

先进粉体技术

# 粉体表面改性与应用

丁浩 编著

清华大学出版社

013069822

TB44  
16



先进粉体技术

# 粉体表面改性与应用

丁浩 编著

TB44  
16



北航

C1677681

清华大学出版社  
北京

## 内 容 简 介

粉体材料的表面改性技术是调控材料性能、拓展应用领域和提高使用价值的重要方法。本书针对以化学助剂为改性剂的粉体表面改性,系统阐述了粉体表面改性涉及的改性方法、改性剂、改性设备、改性产品评价和改性工艺等内容,介绍了作者在非金属矿物粉体湿法超细表面改性方面的研究成果以及一些非金属矿物的改性实践。

本书可供矿物加工、化工和复合材料等行业工程技术人员,高校和科研院所教学、科研人员和研究生参考使用。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

### 图书在版编目(CIP)数据

粉体表面改性与应用/丁浩编著.--北京:清华大学出版社,2013

(先进粉体技术)

ISBN 978-7-302-32935-0

I. ①粉… II. ①丁… III. ①粉体—表面改性 IV. ①TB44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 147748 号

责任编辑:黎 强

封面设计:傅瑞学

责任校对:王淑云

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, [c-service@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:c-service@tup.tsinghua.edu.cn)

质量反馈:010-62772015, [zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn)

印 装 者:北京鑫丰华彩印有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:140mm×203mm 印 张:5.875 字 数:142千字

版 次:2013年8月第1版 印 次:2013年8月第1次印刷

定 价:29.00元

产品编号:051284-01

《先进粉体技术丛书》

## 编写指导委员会

主任：盖国胜

副主任：杨玉芬 李 冷

委员(以拼音为序)：

丁 浩	丁 明	盖国胜	韩成良
韩跃新	侯贵华	胡国明	李 刚
李 辉	李 冷	李双跃	刘 飏
刘建平	马少健	任 俊	苏宪君
田长安	王玉蓉	吴 琛	吴 燕
武洪明	杨华明	杨济航	杨玉芬
叶 菁	张长森	张以河	张学旭
赵娣芳	朱联烽		

## 序

粉体是固体物质存在的一种普遍形式,是由一定尺寸颗粒组成的集合体。颗粒的大小、形貌结构与表面状态的量变可以导致粉体宏观特性的质变。粉体工程学科的发展与其他学科交融,形成了超细粉碎、精密分级、高度均化、分散、复合包覆、改性改质、干燥、烧结成型、储存、包装、输送、纳米粉体合成与应用、粉体性能检测等操作单元、合成工艺或集成技术。与这些单元、工艺或技术有关的粉体加工技术已广泛应用到电子信息、航空航天、新材料、新能源、生物工程、建材、机械、塑料、橡胶、矿山、冶金、医药、食品、饲料、农药、化肥、造纸、资源再生、环境保护、交通运输等国民经济的各个领域或行业,已成为人们公认的、与现代科学技术密切相关的、植根于传统产业的必不可少的基础性技术。

粉体加工技术既服务于传统产业,又开拓着战略性新兴产业,已经受到越来越多的研究者、技术人员和企业管理者关注和重视。不同行业、领域或企业之间针对同样的加工过程都需要进行必要的学术或技术交流,从而提升从业人员的整体素质和管理水平,推动粉体技术进步。“先进粉体技术”丛书就是因应上述形势和需要而组织出版的。

由清华大学材料科学与工程系盖国胜教授等人组织

和策划出版的“先进粉体技术”丛书不仅包括传统的粉碎、分级、混合等实际操作单元,还包括与粉体加工过程密切相关的辅助环节、加工助剂、生物材料、技术标准以及生产过程的故障处理等内容。本丛书包含的各个分册均以“粉体”为主线,分别介绍了粉体加工技术在某一“点”的研究现状与发展趋势,这种论述和内容安排不仅有助于读者将关注点集中在某个局部或某个技术问题,而且很容易将单一的应用技术与实际生产结合起来。我相信本丛书的出版不仅能满足高校和科研院所相关专业师生的教学需要,也能够满足这些机构的科研人员和生产企业的技术人员了解粉体加工技术的要求。为此,我谨向本丛书的编写者和出版者表示由衷的感谢,衷心希望本丛书的编写和出版能够对推动相关行业或领域的学术交流和科技进步产生应有的作用。

中国工程院院士、西安建筑科技大学校长

徐德刚

2012年6月于西安



中粉体改性效果评价的部分测试得到了多位博士和硕士研究生的协助与支持。在编写过程中参阅了大量国内外文献,在此谨对上述审稿专家、研究生和文献作者一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中如有错误或有待进一步讨论改进之处,恳请广大读者给予批评指教。

作 者

2013年5月



# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 粉体表面改性的涵义	1
1.2 粉体表面改性的作用	3
1.3 粉体表面改性的研究内容	4
1.4 粉体表面改性的发展趋势	5
第 2 章 粉体表面改性方法与工艺	7
2.1 概述	7
2.2 粉体表面改性方法	7
2.2.1 物理涂覆改性	7
2.2.2 表面化学改性	8
2.2.3 接枝改性	8
2.2.4 机械力化学改性	9
2.3 粉体表面改性工艺	11
2.3.1 干法工艺	11
2.3.2 湿法工艺	12
2.3.3 复合工艺	14
第 3 章 表面改性剂	16
3.1 偶联剂	16
3.1.1 硅烷偶联剂	17
3.1.2 钛酸酯偶联剂	20

3.1.3	铝酸酯偶联剂 .....	24
3.1.4	锆铝酸盐偶联剂 .....	26
3.1.5	有机铬偶联剂 .....	27
3.2	表面活性剂 .....	28
3.2.1	阴离子表面活性剂 .....	28
3.2.2	阳离子表面活性剂 .....	30
3.2.3	非离子表面活性剂 .....	30
3.3	有机硅 .....	31
3.4	不饱和有机酸 .....	32
3.5	聚烯烃低聚物 .....	33
3.6	超分散剂 .....	33
3.7	水溶性高分子材料 .....	34
<b>第 4 章</b>	<b>表面改性装置与设备 .....</b>	<b>36</b>
4.1	间歇作业式搅拌混合机 .....	36
4.1.1	高速混合搅拌机 .....	36
4.1.2	卧式桨叶混合机 .....	37
4.2	连续式粉体表面改性机 .....	39
4.2.1	三转子连续改性装置 .....	39
4.2.2	PSC 型粉体表面改性机 .....	41
4.3	具有冲击和粉碎作用的表面改性机 .....	42
4.3.1	高速冲击式粉体改性机 .....	42
4.3.2	涡轮磨 .....	43
4.3.3	干燥式粉碎和表面改性机 .....	44
4.3.4	附加改性功能的超细粉碎设备 .....	45
4.4	湿法表面改性设备 .....	47

<b>第 5 章 改性效果的预先评价</b> .....	49
5.1 概述 .....	49
5.2 基于颗粒表面吸附行为的评价 .....	50
5.2.1 药剂吸附量评价法 .....	50
5.2.2 表面自由能评价法 .....	50
5.3 基于颗粒表面润湿性的评价 .....	52
5.3.1 测定界面接触角 .....	52
5.3.2 定性描述分散与聚团行为 .....	54
5.3.3 定量描述分散与聚团行为 .....	56
5.4 分析技术评价 .....	61
<b>第 6 章 矿物粉体湿式机械力化学表面改性</b> .....	63
6.1 概述 .....	63
6.2 试验研究方法 .....	65
6.2.1 粉碎与改性的关系及试验流程 .....	65
6.2.2 原料和试剂 .....	66
6.2.3 试验设备和仪器 .....	69
6.2.4 改性效果和产物性能评价 .....	70
6.3 表面改性技术 .....	72
6.3.1 表面改性剂种类与用量的影响 .....	72
6.3.2 浆料条件的影响 .....	76
6.3.3 机械力条件的影响 .....	83
6.3.4 优化工艺条件 .....	98
6.4 粉碎机机械力化学效应及对改性的影响 .....	99
6.4.1 超细研磨机械力对表面改性效果的影响 .....	99
6.4.2 碳酸钙湿法超细研磨中的机械力 化学效应 .....	102

6.4.3	粉碎机械力化学效应影响表面改性的机制	108
6.5	改性矿物粉体的性能与应用	112
6.5.1	物理性能	112
6.5.2	填充聚乙烯塑料的性能	117
6.6	矿物粉体湿式机械力化学改性工艺特征	118
6.6.1	工艺实质	118
6.6.2	工艺特点	118
6.6.3	工艺影响因素及其相互关系	119
<b>第7章</b>	<b>粉体表面改性的机理</b>	<b>121</b>
7.1	概述	121
7.1.1	改性剂与颗粒表面的相互作用	121
7.1.2	改性颗粒与有机基体之间的相互作用	122
7.1.3	问题与展望	123
7.2	硬脂酸钠改性碳酸钙的作用机理	124
7.2.1	研究内容和方法	124
7.2.2	SS在碳酸钙表面的作用性质	124
7.2.3	SS在碳酸钙表面的化学吸附模型	128
7.3	钛酸酯改性碳酸钙和硅灰石的作用机理	131
7.3.1	研究方法	131
7.3.2	钛酸酯与碳酸钙表面的作用机理	131
7.3.3	钛酸酯与硅灰石表面的作用机理	134
7.4	烷胺双甲基磷酸改性碳酸钙的作用机理	137
7.4.1	研究方法	137
7.4.2	WTP-08与碳酸钙表面的作用机理	138
7.4.3	WTP-08在碳酸钙表面的化学吸附模型	141

第 8 章 矿物粉体表面改性实践与应用·····	145
8.1 碳酸钙粉体改性与应用·····	145
8.2 高岭土和煅烧高岭土的改性与应用·····	148
8.3 硅灰石的改性与应用·····	150
8.4 云母的改性与应用·····	151
8.5 水镁石的改性与应用·····	154
参考文献·····	157

# 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积的覆盖,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