

纳米 Eu_2O_3 的表面修饰及其在 PP 中的分散性研究^{*}王连军^{1,2}, 刘冠彬³

(1. 湖南工程学院 化学化工学院, 湖南 湘潭 411104;

2. 三水佳利达纺织染有限公司, 广东 佛山 528143;

3. 湖南工程学院 纺织服装学院, 湖南 湘潭 411104)

摘 要: 以钛酸酯偶联剂在无水乙醇中对纳米氧化铕进行表面修饰, 分别测定了处理好的样品的粒径及分布、在二氧六环中的沉降稳定性以及在聚丙烯中的分散性。结果表明, 表面修饰有利于纳米氧化铕在聚丙烯中的分散, 其中以 10% 钛酸酯处理的效果最佳; 处理后样品的红外光谱表明, 纳米氧化铕与偶联剂发生了化学键合作用, 他们之间并不是简单的物理包覆。

关键词: 氧化铕; 聚丙烯; 表面修饰; 分散性; 稀土

中图分类号: TQ82.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)05-0032-05

一般来说, 纳米材料的表面改性按工艺大致分为: (1) 表面覆盖改性; (2) 机械化学改性; (3) 外膜层改性; (4) 局部活性改性; (5) 高能量表面改性; (6) 利用沉淀反应进行表面改性^[1]。在以上方法中, 最简单和最常用的方法是添加界面改性剂, 即分散剂、偶联剂等。分散剂能改善填料粒子和基体的界面结合。偶联剂则可和基体有强的相互作用^[2,3]。利用化学和物理吸附作用, 如表面活性剂的吸附、微胶囊化技术等有机包覆方法改变无机粉体的分散性能, 在涂料、复合材料等行业有着广泛的应用。Chang - qing Xia^[4] 将 CMC (羧甲基纤维素钠) 和柠檬酸作为两种不同的分散剂加入到带有纳米粒子的氧化物陶瓷涂层中, 与未添加分散剂的相比, 显示了较强的分散性和稳定性; 华勇^[5] 针对陶瓷磨具在浇注成型工艺中存在的问题, 对 SiC 微粉进行表面改性, 通过硅烷偶联剂疏水预处理和丙烯酸酐在其表面接枝聚合改性, 获得了有机包覆改性的 SiC 微粉, 制备出了在水基体系中分散稳定的改性 SiC 悬浮浆料, 改善了陶瓷结合剂磨具水浇注成型工艺性能; 对纳米粒子进行表面改性解决其团聚问题是发挥其应拥有性能的关键, 也是目前研究的关键和热点问题, 除上面提到的无机涂覆、表面有机

吸附、偶联剂疏水化处理接枝反应等改性方法外, 其他方法如元素包覆技术、生物大分子包覆技术^[6]、等离子体或辐照处理^[7] 即利用等离子体中的电子、粒子、自由基以及其他激发态分子等活性粒子使单体聚合的方法等。氧化铕是一种用途广泛的稀土材料, 例如用于发光材料、催化剂、光能转换剂、彩色电视机红色荧光粉激活剂等, 其纳米化后将具有更多新的功能。关于纳米 Eu_2O_3 的制备方法已有很多报道^[8-10]。本文采用偶联剂法对纳米 Eu_2O_3 进行表面改性, 对处理效果进行表征, 并对其在聚丙烯基体中的分散情况进行了研究, 使聚丙烯获得优异的着色性能。

1 实验

1.1 主要原料与设备

聚丙烯切片: Z30S, 福建泉州石化公司, MI (10 min) 16 g; 纳米 Eu_2O_3 : 江苏卓群纳米稀土股份有限公司; 偶联剂: 钛酸酯偶联剂, 化学纯, NDZ - 401 (配位型), 不溶于水, 易水解, 上海化学试剂有限公司; 无水乙醇: 分析纯; 二氧六环: 分析纯; 双螺杆挤

^{*} 收稿日期: 2011-10-13

基金项目: 湖南省教育厅科研资助项目 (11C0332)

作者简介: 王连军 (1974-), 男, 湖南宁乡人, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 纤维功能材料的改性及其应用。

压机: SHL-35 型, 上海自动化仪表四厂; CQX 25-06 超声波清洗器, 上海必能信超声有限公司; Mastersizer 2000 粒度测试仪, 美国 Malvern 公司, 粒径测试范围: $0.020\ \mu\text{m} \sim 2000.000\ \mu\text{m}$, 光源: 高稳定性红光主光源, 固体蓝光辅助光源; TU-1901 双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; NEXUS-670 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司。光谱范围: 红外 $350\ \text{cm}^{-1} \sim 7400\ \text{cm}^{-1}$, 拉曼 $100\ \text{cm}^{-1} \sim 3600\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率 $<0.09\ \text{cm}^{-1}$; JSM-5600LV 型电子显微镜 (SEM); JEM-100CX 型透射电子显微镜 (TEM)。

1.2 Eu_2O_3 的表面处理

在三颈烧瓶中加入 10 g Eu_2O_3 粉体, 把钛酸酯偶联剂分别以 5%、10%、15% 的质量比加入其中, 以无水乙醇为溶剂, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右搅拌回流 3 h。将处理好的样品烘干研细待用。

2 结果与讨论

2.1 氧化铕粒子粒径尺寸及分布

对未修饰和偶联剂处理量分别为 5%、10%、15% 的 Eu_2O_3 样品 a、b、c、d 在激光粒度仪上进行粒径测试。测试条件: 颗粒折射率为 1.520, 颗粒吸收率 0.1, 分散介质为水, 分散剂折射率 1.330。表 1 为 Eu_2O_3 粒子的粒径测试结果。

表 1 Eu_2O_3 粒子的粒径测试结果
Table 1 Eu_2O_3 particle size and distribution results

样品	一致性 (均匀性)	比表面积 $I/(\text{m}^2/\text{g})$	表面积 平均粒径 $D[3,2]/\mu\text{m}$	体积平均 粒径 $D[4,3]$ $/\mu\text{m}$
a	5.61	1.93	3.101	25.310
b	6.10	2.32	2.587	21.493
c	6.32	2.18	2.751	23.228
d	4.36	2.27	2.648	24.600

图 1 为各样品的粒径尺寸分布。从颗粒粒径分布的变化可看出, 经钛酸酯偶联剂处理的 Eu_2O_3 粒子 (b~d) 的粒径都比相应未修饰粒子的平均粒径要小, 并且经处理的 Eu_2O_3 粒子的比表面积都有不同程度的增加。这说明长链型的钛酸酯偶联剂包覆在粒子的周围, 静电斥力的作用起到了保障空间稳定的作用。粒子平均粒径的减小说明偶联剂的处理可以减小粒子团聚的倾向。相对 5% 和 15% 修饰的 Eu_2O_3 粒子, 经 10% 比例修饰的 Eu_2O_3 粒子的粒径分布最窄, 平均粒径较小, 说明偶联剂的处理量并非

越大越好, 在选用的三个比例中, 用 10% 比例修饰的效果最好。

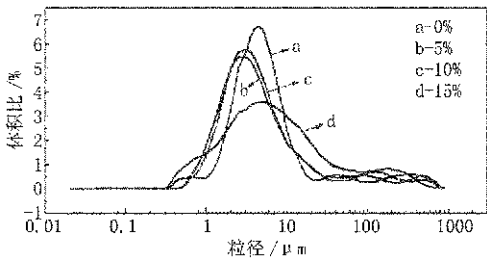


图 1 表面修饰前后 Eu_2O_3 粒子的粒径分布图
Fig. 1 Modified Eu_2O_3 particle size distribution

2.2 沉降稳定性分析

当纳米粒子表面修饰效果良好时, 大部分粒子的表面能增加, 表面电荷被消除, 表面极性被减弱, 这些表面修饰效果良好的纳米粒子将在溶剂中得到较好的分散, 可以在溶剂中不发生团聚, 并悬浮在溶剂的上层, 经同样时间静置沉降之后, 应仍悬浮在上层, 则其上层清液所测得的吸光度将大于表面修饰效果不佳的相应粒子, 而下层静置液所测得的吸光度将小于表面修饰效果不佳的相应粒子。

通过紫外可见分光光度计测定了经不同沉降时间后 Eu_2O_3 粒子在二氧六环分散体系中的吸光度, 并以吸光度对沉降时间作图, 比较 Eu_2O_3 微纳粒子修饰前后在单体二氧六环中的分散情况 (图 2)。由图 2 可知, 经过表面修饰的 Eu_2O_3 微纳粒子, 其下层静置液的吸光度都小于未修饰的粒子, 说明经偶联剂表面改性微纳粒子的沉降性能得到了提高。其中修饰比例为 10% 时, 修饰后的微纳粒子在二氧六环中的吸光度最小, 沉降速率最慢, 其改性效果最为明显。

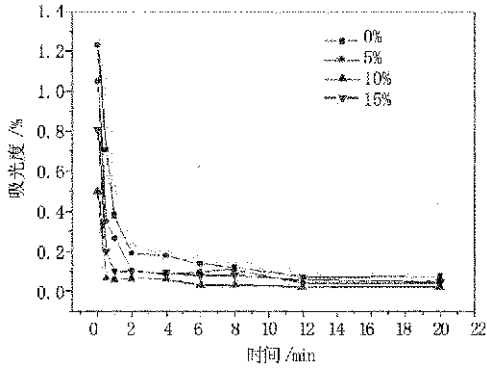


图 2 钛酸酯偶联剂修饰 Eu_2O_3 粒子在二氧六环中的吸光度随时间变化曲线
Fig. 2 Sedimentation curves of Eu_2O_3 particles modified by coupling agent in dioxane

2.3 红外吸收光谱分析

选用处理效果最佳的 c 试样和未经处理的 a 试样在真空干燥后,用 KBr 压片制样,采用透射方法在傅立叶红外分光光度计上进行光谱分析(图 3)。

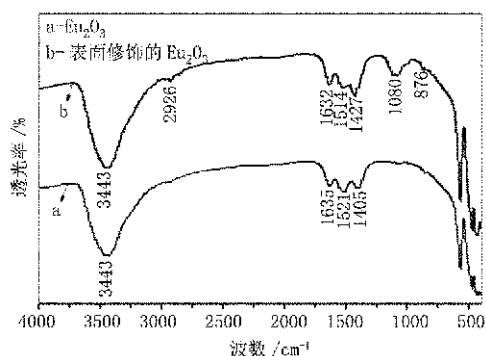


图 3 表面修饰前后 Eu_2O_3 粒子的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of modified and unmodified Eu_2O_3 particles

由于组成 Eu_2O_3 微纳粒子的原子质量比较大,且晶格振动的力常数小,使得 Eu_2O_3 粒子的红外光谱比有机化合物要简单得多。仅在中红外区波数分别为 1405 cm^{-1} 、 1521 cm^{-1} 、 1635 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 、 3443 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰。由图 3b 可以看出,经钛酸酯偶联剂修饰的 Eu_2O_3 粒子比未修饰的粒子多呈现三个峰,其中在 1080 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是钛酸酯中 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 的特征峰。 2926 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{H}$ 基团的吸收峰,是钛酸酯结构中的长链烷基形成的。氧化铈的特征峰 1405 cm^{-1} 左移至 1427 cm^{-1} ,而 1635 cm^{-1} 、 1521 cm^{-1} 两处的吸收峰分别右移至 1632 cm^{-1} 、 1514 cm^{-1} 处,原因是在乙醇分散介质中处理的 Eu_2O_3 颗粒中,有部分 O 原子与

钛酸酯中的 $-\text{COOH}$ 进行了物理结合, 876 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,对应于 COO^{-1} 的振动,由此可以断定钛酸酯偶联剂与 Eu_2O_3 颗粒表面发生了化学键合,形成电子耦合,影响了特征频率,产生位移。

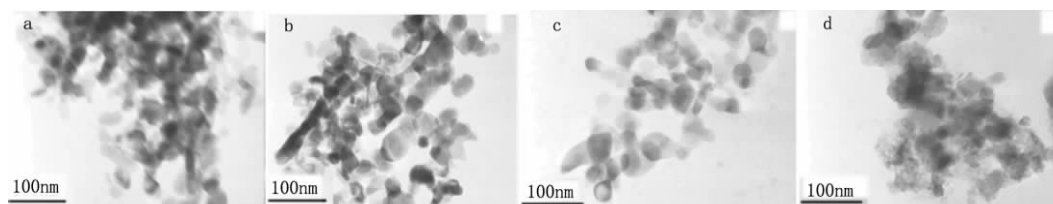
2.4 Eu_2O_3 在聚丙烯中的分散性

选择经不同偶联剂处理过的 Eu_2O_3 在二氧六环体系中分散效果最好的比例,以 5% 的质量比添加到聚丙烯中,在微型双螺杆挤出机中共混。

2.4.1 Eu_2O_3 /聚丙烯共混物的 TEM 照片分析

图 4 是未经表面修饰和经过表面修饰的 Eu_2O_3 粒子在聚丙烯中的 TEM 照片。通过对比图 4a~4d 可知,未经表面修饰的纳米粒子成明显的聚集态,基本上很难区分单个的粒子,而是成为紧密的粒子簇;而经过钛酸酯偶联剂修饰的粒子要比未修饰的分散状况有所改善,整个粒子簇变得较为松散。这是由于纳米粒子表面能高,比表面积大,其表面电荷易产生富集,使邻近粒子间形成范德华静电引力,在这种静电力的作用下粒子相互靠在一起,形成团聚体。经修饰后的 Eu_2O_3 微纳粒子表面包覆了一层有机层,增加了单个粒子间的距离,粒子不再紧密接触,从而易在有机溶剂中分散,团聚程度有所缓解。

其中图 4b 试样, Eu_2O_3 粒子仍有团聚,团聚体尺寸仍较大;修饰比例最高的 Eu_2O_3 粒子(图 4d)虽然团聚体尺寸有所减小,但单个粒子出现堆积,说明过量的表面处理剂也不利于纳米粒子分散性的改善;而 10% 比例偶联剂修饰的 Eu_2O_3 粒子(图 4c)较其他修饰比例的 Eu_2O_3 粒子在聚丙烯中的团聚较小,粒子分布也较均匀,分散性提高得较为明显。因此,结合前述粒径测试和沉降性能分析可知,偶联剂的修饰存在最佳的比例范围,在所选取的三个比例中以 10% 的修饰比例为最佳。



a: 未修饰 Eu_2O_3 ; b: 5% 钛酸酯修饰 Eu_2O_3 ; c: 10% 钛酸酯修饰 Eu_2O_3 ; d: 15% 钛酸酯修饰 Eu_2O_3

图 4 修饰前后 Eu_2O_3 在聚丙烯体系中的 TEM 照片

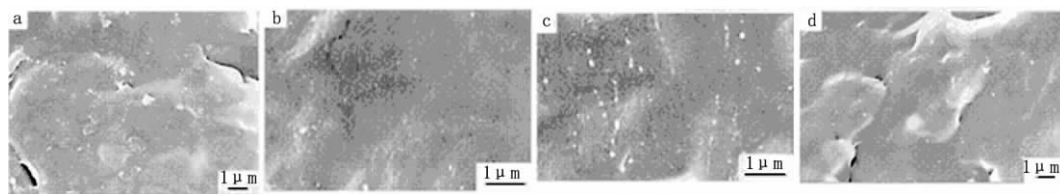
Fig. 4 TEM images of unmodified and modified Eu_2O_3 in PP

2.4.2 纳米 Eu_2O_3 /聚丙烯共混物 SEM 分析

将共混挤出物在液氮中折断,抽真空喷金,在 JSM-5600LV 型电子显微镜上观察试样断面的形态结构并拍照。图 5 为共混物在扫描电镜上得断面照片。

从图 5 中可以看出,未修饰的 Eu_2O_3 /PP 共混物(图 5a)部分 Eu_2O_3 粒子(各图中的白色小粒子)的尺寸在 100 nm 以下,但聚集的(图中较大的白色粒子)颗粒较多。钛酸酯以 5% 的比例修饰的 Eu_2O_3 /PP 共混物中(图 5b),粒子的分散性与未修饰的相比有所提高,颗粒聚集的程度减小,但仍有部

分聚集。钛酸酯以 10% 的比例修饰的 Eu_2O_3 /PP 共混物中(图 5c),粒子的分散均匀,颗粒聚集的程度小,粒子尺寸小于 100 nm。钛酸酯以 15% 的比例修饰的 Eu_2O_3 /PP 共混物中(图 5d),粒子分散性较好,但又逐渐趋于团聚。由此从各图可知,以 10% 钛酸酯修饰的 Eu_2O_3 在 PP 切片中的分散效果最好。这说明表面处理,偶联剂在 Eu_2O_3 表面形成了包覆层,不仅降低了 Eu_2O_3 的表面能,减弱了粒子间的聚集,偶联剂的亲油性基团增加了 Eu_2O_3 与聚丙烯的相容性,从一定程度上阻止了颗粒间的团聚,有利于均匀分散。



a: 未修饰 Eu_2O_3 ; b: 5% 钛酸酯修饰 Eu_2O_3 ; c: 10% 钛酸酯修饰 Eu_2O_3 ; d: 15% 钛酸酯修饰 Eu_2O_3

图 5 经偶联剂处理前后的纳米 Eu_2O_3 /PP 共混物断面 SEM 照片

Fig.5 SEM images of unmodified and modified Eu_2O_3 in PP

3 结论

1. 以乙醇为分散介质,采用钛酸酯偶联剂对 Eu_2O_3 粒子进行表面修饰,有效提高了 Eu_2O_3 微纳粒子在有机溶剂二氧六环中的分散性与稳定性。 Eu_2O_3 粒子的表面修饰效果受偶联剂用量的控制存在最优的配比,紫外可见光谱及电镜分析表明,以 10% 比例修饰 Eu_2O_3 粒子后,其粒子簇较松散,团聚最小,分布较均匀,分散性最佳。

2. 通过红外光谱分析可知,钛酸酯偶联剂与 Eu_2O_3 微纳粒子之间发生了化学反应,同时存在着化学吸附和物理吸附。

参考文献:

- [1] 吴崇浩,王世敏. 纳米微粒表面修饰的研究进展[J]. 化工新型材料, 2002, 30(7): 1-5.
- [2] 刘铃声,熊晓柏,陈建利,等. 纳米粉体表面改性研究现状[J]. 稀土, 2011, 32(1): 80-85.
- [3] Zhonghua Wu, Robert E Benfield. Cerium oxide nanoparticles coated by surfactant sodium bis(2-ethylhexyl)

sulphosuccinate(ATO): local atomic structures and X-ray absorption spectroscopic studies[J]. Journal of Physics, 2001, 13: 5269-5275.

- [4] Xia C Q, Gu Y, Zeng F H. Stability of aqueous nano-ceramic coatings with two different dispersants[J]. Journal of Cent South University Technology, 2003, 10(2): 87-90.
- [5] 华勇. 碳化硅微粉表面改性及其在磨具中的应用[D]. 河南: 郑州大学, 2006.
- [6] 王瑞芬,张胤. 纳米 CeO_2 粉体制备方法的研究进展[J]. 稀土, 2011, 32(2): 82-86.
- [7] 张玉龙,高树理. 纳米改性剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004. 1-5.
- [8] 吴也,陈洪,张荔,等. Eu_2O_3 纳米晶形貌模拟及其最佳纳米尺度计算[J]. 稀土, 2009, 30(3): 31-35.
- [9] Zhao Zhenyu, Shi Jiatian, Sun Zhenrong, et al. Nonlinear optical properties of Eu_2O_3 doped $5\text{ZnO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-75\text{TeO}_2$ glasses[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(23): 2446-2448.
- [10] 张琳丽,凌亚文,张玲,等. Eu^{3+} 掺杂纳米 ZnO 的制备和发光特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 370-373.

Surface Modification of Europia Nanoparticles and Its Dispersion in Polypropylene

WANG Lian-jun^{1,2}, LIU Guan-bin³

(1. The Chemistry and Chemical Engineering College of Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China;

2. Sanshui Jialida Textile Dyeing & Finishing Co., LTD, Foshan 528143, China;

3. The Textile and Clothing College of Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: The europia nanoparticles were treated by titanate coupling agents in the alcohol. The particle size distribution, stability in dioxane and dispersion in polypropylene after surface modification were measured. The results showed that the optimal content of coupling agent weight ratio to amount of Eu_2O_3 particles is 10%, and modified particles achieved less aggregation and good dispersion in polypropylene. The infrared spectrum of sample treated showed that new chemical bond between Eu_2O_3 and coupling agents forms and the effect is not a simply physical coating.

Key words: europia; polypropylene; surface modification; dispersion; rare earth

“脱硝用纳米稀土与纳米过渡金属催化剂” 项目荣获国家 863 计划立项

2012 年 6 月,北海市辉煌朗洁环保科技有限公司申请的项目通过了中科院 863 计划专家组的评审,并获国家 863 计划立项。项目课题为“脱硝用纳米稀土及纳米过渡金属催化剂研发与应用”。

2012 年 7 月,全国 863 专家组及国家科技部领导经考评后决定:由北海市辉煌朗洁环保科技有限公司独立承担此项目,这是广西唯一一家独立承担国家 863 项目的企业,也是全国仅有的三家企业之一。目前,公司正与中科院国家纳米科学中心合作,在北海高新区国家级孵化器筹备成立纳米材料公司。此项目一将投产,会使我国的火力发电工业废气处理达到世界先进水平,摆脱处理材料全部进口的局面,也将使我国民用(军用)船舶、各种机器车辆(军用装甲车)的黑烟净化处理达到世界先进水平。

[中国稀土网站]