通过粉碎、研磨、摩擦等机械方法,使粒子晶格发生位移、内能增大,从而使粒子温度升高、熔解或热分解,增强其表面活性,促使粒子和其他物质在机械力或磁力的作用下发生化学反应或相互附着,最终达到改性的目的。

许向阳等人<sup>[1]</sup>采用机械化学处理对纳米金刚石进行表面改性,利用机械力与表面活性剂的协同作用,对纳米金刚石表面尤其是粉碎过程中新生成的表面进行修饰,调节颗粒表面亲水疏水性能,从而实现纳米金刚石在白油介质中的稳定分散。机械化学反应改性可将粉碎过程与表面改性过程相结合,具有工艺简洁、改性效果良好以及生产效率高等特点<sup>[24]</sup>。

胶囊化改性是在粒子表面包上一层均匀而且有一

定厚度的其它物质的膜,使粒子的表面特性发生改变。胶囊的作用是控制核物质的放出条件,并起到隔离和隐蔽的作用<sup>[18]</sup>。这种方法是在现代医药领域最先采用的一种新技术。

高能表面改性<sup>[19]</sup>是利用紫外线、红外线、电晕放电和等离子体辐射等方法对粒子表面进行改性。该方法不需改性剂,有利于环保,但技术复杂、成本高。

#### 4 结论与展望

无机超细粒子的表面改性技术有机械化学法改性、局部化学反应改性、表面包覆改性、胶囊化改性和高能表面改性等,表面改性能够赋予粒子优越的分散性、稳定性、表面活性等性能,它的研究开发为塑料、复合材料、橡胶等行业的发展拓宽了道路。目前,无机超细粒子表面改性技术发展得仍不够成熟,正处于一个不断进步和完善的阶段,今后的研究重点应该在以下几个方面:进一步研究无机超细粒子的改性原理,找到适用于各种改性要求并能应用于实际生产的新型改性方法;在深入研究改性机理的基础上优化改性工艺流程,发展能够达到多种改性目的的“复合”处理工艺;大力研发低成本、高效能的改性剂,并针对某些特殊改性要求研制具有特殊功能的改性剂;研究在生产和研发过程中切实可行的改性效果评价方法。

#### 参 考 文 献

- 1 许向阳,朱永伟,王柏春.矿冶工程,2004,24(4):61
- 2 冯长根,蔡佩君,张林等.北京理工大学学报,2003,23(5):645
- 3 施卫贤,杨俊,王亨杰等.物理化学学报,2001,17(6):507
- 4 吉小利,王君,李爱元等.安徽理工大学学报(自然科学版),2004,24:83
- 5 余海峰,张玲,包华等.华东理工大学学报(自然科学版),2005,31(1):119
- 6 马正先,韩跃新,印万忠等.矿冶,2004,13(2):50
- 7 季光明,陶杰.南京航空航天大学学报,2004,36(2):262
- 8 周爱军,吴璧耀,蒋子铎.高分子材料科学与工程,1998,14(1):133
- 9 李卫青,罗远芳,贾德民.湘潭大学自然科学学报,2004,26(4):63
- 10 李燕,苏宜.安徽建筑工业学院学报(自然科学版),1999,7(2):57
- 11 章正熙,华幼卿,陈建峰等.北京化工大学学报,2002,29(3):49
- 12 徐存英,段云彪,张鹏翔等.云南化工,2000,27(5):6
- 13 林安,程学群,张三平等.材料保护,2002,35(11):6
- 14 李晓娥,韩胜,祝蔚.涂料工业,2001,(5):13
- 15 胡圣飞,严海彪,潘国元等.塑料工业,2005,33(7):49
- 16 陈飞跃,许勇,王胜茂等.华东理工大学学报,1995,21(4):418
- 17 岳林海,蔡菊香,华益苗.浙江大学学报(理学版),2002,29(1):67
- 18 李志强,任彦荣.化学推进剂与高分子材料,2004,2(6):19
- 19 安崇伟,郭艳丽,王晶禹.应用化工,2005,34(3):141
- 20 陈世容,瞿晚星,徐卡秋.有机硅材料,2003,17(5):28
- 21 李玮,谢志明.中山大学学报,1999,38(4):40
- 22 王俊杰,庄毅,顾臻炜等.武汉化工学院学报,2005,27(2):45
- 23 王正东,胡黎明.精细石油化工,1996,(6):59
- 24 刘雪东,卓震.江苏石油化工学院学报,2002,14(4):32