

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0032—04

# 机械化学法粉体表面改性技术的发展与应用<sup>\*</sup>

刘雪东, 卓震

(江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 回顾机械化学法在粉体表面改性领域的研究历史, 阐述机械化学法粉体表面改性的机理, 介绍目前国内外常用的表面改性流程及撞击流超细粉碎与表面改性装置的流程特点, 通过工业及研究领域的应用实例, 说明机械化学法粉体表面改性装置具有广阔的发展前景。

**关键词:** 机械化学; 表面改性; 综述

**中图分类号:** TQ 127.13

**文献标识码:** A

粉体由于其自身性质及加工方法的不同, 其表面的物理、化学性能各异。采用物理或化学的方法对粉体进行表面处理, 有目的地改变其表面物理化学性质, 满足特定使用要求的工艺称为粉体表面改性。随着近年来材料科学的深入发展, 表面改性技术的研究与应用有了突出进步, 日益成为研究及应用领域引人关注的重要课题<sup>[1-4]</sup>。

表面改性的方法很多, 分类方法依分析问题的角度不同而异<sup>[3-5]</sup>。小石真纯<sup>[5]</sup>提出基于改性工艺性质的分类方法有其独特之处。他将粉体表面改性方法分为6类, 即: ①表面覆盖改性, 利用表面活性剂使高分子、无机物、有机物等覆盖于粉体表面, 达到表面改性; ②表面化学改性, 利用表面活性剂与粉体表面进行化学反应或化学吸附的方式完成, 使其表面产生新的机能; ③机械化学法改性, 通过粉碎、磨碎、摩擦等方法增强粒子的表面活性, 具有强活性的粉体表面与其它物质发生反应、附着, 达到表面改性的目的; ④胶囊式改性, 在粉体表面包上一层或多层均匀的其它物质的薄膜, 使粉体的表面特性发生改变; ⑤高能处理改性, 利用电晕放电、紫外线、等离子束等对粉体进行表面改性; ⑥沉淀反应改性, 利用化学反应并将生成物沉积在粉体表面, 形成一层或多层改性层的方法。

机械化学法表面改性可将粉碎过程与表面改性过程相结合, 具有工艺简洁、产品改性效果良好及生产效率高等特点。

## 1 机械化学法表面改性的机理<sup>[6-10]</sup>

机械化学法 (mechanochemical) 最早发源于同生理机能有关的生物化学中机械运动能与化学能的转变。目前所谓的机械化学法是指通过压缩、剪切、摩擦、延伸、弯曲、冲击等手段, 对固体、液体、气体物质施加机械能, 从而诱发这些物质的物理化学性质变化, 使固体与其周围环境中的固体、液体、气体发生化学变化的现象。

机械化学法粉体表面改性是通过粉体的机械处理, 使粉体表面活化能提高, 从而使粉体表面活化点与周围的物质发生物理、化学反应。粉体表面活化能增强, 出现活化点的原因主要有: ①晶格缺陷, 所谓晶格缺陷是指晶体在外部的拉力、压力、弯曲等机械力或对表面进行机械加工时形成的晶格偏离正常位置的现象。晶格缺陷按其空间结构不同又可分为点缺陷、线缺陷和面缺陷。位错的发生使得附近原子或离子处于较高能量状态。面缺陷则常出现在晶界、双晶界或晶体堆层不完整等区域。②

\* 收稿日期: 2002—09—19

基金项目: 中国石油化工股份公司科研基金资助 (W01018); 江苏省教育厅高校自然科学研究项目 (01KJB530004)

作者简介: 刘雪东 (1965—), 男, 江苏滨海人, 副教授, 博士生。

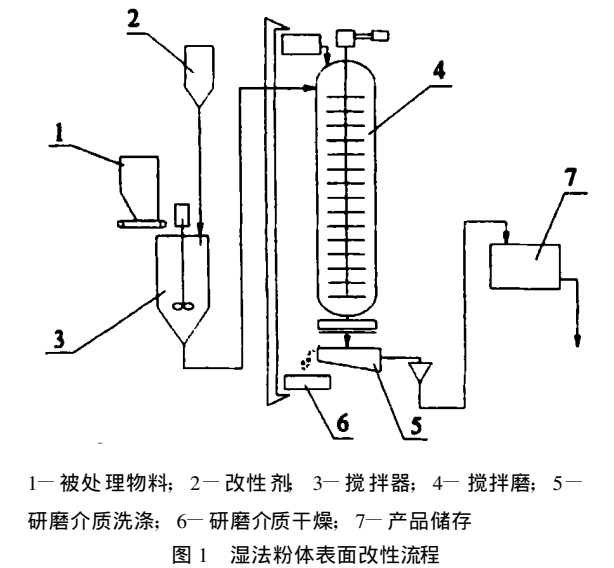
晶格畸变，晶格畸变的形式有一次粒子的晶格整体的膨胀收缩而引起面间距的变化、晶粒内部或晶粒局部的变化、X 射线确定的无定形构造或层状结构、纤维结构中特有的不规则构造等。晶格畸变引起物质能量增加。

2 机械化学表面改性的工艺及流程

2.1 湿法机械化学表面改性<sup>[11~14]</sup>

湿法机械化学表面改性是被改性粉体与改性剂在溶液环境下，受到研磨介质的高速冲击、剪切、挤压等作用，粉体表面在粉碎的同时被活化，从而发生与介质中的改性剂的物理、化学反应，实现表面改性的目的。改性完成后，通过分离、干燥等工艺，获得改性粉体。湿法机械化学表面改性目前尚无专门设备，通常由球磨机、搅拌磨、振动磨等完成，其中以搅拌磨使用较为普遍。

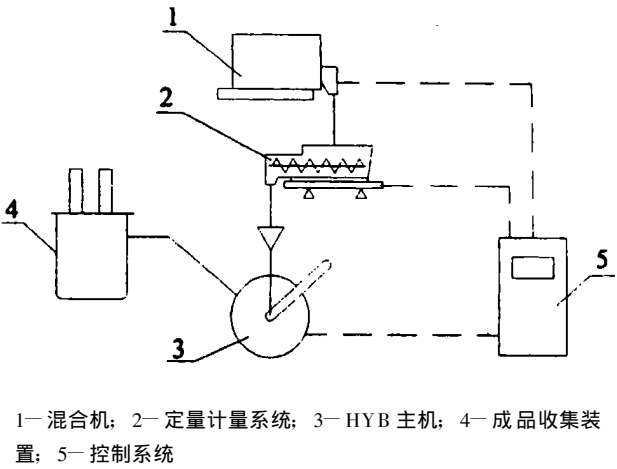
搅拌磨经过多年的发展，已出现很多型式，但其工作原理相差不多。图 1 所示的是利用湿法进行表面改性的工艺过程。



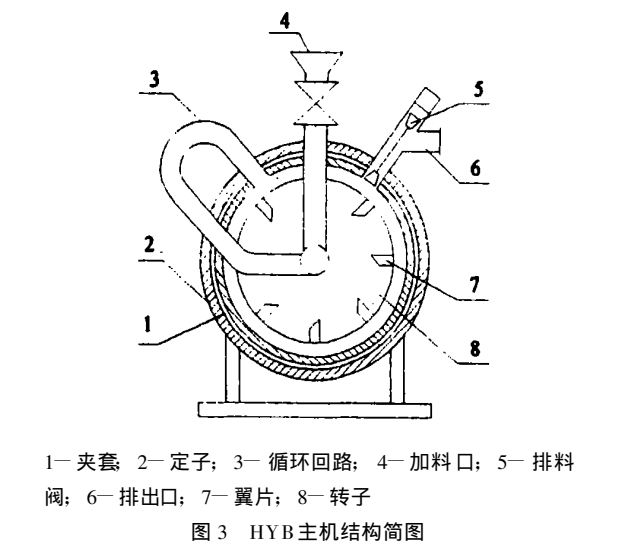
被处理物料和改性剂加入搅拌器中充分搅拌，制成均匀浆料，送入搅拌磨中，在搅拌过程中，研磨介质与粉体颗粒发生碰撞、剪切，粉体在被粉碎的同时发生表面改性。改性完成后由搅拌磨下部出口排出，研磨介质经分离洗涤后干燥，从上部回搅拌磨循环使用，改性完成后的产品浆料送入储仓。如要制成干粉，还需分离、干燥、分散等过程，因此湿法改性过程通常显得复杂，适合于改性产品以浆料形式使用的场合。

2.2 干法机械化学表面改性<sup>[15~19]</sup>

干法机械化学法表面改性以日本奈良机械制作所开发完成的HYB系统最具代表性，其系统流程如图 2 所示。



该系统将原料粉体与改性剂加入有序混合机中充分混合均匀后，经定量计量系统加入 HYB 改性主机中进行改性处理，改性完成后，粉体送入成品收集装置收集，全系统由控制系统控制。HYB 主机结构如图 3 所示。



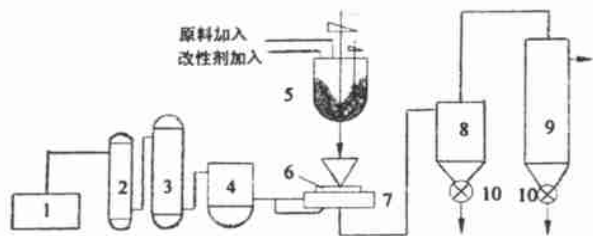
HYB 主机由高速旋转的转子、定子和循环回路组成，机内投入的被处理粉体在这些部件的作用下被迅速分散，同时受到以冲击力为主的包括粉体粒子间相互作用的压缩、摩擦和剪切力等诸多力的作用，在短时间内（1 min ~ 10 min）即能完成改性处理。加工过程为间隙式，但由于系统定量计量装置与间隙处理联动，从而保证系统的连续、自动运行。影响该装置表面改性效果的主要因素有处理

温度、转子转速、处理时间、加料速度及循环气体的性质等,可以根据被处理物料及产品特性选择合适的操作条件。

根据大致相同的工作原理,此类干法改性机械还有日本细川公司的 Mechanofusion 系统、川崎重工的 Cosmos 装置、宇都兴产株式会社生产的 CF 磨机、瑞典 AGMW 制造的高速强烈混合机、英国 Atritor 制造的粉体表面处理机、德国 Alpine 公司的 AM 机械融合式复合改性机等。我国南京理工大学超细粉体与表面科学技术研究所开发的双向搅拌研磨混合机也具有良好的效果,对于某些特殊粉体,其改性效果超过 HYB 系统<sup>[3,7]</sup>。

### 2.3 撞击流超细粉体表面改性装置

上述干法改性装置均是在设备内部动件的高速冲击或动件与气流的共同作用下激活粉体表面,从而达到表面改性的目的。近年来,采用撞击流技术,在设备内部无动件的情况下实现粉体的机械化学法粉体表面改性<sup>[20]</sup>。本院化工制药装备研究室利用机械化学法原理开发的撞击流超细粉体表面改性装置具有流程简单、改性质量稳定、产品粒度均匀等特点<sup>[21]</sup>。该系统的流程如图 4 所示。



1—空气压缩机; 2—冷凝冷却器; 3—缓冲罐; 4—干燥器; 5—无重力有序混合器; 6—计量加料器; 7—超细粉碎与表面改性装置; 8—扩散式旋风分离器; 9—袋式过滤器; 10—卸料阀

图 4 撞击流超细粉碎与表面改性装置流程

空气压缩机提供的压缩工质经由冷凝冷却器进入缓冲罐,再经干燥器除油除水后进入粉体超细加工及表面改性装置中;被处理的物料由无重力有序混合器将粉体与改性剂均匀混合后经计量加料器加入,在高速撞击流带动下,粉体颗粒高速撞击,在超细粉碎的同时,粉体表面出现活化点,与改性剂发生机械化学反应,改性完成后进入扩散式旋风分离器收集,袋式过滤器收集更加细微的粉体颗粒。

### 3 在工业及研究领域的应用<sup>[22,23]</sup>

丁浩、卢寿慈以硬脂酸钠为改性剂,研究了在

搅拌磨中湿法超细研磨碳酸钙颗粒的同时进行表面改性。研究表明,湿法超细研磨过程中的机械力化学效应有利于颗粒表面改性,且改性效果受研磨细度、料浆浓度、pH 值、料浆温度以及研磨力的影响,其中以研磨力的影响最为重要<sup>[22,23]</sup>。

干法改性中,日本奈良机械制作所做了大量有益的尝试。如在化妆品生产中,以球形树脂粉末(尼龙、聚乙烯、聚苯乙烯、PMMA 等)作为母粒子,在 HYB 系统中,使具有某种特性的粉体和着色颜料固定于母粒子表面,可提高化妆品的功能特性和发色性。在制药行业中,以淀粉作为母粒子,将治疗用药物在其表面附着,通过改性后药物的分散性得到提高,同时促进难溶性药物的溶解吸收<sup>[15~19]</sup>。南京理工大学超细粉体与表面科学技术研究所采用自己开发的双向搅拌研磨混合机,开展了复合超细粉体制备研究。最典型的是以  $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  及中超炭黑制得的复合超细粒子,其加工过程为首先将 65% 的  $\text{CaO}$  与 30%  $\text{SiO}_2$  进行熔融混并制成  $70\mu\text{m}$  左右的粉体,然后将其加入双向搅拌研磨混合机中,同时加入 5% 的中超炭黑粉,改性后炭黑均匀地粘附于  $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  混合粒子表面,并不断向  $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  混合粒子内部渗透,机械力使这两种在常温下不发生化学反应的粉体界面发生化学作用,使中超炭黑均匀地覆盖于  $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  粒子表面并紧密地结合在一起<sup>[3,7]</sup>。

在无动件撞击流改性方面,本院得到中国石油化工股份有限公司及江苏省教育厅自然科学基金项目的资助。从已进行的研究来看,机械化学法粉体表面改性的效果良好。以碳酸钙表面改性为例,未经改性的碳酸钙的表面是亲水性的,在橡胶、塑料等高聚物加工过程中分散效果差,产品性能不良,以硬脂酸作为改性剂,在撞击流系统中改性后,产品粒子表面具有优良的亲油性能,从而保证其在高聚物加工过程中能有效提高产品的力学性能,降低产品成本。图 5 是改性粉体在不同工质压力及不同改性剂用量条件下活化指数的变化情况。活化指数是指改性产品加入水中充分搅拌后,漂浮粉体质量与加入粉体质量的比值,是衡量产品改性效果的一个重要参数,显然此值越接近 1,表明粉体憎水亲油性越好。在一定工质压力下,改性粉体的活化指数大于 0.95。图中不同改性剂添加量在不同工质压力下的活化指数表明其中存在一个工况及改性剂添加量的优化的问题,具体研究结果可参阅文献 [21]。

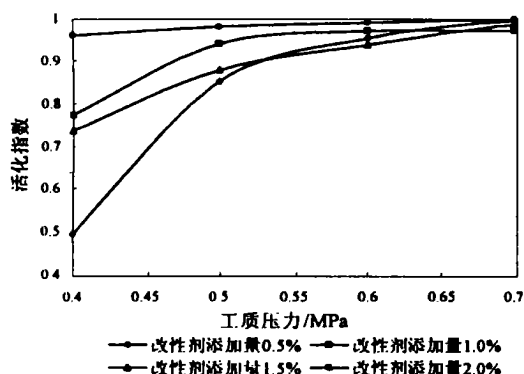


图5 工质压力与活化指数的关系

## 4 结 语

随着科学研究的不断深入和工业应用领域的不  
断扩大, 机械化学法正日益受到重视, 成为高效的  
粉体表面改性方法之一。机械化学法表面改性设备  
也正朝着专门化、高效化的方向发展。

### 参考文献:

- [1] 盖国胜. 超细粉体分级技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [2] 卢寿慈. 粉体加工技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [3] 李凤生. 超细粉体技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [4] 郑水林. 超细粉碎原理、工艺设备及应用 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1993.
- [5] 小石真纯. 微粒子设计 [M]. 东京: 工业调查会, 1987.
- [6] 张立德. 超细粉碎设备与应用技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [7] 李凤生. 特种超细粉体制备技术与应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.

- [8] 郑水林. 粉碎表面改性 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
- [9] 胡圣祥. 粉体机械力化学的理论与实践 [J]. 无机盐工业, 1991, (5): 7—9.
- [10] 郑水林, 钱柏太, 卢寿慈. 非金属矿物填料表面改性研究进展 [J]. 粉体技术, 1998, 4 (2): 24—34.
- [11] 丁浩, 卢寿慈, 张克仁, 等. 矿物表面改性研究的现状与前景展望 [J]. 矿物保护利用, 1997, (1): 21—26.
- [12] Siebold A, Walliser A, Nardin M, et al. Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface [J]. J Colloid and Interface Sci, 1997, 186: 60—70.
- [13] 姚业东, 王树银. 矿物的表面结构和表面性质 [J]. 矿产综合利用, 1998, (4): 35—39.
- [14] Jin I J. Implications of Fine Grinding in Mineral Processing—mechanochemical approach [J]. J Thermal Analysis and Calorimetry, 1998, 52 (2): 453—461.
- [15] 田中贵将, 菊地雄二, 小野宪次. 高速气流冲击式粉体表面改性装置 [J]. 化工进展, 1993, (4): 10—20.
- [16] 谷元. 粉粒体表面改性技术及其应用 [J]. 化工进展, 1994, (1): 33—40.
- [17] 近藤光, 内藤牧男, 横山丰和. 机械的粒子复合化に及ぼす操作条件の検討 [J]. 粉体工学会志, 1994, 31 (7): 490—492.
- [18] 内藤牧男. 均质化—复合化 (3) [J]. 粉体工学会志, 1993, 30 (4): 268—275.
- [19] Yoshiaki A, Yuichiro T, Takafumi N. Manufacturing of Surface Modification—using Mechaochemical Effect and Thermal Process for Novel—type Toner Production [J]. Sharp Technical Journal, 2000, (76): 78—82.
- [20] 宋功保, 彭同江, 张宝述, 等. 矿物超细粉碎—改性一体化实验研究 [J]. 非金属矿, 1999, 22 (增): 54—55.
- [21] 刘雪东, 李凤生, 张智宏. 粉体撞击流超细粉碎与表面改性研究 [J]. 化学工程, 2002, 30 (4): 41—44.
- [22] 丁浩. 矿物湿法超细磨矿中助磨剂的作用效应及其程度的研究 [J]. 中国粉体技术, 1999, 5 (2): 1—5.
- [23] Ding H, Lu S C. Mechano—activated Surface Modification of Calcium Carbonate Particles in Aqueous Medium [J]. China Powder Sci and Tech, 1999, 5 (6): 23—27.

## Development and Applications of Mechanochemical Surface Modification of Powders

LIU Xue—dong, ZHUO Zhen

(Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The research history of mechanochemical surface modification of powders is reviewed in this paper. The mechanism of mechanochemical powder surface modification is introduced. The conventional treatment processes and impinging stream method powders surface modification presented by the authors are discussed. Through the practical examples, the prospective wide application of mechanochemical surface modification is illustrated.

**Key words:** mechanochemical; surface modification; review