

硅烷偶联剂对 β -偏磷酸钙晶须的表面改性研究

陈琳

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

[摘要] 为了改善 β -偏磷酸钙晶须(β -CMP_w)的疏水性能,采用八甲基环四硅氧烷(D4)和乙烯基三乙氧基硅烷(A-151),在超声分散条件下对 β -CMP_w 进行了表面改性。采用润湿性试验测定晶须的疏水性能,通过扫描电镜(SEM)、热分析(TG-DSC)研究了超声时间和改性剂种类、含量对表面改性的影响。结果表明:晶须改性后的疏水性均优于未改性的晶须,获得了较佳的表面改性条件,即改性剂选用 D4,超声时间 20min,所加改性剂的质量分数为 2%。

[关键词] 偏磷酸钙晶须;D4;A-151;表面改性

[中图分类号] TQ423.9

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0021-03

Surface Modification of β -Calcium Metaphosphate Whisker with Silane Coupling Reagent

CHEN Lin

(College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

[Abstract] In order to change the hydrophobic property of β -calcium metaphosphate whisker (β -CMPW), the surface characteristics of the whiskers were modified by octamethyl cyclotetrasiloxane (D4) and triethoxyvinylsilane (A-151) under the condition of ultrasonic. The hydrophobic property of the whiskers was determined by the wetting experiment. The factors such as the ultrasonic time, kinds and amounts of silane coupling reagent were analyzed by SEM, TG-DSC techniques. The results show that the hydrophobicity of β -CMPW unmodified is worse than the whisker modified by D4 or A-151. 2% D4 is chosen as the optimal silane coupling reagent and the ultrasonic time is 20 min.

[Key words] Calcium metaphosphate whisker; D4; A-151; Surface modification

0 引言

陶瓷晶须粒径小,比表面积大,化学活性高,导致其界面能较高,粉体团聚趋势强,一般不与有机载体相溶,在有机物中的分散性不好,不利于晶须在复合材料领域的应用^[1]。因此通过偶联剂对陶瓷粉体表面改性可以改变表面的物理化学性质,控制粉体的团聚状态,改善其分散特性。硅烷偶联剂由亲水基和疏水基构成,是两性结构的物质,分子中的一端与陶瓷粉末表面的基团结合,另一端则与有机载体结合^[2]。有机硅表面改性剂的性能取决于硅氧烷链分子的长短、亲水基的性质、亲水基在硅氧烷中的位置和基团大小等因素。硅烷表面活性剂的表面张力低,仅为 20~21mN·m,其疏水基对水和有机体系无亲和作用,但却能使水和有机体系的表面张力显著下降。

本研究采用 2 种硅烷偶联剂对 β -偏磷酸钙陶瓷晶须进行表面改性,测试改性前后晶须疏水性能的变化,寻求较优改性方案和探索硅烷偶联剂在无机晶须改性领域的适用性。

1 试验

1.1 D4 和 A-151 溶液的配制

由于 D4 为油状透明液体,不溶于水、乙醇、矿物油,较易溶于甲苯、乙醚等非极性有机溶剂。本试验采用无水乙醚作为其溶剂,称取 1g D4 于 200mL 容量瓶中,然后加入无水乙醚至刻度,振荡搅拌均匀,超声 10min,待用。

将 1g A-151 溶于 200mL 水中,搅拌均匀,待用。

1.2 超声改性试验

称取 2g β -CMP_w 粉体,加入 1.1 中配制的 D4 改性溶液(或 A-151 溶液),搅拌后置于 XC-206 型超声振荡器中常温超声一定时间。超声结束后,将样品抽滤、洗涤、烘干。

1.3 润湿性试验

采用毛细管浸透速度法表征材料的润湿性能。将一定量的晶须粉体装入下端用脱脂棉封闭的直径 10mm 玻璃管内,脱脂棉在管内高度为 10mm,将粉体压紧至固定刻度,然后将玻璃管垂直放置使下端与去离子水面接触,记录不同时间 t 时的润湿高度 h 。根据 Washburn 方程:

$$h^2 = (C \cdot r \cdot \sigma \cdot \cos\theta) \cdot t / (2\eta_L)$$

式中, h 为液体浸湿粉体层的高度, C 为常数, t 为液体润湿粉体层的时间, r 为粉体颗粒间空隙毛细管的平均半径, σ 为液

[收稿日期] 2008-08-07

[作者简介] 陈琳(1975-),女,四川自贡人,讲师,硕士,从事材料学研究。

体表面张力, θ 为前进润湿角, η 为液体的黏度。润湿时间-润湿高度的平方 ($t-h^2$) 之间符合直线关系, 直线斜率 t/h^2 越大, 表明粉体表面与水的润湿性越差, 即疏水性越好。

1.4 表征

采用 JSM-5900LV 型扫描电镜 (日本电子公司) 检测形貌, 采用 STA409pc 型热分析仪 (德国耐驰) 测试热重-差示扫描量热分析曲线 (TG-DSC)。

2 结果与讨论

2.1 超声分散时间对晶须表面改性的影响

图 1 为在不同超声时间条件下测试经 D4 改性的 β -CMP_w 与水的 $t-h^2$ 关系曲线。

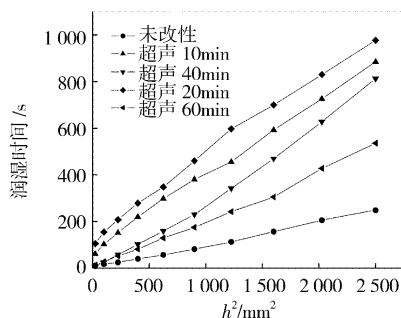


图 1 超声时间对 β -CMP_w 疏水性的影响

Figure 1 Effects of the ultrasonic time on the hydrophobic property of β -CMP_w

图 1 表明, 在超声条件下, D4 改性的 β -CMP_w 与水的 $t-h^2$ 曲线斜率明显比未改性样品的斜率大, 说明超声有利于提高晶须粉体的疏水性。超声分散时间对晶须表面的润湿性能影响较大: 超声时间控制在 10 ~ 20min, 改性效果良好; 超声分散时间超过 40 min 后, 由于超声波的热效应使乙醚溶剂蒸发浓缩, 硅烷偶联剂不能正常发挥作用, 造成粉体重新团聚, 导致晶须的疏水性反而显著下降。固体颗粒的润湿过程实际上是液相与气相争夺固体颗粒表面的过程, 即可以看作固-气界面的消失和固-液界面的形成过程, 这主要取决于颗粒表面状况及液体的极性差异。因此, 选择超声分散时间为 20min 对晶须进行表面改性。

2.2 八甲基环四硅氧烷对晶须表面改性的影响

硅烷偶联剂改性 β -CMP_w 后, 粉体表面由多羟基结构变为有机长链分子吸附膜, 极性改变, 粉体间作用力减小。强极性陶瓷粉体变为非极性粉体, 粉体表面羟基减少乃至消除, 取而代之的是具有空间位阻作用的有机长链, 阻止晶须表面产生强大毛细管力的吸附水膜, 显著降低粉体间作用力, 疏水性变好^[3]。

图 2 为超声分散时间 20min, 控制 D4 质量分数为 1%、2%、5% 时所得 β -CMP_w 与水的 $t-h^2$ 曲线。当 D4 含量为 2% 时, $t-h^2$ 斜率达最大值, 约为 0.389s/mm², 晶须表面的疏水效果良好。

2.3 乙烯基三乙氧基硅烷对晶须表面改性的影响

控制超声分散时间 20min, 在加入质量分数不同的 A-151 表面改性剂的情况下, 对 β -CMP_w 进行润湿性测试, 获得 $t-h^2$ 关系曲线, 如图 3 所示。当 A-151 质量分数为 2% 时, 其曲线斜率约为 0.155s/mm², 而未改性样品的 $t-h^2$ 关系曲线斜率为

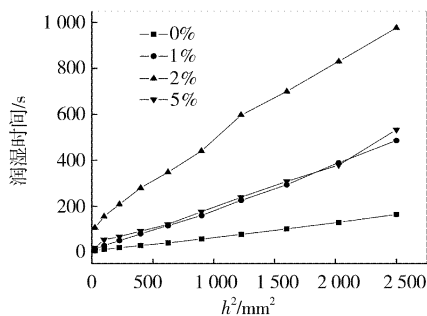


图 2 D4 含量对 β -CMP_w 表面疏水性的影响

Figure 2 Effects of D4 on the hydrophobic property of β -CMP_w

0.059s/mm², 说明乙烯基三乙氧基硅烷对晶须的表面改性效果比较明显。随着改性剂加入量的增加, 材料的润湿性下降, 但当 A-151 含量增加到 7% 时, 曲线斜率趋于定值, 表明 β -CMP_w 表面基团已被改性剂所饱和, 粉体的疏水性能不再随 A-151 含量增加而改变。

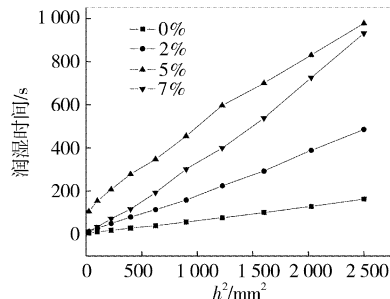


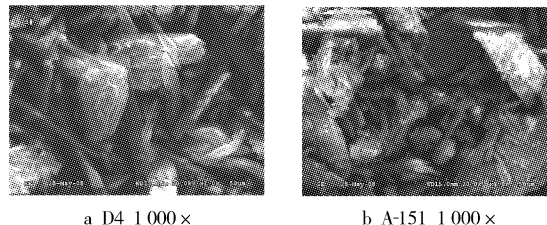
图 3 A-151 含量对 β -CMP_w 表面疏水性的影响

Figure 3 Effects of content of A-151 on the hydrophobic property of β -CMP_w

假设表面活性剂与粉体表面官能团完全反应时, 在粉体表面形成单分子层, 这时表面活性剂的用量为最佳用量, 能起到最好的降低疏水性的效果^[4]。由图 3 得知, 当 A-151 质量分数是 5% 时, $t-h^2$ 斜率达最大值, 说明此时由于 A-151 在 β -CMP_w 表面形成了较完整的单分子层, 所以能获得最佳的疏水效果。

2.4 表面改性剂的选择

以 D4 (添加量 2%) 和 A-151 (添加量 5%) 为晶须改性剂, 在超声时间 20min 条件下制备样品, 采用扫描电镜测试样品形貌, 如图 4a、图 4b 所示。对于采用高温固相方法制备的 β -CMP_w, 由于高温反应的复杂性和条件控制精度的限制, 所以产品中普遍含有一定量的非晶相^[5]。



a D4 1000 × b A-151 1000 ×

图 4 表面改性剂对 β -CMP_w 形貌的影响

Figure 4 SEM micrographs of β -CMP_w

由图 4a 可见, 采用 2% D4 改性的晶须表面平滑细致, 分散度高, 表明硅烷偶联剂能够完整包覆在材料表面, 其疏水性能大大增强。此时 D4 与陶瓷表面的羟基完全发生反应, 使有机长

链在粉体表面形成单分子吸附膜。相比较而言,图 4b 中的晶须表面粗糙,颗粒之间紧密接触,说明 A-151 改性剂在粉体表面的附着情况较差,其中暴露的亲水基团致使分散性降低。测试在不同超声时间下所得样品的润湿性能,结果见表 1。

表 1 超声时间对 t/h^2 的影响
Table 1 Effects of the ultrasonic time on t/h^2

改性剂	$(t/h^2) / (s \cdot mm^{-2})$			
	10min	20min	40min	60min
2% D4	0.315	0.389	0.294	0.190
5% A-151	0.144	0.167	0.138	0.112

从表 1 可以看出,超声时间为 20min 时, D4 改性 β -CMP_w 与水的 $t-h^2$ 曲线斜率是 A-151 改性后对应值的 2.3 倍,主要是因为后者对晶须的包覆较差,比表面积增加有利于吸收水分,造成其疏水性剧烈下降,说明以 2% D4 作晶须改性剂所得样品的疏水效果比 5% A-151 优秀。同时,从 t/h^2 的数值范围来看,超声分散时间对 A-151 改性 β -偏磷酸钙晶须疏水性的影响远小于 D4,所以选择适宜的超声时间对 D4 改性 β -CMP_w 至关重要。

图 5 为 2% D4 改性 β -CMP_w 的热重-差示扫描量热分析曲线(TG-DSC 图谱)。由图可见,经 D4 改性后,在 300℃ 以下温度

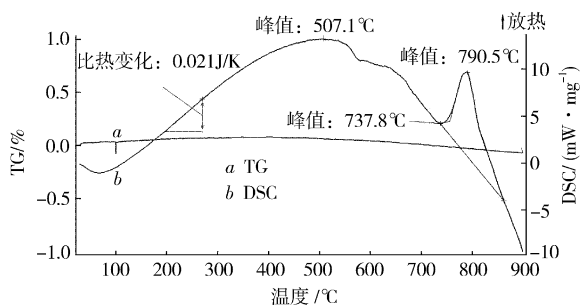


图 5 D4 改性 β -CMP_w 的 TG-DSC 图

Figure 5 TG-DSC curves of β -CMP_w modified with D4

(上接第 20 页)

3) 热氧化处理后材料在与钢发生滑动-滚动磨损时,其耐磨性有显著提高,磨损量与未处理材料相比下降 2 个数量级。金红石可有效消除粘附磨损,增强边界润滑效果,降低磨损率。为改善材料的抗滚动-滑动摩擦性能,提高金红石与钛基体的附着力是必须的。

[参 考 文 献]

- [1] Guleryuz H, Cimenoglu H. Surface modification of a Ti-6Al4V alloy by thermal oxidation [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192:64-170
- [2] Jing P, He X L, Li X X, et al. Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al4V alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 130:24-28
- [3] Noda T, Okabe M, Isobe S. Hard surfacing of TiAl intermetallic compound by plasma carburization [J]. Materials Science and Engineering, 1996, A213(1/2):157-161
- [4] Wang Y, Qian Z, Li X Y, et al. Sliding wear properties of TiAl alloys with/without TiN coatings [J]. Surface & Coatings Technology,

范围内,晶须的失重几乎为零,表明粉体表面的吸附水量很少,这是因为材料表面覆盖了一层均匀的硅烷偶联剂,能有效地阻止晶须在空气中吸附水分,说明 D4 改性能使 β -CMP_w 表面的疏水性增加^[6]。对应的 DSC 曲线在 400 ~ 600℃ 之间有一明显的放热峰,是由 β -CMP_w 的玻璃化转变形成。在 790.5℃ 处的放热峰为 β -偏磷酸钙的晶型转变峰。因此,从热分析结果也可以预计 β -偏磷酸钙晶须表面包覆 D4 能够较大幅度地提高晶须在复合材料中的分散性能。

3 结 论

2% D4、5% A-151 对 β -CMP_w 表面改性后,晶须的疏水性能增强,在超声 20min 条件下,改性效果明显。通过对比 2 种硅烷偶联剂表面改性偏磷酸钙晶须的疏水性数据,表明八甲基环四硅氧烷对晶须表面改性效果更好。

[参 考 文 献]

- [1] 徐溢,滕毅,徐铭熙. 硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用 [J]. 表面技术, 2001, 30(3):48-51
- [2] 颜鲁婷,司文捷,苗赫濯. Al_2O_3 浆料体系中偶联剂的选择含量及作用影响 [J]. 材料科学与工程, 2002, 20(1):15-18
- [3] 李国栋,吴伯麟,张辉. 粉体表面改性对 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷干压成型性能及制品强度的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6):550-553
- [4] 颜鲁婷,司文捷,熊滔,等. 表面活性剂对 Si_3N_4 注射成型的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(5):534-538
- [5] 陈琳,廖立,康云清,等. β -偏磷酸钙生物陶瓷晶须研究 [J]. 材料导报, 2007, 21(10):147-149
- [6] 姚超,高国生,林西平,等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(2):315-320

1997, 91:37-42

- [5] Borgioli F, Galvanetto E, Iozzelli F, et al. Improvement of wear resistance of Ti-6Al4V alloy by means of thermal oxidation [J]. Materials Letters, 2005, 59:2 159-2 162
- [6] Dong H, Bell T. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment [J]. Wear, 2000, 238:131-137
- [7] 张春艳,伍光风,田中青. TC4 合金热氧化行为的研究 [J]. 热加工工艺, 2007, 36(16):36-39
- [8] Dong H, Bloyce A, Morton P H, et al. Surface engineering to improve tribological performance of Ti6Al4V [J]. Surface Engineering, 1997, 13(5):402-406
- [9] 赵宇光,周伟,秦庆东,等. 预氧化处理对钛合金抗高温氧化行为的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2004, 186(3):34-37
- [10] 崔文芳,罗国珍,周廉. 氧在 Ti21100 高温钛合金氧化中的扩散规律 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 1998, 19(1):19-22
- [11] Xia J, Li C X, Dong H, et al. Nanoindentation and nanoscratch properties of a thermal oxidation treated γ -TiAl based alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200:4 755-4 762
- [12] Halling J, Nuri K A. The elastic contact of rough surfaces and its importance in the reduction of wear [J]. Proceedings of Institution of Mechanical Engineers, 1985, 199(2): 139-144