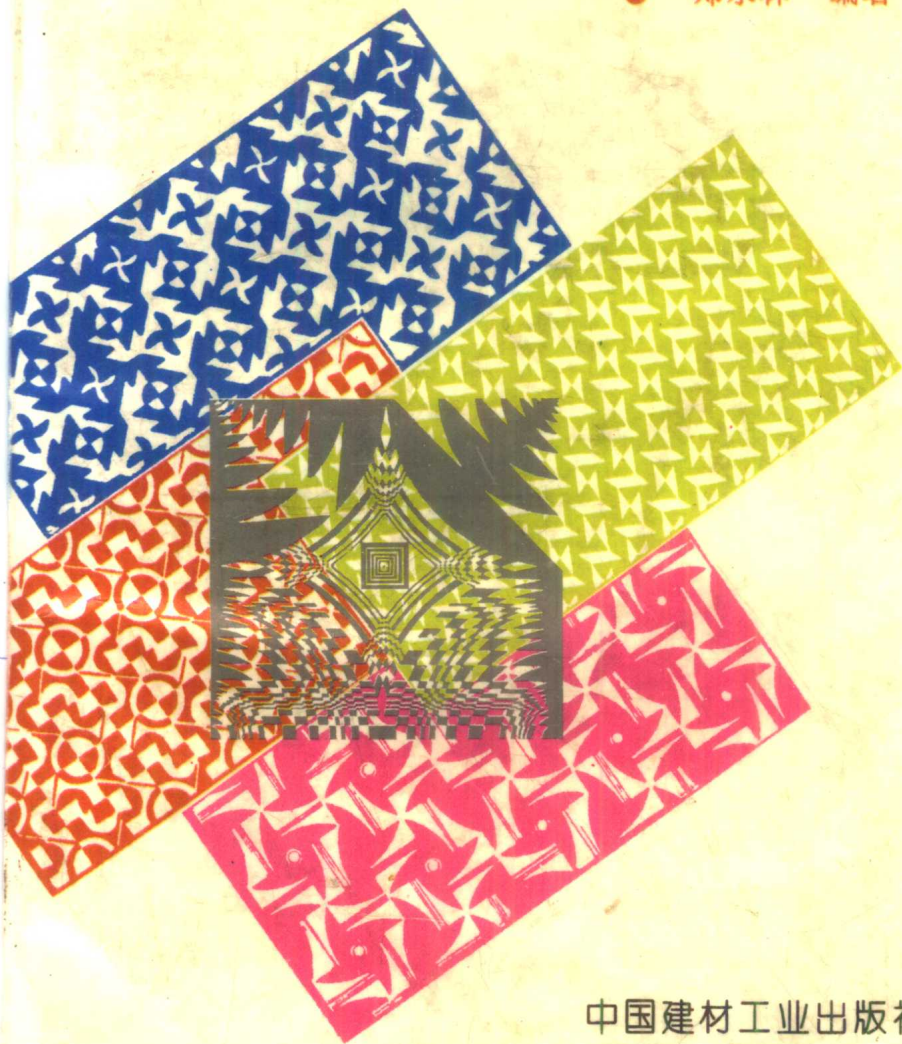


# 粉体表面改性

● 郑水林 编著



中国建材工业出版社

# 粉体表面改性

郑水林 编著

中国建材工业出版社

39128

(京)新登字177号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

粉体表面改性/郑水林编著. —北京:中国建材工业出版社, 1995. 12

ISBN 7-80090-396-6

I. 粉… II. 郑… III. ①改性剂-粉末喷涂-应用-表面精整②粉末喷涂-改性-应用-表面精整 IV. TG176

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 22530 号

**粉体表面改性**

郑水林 编著

\*

中国建材工业出版社出版

(北京市海淀区三里河路11号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京市广内印刷厂印刷

\*

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 9.25 字数: 200千字

1995年12月第1版 1995年12月第1次印刷

印数: 1—3000册 定价: 14.50元

ISBN 7-80090-396-6/TU·85

## 序

粉体表面改性是与现代高新技术和新材料发展密切相关的粉体原料深加工技术之一。现代新材料的“设计”和“功能化”离不开作为原料或填料的粉体表面性质的“设计”和“功能化”——即表面改性处理。对于非金属矿物的加工利用来说，表面改性与超细粉碎一样，是最重要的深加工技术之一。正因为如此，近年来表面改性技术已成为粉体工程、非金属矿物深加工以及新型高分子材料、复合材料和涂料等领域研究、开发和应用的又一个新热点。与此有关的专利及发表的论文逐年增多，在塑料、橡胶、胶粘剂等高分子材料和复合材料以及涂料等方面的应用也越来越广泛。为了系统介绍这一粉体深加工技术，以进一步推动我国粉体表面技术的发展和应，作者在多年从事非金属矿深加工教学与科研工作的基础上推出了这本新作。

本书的初稿写于1992年，1994年初又进行了修改和补充，并曾用作1992年及1994年全国非金属矿深加工技术学习班和1994年有色地勘行业非金属矿学习班的讲义和参考资料。本书是在前述讲义的基础上结合近年来科研开发和生产的实践补充而成的。在本书的撰写过程中，参阅了国内外同行和相关学科专家学者的大量著作和论文以及表面改性剂和改性设备生产厂家的产品说明书，在此一并致以诚挚的谢意！

由于粉体表面改性是一个相对较新的工程技术领域，作者介入的时间也不长，加之有关学术用语尚未规范，文中肯

定存在值得商榷、不足甚至错误之处，恳请专家学者及广大读者指正。希望该书的出版能达到抛出一块“砖”引来璀璨“玉”的目的。

作者 郑水林

1995年11月于北京

责任编辑：闫 兢  
封面设计：刘 静

ISBN 7-80090-396-6/TU·85

---

定价：14.50 元

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	(1)
1.1 粉体表面改性的目的.....	(1)
1.2 粉体表面改性的研究内容.....	(4)
1.3 粉体表面改性的发展趋势.....	(5)
主要参考文献 .....	(8)
<b>2 粉体的表面特性与测定方法</b> .....	(9)
2.1 粉体的表面及界面性质.....	(9)
2.1.1 比表面积.....	(9)
2.1.2 表面能.....	(9)
2.1.3 表面官能团.....	(11)
2.1.4 表面润湿性.....	(13)
2.1.5 表面电性.....	(16)
2.2 粉体表面性质的测试方法.....	(18)
2.2.1 测定润湿接触角的方法.....	(19)
2.2.2 活化指数及其测定.....	(25)
2.2.3 测定固体表面能(或表面张力)的方法.....	(26)
2.2.4 测定表面结构和成份的方法.....	(28)
2.2.5 测定表面包覆量或包覆率的方法.....	(29)
2.2.6 比表面积测定法.....	(32)
主要参考文献 .....	(34)
<b>3 粉体表面改性的方法与设备</b> .....	(35)
3.1 粉体表面改性的方法.....	(35)

3.1.1	涂敷改性	(35)
3.1.2	表面化学改性	(39)
3.1.3	沉淀反应改性	(43)
3.1.4	胶囊化改性	(46)
3.1.5	机械化学改性	(47)
3.1.6	其他表面改性方法	(49)
3.2	粉体表面改性处理设备	(49)
3.2.1	高速混合(捏合)机	(49)
3.2.2	HYB高速气流冲击式粉体表面处理机	(56)
	主要参考文献	(61)
<b>4</b>	<b>表面改性剂</b>	<b>(62)</b>
4.1	概述	(62)
4.2	钛酸酯偶联剂	(65)
4.2.1	钛酸酯偶联剂分子结构及6个功能区的作用机理	(65)
4.2.2	钛酸酯偶联剂的类型和应用性能	(67)
4.2.3	钛酸酯偶联剂的用量和用法	(74)
4.3	硅烷、锆铝酸盐及有机铬偶联剂	(79)
4.3.1	硅烷偶联剂	(79)
4.3.2	锆铝酸盐偶联剂	(83)
4.3.3	有机铬偶联剂	(87)
4.4	表面活性剂	(88)
4.4.1	高级脂肪酸及其盐	(88)
4.4.2	高级胺盐	(89)
4.4.3	非离子型表面活性剂	(90)
4.5	有机硅	(90)
4.5.1	聚二甲基硅氧烷	(91)



4.5.2	有机基改性聚硅氧烷·····	(91)
4.5.3	有机硅与有机化合物的共聚物·····	(93)
4.6	不饱和有机酸及有机低聚物·····	(94)
4.6.1	不饱和有机酸·····	(94)
4.6.2	有机低聚物·····	(95)
4.7	超分散剂·····	(96)
4.7.1	分子结构及品种·····	(96)
4.7.2	使用方法·····	(99)
4.8	丙烯酸树脂·····	(101)
4.8.1	丙烯酸树脂的结构和化学组成·····	(102)
4.8.2	丙烯酸树脂的性质·····	(103)
4.8.3	丙烯酸树脂的应用·····	(105)
	主要参考文献·····	(108)
<b>5</b>	<b>填料的表面改性</b> ·····	(109)
5.1	概述·····	(109)
5.1.1	填料的种类及应用·····	(109)
5.1.2	影响无机填料作用效果的主要因素·····	(112)
5.1.3	填料的表面改性方法·····	(114)
5.1.4	填料表面改性效果的表征·····	(119)
5.2	碳酸钙·····	(120)
5.2.1	硬脂酸(盐)处理法·····	(121)
5.2.2	偶联剂处理·····	(123)
5.2.3	其它处理技术·····	(127)
5.3	高岭土·····	(133)
5.3.1	概述·····	(133)
5.3.2	硅烷偶联剂处理·····	(134)
5.3.3	其它处理技术·····	(140)

5.4	硅灰石 .....	(143)
5.4.1	概述 .....	(143)
5.4.2	硅烷偶联剂处理 .....	(144)
5.4.3	表面活性剂处理 .....	(145)
5.4.4	有机单体聚合反应改性 .....	(149)
5.5	云母和滑石 .....	(150)
5.5.1	云母 .....	(150)
5.5.2	滑石 .....	(153)
5.6	二氧化硅 .....	(159)
5.7	纤维 .....	(163)
5.7.1	玻璃纤维 .....	(163)
5.7.2	碳纤维 .....	(167)
5.7.3	石棉 .....	(170)
5.8	其它填料 .....	(173)
5.8.1	叶腊石 .....	(173)
5.8.2	白云石 .....	(175)
5.8.3	氢氧化铝 .....	(177)
5.8.4	氢氧化镁 .....	(178)
	主要参考文献 .....	(179)
<b>6</b>	<b>颜料的表面改性 .....</b>	<b>(182)</b>
6.1	概述 .....	(182)
6.2	颜料的表面无机处理 .....	(196)
6.3	颜料的表面有机处理 .....	(201)
6.3.1	概述 .....	(201)
6.3.2	颜料的表面有机处理剂 .....	(202)
6.3.3	影响颜料表面有机处理的因素 .....	(209)
	主要参考文献 .....	(222)

<b>7 珠光云母制备技术</b> .....	(223)
7.1 概述 .....	(223)
7.2 云母钛制备工艺 .....	(225)
7.2.1 四氯化钛加碱法 .....	(225)
7.2.2 有机酸钛法 .....	(226)
7.2.3 热水解法 .....	(226)
7.2.4 缓冲法 .....	(227)
7.2.5 着色云母钛制备工艺 .....	(229)
7.3 影响云母钛珠光颜料质量的因素 .....	(230)
7.3.1 云母粉的质量 .....	(230)
7.3.2 钛盐的用量 .....	(233)
7.3.3 水解(反应)工艺条件 .....	(235)
7.3.4 焙烧工艺条件 .....	(241)
7.4 云母钛珠光颜料的检测方法 .....	(246)
7.4.1 光泽与反射率的测定 .....	(246)
7.4.2 二氧化钛包覆层晶型结构的测定 .....	(250)
7.4.3 二氧化钛包覆率的测定 .....	(257)
主要参考文献 .....	(258)
<b>8 有机膨润土制备技术</b> .....	(260)
8.1 概述 .....	(260)
8.2 制备工艺 .....	(263)
8.2.1 湿法工艺 .....	(263)
8.2.2 干法工艺 .....	(264)
8.2.3 预凝胶法工艺 .....	(264)
8.3 影响有机膨润土质量的主要因素 .....	(265)
8.3.1 膨润土的性质 .....	(265)
8.3.2 覆盖剂 .....	(266)

8.3.3 矿浆浓度、反应温度和反应时间 .....	(270)
8.4 有机膨润土制备实例 .....	(271)
主要参考文献 .....	(272)
<b>附录 常用聚合物缩写词 .....</b>	<b>(273)</b>

# 1 绪 论

粉体表面改性 (Surface modification or Surface treatment) 是指用物理、化学、机械等方法对粉体物料表面进行处理, 根据应用的需要有目的地改变粉体表面的物理化学性质, 如表面晶体结构和官能团、表面能、表面润湿性、电性、表面吸附和反应特性等等, 以满足现代新材料、新工艺和新技术发展的需要。

对于非金属矿物来说, 表面改性为改善其性能、提高其使用价值和开拓应用领域提供了新的技术手段, 对相关应用领域的发展具有重要的实际意义。因此, 表面改性是当今非金属矿物最重要的深加工技术之一。

## 1.1 粉体表面改性的目的

在塑料、橡胶、胶粘剂等高分子材料工业及复合材料领域中, 无机矿物填料占有很重要的地位。这些无机矿物填料, 如碳酸钙、高岭土、滑石、氧化铝、石英、云母、硅灰石、石棉等, 不仅可以降低材料的生产成本, 还能提高材料的刚性、硬度、尺寸稳定性以及赋予材料某些特殊的物理化学性能, 如耐腐蚀性、阻燃性和绝缘性等。但由于这些无机矿物填料与基质, 即有机高聚物的界面性质不同, 相容性差, 因而难以在基质中均匀分散, 直接或过多地填充往往容易导致材料的某些力学性能下降以及易脆化等缺点。因此, 除了粒度和粒

度分布的要求之外,还必须对无机矿物填料表面进行改性,以改善其表面的物理化学特性,增强其与基质,即有机高聚物或树脂等的相容性,提高其在有机基质中的分散性,以提高材料的机械强度及综合性能。表 1-1 所列为部分非金属矿物经过化学表面改性后的应用及功能,由此可见,表面改性是无机矿物填料由一般增量填料变为功能性填料所必须的加工手段之一;同时也为高分子材料及复合材料的发展提供了新的技术方法。这是粉体表面改性最主要的目的之一。

表 1-1 经化学改性的部分矿物的应用和功能<sup>[1]</sup>

矿物	主要应用	主要功能
氢氧化铝	电线、电缆、PVC、EPDM	阻燃,改善工艺性能
碳酸钙	PVC管	提高填充量
高岭土	轮胎、EPDM、电线、电缆	颜色代用品,电性能
硅灰石	尼龙	改善物理性质,代替玻纤
云母	聚烯烃	改善物理性质
石英粉	环氧树脂的磨铸料	电性能
滑石	工业橡胶	改善物理性质
有机粘土	涂料	改善分散性、触变性等

提高涂料或油漆中颜料的分散性并改善涂料的光泽、着色力、遮盖力和耐候性、耐热性、保光性、保色性等是粉体表面改性的第二个主要目的。涂料的着色颜料和体质颜料,如钛白粉、锌钡白、碳酸钙、碳酸钡、重晶石、石英粉、白炭黑、云母、滑石、高岭土、膨润土、硅灰石、氧化铝、石墨等多为无机粉体,为了提高其在有机基质油漆涂料中的分散性,必须要对其进行表面改性,以改善其表面的润湿性,增强与基体的结合力。在新发展的具有电、磁、声、光、热、防

腐、防辐射、特种装饰等功能的所谓特种涂料中的填料和颜料不仅要求粒度超细，而且要求具有一定的“功能”。因此，必须对其进行表面处理。此外，为提高某些颜料的耐候性、耐热性以及遮盖力和着色力等，用一些性能较好的无机物质包覆之，如用氧化铝、二氧化硅包覆钛白粉可改善其耐候性等性能。

当今许多高附加值产品，要求有良好的光学效应或视觉效果，使制品更富色彩。这就需要对一些粉体原料进行表面处理，使其赋予制品良好的光泽和装饰效果。如白云母粉经氧化钛、氧化铬、氧化铁、氧化钴等金属氧化物进行表面改性后，用于化妆品、塑料、浅色橡胶、油漆、特种涂料等，可赋予这些制品珠光效应，大大提高了这些产品的价值。这是粉体表面改性的目的之三。

为了控制药效，达到使药物定时、定量和定位释放的目的，新发展的药物胶囊就是用某种安全、无毒的薄膜材料，如丙烯酸树脂对药粉进行包膜而制备的。

此外，为了保护环境，满足健康法的要求，对某些公认的对健康有害的原料，如石棉，进行表面处理，用对人体无害和对环境不构成污染，又不影响其使用性能的其他化学物质覆盖、封闭其表面的活性点，以维持其在未来矿产品市场上的位置。对某些用作精细铸造、油井钻探等的石英砂进行表面涂敷以改善其粘结性能。对用作保温材料的珍珠岩等进行表面涂敷以改善其在潮湿环境下的保温性能。对膨润土进行阳离子覆盖处理以提高其在弱极性或非极性溶剂中的膨胀、分散、粘结、触变等应用特性。

综上所述，虽然粉体表面改性的目的因应用领域的不同而异，但总的目的是改善或提高粉体原料的应用性能以满足

新材料、新技术发展或新产品开发的需要<sup>[2]</sup>。

## 1.2 粉体表面改性的研究内容

粉体的表面处理（改性）与很多学科，如粉体工程、表面物理化学、胶体化学、有机化学、无机化学、高分子化学、无机非金属材料、高分子材料、复合材料、结晶学、化学工程、矿物加工工程、光学、电学、磁学、现代仪器分析与测试技术等学科密切相关。完全可以说，粉体表面改性是粉体加工工程与表面科学及其它众多学科相关的边缘学科。迄今为止，对这一学科的研究内容尚未有明确的说法。笔者认为，它至少应包括以下四个方面。

### (1) 粉体表面改性的原理和方法

粉体表面改性的原理和方法是粉体表面改性技术的基础。它涉及各种粉体（包括改性处理后的粉体）的表面或界面性质；粉体表面或界面与表面改性（处理）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；各种表面改性方法的基本原理或理论基础，如表面或界面的物理、化学吸附或化学反应的过程，以及该过程的模型或数学模拟和化学计算等。粉体表面改性的原理和方法是相互关联的，这是粉体表面改性最重要的研究内容之一，是粉体表面改性技术的基础。

### (2) 表面改性剂

在大多数情况下，粉体表面性质的改变是依靠各种有机或无机化学物质（即表面改性剂）在粉体粒子表面的包覆或包膜来实现的。因此，在某种意义上来说，表面改性剂是粉体表面改性技术的关键。此外，表面改性剂还关系到粉体改性（处理）后的应用特性。因此，它的选用还与应用领域密



切相关。表面改性剂的研究内容涉及表面改性剂的种类、结构、性能或功能及其与各种粉体表面基团的作用机理或作用模型；表面改性剂的分子结构、分子量大小或烃链长度、官能团或活性基团等与其性能或功能的关系；表面改性剂的用量和使用方法；经表面改性剂处理后粉体的应用特性（如表面改性填料对塑料或橡胶制品力学性能等的影响；改性颜料对其润湿分散性及对涂料遮盖力、耐候性以及光学效果等的影响）；以及新型、特效表面改性剂的制备或合成工艺。

### (3) 表面改性工艺与设备

工艺与设备是最终实现按应用需要改变粉体表面性质的重要技术环节。其研究内容包括：不同类型和不同用途粉体表面改性的工艺流程和工艺条件；影响粉体表面改性效果的因素；设备类型与操作条件等等。表面改性工艺与设备是互相联系的，好的工艺必然包括良好性能的设备。因此，改性设备的研制开发也是表面改性工艺与设备研究内容的一个重要方面。

### (4) 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或反应过程温度、浓度、酸度、时间、表面包覆率或包膜厚度等的控制技术；表面改性粉体的疏水性、表面能、表面包覆率或包膜厚度、表面覆盖层的晶体结构、电性能、光性能、热性能等的检测方法；此外，还包括建立控制参数与质量指标之间的对应关系，以及过程的计算机模拟和自动控制。

## 1.3 粉体表面改性的发展趋势

虽然早在本世纪五十年代，研究人员就已注意到，对无机颜料，如钛白粉，用二氧化硅或三氧化二铝等进行表面复