

III

粉体颗粒分散与表面改性

主要内容

- 粉体分散
 - 固体在液体中分散
 - 固体在气体中分散
 - 液/气、液/固
- 表面改性
 - 物理法
 - 化学法
- 表面改性剂
 - 表面活性剂
 - 偶联剂

III 1. 粉末颗粒的分散

a. 粉末颗粒在空气中分散

➤ 颗粒间的影响

■ 颗粒分子间作用力—范德华力

(a) 小分子间力作用距离极短（ $\sim 1\text{nm}$ ），它是一个典型的短程力，与分子间距的7次方成反比；

(b) 极大量分子集合体构成的体系，如超细颗粒，随着颗粒间距离的增大，其分子间作用力的衰减程度明显变缓，这是因为存在着多个分子的综合作用。超细颗粒间的分子有效间距可达50nm，可看成长程力。

对于半径分别为 R_1 ， R_2 的两个球体，当其相互靠近时，其分子间力可用下式表示：

$$F_m = \frac{A}{6a^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

对于球与平板间作用力：

$$F_m = \frac{AR}{12a^2}$$

A—间距；A—hamaker常数，与物质本征特性有关，真空中A值介于 $0.4-4 \times 10^{-9}\text{J}$ 之间

■ 颗粒分子间静电作用力

(a) 接触电位差引起的静电引力。颗粒与其它物质接触时，颗粒表面电荷极大量地吸引对方的异电荷，从而产生接触电位差，其值可由下式表达：

$$F_e = 4np_s S$$

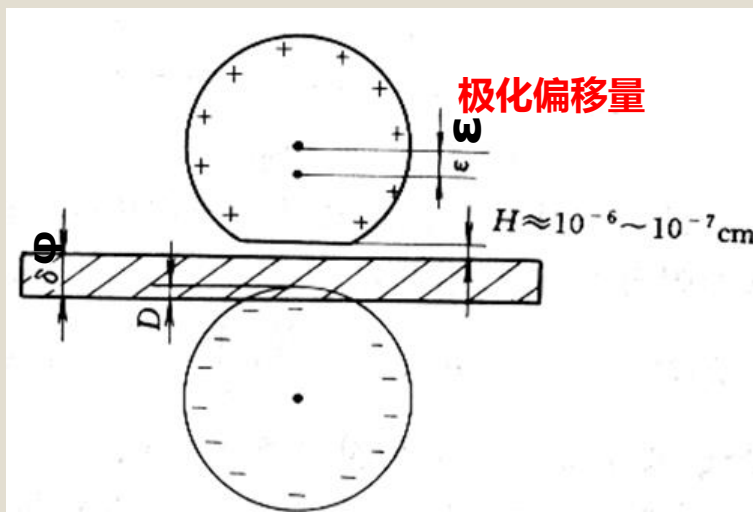
其中 p_s 为表面电荷密度， $p_s = Q/S$, Q 为实测电量， S 为接触面积

(b) 非接触状态下，由镜像力产生的静电引力。

镜像力实际上是一种电荷感应力，其大小由下式确定：

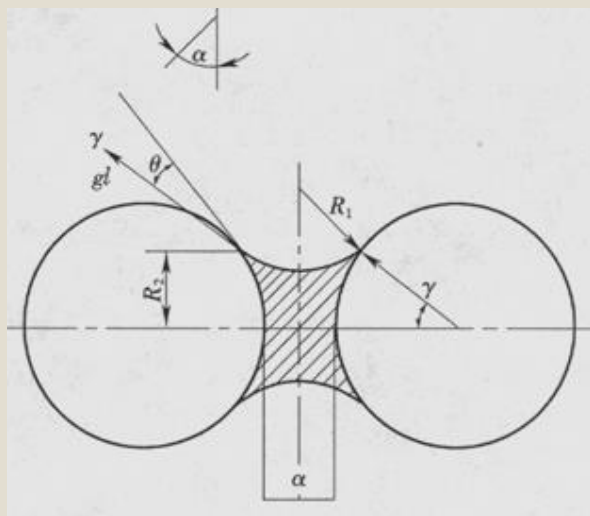
$$F_{im} = Q^2 / L^2$$

F_{im} 为镜像力，单位为N； Q 为颗粒电荷，单位为C； L 为电荷中心距离， $L = 2(R + H + \phi/2 - D - \epsilon)$ ； R 为颗粒半径

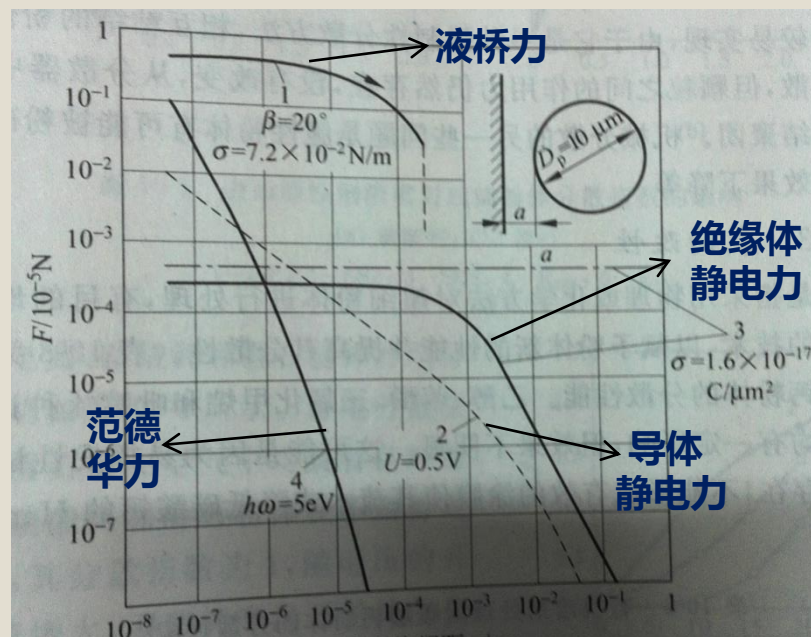


➤ 颗粒在湿空气中的粘接力

■ 当空气的相对湿度超过65%时，水蒸气开始在颗粒表面及颗粒间凝集，颗粒间因形成桥氧而大大增强了粘接力



液桥力作用示意图

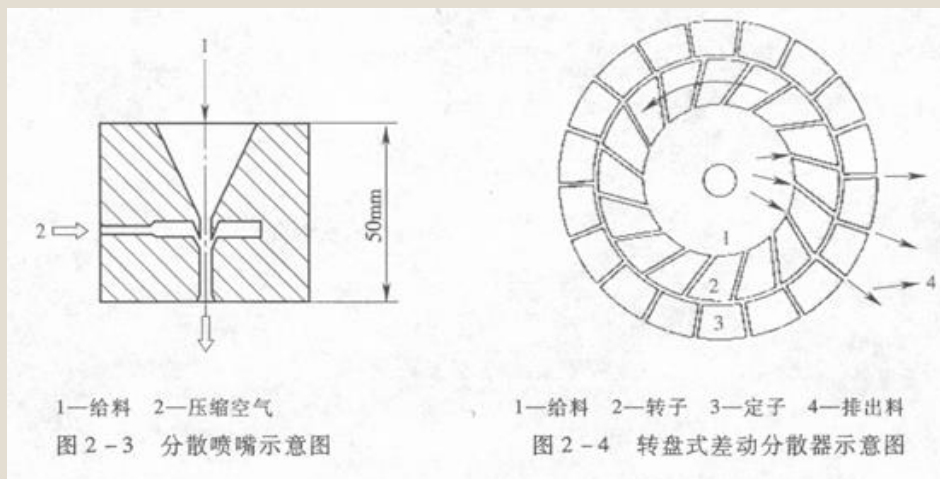


■ 液桥粘接力 F_k 主要由液桥曲面而产生的毛细压力和表面张力引起的附着力组成，可由下式表示：

$$F_k = 2\pi r \gamma_{gl} [\sin(\alpha + \theta) \sin \alpha + \frac{r}{2} (\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}) \sin^2 \alpha]$$

➤ 颗粒在空气中的分散方法

■ **机械分散**：采用机械力将颗粒团聚打散，机械分散的必要条件是机械力（通常是指流体的剪切力及压差力）应大于颗粒间的粘着力。



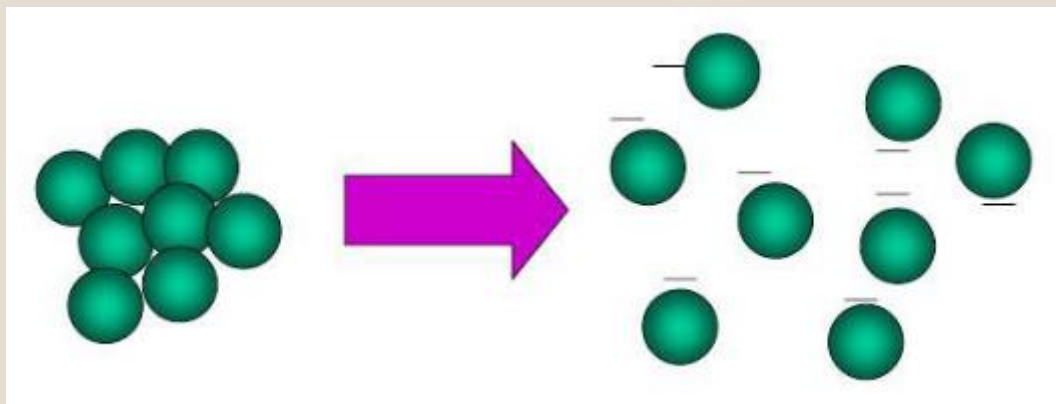
■ **干燥**：由于潮湿空气中颗粒间形成液桥是颗粒团聚的重要原因，而液桥力是分子间作用力的十倍甚至几十倍，因此杜绝液桥的产生保证颗粒分散的重要途径。工程中一般采用**加热烘干法**，如红外、微波、喷雾干燥等手段来降低粉体中水分的含量，防止液桥的产生，保证颗粒的分散。

■ **疏水处理**：对颗粒表面进行疏水处理，减少水对粉体颗粒的润湿，比如**对玻璃表面进行硅烷化处理**，可使水在玻璃表面的接触角由 0° 上升至 118° ，极大的增加了玻璃的疏水性能，抑制液桥的生成，从而减少颗粒发生团聚的可能。



■ **静电分散**：对于同质颗粒，如果表面电荷性质相同，静电力起到排斥作用，因而可用静电力进行颗粒分散。

其方法是利用颗粒群连续通过电晕放电形成的离子电帘，从而使颗粒表面带一定单位电荷，其最终荷电量与电场强度和颗粒的介电常数有关。



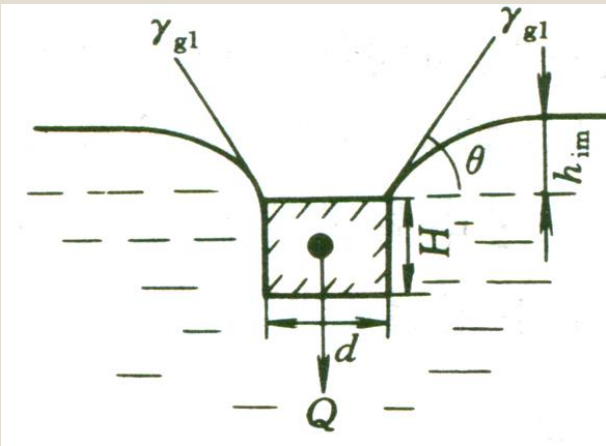
b. 粉末颗粒在液体中分散

固体颗粒在液体中的分散过程，本质上受两种基本作用支配：

- 液体对固体颗粒的浸润
- 液体中固体颗粒及固液间的相互作用

液体对固体颗粒的浸润

圆柱体颗粒悬浮在液体表面，如颗粒表面张力和润湿角足够大，颗粒将稳定地处于液体表面而不下沉。



悬浮条件需符合下式： $4d\gamma_{gl} \sin \theta \geq d^2 H(\rho_p - \rho_l)g + d^2 h_{im} \rho_l g$

d:圆柱体颗粒横截面直径；H：颗粒高度； ρ_l ：液体密度； ρ_p ：颗粒密度； γ_{gl} ：液体表面张力； θ ：润湿角； h_{im} ：颗粒表面的沉没深度

球状颗粒在水面上最大漂浮粒径与颗粒密度、润湿角的关系				
$d_{max.}/mm$ $\rho, g/cm^{-3}$ θ	30°	60°	75°	90°
2.50	1.4	2.6	3.2	4.4
5.00	0.8	1.6	1.95	2.28
7.50	0.6	1.2	1.52	1.8

➤ 颗粒间相互作用力

■ **分子间作用力**：当颗粒在液体中，必须考虑液体分子与颗粒分子群的作用，以及这种作用对颗粒间分子作用力的影响。

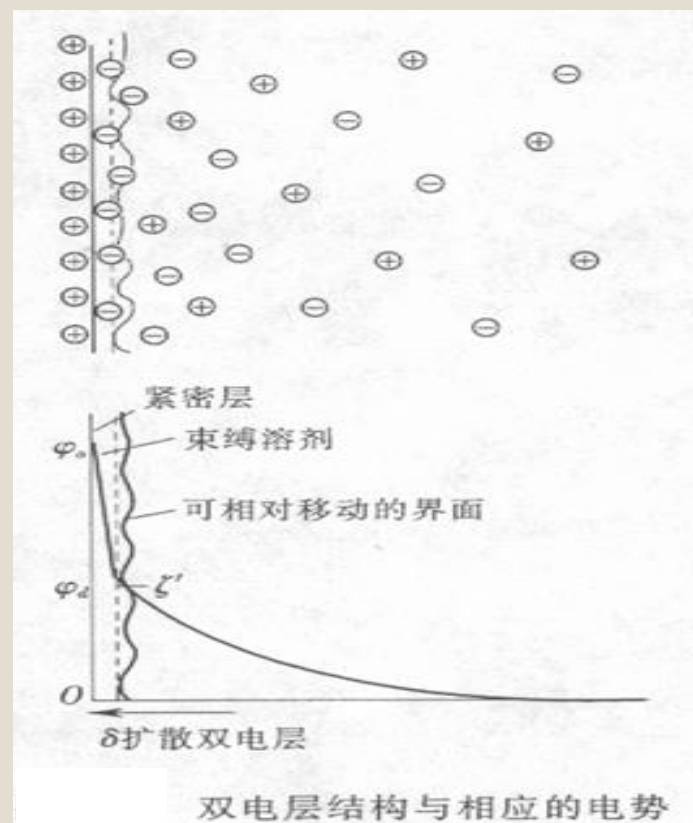
$$F_M = -AR / 12h^2$$

其中A为Hamaker常数，它是物质的一种特征常数，R为颗粒半径，h为液体分子与颗粒分子间距。

■ **双电层作用力**：固液接触时，由于离子的选择性吸附以及离子的溶出，导致固液两相带相反电荷，形成双电层，与之对应的电位即为ζ电位(zeta电位)。

同质固体颗粒：双电层静电力恒表现为排斥力，因此它是防止颗粒相互团聚的主要原因之一；

异质固体颗粒：zeta电位为不同值，甚至不同号，对于电位异号的颗粒，静电作用力表现为吸引力，即使电位同号，若两者绝对值相差很大，颗粒间仍可出现静电引力。



■ **溶剂化膜作用力**：颗粒在液体中引起其周围液体分子结构的变化，称为结构化。对于极性表面的颗粒，极性液体分子受颗粒的很强作用，在颗粒周围形成一种有序排列并具有一定机械强度的溶剂化膜；对非极性表面的颗粒，极性液体分子将通过自身的结构调整而在颗粒周围形成具有排斥颗粒作用的另一种溶剂化膜。

■ **高分子聚合物吸附层的空间位阻效应**：当颗粒表面吸附有机或无机聚合物时，聚合物吸附层将在颗粒接近时产生一种附加的作用，称为空间位阻效应。当吸附层牢固且相当致密，有良好溶剂化性质时，它起对抗微粒接近及聚团的作用，此时高聚物吸附层表现出很强的空间排斥力。虽然这种力只是当颗粒间距达到双方吸附层接触时才出现。

另一种情况，当链状高分子在颗粒表面的吸附密度很低，比如小于50%或更小，他们可以同时在两个或多个颗粒表面吸附，此时颗粒通过高分子的桥连作用而聚团。这种聚团的结构疏松，密度低，强度也低，聚团中的颗粒相聚较远。

➤ 固液体系中固体颗粒分散的调控

■ 液体对固体颗粒的浸润：

相同极性原则：极性颗粒—极性溶剂；非极性颗粒—非极性溶剂

■ 分散剂的加入

✓ **无机电解质**：聚磷酸钠(聚合度一般为20-100)、硅酸钠(碱性条件下生产硅酸聚合物)等。

作用:(1) 吸附于颗粒表面，提高颗粒表面zeta电位，促进颗粒相互排斥；

(2) 聚合物在颗粒表面吸附能够诱发强烈的空间位阻效应；

(3) 增强颗粒表面对水的润湿程度，有效防止颗粒在水中团聚。

✓ **表面活性剂**：其分散作用主要表现增加/降低颗粒表面的润湿或增加颗粒表面电荷

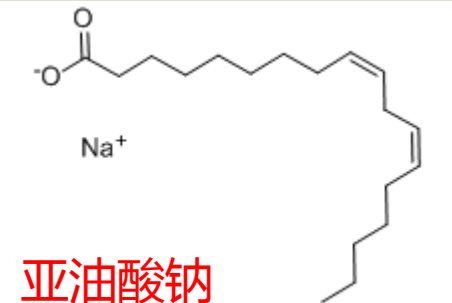
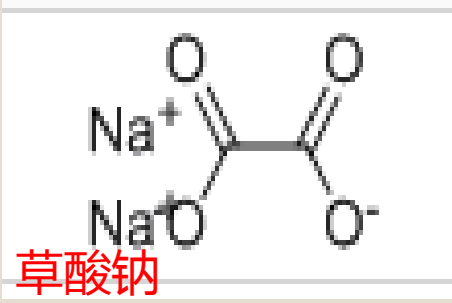
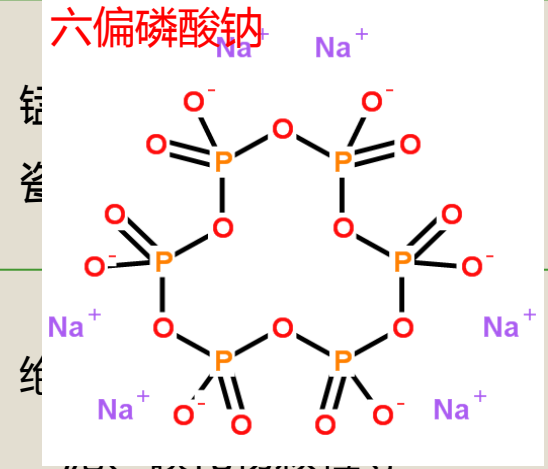
✓ **高分子聚合物**：吸附于颗粒表面、强化空间位阻、抑制颗粒团聚

■ 机械调控

✓ 超声分散

✓ 机械搅拌

常用分散体系

介质类别	介质溶液	固体颗粒	分散剂
极性	水	 亚油酸钠	 草酸钠
极性有机溶剂	乙醇、乙二醇、丁醇、甘油+水等	 六偏磷酸钠	六偏磷酸钠等
非极性有机溶剂	环己烷、二甲苯、四氯化碳等	亚油酸等	

III 2. 粉末颗粒表面改性

●定义

粉末颗粒的表面改性又称为表面修饰，它是指用一定的方法对颗粒表面进行处理，修饰及加工，有目的的改变颗粒表面的物理，化学性质，以满足粉末加工过程及应用的要求。

●方法

- **物理法**：机械力处理，辐射、溅射以及结合相应的真空技术，表面包覆等方法
- **化学法**：浸泡、原位或非原位化学反应的表面吸附和沉积

●处理主要目的

- 亲水性修饰
- 亲油性修饰
- 改变磁性、电性、光学性质、耐候性。。。。

➤ 物理法表面改性：

■ **超声处理**：超声波可产生强烈的振动及对介质的空化，并由此诱导出光、电、化学和生物现象，甚至使材料的特性和状态发生变化。

注：所谓空化是指声波的扩展圈通过液体介质时在液体中产生细小低压气泡引起的

超声波特点：

- ✓ 波长很短，直线传输，而且传输特性与介质形式密切相关。
- ✓ 具有高辐射强度，容易集中能量；

超声波对粉体表面作用：

- ✓ 清洗颗粒表面污染物或弱粘附物质。
- ✓ 通过释放微泡，增强固体表面与气泡的粘附；
- ✓ 超声聚团与分散：需要注意的是，一般来说超声处理能够打破絮凝团，达到分散的目的，但长时间的超声容易导致颗粒表面能和反应活性升高，进而引起颗粒的聚团；

低频率超声处理主要用于粉体分散和表面清洗；长时间高频率超声处理可提高药剂分子在颗粒表面的吸附能力

■ **辐射处理**：采用高能射线对物质进行处理，在极短时间内将能量传递给介质，使介质发生电离和激发等变化，从而引起缺陷的产生，辐射化学反应、热效应、荷电效应等，使颗粒表面发生变化。

辐射处理作用：

- ✓ 改变固体颗粒表面结构及电荷性质，使矿物表面产生空穴和缺陷。
- ✓ 改变物质颗粒的磁性；
- ✓ 改变物质颗粒的导电率及介电常数

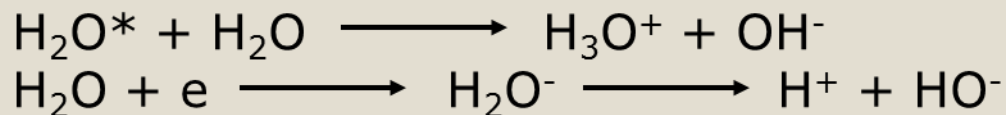
辐照前后几种无机矿物粉体的接触角变化

矿物	辐照前接触角	辐照后接触角
赤铁矿	28	56
软锰矿	35	73
白钨矿	20	53
钛磁铁矿	44	54
褐铁矿	39	59
孔雀石	49	61

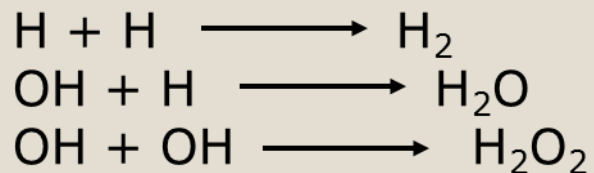
- 辐照能使水产生自由基，加速矿物表面在水和空气中的氧化
- 水在高能辐照下分解为自由基：H, O OH 以及活性水分子H₂O*



- H₂O*和自由电子e及水分子反应生成H⁺和OH⁻



- 自由基H和HO是相当不稳定的，发生如下反应

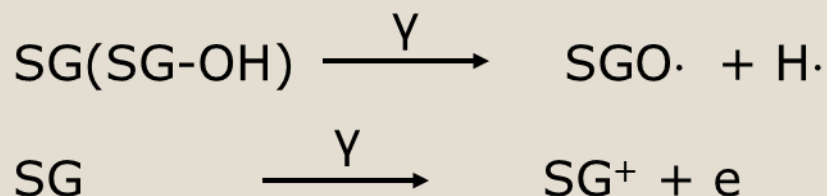


■ 辐射处理在超细粉体表面聚合物接枝修饰方面应用

- 通过高能辐照使超细粉体表面产生活性点，引发活性有机单体在其表面接枝包覆一层聚合物膜，从而改善超细粉体的表面性质，增加其与高分子材料的相容性

➤ 示例， γ 射线条件下苯乙烯对硅胶进行表面包裹改性

两种主要引发机理



注：其中SG和SG⁺分别表示硅胶和硅胶中的正电子空穴；

SG-OH表示硅胶表面的硅醇基团

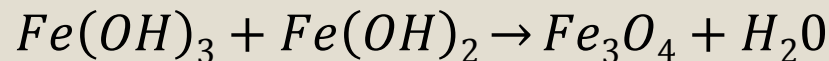
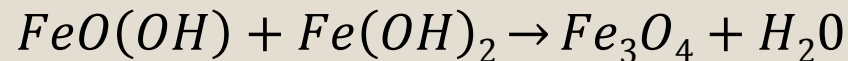
硅醇表面产生的自由基和正离子引发苯乙烯单体与之发生接枝聚合反应

■ 外加电场：

大部分矿物或纳米颗粒都是难溶于水，在与水形成分散相的过程中，各种无机离子（包括阴阳离子）达到平衡时，体系处于平衡电位，当电流通过悬浮液时，各种离子的平衡被打破，发生复杂物理化学过程，使矿浆的离子组成发生变化。

外加电场改变产物颗粒磁性

Fe_2O_3 在电化学作用下表面可生成部分类似 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等具强磁性物质；即电化学处理过程能够促进矿物表面 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 向 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 转化，长时间的极化还可能生成海绵状的Fe



■ **等离子体表面修饰**:它由大量正负电荷以及中性离子构成，表现出集体行为的一种**中性气体**。

等离子体的获得方法：

- ✓ 利用粒子的热运动：燃烧和冲击波可使气体达到很高的温度，使分子、原子产生热运动碰撞，离解成离子和电子。
- ✓ 利用电子碰撞在低气压中放电：开始时存在自然电子，高电压可加速电子运动，碰撞中性粒子，使之电离产生等离子体；
- ✓ 利用电磁波能量，如用激光、x射线、 γ 射线使气体电离

等离子体主要性质：

- ✓ 宏观上表现为电中性。
- ✓ 有很高的电导率；
- ✓ 化学反应较热化学反应更容易进行

等离子体对粉体表面处理方法：

- ✓ 用聚合物气体的等离子体对粉体进行表面处理，在粉体表面形成聚合物薄膜。
- ✓ 用非聚合物气体（Ar, He, H₂O等）的等离子体处理颗粒表面，除去颗粒表面吸附的杂质，并在粉体表面引入各种活性官能团；
- ✓ 前两种等离子体结合使用

不饱和有机物在等离子体中聚合反应过程：

- ✓ **激发过程**：在等离子体作用下产生足够的聚合反应所必须的单体自由基及其衍生物。
- ✓ **表面吸附过程**：单体自由基及其衍生物吸附在粉体表面；
- ✓ **非均匀生长过程**：在粉体表面的自由基与气相原始单体、单体衍生物以及固相原始单体发生聚合反应过程
- ✓ **聚合的最后反应**：固体表面的各种聚合反应
- ✓ **激发的逆过程**

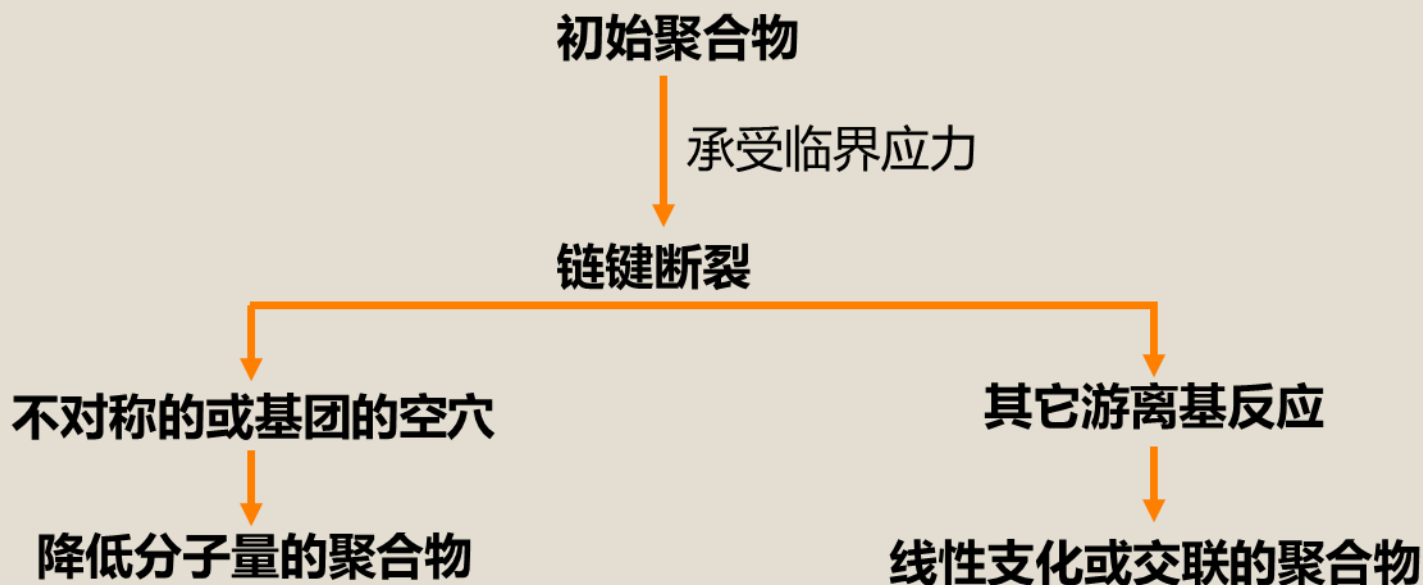
等离子体对粉体表面处理方法优点：

- ✓ 仅粉体表面一薄层的性质发生了变化。
- ✓ 处理过程需要很少的能量，整个过程不需要溶剂；
- ✓ 粉体的表面修饰均匀，等离子体可渗入到粉体的微孔中；
- ✓ 聚合物表面官能团、反应性、热稳定性及润湿性的可调控性

➤ 化学表面改性：

■ **固相包覆改性**：将常温下互无粘性也不发生化学反应的两种物质，通过一定的处理，使一种、甚至多种物质包裹在颗粒表面，从而实现表面改性的目的。

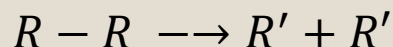
实现固相包覆主要靠机械力作用。对于高分子聚合物固相包覆，是使高聚物在机械力作用下产生裂解、结构化、环化、离子化和异构化等化学变化，然后在活性固体表面，在引发剂作用下实现聚合，最终完成包覆过程。



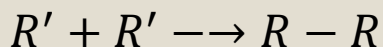
机械力引发聚合物的化学反应首先是化学键断裂成活性分子，通常是游离基，不稳定的游离基很快转变为含氧的次级游离基，这些次级游离基有进一步转化为更稳定产物的趋势。

在低温条件下，线性分子受到剪切作用是更容易发生断裂，链断裂过程与分子链的结构密切相关，即链断裂位置由键的排布决定。**只有当应力超过临界应力时才会发生聚合物链断裂**

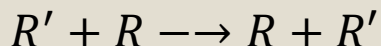
链断裂过程反应



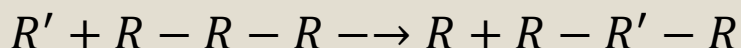
因剪切产生断裂



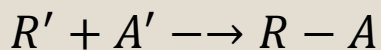
再化合



不均衡的产生一个饱和的和不饱和的产物



链转移



与接受体反应

Question: 如何有效控制聚合物分子在颗粒表面的均匀分散？

➤ 化学表面改性：

■ **液相包覆改性**：在液相中通过化学反应对颗粒表面进行包覆，包覆物质包括金属氧化物、金属、聚合物、硫化物等。常用的液相包覆方法包括溶胶凝胶法、沉淀法、微乳液法、非均相凝聚法、化学电沉积法等。

✓ **溶胶凝胶包覆技术**：一般包括三个步骤，分别是（1）被包覆粒子的制备；（2）包覆用溶胶的制备；（3）包覆层的制备

✓ 溶胶凝胶包覆技术

- (1) 无机盐溶胶-凝胶法：无机盐沉淀过程前期生成溶胶而非沉淀，主要出现在一些多步水解体系中，如 Fe^{3+} ， Al^{3+} 等；
- (2) 醇盐水解法：在水解过程中，控制醇/水比例以及催化环境（酸碱性）是关键，酸性催化条件缩聚反应远大于水解反应，溶胶均匀，包覆层紧密；反之在碱性条件下水解反应迅速，溶液呈半透明状。



水解



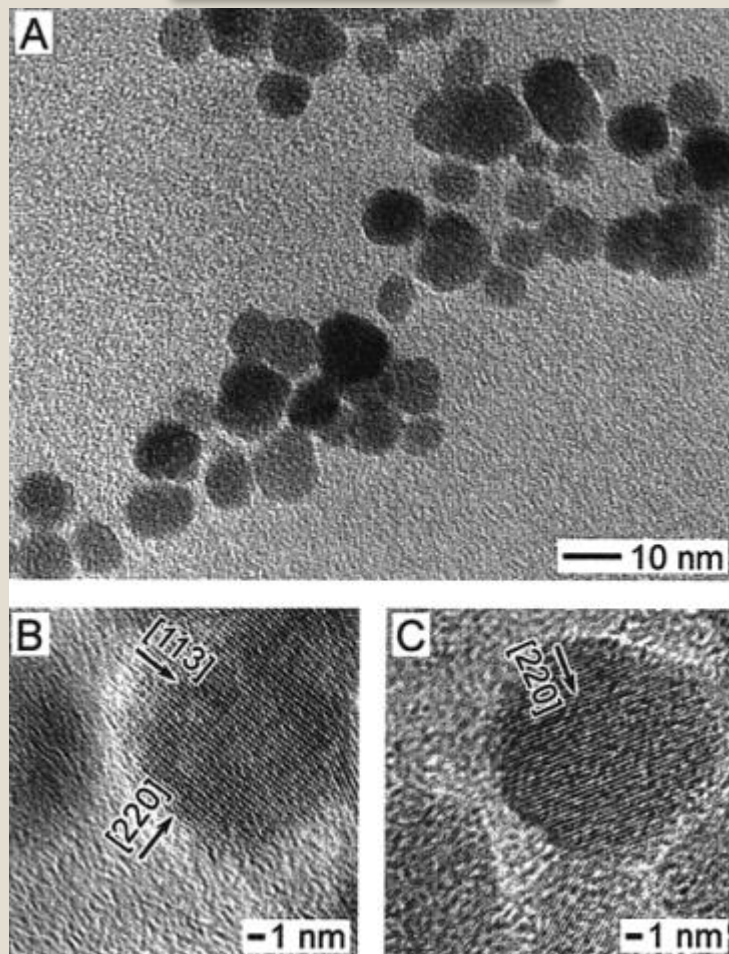
醇缩合



水缩合

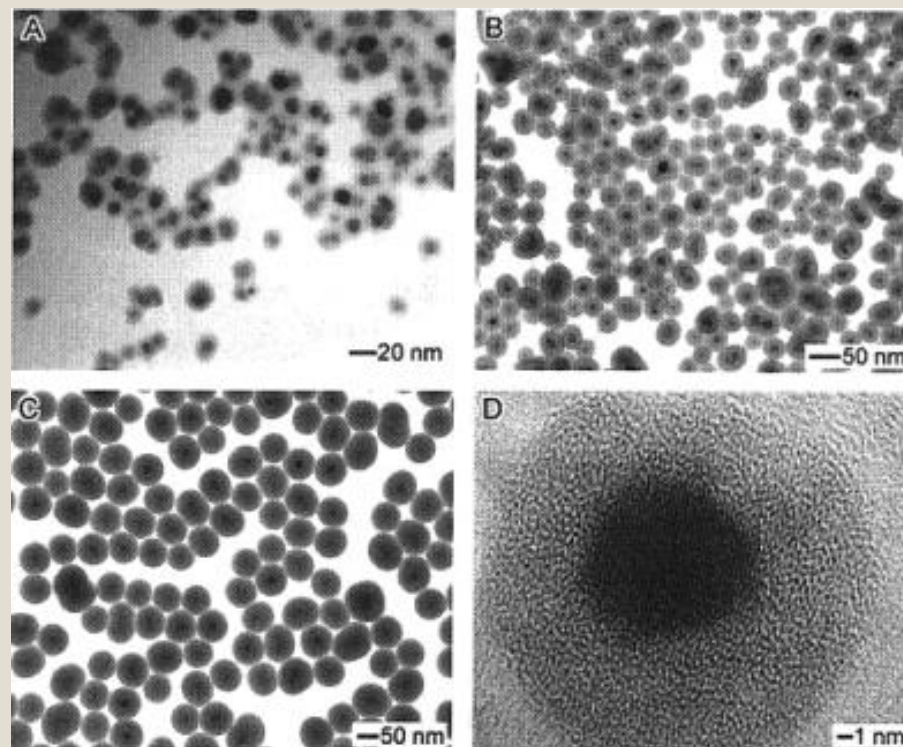
➤ 溶胶凝胶包覆示例

Fe_2O_3 纳米粒子



油酸包覆保持纳米颗粒分散性

$\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子制备

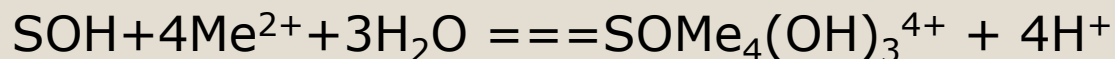
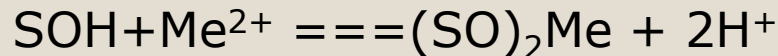
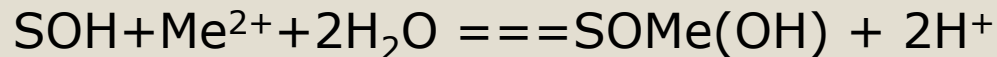
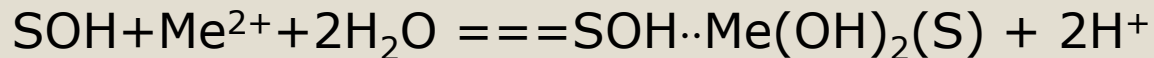
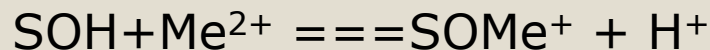
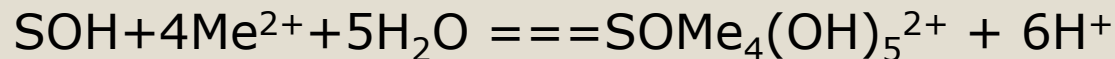
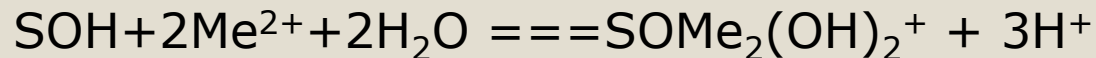


- (1) Fe_2O_3 与 SiO_2 具有很强的亲和性
- (2) 控制溶液醇/水比及酸碱性来调节 TEOS 的水解速率，进而调控包覆均匀性

✓ 沉淀法包覆

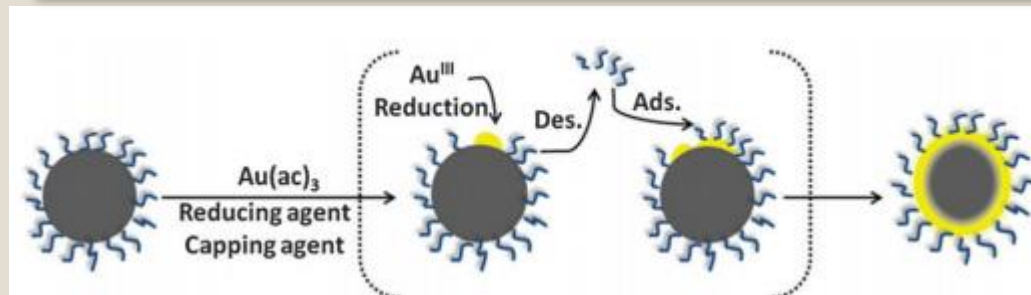
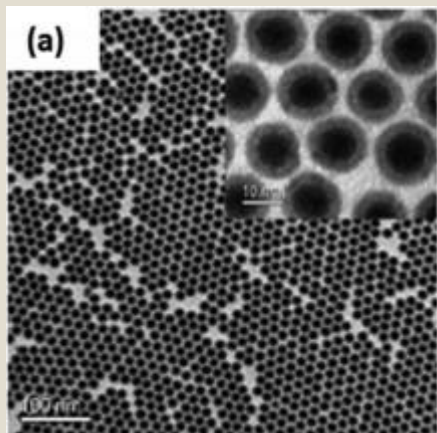
- 沉淀反应修饰是无机超细粉体表面修饰最常用的方法之一；
- 沉淀反应修饰基本的反应是金属离子的水解，水解反应可直接发生在溶液中或直接在超细粉体表面上。

可能的反应过程

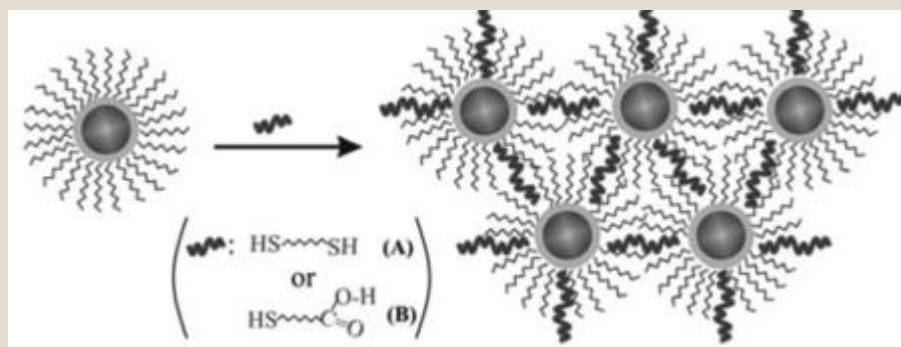


- 沉淀反应修饰通常是在超细粉体表面包覆无机氧化物，氧化物可以是一种、两种甚至多种，可采用均匀沉淀法也可采用直接沉淀法；

(1) 磁性颗粒表面修饰；(2) 磁性颗粒表面金沉积

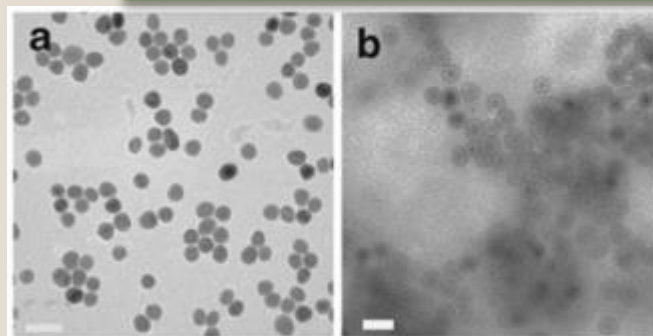


盖帽剂吸
附/脱附



纳米颗粒表面
改性剂分布

关键：硫醇基团与金颗粒间的特异性结合

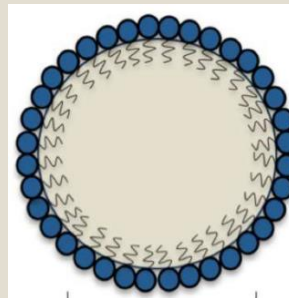
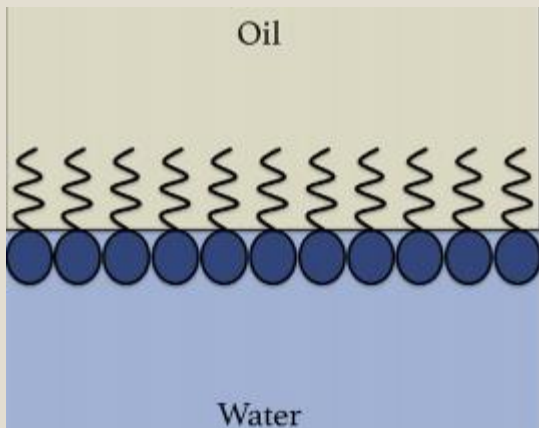


Au@Fe₃O₄纳米颗粒

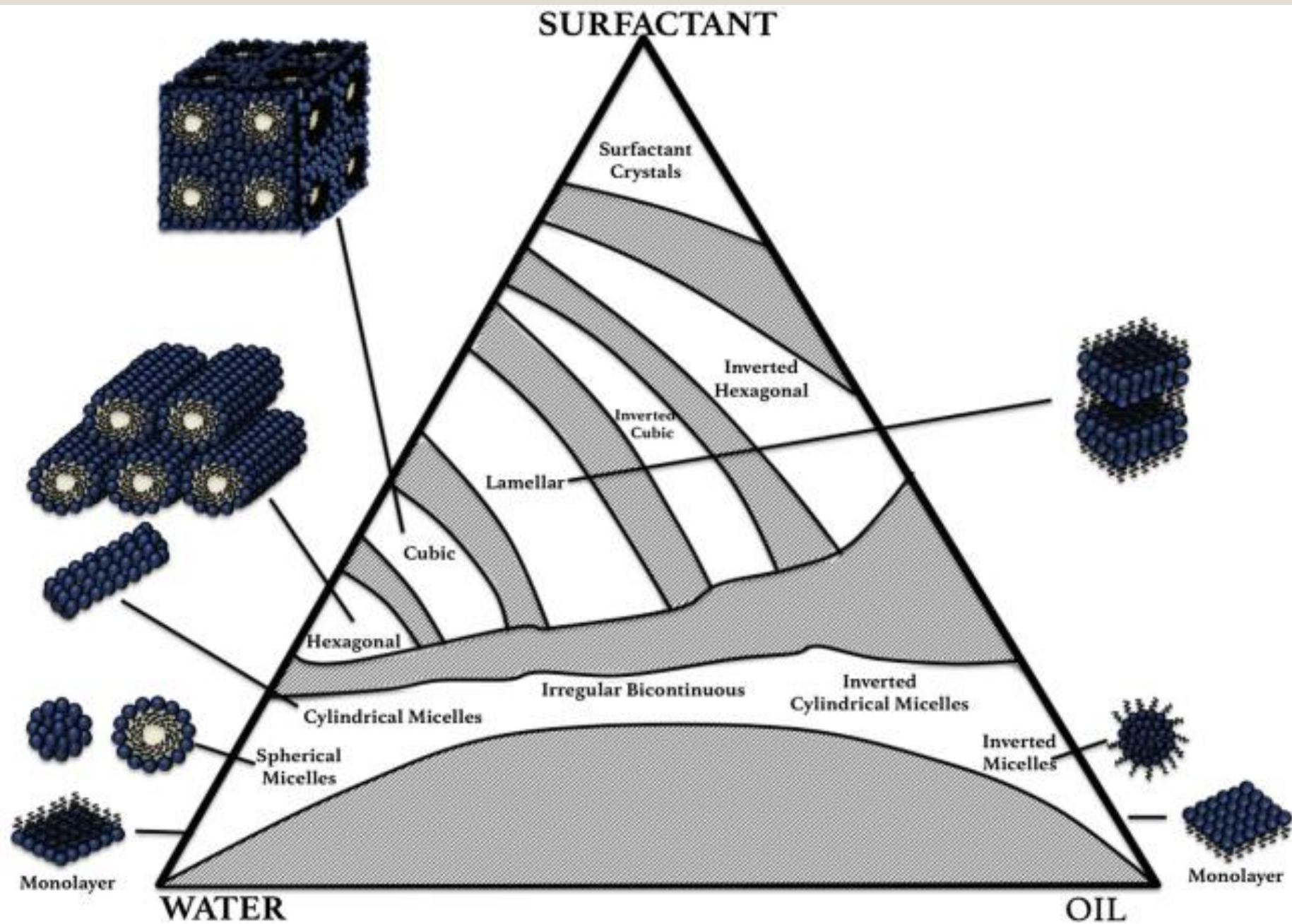
水热反应合成Fe₃O₄

✓ 微乳液包覆

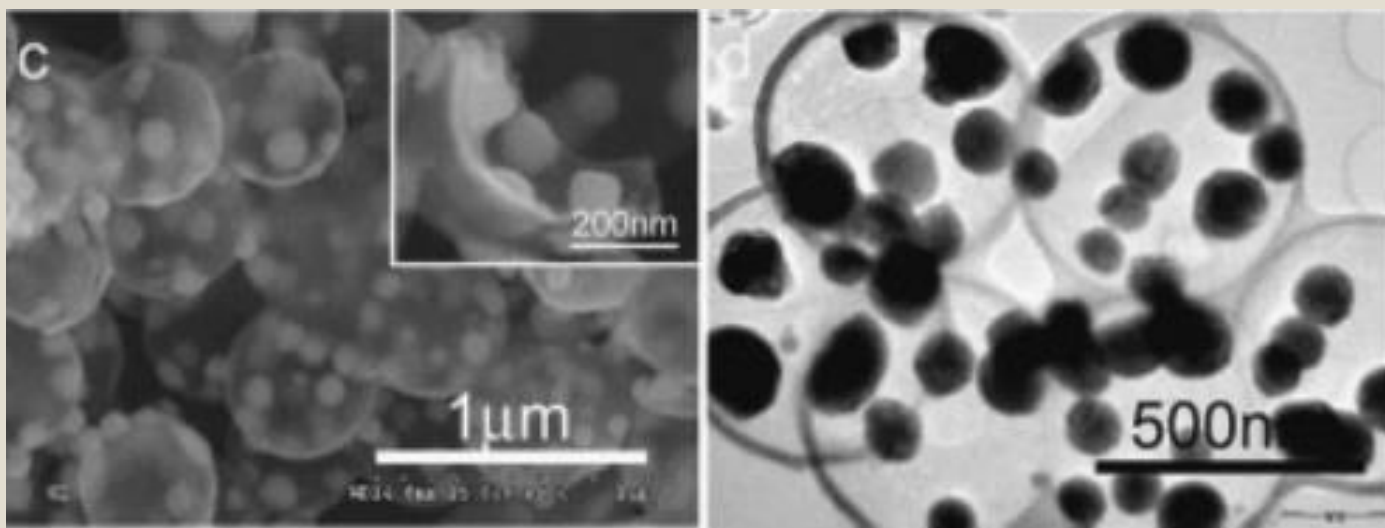
- 微乳液是一种澄清、热动力学稳定、各向同性的油、水和表面活性剂、甚至是多种表面活性剂的共混体系；
- 微乳液和一般的乳液区别：微乳液的形成不需要强烈的剪切作用，只需将原料混合即可；乳液形成过程中必须赋予强烈剪切作用来达到油水混合的目的。



微乳液液滴：10-100 nm
纳米乳液液滴：100-400 nm
大乳液液滴：> 400 nm



Question: 如何获得具有空腔结构的包覆颗粒？



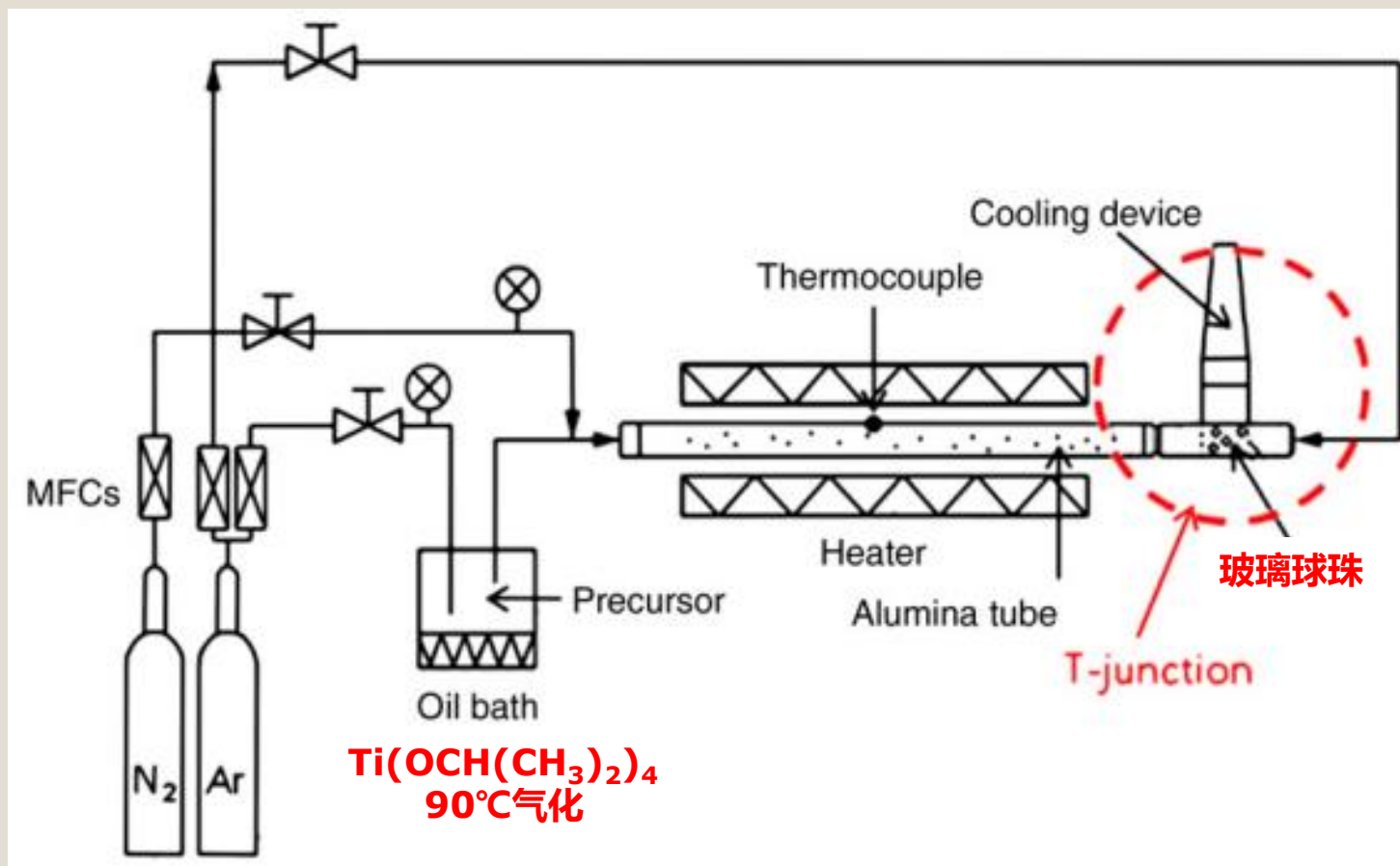
液相包覆改性--中空Sn@C颗粒

✓ 化学气相法包覆

- **原理：**利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质，在衬底表面上进行化学反应生成薄膜的方法；

➤ 包覆步骤

- （1）固态流态化：使颗粒物料与流动的气体或液体相接触，并在后者作用下呈现出某种类似于流体的状态；
- （2）气相包覆



玻璃球珠



TiO_2 改性玻璃球珠

在工业领域，利用表面包覆的方法来实现粉体样品的表面改性不仅能够显著提高粉体的性能，而且具有非常明显的经济价值

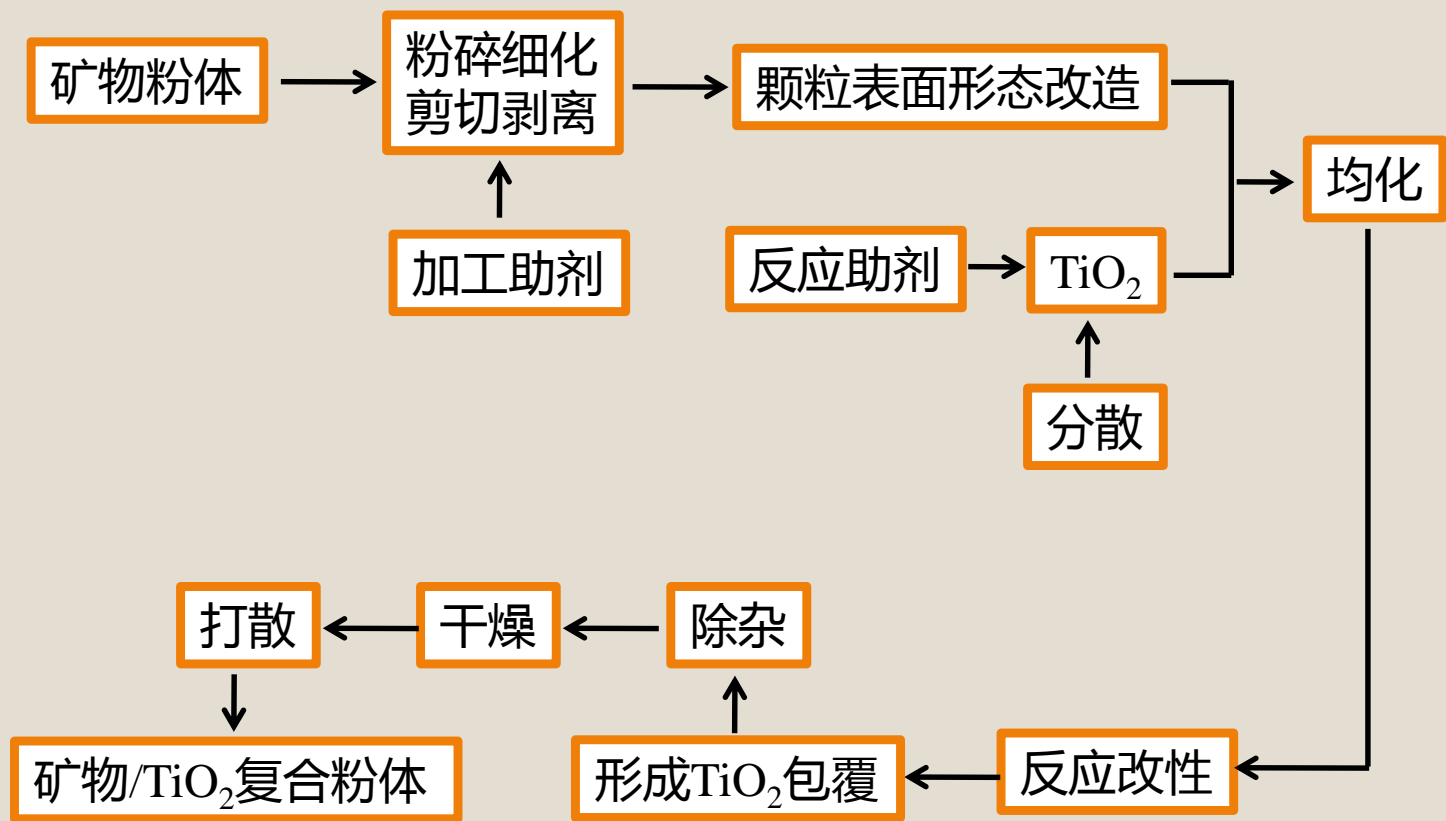
固体法制备 $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体

TiO_2 特点

- ✓性能最佳的白色颜料
- ✓目前世界年均消耗500万吨，且以每年4-5%的速度增长
- ✓资源与环境方面面临巨大挑战，生产成本增加——降低使用量，节约成本

解决方案

- ✓目前 TiO_2 在应用过程中发挥作用的主要是表层物质，内部组分贡献很小
- ✓用 CaCO_3 代替 TiO_2 内核，极大减少 TiO_2 用量
- ✓采用 TiO_2 纳米颗粒均匀包覆替代物外壳

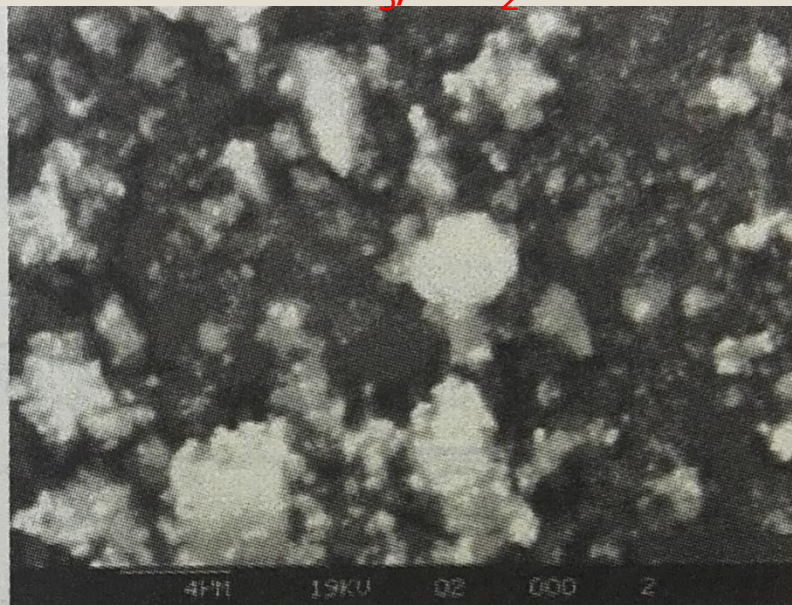
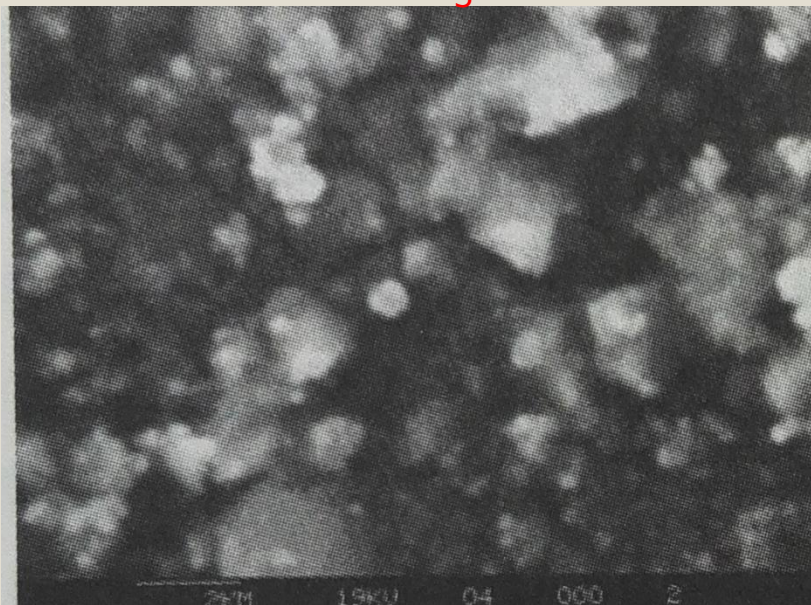


液相机械力化学法制备矿物/TiO₂复合粉体工艺流程

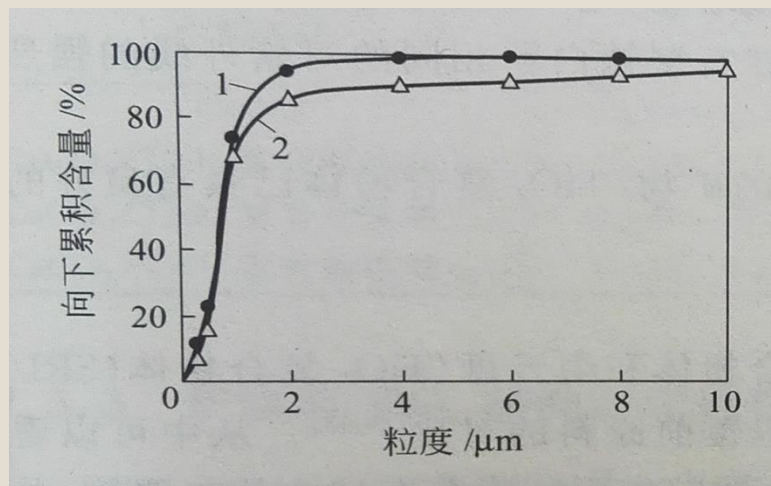
改性前
 CaCO_3

改性后
 $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$

形貌分析



粒度分布



CaCO₃/TiO₂复合粉体颗粒表面组成元素半定量分析结果

产物名称	Ti 原子重量/ Ti 原子个数(%)	Ca 原子重量/ Ca 原子个数(%)	原子重量总和/ 原子个数总和(%)
CaCO ₃	0.926/0.776	99.074/99.224	100/100
CaCO ₃ /TiO ₂ 复合粉体测点 1	27.650/24.230	72.349/75.770	99.999/100
CaCO ₃ /TiO ₂ 复合粉体测点 2	41.603/37.351	58.389/62.649	99.992/100
CaCO ₃ /TiO ₂ 复合粉体测点 3	17.361/14.951	82.636/85.049	99.997/100

单纯的碳酸钙中含有极微量的Ti，可能是在测试样品制备过程中不小心夹带的，通过表面包覆后可以发现，复合粉体表面Ti增加至平均30%，三个随机选取测试点所得Ti的比例相差较大，说明TiO₂在碳酸钙颗粒表面的包覆并不是非常均匀

CaCO₃/TiO₂复合粉体在聚氯乙烯(PVC)树脂中的应用

力学性能

性能指标	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯折次数 N	密度 (g/cm ³)	外观颜色	透光性
TiO ₂	22.18	33	2-3次断裂	1.735	白色	不透光
CaCO ₃ /TiO ₂ —50%	23.14	38	3次断裂	1.729	白色	不透光
CaCO ₃ /TiO ₂ —30%	22.32	32	2-3次断裂	1.726	白色略显青	略微透光

抗老化性能

性能指标	拉伸屈服强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
老化前	47.56	146.82
老化后(紫外辐射400h)	49.43	146.5

III 3. 表面活性剂—表面活性剂

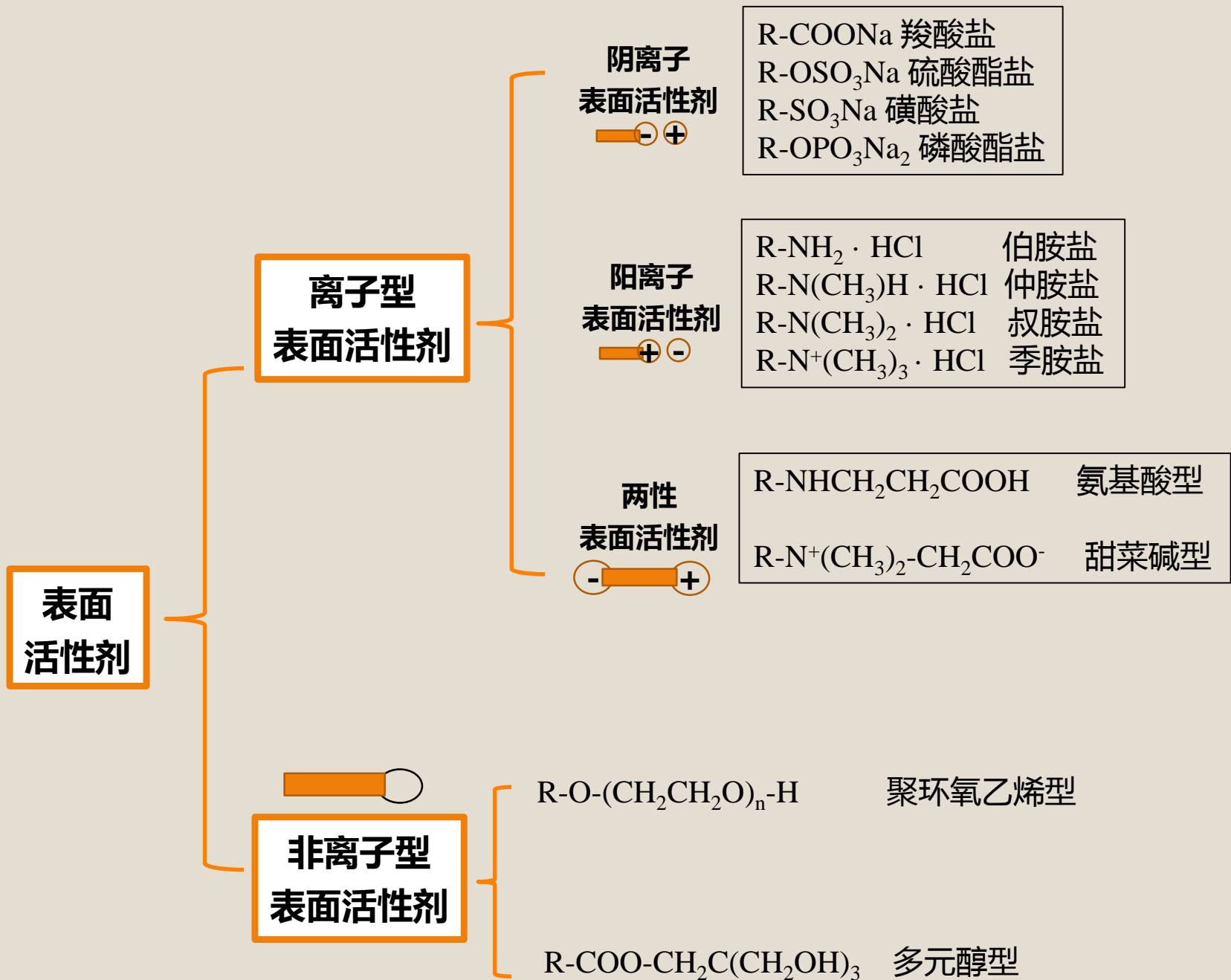
表面活性剂是一种能显著降低水溶液的表面张力或溶液界面张力，改变体系的表面状态从而产生润湿和反润湿、乳化和破乳、分散和凝聚、起泡和消泡以及增溶等一系列作用的化学药品。

● 常见类型

- 离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂。

● 特点

- 由亲水基和亲油（憎水）基两部分组成；
- 亲水基主要有羟基、羧基、磺酸基、磷酸基等，亲油基多来自动物油脂和合成化工原料；
- 亲水基与无机粉体表面发生物理、化学作用，吸附于颗粒表面，亲油基朝外，使颗粒表面由亲水性转化成疏水性，改善粉体与有机物的亲和性。



常用阴离子表面活性剂

●高级脂肪酸及其盐

- 分子通式 $\text{RCOO}(\text{Me})$,其中Me代表金属离子。
- 亲疏水基团与颗粒表面的作用改善颗粒与高聚物基体亲和性,提高粉体分散性
- 历史上开发最早的阴离子表面活性剂,洗涤剂、护肤品的重要组成部分。

●磺酸盐及其酯类

洗洁精主要成分：直链烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、烯烴磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、烷基醇酰胺、烷基糖苷、烷基甜菜碱等

●高级磷酸酯类

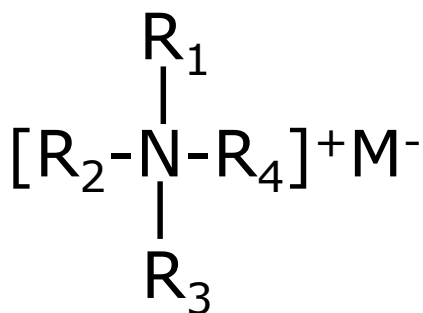
- 分子通式为 ROPO_3Me ;
- 单酯去污力差,双酯稍好,但总体起泡性能均较差,可作为衣物的抗静电剂;
- 聚磷酸酯表面活性剂对轻质碳酸钙表面改性后能降低粉料的吸油率,提高其在非极性介质中的分散性。

常用阳离子表面活性剂

●常用类型

- 一般为高级胺盐，包括伯胺、仲胺、叔胺和季胺盐。
- 至少有1-2个长链烃基（ $C_{12}-C_{22}$ ）
- 常用季铵盐对膨润土或蒙脱石型粘土进行有机覆盖处理，如甲基苯基铵盐，其烃基碳原子数为12-22，优先碳原子数为16-18；阴离子最好是氯化物、溴化物或其混合物，以氯化物最佳。一般而言，混合使用的覆盖剂效果比单一覆盖剂要好

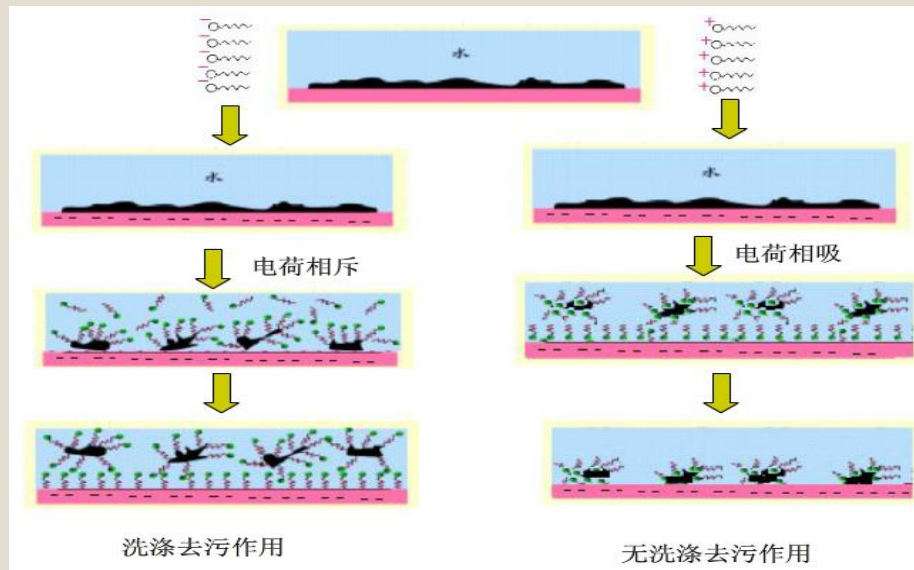
季铵盐典型结构



●应用特点

➤ 不适用于洗涤。

➤ 具有良好的抗静电作用



➤ 杀菌作用显著

➤ 纤维柔软整理剂（使织物柔软平滑）

➤ 不可与肥皂等阴离子表面活性剂共用

常用非离子型表面活性剂

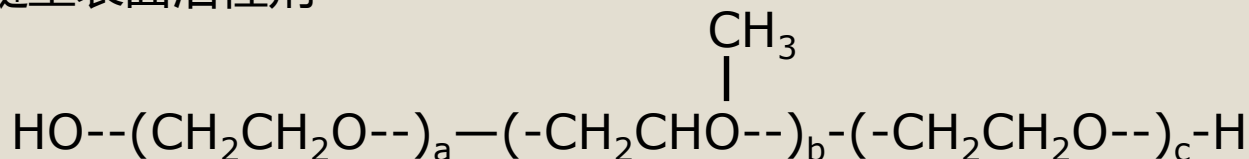
● 特点

➤ 在溶液中不是离子状态、稳定性高，不易受强电解质无机盐类影响，也不易受酸碱影响，常与其它表面活性剂互配使用。

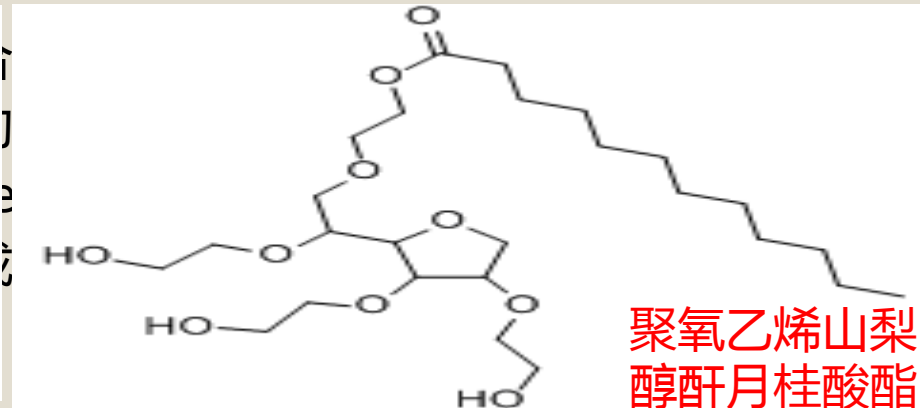
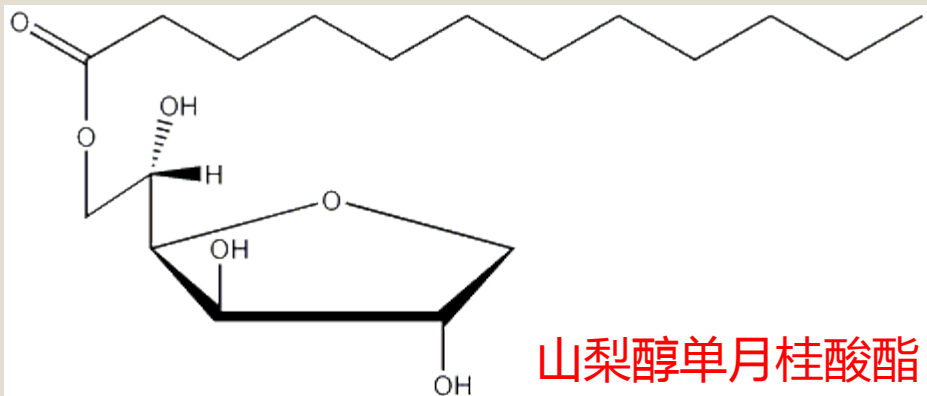
● 聚乙二醇型表面活性剂

➤ 脂肪醇聚氧乙烯醚类，通式为 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ，它能提高硅灰石在PVC电缆中的填充性能

➤ 聚醚型表面活性剂



● 多元醇型表面活性剂



III 3. 表面改性剂—偶联剂

偶联剂是两性结构物质，分子中的一部分基团可与颗粒表面的各种官能团反应，形成稳定的化学键，另一部分基团可与有机高分子发生化学反应或物理缠绕，从而将粉体颗粒与有机基体两种性质差异很大的材料牢固地结合在一起，改善因加入固体相颗粒的复合材料的强度及其流变性等。

● 常见类型

➤ 有机硅、钛酸酯等。

● 特点

- 有机硅是最常用的硅烷偶联剂
- 钛酸酯偶联剂表面修饰效果好，价格低廉、应用范围广。
- 其它类有机磷、硼化合物也有较好的应用。

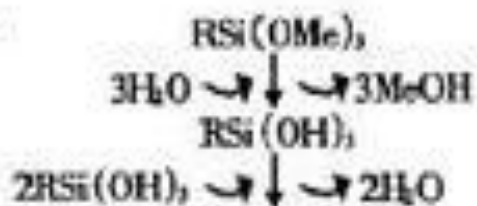
➤ 硅烷偶联剂

■ 化学通式： $Y-R-Si-X_3$ 。其中X为与Si结合的水解性基团，如Cl, 乙酰氧基等；

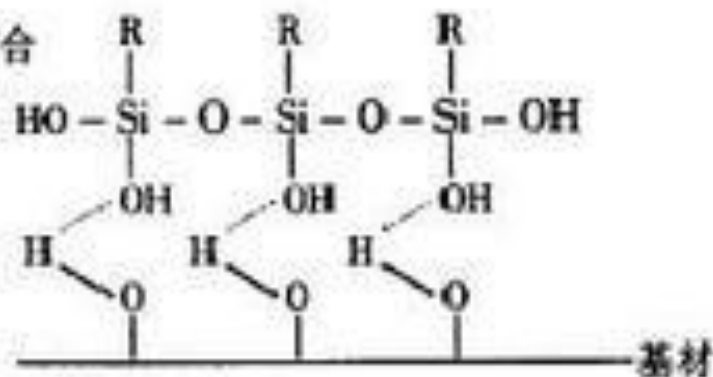
■ X基团特性

(1) 乙酰氧基，异丙烯氧基、氨基为水解性基的硅烷偶联剂反应活性强、水解反应速度快、贮存稳定性低，使用不便

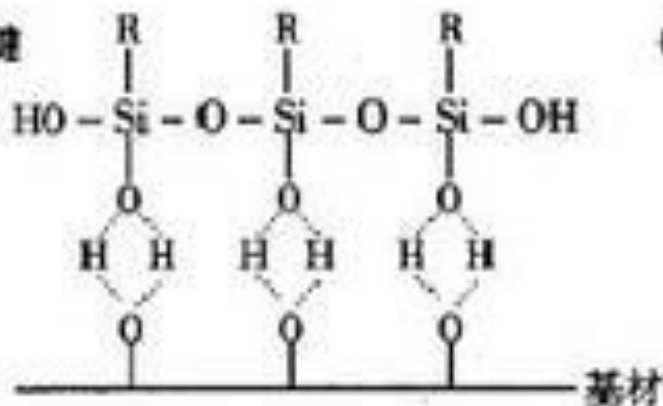
(1) 水解



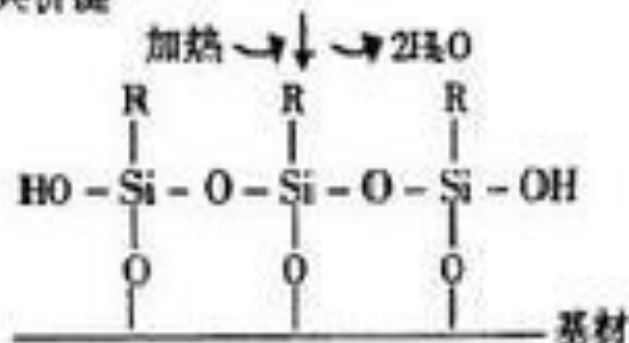
(2) 缩合



(3) 形成氢键



(4) 形成共价键



➤ 钛酸酯偶联剂

- **化学通式**： $(RO)_m-Ti-(OX-R'-Y)_{4-m}$ 。R为短碳链烷烃基，R'为长碳链烷烃基，X为C,N,S,P等元素，Y为羟基、氨基、环氧基、双键等。
- **$(RO)_m$ 基团**：与粉体颗粒偶联基团、通过烷氧基与颗粒表面吸附的微量羟基或质子发生反应，偶联到颗粒表面形成单分子层，同时释放醇类物质，由于偶联基团的差异，对粉体含水量有一定的选择性要求
- **-O基团**：具有酯基转移和交联功能，可与带羧基的聚合物以及环氧树脂中的羧基发生反应，使填充剂、钛酸酯和聚合物三者相互交联
- **OX-官能团**：连接Ti中心基团，影响钛酸酯性能。羧基可增加半极性材料相溶性，磺酸基具有触变性、磷酸酯基可提高阻燃性、焦磷酸酯基吸收水分，提高冲击强度等
- **R'**：有机骨架，长链为缠绕基团，由于碳链长，较柔软，能与有机体发生弯曲缠绕，增强材料与基料结合力，降低浆体粘度，改善粉体颗粒与基料体系的流动性和易加工性，适用于热塑性树脂
- **Y-热固性聚合物反应基团**，与有机材料发生化学反应，如氨基与环氧树脂交联等，适用于热固性树脂。

钛酸酯既是偶联剂，也是分散剂、湿润剂、粘合剂、交联剂、催化剂等，还有防锈、抗氧化、阻燃等多功能。

粉体颗粒表面化学修饰的共同规律

吸附性质	吸附部位	吸附形式	吸附特点
表面化学反应	固相反应	在表面上生成独立新相	多层
化学吸附	双电层内层	非类质同相离子或分子的化学	生成表层化合物（单分子层）
		类质同相离子的交换吸附	可深入固相晶格内部
		定位离子 吸附	非等当量吸附，改变表面电位
物理吸附向化学吸附过渡	双电层外层	离子的特性吸附	可引起动电位变号
		离子的扩散层吸附	压缩双电层，静电物理吸附
物理吸附	相界面	分子氢键吸附	强分子吸附，具有化学吸附的过渡性质
		偶极分子吸附	较强分子吸附
		分子色散吸附	弱分子吸附
粘附	相-相作用		机械粘附性质

3.2 化学吸附与物理吸附

●化学吸附

- 概念：表面修饰剂与粉体颗粒表面的晶格离子（或原子）发生化学反应，参与反应的质点间进行电子转移或电子共有，在粉体颗粒表面形成离子键、共价键或配位键等强键合的吸附。
- 特点：具有极大的选择性和不可逆性；定点吸附；单层或多层吸附，单层为主；不能按化合物计量关系进行计算。

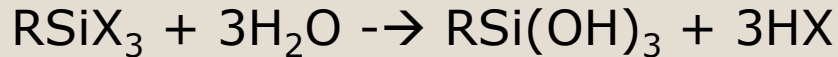
●物理吸附

- 原则上只要与粉体表面电位异号的离子，均可与粉体表面发生静电物理吸附，无方向性和饱和性，可形成多层吸附
- 分子吸附主要靠分子力作用而实现的吸附，吸附质为分子，如烷烃分子、偶极分子、离子晶体型分子，分子吸附又包括强分子吸附和弱分子吸附。。

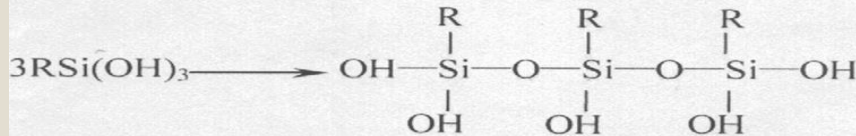
3.3 改性剂与颗粒表面相互作用

●按共价键理论，以硅烷偶联剂与矿物颗粒间的作用为例表述作用过程

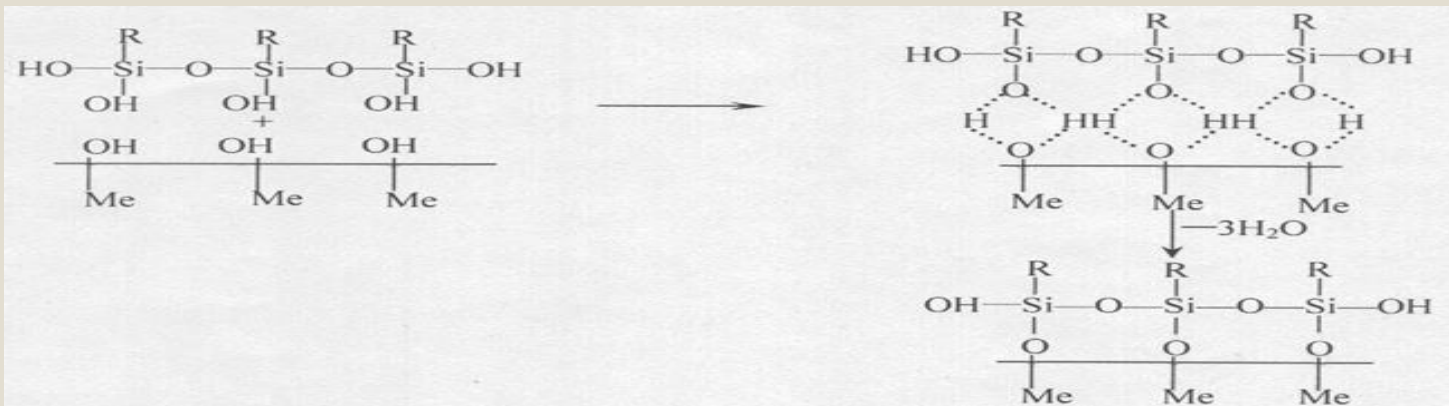
➤ 水解



➤ 缩合



➤ 与颗粒表面羟基作用生成氢键，然后脱水，由氢键转化为共价键，。。



●界面层理论

- **以官能团理论为基础的界面层扩散理论。**对粉体颗粒表面进行处理时，所用偶联剂不仅一端要有与粉体颗粒表面以化学键相结合的基团，而且另一端应能溶解、扩散到树脂 的界面区域中，并与其大分子链发生纠缠或形成化学键
- **以表面能为出发点的界面层理论。**粉体颗粒具有较高的表面能，当其与机体树脂复合时，树脂应能对其润湿，这是最基本的热力学条件。为提高树脂对粉体颗粒的润湿性，粉体需用偶联剂处理，以降低其表面能。如偶联剂中R基团为极性基团，则处理后粉体具有较高的表面能；若R中含有不饱和双键，则超细粉体中有中等的表面能；若R为饱和链烃，则表面能最低。

● 浸润效应理论

- 在复合材料制造中，树脂对粉体颗粒表面的良好浸润对提高复合材料的力学性能至关重要。如果能获得良好浸润，则树脂对粉体颗粒的表面物理吸附将提供高于树脂内聚强度的粘结强度，这就要求粉体表面修饰剂有机基团的疏水性应与树脂基体的疏水性保持一致。

● 化学键理论

- 偶联剂的有机基团应与树脂的有机基体产生化学结合，这就要求应尽量选择其有机部分可与聚合物有机基体发生化学反应的物质作为粉体的表面修饰剂

3.5 改性效果的预先评价

● 药剂吸附量评价法

➤ 举例：在 水杨醛法检测丙胺基硅氧烷与白炭黑偶联效果的研究中，可通过测定矿物表面 的药剂吸附量来评价改性效果。丙胺基 硅氧烷中的-NH₂基团对水杨醛呈显色反应，因而与白炭黑反应后，体系中未反应的药剂可被水杨醛 萃取 显色。通过吸光度的检测，可了解与白炭黑反应，并在基体表面吸附的硅烷含量，从而 达到评价偶联效果的目的。

● 表面自由能评价法：粉体颗粒表面经改性剂附着后，表面能降低

➤ 测定：可测定改性粉体颗粒的润湿角，比较 使用的方法主要有两种，一种是压片直接测量法，即矿物粉体在 固定条件下压制成可被 测量的固体片或块，在如视角测量仪 上直接测量；第二种是润湿平衡高度法，通过测量一定紧密度粉体 柱中液体的上升高度随时间的变化，然后算出润湿角数值。此法仅适用于小于90°的润湿角的测量

3.5 改性效果的预先评价

● 评判分散和团聚行为

- 根据同极性相亲，异极性相斥的原则，评价改性效果可通过评判粉体在不同性质溶剂中的分散和团聚行为来实现。

举例：硬脂酸胺改性前后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在不同溶剂中的分散行为有很大差异，改性后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在水中的分散由好变差，而在苯和 CCl_4 中由差变好，这说明硬脂酸胺能提高 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的疏水性。

● 其它

- 测量悬浮液浓度；
- 测定吸油率；
- 测定水渗透速度。

思考题

- 颗粒在空气中的分散方法有哪些，分别对其进行阐述
- 简要说明颗粒表面改性定义、方法及其处理目的。
- 如何调控固液体系中固体颗粒的分散
- 粉末表面改性-物理表面改性可通过哪几种途径？并对不同途径进行说明
- 粉末表面改性-化学表面改性可通过哪几种途径？并对不同途径进行说明