

固相法磷酸铝的表面疏水改性

王秋入, 霍冀川, 雷永林

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:为了提高磷酸铝与有机物的相容性,利用固相法对磷酸铝粉体进行表面疏水改性,采用傅里叶红外光谱、热重分析和热场发射扫描电子显微镜等测试手段对改性前、后粉体的性质以及改性机理进行分析。结果表明,在 80 °C 恒温水浴下,经质量分数为 6% 的硅烷偶联剂改性后,磷酸铝粉体的活化指数达到 99% 以上,与水的接触角约为 130°; 200 °C 热处理 2 h 后,偶联剂对粉体表面的改性方式由物理吸附转变为化学吸附,活化指数达到 100%,与水的接触角提高为 145° 左右。

关键词:磷酸铝;固相法;硅烷偶联剂;表面疏水改性

中图分类号: TQ133.1

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2013)02-0060-05

Surface Hydrophobic Modification of Aluminum Phosphate by Solid-state Method

WANG Qiuru, HUO Jichuan, LEI Yonglin

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To improve compatibility of aluminum phosphate and organics, the surface hydrophobic modification of aluminum phosphate powders were researched by solid-state method. The properties of aluminum phosphate powders before and after modification as well as the modification mechanism were analyzed by the test means of FTIR, TG and TFSEM. The results indicate that at thermostatic water bath of 80 °C, the activation index of aluminum phosphate powders is more than 99% after modified by silane coupling agent with the mass fraction of 6%. The static water contact angle is about 130°. After heated at 200 °C for 2 h, the modifying method is transformed from physical adsorption to chemical adsorption. The activation index increases to 100% and the static water contact angle reaches 145°.

Key words: aluminum phosphate; solid-state method; silane coupling agent; surface hydrophobic modification

磷酸铝为白色粉末或白色晶体,具有耐火度高、

耐候性好、无收缩性、强度和耐磨性高等特点,因此广泛用于建材、耐火材料、化工、航天航空等领域。若将磷酸铝作为填充改性材料应用于塑料、橡胶和涂料等行业,可提高复合材料的耐磨性、耐热性等。磷酸铝属于极性物质,呈亲水疏油性,与有机高聚物之间的极性差异较大,相容性不好,两者混合会出现界面分离现象,导致材料性能不稳定;另外,磷酸铝本身易团聚,表面存在较强的亲水性羟基,极易吸潮,严重影响材料的介电性能和力学性能;因此,必须对磷酸铝进行改性,以改善其表面的物理化学性质,增强它与有机高聚物或树脂的相容性,提高材料的机械强度,并降低制品的生产成本。

目前,无机颗粒疏水改性的相关报道很多^[1-5]。Li Liaosha 等^[6]以硬脂酸为改性剂,通过机械研磨和加热的方法对超细硅酸铝进行表面疏水改性,改性后粉体的接触角为 103°,但当加热温度超过 180 °C 时,疏水性消失。Yan Hong 等^[7]在 Mg(OH)₂ 纳米颗粒表面接入聚甲基丙烯酸甲酯,从而达到疏水效果。董磊等^[8]用 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷及聚乙烯醇通过机械搅拌对 Cu₂O 颗粒表面有机改性,改性后粉体与水的接触角为 132°,达到了疏水效果。苏爱玲等^[9]采用表面化学改性的方法,使硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂的官能团与 Al(OH)₃ 颗粒表面的羟基或质子发生化学反应偶联到颗粒表面,从而达到疏水效果。早期的研究表明,低分子量的硅烷偶联剂或表面活性剂作为改性剂对无机粒子表面进行改性被认为是最传统、最有效的^[10-13]。本文中以甲基三乙氧基硅烷为改性剂,通过机械搅拌的方式对磷酸铝粉体进行疏水改性。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

实验原料如下:磷酸铝,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;甲基三乙氧基硅烷(CH₃Si(OCH₂CH₃)₃),化学纯,浙江衢州正邦有机硅有限公司。

实验仪器如下:JJ-1 型精密定时电动搅拌器,江苏无锡建仪仪器机械有限公司;ISO-679 型恒温水浴

收稿日期:2012-09-11,修回日期:2012-11-10。

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)重点项目,编号:2009AA035002。

第一作者简介:王秋入(1987—),女,硕士研究生,研究方向为功能复合材料。电话:15983697319, E-mail:qiuru_wang@163.com。

通信作者:霍冀川(1962—),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为复合功能材料、生物质化学和混凝土外加剂。电话:0816-2419209, E-mail:huojichuan@swust.edu.cn。

锅,江苏无锡建仪仪器机械有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,江苏无锡建仪仪器机械有限公司;SFJ-400型高速分散机,上海现代环境工程技术有限公司;ZG-85型高温炉,江苏无锡建仪仪器机械有限公司。

1.2 改性实验

用高速分散机将磷酸铝粉体研磨至细,并过400目筛;然后称取一定量的磷酸铝于烧瓶中,加入适量的改性剂;将烧瓶置于恒温水浴中加热并搅拌;一段时间后,取出样品烘干,即得疏水磷酸铝粉体。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 活化指数测试

改性后的磷酸铝表面由极性变为非极性,对水呈现较强的非浸润性,具有的巨大表面张力使其漂浮不沉。活化指数的测试方法如下:称取5g改性后的磷酸铝粉体,加入盛有100mL蒸馏水的烧杯中,用玻璃棒充分搅拌,静置6h;然后将沉降于杯底的物料过滤、烘干并称重;粉体的活化指数计算公式^[14]为

$$H = [(m - m_s) / m] \times 100\%$$

式中: H 为活化指数,%; m 为样品总质量,g; m_s 为样品中沉降部分的质量,g。

1.3.2 接触角测试

液滴与固相表面的接触角能反应固相表面的疏水性,接触角越大,表明材料的疏水性越好。接触角的

测试方法如下:将样品用粉末压片机压制成片,然后采用DSA 30E型接触角测试仪(德国KRÜSS股份有限公司)测试,比较各样品片的接触角。

1.3.3 其他性能测试

采用Necolet380型智能傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国热电尼高力公司)测试分析改性前、后磷酸铝粉体表面基团的变化;样品颗粒改性前、后的微观形态可以通过Ultra55型热场发射扫描电子显微镜(TFSEM,德国Zeiss公司)进行表征;采用SDT Q600型同步热分析仪(美国TA仪器公司)在室温低于1000℃,空气气氛下,以20℃/min的升温速率进行热重(TG)测定,比较改性前、后样品在高温下的热稳定性;改性前、后粉体zeta电位的变化通过PALS型zeta电位分析仪(美国布鲁克海文仪器公司)测得。

2 结果与讨论

2.1 活化指数曲线分析

图1所示为不同改性条件下磷酸铝的活化指数曲线。可以看出,磷酸铝粉体的粒径、改性剂用量和改性温度都对改性效果有很重要的影响,而改性时间的影响不大。

由图1(a)可知,相同条件下,未经细磨的磷酸铝

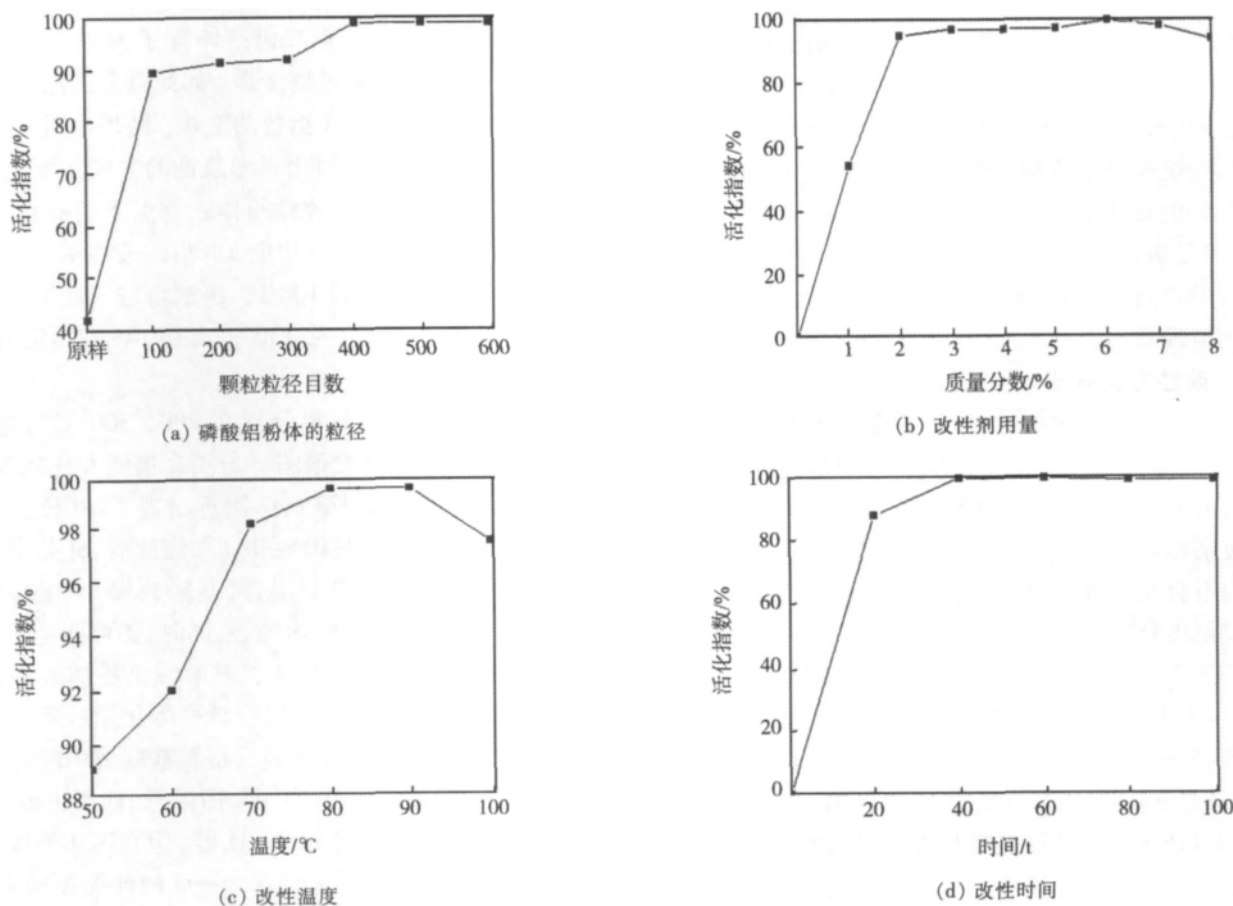


图1 不同改性条件下磷酸铝的活化指数曲线

Fig. 1 Activation index curves of aluminum phosphate at different modifying conditions

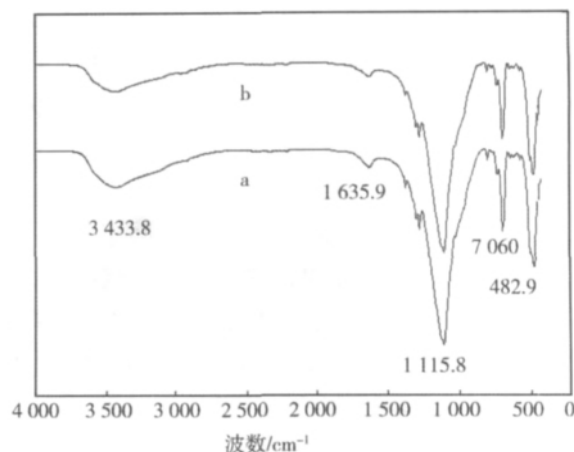
改性后的活化指数只有 41.25%，然而磷酸铝粒径越小，疏水改性的效果越好；当磷酸铝细磨过 400 目筛（粒径小于 $38\ \mu\text{m}$ ）后，改性后的活化指数达到 99.67%。这是由于颗粒粒径越小，表面活性越强，越有利于改性剂与表面的作用，并且粒径越小，颗粒表面被改性剂的碳链包覆越完全，形成更有效的空间位阻，因此疏水效果越好。由图 1(b)可知，随着甲基三乙氧基硅烷用量占磷酸铝用量的质量分数从 1% 变化至 6%，改性粉体的活化指数逐渐增大，当甲基三乙氧基硅烷的质量分数为 6% 时，活化指数达到 99.67%；但是继续增大改性剂用量，粉体的活化指数反而呈减小趋势。这可能是因为磷酸铝粉体表面含有亲水基团，当甲基三乙氧基硅烷加入量较少时，对磷酸铝粉体表面改性不完全，不能形成完整的表面吸附，粒子表面仍有部分亲水基团裸露，造成活化指数较小。随着甲基三乙氧基硅烷用量的增大，其中疏水基团的含量提高，粒子表面吸附的完整度增加，活化指数也逐渐增大；当甲基三乙氧基硅烷的质量分数达到 6% 时，它会在粒子表面形成完整的单分子层吸附，使活化指数达到最大；再增大甲基三乙氧基硅烷的用量，会造成其分子间的相互作用，粒子发生团聚，稳定性降低，进而活化指数减小。

改性实验是在恒温水浴条件下进行的，由图 1(c)可知，恒温温度对改性效果有较显著的影响，随着改性温度的升高，改性后粉体的活化指数也增大；当温度升至 $80\ ^\circ\text{C}$ 时，活化指数达到 99.67%；继续升高改性温度至 $90\ ^\circ\text{C}$ 以上时，活化指数反而减小。这是因为在低于 $80\ ^\circ\text{C}$ 的温度区域内，升高温度有利于甲基三乙氧基硅烷吸附于磷酸铝颗粒表面形成包覆膜，所以获得更好的疏水效果，活化指数随着温度的升高而增大；但是吸附反应是放热反应，温度过高不利于吸附反应的进行；当温度超过 $90\ ^\circ\text{C}$ 时，易发生解吸，导致活化指数减小。

2.2 改性方式分析

经过表面化学改性，改性剂在晶体表面一般是单分子层吸附，吸附方式有 2 种^[15]：一种是通过表面异性电荷的静电作用形成物理吸附，该吸附结合强度低，为可逆吸附，物质容易脱附；另一种是通过恰当官能团的络合化学吸附，该吸附结合强度高，不可逆，吸附物质很难脱附。

图 2 为改性前、后磷酸铝粉体的傅里叶红外光谱图。可以看出，由于磷酸铝粉体易吸潮，所以谱线 a 中 $3\ 433.8\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了吸附水的反对称伸缩振动峰，而 $1\ 635.9\ \text{cm}^{-1}$ 处为结晶水 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰； $1\ 115.8\ \text{cm}^{-1}$ 处最强吸收带归属为 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体的非对称伸缩振动吸收峰； $706\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰应归属为 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体的对称伸缩振动吸收峰； $482.9\ \text{cm}^{-1}$



a—改性前；b—改性后。

图 2 改性前、后磷酸铝粉体的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of aluminum phosphate powders before and after modification

处的强吸收峰为 $\text{P}-\text{O}$ 的弯曲振动峰^[16]。对比谱线 a、b 发现，改性后吸附水和结晶水的振动吸收峰减弱，说明改性后磷酸铝的亲水性减弱，疏水性增强。同时，改性后的谱图中并未出现甲基三乙氧基硅烷的明显的吸收峰，这可能是由于甲基三乙氧基硅烷的量在粉体中所占比例很小， $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰弱，导致被羟基或 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的吸收峰掩盖。

甲基三乙氧基硅烷易溶于丙酮，为了确定甲基三乙氧基硅烷对磷酸铝表面的改性方式，取适量活化指数为 99.67% 的改性磷酸铝粉体置于丙酮溶剂中，剧烈搅拌后静置，最后过滤干燥。如此重复洗涤 5 次，比较洗涤前、后粉体活化指数的变化。结果表明，经丙酮洗涤后，改性粉体的活化表面改性的方式主要是物理吸附。实验还研究了改性粉体在高温下的疏水效果，结果表明，在 $200\ ^\circ\text{C}$ 下灼烧 2 h 后的改性磷酸铝粉体的活化指数几乎达到 100%，接触角与未高温处理过的改性磷酸铝相比，从 130° 提高到 145.77° （见图 3），粉体的疏水性增强。

图 4 为改性磷酸铝分别在 200 、 $300\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 样品的傅里叶红外光谱图。与图 2 谱线 b 比较发现，图 4 谱线 a 中在 $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 吸收振动峰。这是因为 $200\ ^\circ\text{C}$ 烧蚀后，样品中的吸附水和部分结晶水被脱出，羟基峰减弱，一定程度上消除了对 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰的掩盖；同时，还可能是因为高温处理后甲基三乙氧基硅烷对磷酸铝粉体表面的改性方式发生改变，由物理吸附转变为化学吸附。样品经 $200\ ^\circ\text{C}$ 高温处理后，甲基三乙氧基硅烷中的部分乙氧基 $-\text{OCH}_3$ 被烧蚀掉，空间位阻降低，裸露出的 Si 与 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 中 O 键合，形成了 $\text{Si}-\text{O}$ 键。但在图 4 谱线 a 中的 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 附近并未出现 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰，这可能是由于 $1\ 115.8\ \text{cm}^{-1}$ 处 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体的强吸收峰将

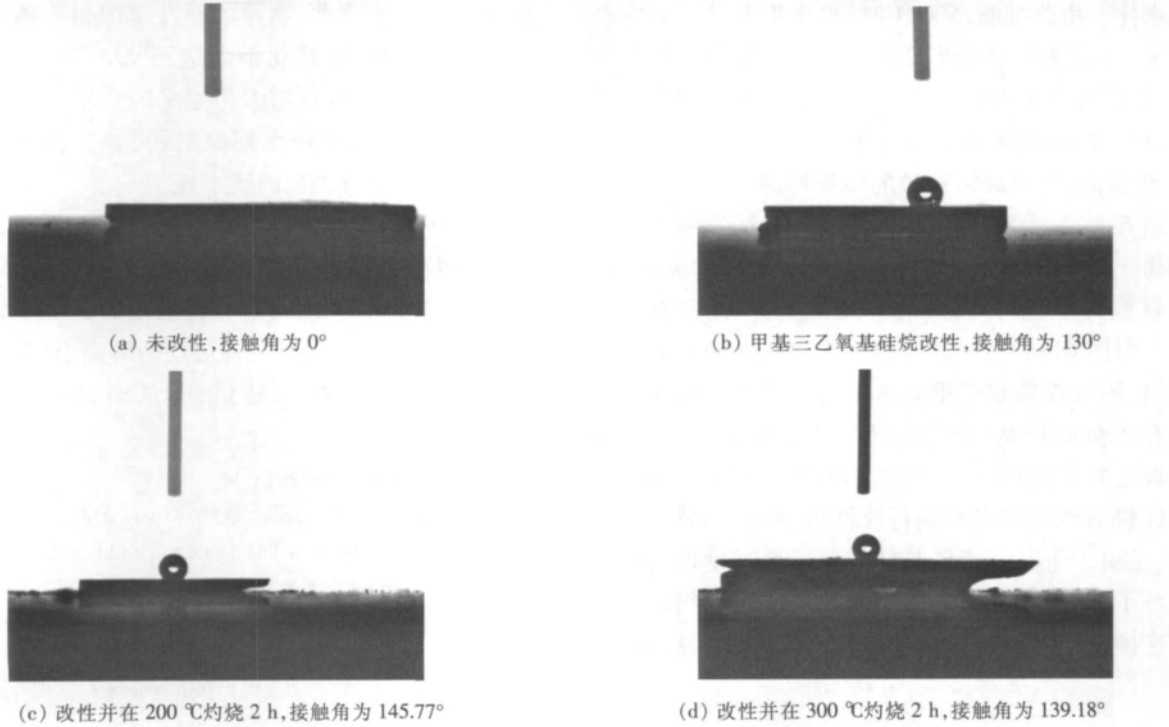


图 3 不同处理方式下磷酸铝粉体的接触角

Fig. 3 Surface water contact angle of aluminum phosphate powders

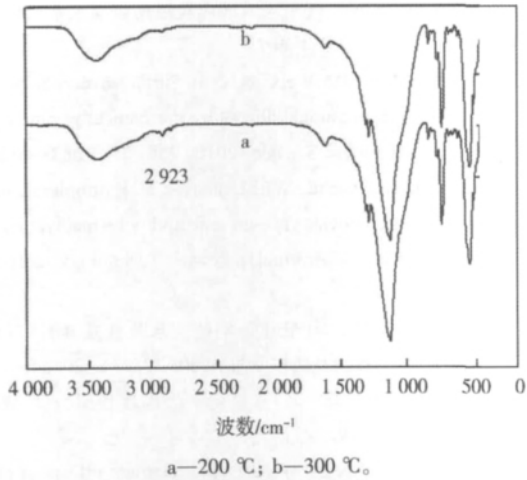


图 4 改性磷酸铝在不同温度下灼烧 2 h 的傅里叶红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of modified aluminum phosphate powders burned for 2 h at different temperatures

其覆盖。同样,实验利用甲基三乙氧基硅烷易溶于丙酮这一特点对改性方式发生改变进行验证。用丙酮溶剂重复洗涤 5 次后,经过 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧的改性磷酸铝的活化指数仍有 95.61%。这表明甲基三乙氧基硅烷在磷酸铝表面形成了结合强度更高的化学吸附。由图 4 谱线 b 可知,当温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰减弱,并且接触角降为 139.18° (图 3(d))。由此说明, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,部分疏水甲基基团被烧蚀掉,粉体的疏水性降低。当疏水基团完全被烧蚀,粉体的疏水性将消失。

2.3 热分析

图 5 为改性前、后磷酸铝粉体的热重曲线。由曲线 a 可知,温度从室温升至 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中,样品失

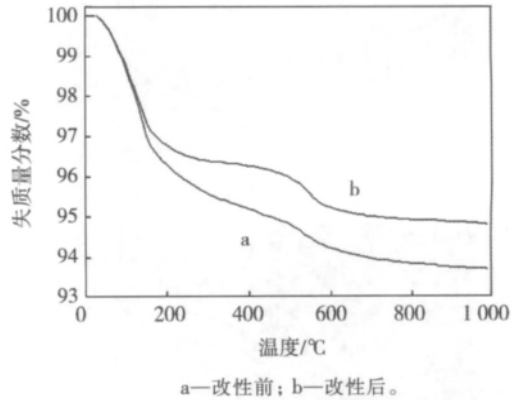


图 5 改性前、后磷酸铝粉体的热重曲线

Fig. 5 TG curves of aluminum phosphate powders before and after modification

质量分数共计为 6.32%; $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前样品失质量分数约为 3%, 这是由粉体表面吸附水和骨架内结晶水的脱出引起的; 其余约 3% 的失质量分数是来自于磷酸铝中所含杂质(如氯化物等)的氧化分解。由曲线 b 可知,磷酸铝粉体经过甲基三乙氧基硅烷表面疏水改性后,热稳定性依然良好;样品从室温升至 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中失质量分数仅为 5.21%, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近由吸附水和结晶水脱出引起的失质量分数减小为 2.63%,说明改性起到了一定的疏水作用。当温度升到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,曲线 b 开始出现一个相对曲线 a 较大的平缓趋势,直至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,曲线又开始较大弧度地下降。结合这 2 个温度下改性粉体的活化指数以及接触角发现, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,活化指数为 100%,接触角为 145.77° ;当温度达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,粉体的活化指数为 0,接触角为 0° ,粉体属性恢复

为亲水性。由此推断,500 ℃时,疏水甲基基团被完全烧蚀掉,样品恢复亲水性;200~500 ℃失质量分数约为 0.8%;2 条曲线在 800 ℃以后都出现平台,表明在该温度后,样品的质量基本不再变化。

2.4 改性前、后磷酸铝颗粒的微观形态

图 6 为磷酸铝粉体改性前、后的热场发射扫描电镜图像。由于样品是先经过高速分散机研磨粉碎的,所以颗粒大小不均匀,大的有几微米,小的只有几十纳米。由图 6(a)可知,改性前许多颗粒之间无明显界限,颗粒团聚现象较严重。这是由于粉体表面在改性前存在大量的羟基,羟基之间形成了氢键缔合,因此使颗粒之间连接在一起,造成了团聚。利用甲基三乙氧基硅烷对磷酸铝表面进行改性后,颗粒的分散性提高,这是由于甲基三乙氧基硅烷分子通过物理吸附包覆于粒子的表面,基团间的空间位阻作用会削弱粒子间的连接,因此减小粒子团聚现象,如图 6(b)所示。

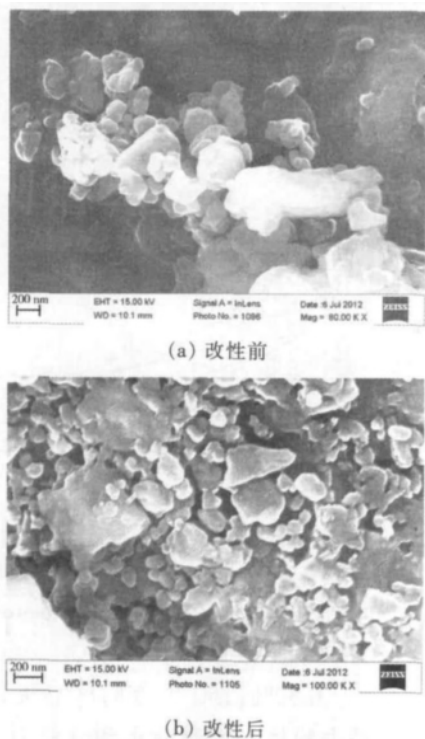


图 6 磷酸铝颗粒的热场发射扫描电镜图像
Fig. 6 TFSEM images of aluminum phosphate powders

观察改性前、后磷酸铝粉体在水溶液中的宏观分散情况,随着剧烈搅拌,未改性的样品完全浸入水中,并沉入容器底部;而改性后的样品仍浮于水面,呈现疏水状态。通过对 2 种样品的丙酮溶液进行 zeta 电位测试可知,改性磷酸铝的 zeta 电位值是未改性的 2 倍,前者为 -30.8 mV,后者为 -15.3 mV。说明通过改性,样品分散体系的稳定性得到了提高。

3 结论

1) 用质量分数为 6% 的甲基三乙氧基硅烷改性剂对过 400 目筛的磷酸铝粉体(粒径小于 38 μm)进行

固相表面疏水改性,制得的改性磷酸铝粉体具有良好的疏水和分散性,活化指数达到 99.67%,与水的接触角为 130°,zeta 电位增大为原来的 2 倍,体系的分散稳定性提高,粉体团聚现象削弱,并且在 500 ℃温度以下粉体仍保持优良的疏水性,

2) 甲基三乙氧基硅烷对磷酸铝的改性方式主要为表面物理吸附,经过 200 ℃热处理后,吸附方式转化为化学吸附,样品的活化指数增大为 100%,接触角增大为 145.77°。随着处理温度的升高,样品的活化指数和接触角开始减小,达到 500 ℃时,样品呈亲水性。

参考文献 (References):

- [1] WANG Baiqi, JING Liqiang, QU Yinchun, et al. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by surface-capping DBS groups[J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (8): 2817-2825.
- [2] 朱建军, 谢吉民, 陈敏, 等. 粉煤灰制二氧化硅表面疏水改性机理研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(1): 7-9.
- [3] 赖登旺, 杨军, 谭美军, 等. KH550 疏水改性埃洛石的表征与研究[J]. 包装学报, 2010, 2(2): 18-20.
- [4] 刘鲁梅, 陈南博. 纳米氢氧化铝的制备及亲油改性[J]. 山东陶瓷, 2008, 31(6): 26-29.
- [5] 王光芳, 于波, 孙德, 等. 气相法纳米白炭黑的表面疏水改性[J]. 橡胶工业, 2010, 57 (11): 664-667.
- [6] LI Liaosha, REN Xue, JIA Weixiao, et al. Surface hydrophobic modification of ultra-fine aluminum silicate by mechanically grinding and heating[J]. Applied Surface Science, 2010, 256 (22): 6824-6828.
- [7] YAN Hong, ZHANG Xuehu, WEI Liqiao, et al. Hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles via oleic acid and poly(methyl methacrylate)-grafting surface modification[J]. Powder Technology, 2009, 193 (2): 125-129.
- [8] 董磊, 于良民, 姜晓辉, 等. 氧化亚铜的疏水改性及其对防污涂料性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(1): 20-24.
- [9] 苏爱玲, 许智芳, 张新峰, 等. 氢氧化铝表面改性研究[J]. 河南化工, 2010, 27(1): 15-19.
- [10] ROTHON R N, HORNSBY P R. Flame retardant effects of magnesium hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54 (2/3): 383-385.
- [11] YU Chunou, ZHONG Zhenyu. Effects of interfacial adhesion on microdamage and rheological behaviour of glass bead filled nylon 6[J]. Polymer International, 1955, 37(2): 113-117.
- [12] ZHAGN Yong, YANG Jinhai, PENG Zonglin, et al. Effect of silicone oil on the mechanical properties of highly filled HDPE composites[J]. Polymers and Polymer Composites, 2000, 8 (7): 471-476.
- [13] LU Sinien, YAN Lin, ZHU Xiaoguang, et al. Microdamage and interfacial adhesion in glass bead-filled high-density polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(17): 4633-4638.
- [14] 杨眉, 沈上越, 谭晓军, 等. 方解石型重质碳酸钙的表面改性及其在橡胶中的应用研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(2): 164-171.
- [15] BACRIJ C, PERZYNSKI R, SALIN D. Ionic ferrofluids: a crossing of chemistry and physics[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1990, 85 (1/2/3): 27-32.
- [16] VENKATATHRI N. Synthesis of AlPO₄-31 from nonaqueous systems[J]. Materials Letters. 2004, 58 (1/2): 241-244.