

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的接枝改性及其在水性浆料中的分散稳定性

王倩兰, 朱振中

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 目的 通过对超细 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体进行接枝改性, 改善其在水性浆料中的分散稳定性。方法 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体先用硅烷偶联剂 ( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷) 改性, 再接枝聚合丙烯酰胺, 制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-g-PAM 复合磨料。研究引发剂和单体加入方式、反应温度、单体浓度等因素对接枝率的影响。采用红外光谱和扫描电镜等对改性粉体进行表征。结果 最佳 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体接枝改性条件为: 反应温度 80 °C, 单体浓度 0.5 mol/L, 先加引发剂 20 min 后, 再一次性加入单体。改性后的氧化铝复合磨料在水中和水性浆料中的分散稳定性均得到了明显的改善。氧化铝在水和水性浆料中的分散稳定性与接枝率密切相关: 接枝率越高, 其在纯水中的分散稳定性越好; 但只有接枝率在某一范围内时, 其在水性浆料中的分散稳定性才较好。结论 接枝率的控制最为关键, 当接枝率在 2%~3% 之间时, 改性氧化铝复合磨料在水性浆料中的分散稳定性较好。

**关键词:** 氧化铝复合磨料; 聚丙烯酰胺; 接枝聚合; 分散稳定性

中图分类号: TQ133.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)06-0049-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.008

## Graft Modification of Alumina Particles and Their Stability in Aqueous Slurry

WANG Qian-lan, ZHU Zhen-zhong

(School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** **Objective** Alumina were graft modified to improve their dispersion stability in the aqueous slurry. **Methods** Alumina were firstly modified with KH570 ( $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane), then polyacrylamide was grafted onto the silanized alumina by radical grafting polymerization. The modified alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-g-PAM) were characterized by IR and SEM. The influence of some important parameters, such as the adding methods of feeds, reaction temperature and the monomer concentrations, on the grafting ratio were thoroughly studied. **Results** The optimal conditions of alumina modification: reaction temperature was 80°C, concentration of monomer was 0.5 mol/L and monomer was fed 20 min after adding initiator. The dispersion stability of the modified alumina in water and in aqueous slurry was obviously improved. The grafting ratio of alumina

收稿日期: 2016-01-20; 修订日期: 2016-04-12

Received: 2016-01-20; Revised: 2016-04-12

作者简介: 王倩兰 (1990—), 女, 硕士生, 主要研究粉体改性。

**Biography:** WANG Qian-lan (1990—), Female, Master graduate student, Research focus: powder modification.

通讯作者: 朱振中 (1963—), 男, 副教授, 博士, 从事精细化工研究。

**Corresponding author:** ZHU Zhen-zhong (1963—), Male, Associate professor, research focus: fine chemical.

was closely related to the dispersion stability both in water and in aqueous slurry. The higher the grafting ratio, the better the dispersion stability in water was. However, only when the grafting ratio was in a certain range, alumina could have good dispersion stability in aqueous slurry. **Conclusion** The key parameter of the dispersion stability was the regulation of grafting ratio of alumina. The modified alumina could have proper dispersion stability in aqueous slurry when the grafting ratio was regulated in the range of 2%~3%.

**KEY WORDS:** alumina composite abrasive; polyacrylamide; graft polymerization; dispersion stability

超细氧化铝粉体因其独特的性能,在材料、化工和生物医药等领域有着广阔的应用<sup>[1-2]</sup>。但超细粒子粒径小,表面能高,有自发团聚的趋势,又会影响自身特性的发挥。因此,如何改善超细粉体在液相介质中的分散和稳定性,减轻及避免其自发团聚,成为应用中必需解决的问题<sup>[3]</sup>。近 10 年来,表面引发可控自由基聚合反应得到了广泛应用<sup>[4-7]</sup>。无机微粒的表面修饰方法一般有二种:其一是通过表面吸附或者化学反应接上修饰剂分子,如硅烷偶联剂;另一种是表面接枝改性,如聚合物活性基团直接与粒子表面基团接枝反应,或单体在引发剂作用下在粒子表面同时完成聚合与接枝反应。为了得到比较高的接枝率,采用单体在引发剂作用下聚合与接枝同步的方法更为有效<sup>[8-10]</sup>。许多无机粉体(如  $\text{TiO}_2$  等)的表面接枝改性大多是为了改善粉体在油性材料或其他有机相中的分散稳定性<sup>[11-13]</sup>,对无机粉体进行表面改性,以改善其在水或水性浆料中的分散稳定性的研究还较少,并且基本是将一种或几种分散剂直接加入水或水性浆料中,然后考察粉体在其中的分散稳定性<sup>[14-15]</sup>。这类考察改性粉体分散稳定性的方法虽然操作简单,但因为粉体与分散剂主要是依靠静电力或氢键结合,在实际应用中可能有分散稳定性不理想,以及共存分散剂对产品性能或使用效果产生影响等局限性。

文中先采用硅烷偶联剂 KH570 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体进行表面改性,再通过引发剂的作用使 AM 在经硅烷偶联剂改性后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面发生接枝聚合反应,从而形成聚丙烯酰胺包覆层,有效改善  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体在水和水性浆料中的稳定性。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /聚丙烯酰胺超细粉体的制备

所用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由无锡某科技股份有限公司提供,

呈  $\alpha$  晶型,平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ 。为了使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面暴露更多的羟基,并去除表面杂质,将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入到浓硫酸和双氧水的混合液(二者体积比为 7:3)中一段时间,然后用大量蒸馏水洗涤,洗涤几次后,在  $120\ ^\circ\text{C}$  下烘烤 24 h,备用<sup>[16]</sup>。

将 10 g 处理好的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体和 10 g KH570 加入到装有 100 mL 无水乙醇的三口烧瓶中,并加入一定量草酸使得溶液 pH 为 3~4,在  $80\ ^\circ\text{C}$  下回流 5 h。索氏抽提(无水乙醇为溶剂)24 h 后,于  $80\ ^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h,获得改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -KH570)。

将 10 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -KH570 加入装有 200 mL 去离子水的三口烧瓶中,通  $\text{N}_2$  30 min,再加入适量引发剂(过硫酸铵)和丙烯酰胺单体水溶液,  $80\ ^\circ\text{C}$  下恒温搅拌 5 h。索氏抽提(去离子水为溶剂)抽提 24 h 后,于  $80\ ^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h,获得接枝改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM)。

### 1.2 测试和表征

1) 傅立叶红外光谱分析。采用 FALA2000104 傅立叶红外光谱仪分析改性前后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体。

2) SEM 扫描电镜分析。将样品用乙醇稀释,经超声分散均匀后涂抹在导电玻璃上,喷金处理后,放入样品台,用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜进行观察。

3) 粉体在纯水中的稳定性测试。配制 0.5%(质量分数)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  悬浮液,取适量悬浮液放入 0.5~2 cm 比色皿中,定时测定吸光度( $\lambda=650\ \text{nm}$ )。

4) 粉体在水性浆料中稳定性测试。按照  $m(\text{水}):m(\text{粉体}):m(\text{添加剂})=4:1:0.15$  配制  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆料,添加剂由无锡某科技股份有限公司提供。将配制好的浆料放入高速离心机中,在 6000 r/min 的转速下离心不同时间后,取相同体积的上层清液放入比色皿中,测定其吸光度( $\lambda=650\ \text{nm}$ )。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝粉体改性原理

氧化铝表面接枝改性原理如图 1 所示。在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面引入硅烷偶联剂 KH570，主要是为 AM 的接枝聚合提供活性基团。再通过引发剂作用，引发单体与活性基团反应的同时进行聚合反应，从而形成聚丙烯酰胺的包覆层。由于改性剂是通过化学键结合在粉体表面的，因此改性后的氧化铝粉体能在水相或水性材料中有较为理想的分散稳定性。

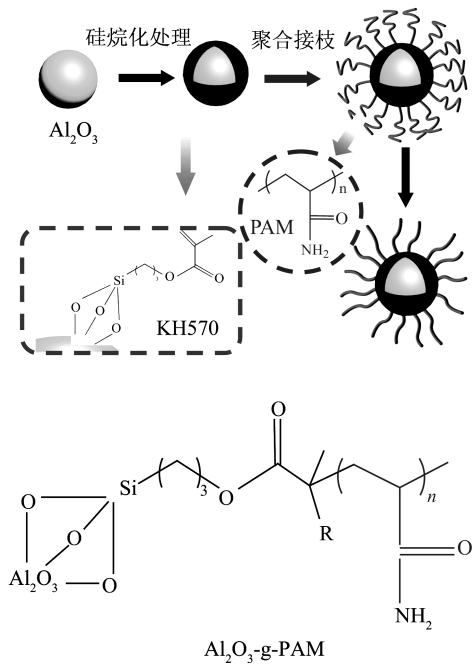


图 1 实验原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental principle

2.2 引发剂和单体加入方式对接枝率的影响

实验中采用了三种加入方式：1) 引发剂和单体同时加入；2) 先加入引发剂反应 20 min，再一次性加入单体；3) 先加入引发剂反应 20 min，然后慢慢滴加单体。实验结果见表 1。由表 1 可见，在其他条件一定的情况下，第 2 种方式的接枝率最高。与其他方式相比较可知，引发剂需要分解一段时间才能有效引发自由基聚合。对于第一种加入方式，当单体与引发剂一起加入时，在反应初期，单体通过引发剂可以发生聚合反应，但由于接枝聚合物链扩散到颗粒表面阻碍了接枝反应的进一步进行，使得接枝效率不高。对于第三种加入方式，引

发剂在单体完全加入之前就可能被消耗掉一部分，导致接枝效率降低。

表 1 投料方式对接枝率的影响

Tab.1 The influence of feeding mode on the grafting rate

加入方式	单体浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> )	引发剂浓度 / (mol · L <sup>-1</sup> )	反应温度 / °C	反应时间 / h	接枝率 / %
1	7	0.07	80	5	1.90
2	7	0.07	80	5	2.86
3	7	0.07	80	5	0.96

2.3 反应温度对接枝率的影响

采用第二种加入方式，研究了不同反应温度对接枝率的影响（单体浓度为 7 mol/L），结果如图 2 所示。由图 2 可见，温度低于 80 °C 时，接枝率随温度的升高而增大；但当温度高于 80 °C 时，接枝率随温度的升高而降低。这是由于实验中采用的是一次性加入单体的方式，过高的温度会导致单体的自聚合过快，大部分单体形成了游离的聚合物并以物理吸附的方式吸附在粉体表面，阻碍了正常的接枝反应。分析表明，接枝反应的温度在 80 °C 左右较适宜。

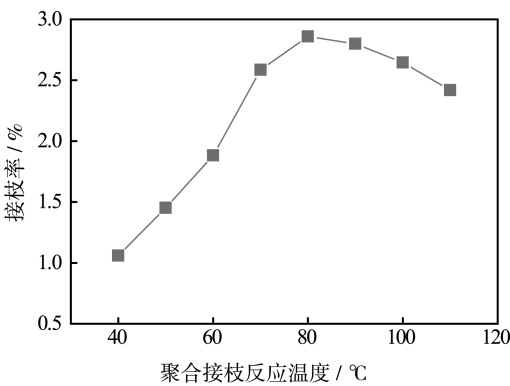


图 2 反应温度对接枝率的影响

Fig.2 Effect of temperature on the grafting ratio

2.4 单体浓度对接枝率的影响

采用第二种加入方式，在反应温度 80 °C 下研究单体浓度对接枝率影响，结果如图 3 所示。可以看出，接枝率随着单体浓度的增加而增加。这是由于提高单体浓度，聚合速度提高，聚合度大，相应地提高了接枝率。在单体浓度达到 7 mol/L 后，接枝率迅速升高，说明采用较高的单体浓度，可以达到高的接枝率。但在实验过程中发现，当单体浓度超过 8 mol/L 时，反应体系的黏度过大，给产物后处理

带来困难,因此单体浓度应控制在 8 mol/L 以内。

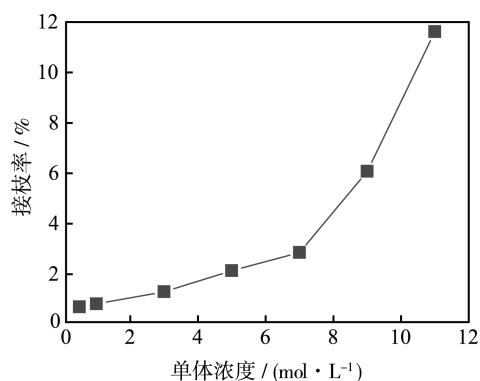


图3 单体浓度对接枝率的影响

Fig.3 Effect of monomer concentration on grafting ratio

## 2.5 红外光谱分析

图4为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH570}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  的红外光谱图。对比发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH570}$  在 1742、1634  $\text{cm}^{-1}$  处有对应的 C=O 和 C=C 吸收峰, 2967  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动峰, 1463、1409  $\text{cm}^{-1}$  对应  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的弯曲震动。分析证明, KH570 接枝到了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上。

从  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  的红外光谱图可以看出, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH570}$  相比, 1660、1620  $\text{cm}^{-1}$  处有对应酰胺的吸收峰, 表明丙烯酸胺单体在硅烷化的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面发生了键合。

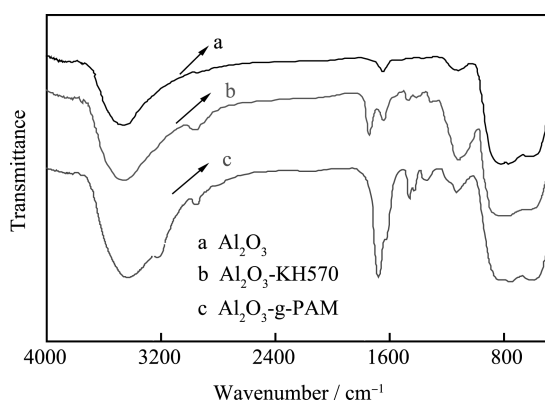


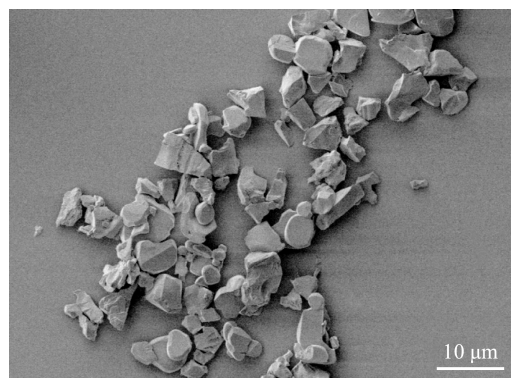
图4 三种粉体的红外谱图

Fig.4 FT-IR spectra of pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH570}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$

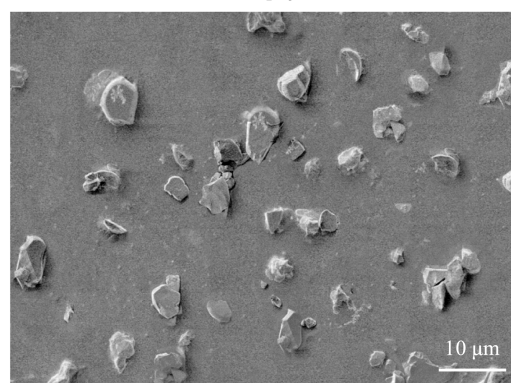
## 2.6 微观形貌

$\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  的扫描电镜照片如图5所示。从图5a中可观察到, 未经处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体有团聚现象。这是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的粒径小, 比表面积较大, 具有较高的表面能, 颗粒之间相互吸

引而自发团聚<sup>[17]</sup>。图5b显示,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  几乎没有发生团聚, 分散性良好。这主要是接枝后的粉体粒子表面能有效降低, 且长链的聚丙烯酰胺链分子形成的空间位阻<sup>[18]</sup>有效阻止了颗粒之间的团聚。



a  $\text{Al}_2\text{O}_3$



b  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$

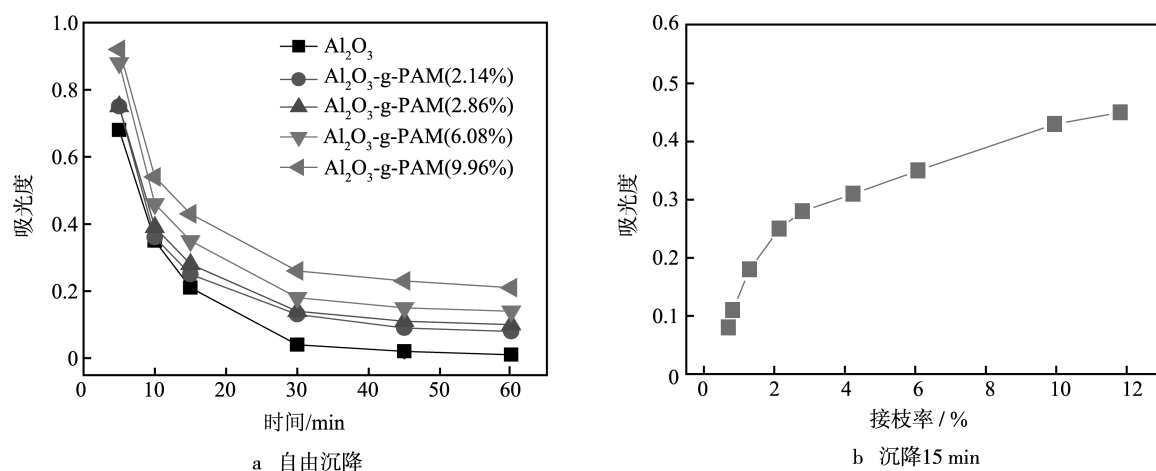
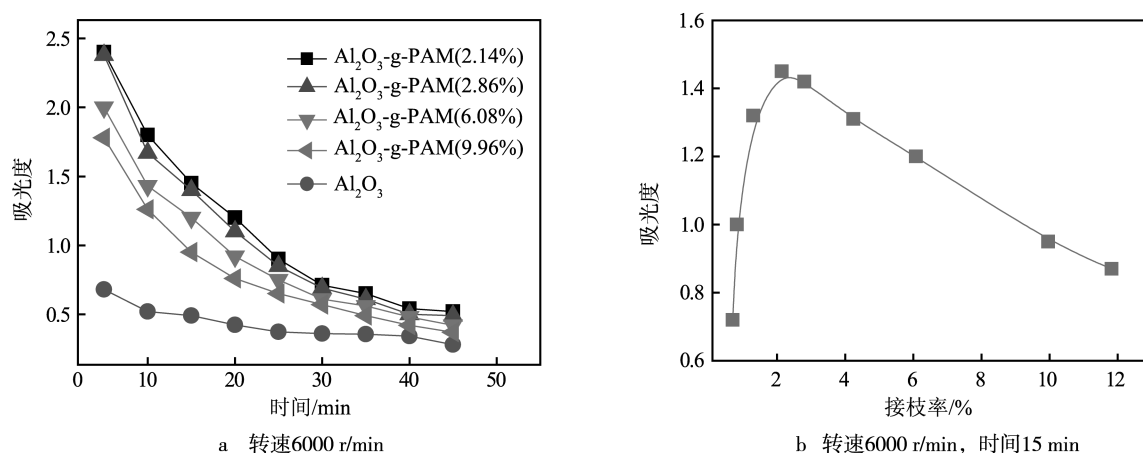
图5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$

## 2.7 粉体在水和浆料中的稳定性

由图6a可以看出, 在纯水中,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸光度都逐渐减小, 但  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  吸光度的减小程度小于未改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性后在水中的沉降性得到了改善。从图6b可见, 在相同沉降时间(15 min)下,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  在水中的沉降稳定性随接枝率的增加而增加。这是由于粉体表面接枝的酰胺基具有亲水性, 使其在水中能够较好地分散, 再加上聚合物空间位阻和静电位阻的作用, 能有效阻止  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的团聚。

改性前后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体在水性浆料中的稳定性测试结果如图7a所示。未改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在高速离心状况下, 吸光度很低, 且快速趋于水平, 说明未改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在水性浆料中的稳定性较差。改性后的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-g-PAM}$  浆料在高速离心状况下, 吸光度减小的程度明显低于改性前, 说明其在浆料中的稳定

图 6 不同接枝率的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在水中的沉降稳定性Fig.6 Stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with different grafting rates in water: a) sedimentation, b) Settling time was 15 min图 7 不同接枝率的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在水性浆料中的沉降稳定性Fig.7 Stability of centrifugal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with different grafting rates in the slurry

性得到了很大的改善。与图 6b 不同,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM 在水性浆料中的分散稳定性不是随接枝率的增加而增加, 而是存在最佳接枝率范围 (2%~3%), 见图 7b。

### 3 结论

1) 采用了聚合接枝的方式制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM 复合磨料, 中间层为 KH570, 外层为聚丙烯酰胺。

2) 改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM 在水中和水性浆料中的分散性明显优于未处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM 在水性浆料中的分散稳定性存在最佳接枝率范围。当接枝率为 2%~3%时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -g-PAM 在水性浆料中的悬浮稳定性最好。最

佳接枝率范围可通过控制单体浓度的方式获得。

### 参考文献

- [1] AKIRA K, HUI X, HIROYA A, et al. Thermoresponsive Gelling Behavior of Concentrated Alumina Suspensions Containing Poly (Acrylic Acid) and PEO-PPO-PEO Copolymer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 373(1): 20—26.
- [2] LIANG Y, DUTTA S P. Application Trend in Advanced Ceramic Technologies[J]. Technovation, 2001, 21(1): 61—65.
- [3] 乔木, 李振荣, 初小葵, 等. 纳米陶瓷粉体的分散[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(3): 13—16.
- [4] QIAO Mu, LI Zhen-rong, CHU Xiao-kui, et al. Nano-ceramic Power Dispersion Technology[J]. Chinese Ceramics, 2010, 46(3): 13—16.
- [5] BARBEY R, LAVANANT L, PARIPOVIC D, et al. Polymer Brushes via Surface-initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5437

- 5527.
- [5] EDMONDSON S, OSBORNE V L, HUCK W T S. Polymer Brushes via Surface-initiated Polymerizations[J]. Chemical Society Reviews, 2004, 33(1): 14—22.
  - [6] TSUJII Y, OHNO K, YAMAMOTO S, et al. Structure and Properties of High-density Polymer Brushes Prepared by Surface-initiated Living Radical Polymerization[J]. Advances in Polymer Science, 2006, 197: 1—45.
  - [7] OLIVIER A, MEYER F, RAQUEZ J M, et al. Surface-initiated Controlled Polymerization as a Convenient Method for Designing Functional Polymer Brushes: from Self-assembled Monolayers to Patterned Surfaces[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(1): 157—181.
  - [8] TSUBOKAWA N, SHIRAI Y, HASHIMOTO K. Effect of Polymerization Conditions on the Molecular Weight of Polystyrene Grafted onto Silica in the Radical Graft Polymerization Initiated by AZO or Peroxyester Groups Introduced onto the Surface[J]. Colloid and Polymer Science, 1995, 273(11): 1049—1054.
  - [9] TSUBOKAWA N, KOGURE A, SONE Y. Grafting of Polyesters from Ultrafine Inorganic Particles: Copolymerization of Epoxides with Cyclic Acid Anhydrides Initiated by COOK Groups Introduced onto the Surface[J]. Journal of Polymer Science Part A—Polymer Chemistry, 1995, 28(7): 1923—1933.
  - [10] KANG S, HONG S I, CHOE C R, et al. Preparation and Characterization of Epoxy Composites Filled with Functionalized Nanosilica Particles Obtained via Sol-Gel Process [J]. Polymer, 2001, 42(3): 879—887.
  - [11] 张华, 李巧玲, 张淑敏, 等. 聚丙烯酰胺接枝改性  $\text{TiO}_2$  粉体及其性能[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(1): 47—50.  
ZHANG Hua, LI Qiao-ling, ZHANG Shu-min, et al. Grafted Modification of  $\text{TiO}_2$  Powders with Polyacrylamide and Their Property[J]. China Powder Science and Technology, 2014, 20(1): 47—50.
  - [12] 崔莹, 孙玉, 吴波, 等. 分散剂涂覆处理对碳纤维在油性基体中分散性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 112—116, 126.  
CUI Ying, SUN Yu, WU Bo, et al. Influence of Dispersant Coating Treatment on the Properties of Carbon Fiber Dispersion in Oily Substrate[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 112—116, 126.
  - [13] 曲彦平, 姚迪, 闫平, 等. 分散剂对复合镀中氧化铝纳米粉分散性能的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 34—36.  
QU Yan-ping, YAO Di, YAN Ping, et al. Effects of Dispersant on the Dispersion of Nano-alumina in Composite Plating[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 34—36.
  - [14] PENG B, HUANG Y, CHAI L Y. Influence of Polymer Dispersants on Dispersion Stability of Nano- $\text{TiO}_2$  Aqueous Suspension and Its Application in Inner Wall Latex Paint[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(4): 490—495.
  - [15] PRADHAN M, BHARGAVA P. Influence of Sucrose Addition on Rheology of Alumina Slurries Dispersed with a Polyacrylate Dispersant[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(4): 833—838.
  - [16] 杜施鑫. 球形二氧化硅的制备及其表面接枝改性[D]. 山东: 山东轻工业学院, 2011: 27—28.  
DU Shi-xin. Preparation and Surface Grafting Modification of Spherical Silica [D]. Shandong: Shandong Polytechnic University, 2011: 27—28.
  - [17] ZHU Jun-feng, ZHANG Guang-hua, ZHUO Miao. Synthesis and Performance of a Comblike Amphoteric Polycarboxylate Dispersant for Coal-water Slurry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012: 101—107.
  - [18] JIANG Bing-yan, ZHOU Shou-fa, JI Hong-guo. Dispersion and Rheological Properties of Ceramic Suspensions Using Linear Polyacrylate Copolymers with Carboxylic Groups as Superplasticizer [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 396: 310—316.