DOI：10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2008.07.033
第37卷第7期 应 用 化 工 Vol 37 No 7
2008年7月 Applied Chemical Industry Jul 2008

硬脂酸对二硫化钼粉体的表面改性研究

张建强，冯辉霞，赵霞，雒和明，张苗

(兰州理工大学 石油化工学院，甘肃 兰州 730050)

摘 要：采用硬脂酸(SA)为改性剂对 MoS_2 粉体进行表面改性研究。改性后的 MoS_2 粉体在非极性溶剂中的分散性提高，悬浮液离心分离后上层清液的浊度从215提高到356，活化指数从0.42提高到0.88，吸油量从68降为20，透水时间明显延长。结果表明，改性后的 MoS_2 粉体亲油性提高；探讨了改性机理，并采用FT-IR及XRD进行了结构表征，结果表明：粉体粒子表面成功地被双层SA包覆。

关键词：硬脂酸；二硫化钼；表面改性；浊度

中图分类号：TQ 327.8 **文献标识码**：A **文章编号**：1671-3206(2008)07-0742-04

Study on surface modification of MoS_2 powder with SA

ZHANG Jian-qiang, FENG Hui-xia, ZHAO Xia, LUO He-ming, ZHANG Miao

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: MoS_2 Powder were modified by stearic acid. The modified powder's dispersity increased in non-polar solvent, its suspending liquid's turbidity increase from 215 to 356 NTU, activation data improved from 0.42 to 0.88, oil absorption reduced from 68 to 20, and the penetration time obviously extended. The result showed that the lipophilicity of modified MoS_2 improved. Also, characterize its structure by FT-IR and XRD, it was found that the MoS_2 particles' surface were covered by bilayer of SA.

Key words: SA; MoS_2; surface modification; turbidity

要使无机粉体在新型材料中充分发挥作用，必须让无机粉体在材料中充分分散，为此往往需要对无机粉体的表面进行改性，粉体的表面经过改性后，它的吸附、润湿、分散等一系列性质都会发生显著改变，因此，在材料中其流变性及体系的稳定性大大改善，从而使其结合力、结合强度以及复合材料的力学性质和物理功能都将得到显著的增强[1]。

二硫化钼是一类层状结构的化合物，层间可以包夹无机、有机离子或基团而形成一类新复合材料，由于客体物质的插入使其物理性能发生了巨大的改变，将激发出许多优异的光、电，催化、润滑等功能[2-4]。MoS_2 中硫原子与金属表面的附着、结合力相当强，并能生成一层牢固的膜，能耐高的接触压力和高的摩擦速度。在 MoS_2 的分子中，两层S原子中间夹一层Mo原子，形成S—Mo—S三个平面层组成的单元层。在单元层内部，每个钼原子被三棱形分布的S原子包围着，它们以很强的共价键联系在一起。层与层之间以较弱的分子力相联接，MoS_2 极易从层与层之间劈开，所以具有良好的固体润滑性能，以至它们之间容易发生劈裂，这些劈裂面表面能低，是亲水性的[5-7]。因此，将 MoS_2 粉末填充到聚合物基复合材料中之前，为提高其与聚合物之间的界面相容性，并防止发生团聚而影响分散性，有必要对其进行表面改性[8]。

本文采用湿法改性工艺，以硬脂酸(SA)为改性剂，对 MoS_2 粉体进行了表面改性研究，以期得到良好亲油性的粉体。文中用粉体悬浮液经过离心分离后的上层清液的浊度(NTU)来表征粉体改性的效果，尚鲜见报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二硫化钼，化学纯；无水乙醇、硬脂酸均为分析纯。

DZF-6020型真空干燥箱；KQ3200DE型数字超声仪；2100AN型台式浊度计；Nicolet AVATAR 360FT-IR型红外光谱仪；岛津XRD6000型衍射仪。

1.2 改性方法及工艺流程

1.2.1 改性方法 取一定量粉体、分散剂无水乙醇，一同加入250 mL三口瓶中进行超声波分散；然

收稿日期：2008-05-09 **修改稿日期**：2008-05-22

基金项目：甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS062-B25-027)

作者简介：张建强(1976—)，男，甘肃天水人，兰州理工大学讲师，工学硕士，师从冯辉霞教授，从事高分子合成、复合材料制备工艺及无机物表面改性的研究，电话：13109385126，E-mail：zhangjq@lut.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后将三口瓶置于恒温水浴中,装上回流冷凝装置;取一定量配置好的改性剂溶液,缓慢加入到三口瓶中,恒速搅拌一定时间,反应完成后,将物料冷却至室温,抽滤,滤饼用乙醇洗涤 3～5次,真空干燥,然后粉碎、标记,置于干燥器中保存待用。

1.2.2 工艺流程　本文采用湿法改性工艺,改性工艺流程见图 1。

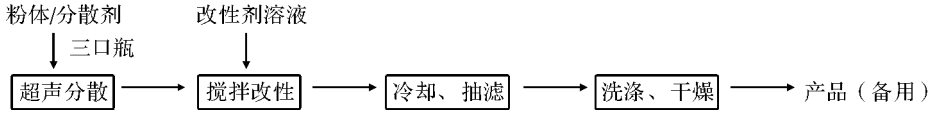

图 1　SA改性 MoS_2 的工艺流程示意图

Fig 1　Flowsheet of MoS_2 modification with SA

1.3 改性机理

硬脂酸(简记为 SA),分子式 $C_{18}H_{36}O_2$,结构式 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$,属于水溶性酸,熔点 67～70℃。其分子的一端为长链烃基,与聚合物分子链有一定的相容性,另一端为极性基,与无机填料有一定的化学作用。

通过分析,本文认为在 SA改性 MoS_2 时,能在 MoS_2 微粒表面形成双分子层包覆。改性过程见图 2。硬脂酸分子中的羧基(—COOH)与 MoS_2 微粒表面吸附的羟基(—OH)能够发生键合,又由于长链烃基的相互缠绕,其结果是 MoS_2 微粒表面被硬脂酸单分子层包覆,使 MoS_2 微粒表面有机化;另外,由于硬脂酸的熔点在 70℃左右,当改性反应结束冷却到室温时,总有部分未能参与反应的硬脂酸会凝析出来,包覆在单分子覆盖层的表面而形成双分子包覆层,亲油基团长链烃基能够与聚合物很好地相容。改性结果见图 3。

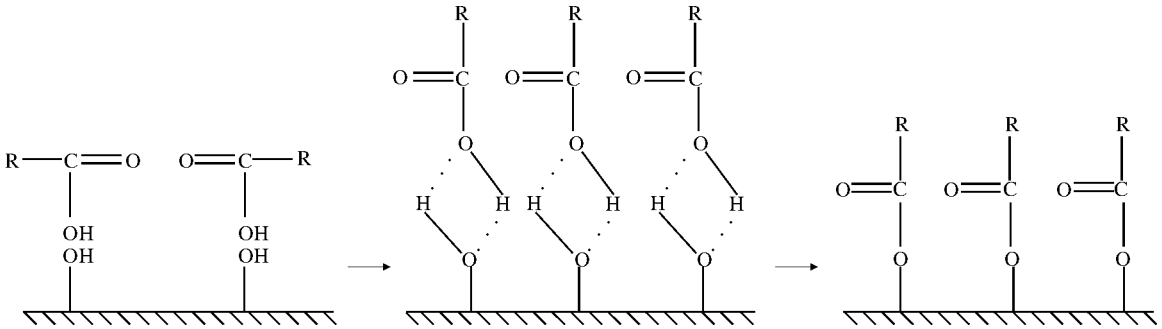

图 2　SA在 MoS_2 颗粒表面的包覆过程

Fig 2　Cladding process of SA and MoS_2

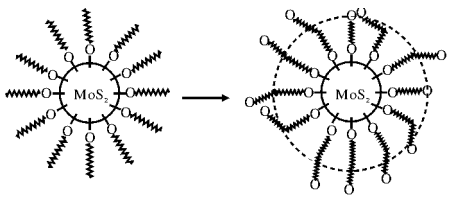

图 3　SA在 MoS_2 颗粒表面的包覆模型

Fig 3　Cladding model of SA and MoS_2

1.4 测试及结构表征方法

1.4.1 沉降性及分散稳定性　将一定量改性前、后的 MoS_2 分别加入盛有 100 mL溶剂的烧杯中,磁力搅拌 30 min,静置 2 h,观察粉体的沉降及分散性能。

1.4.2 浊度(NTU)　将一定量的粉体分散到一定体积的液体石蜡中,搅拌使之分散均匀,离心分离一定时间。取出离心管,静置后。取上层液体于浊度杯中,在台式浊度计上测定其浊度。

1.4.3 活化指数(R)　取适量改性后的粉体,加入盛有 100 mL去离子水的烧杯中,搅拌 30 min,并静置至溶液澄清后,刮除溶液表面的飘浮物,然后将沉降在烧杯底部的物料进行抽滤、烘干、称重,用原样品质量减去干燥后的物料质量,即得飘浮部分的质量。

$$\text{活化指数 } R=\frac{\text{样品中漂浮部分的质量(g)}}{\text{样品总质量(g)}}$$

1.4.4 吸油量(V)　取 5 g改性后的粉体放入表面皿,将邻苯二甲酸二辛酯(DOP)按每次 0.2 mL滴加,每次滴完后,用调刀充分研磨,至粉末能够粘成大团而不裂开为止,吸油量以每 100 g试样所吸油的体积 V来表示:

$$V=100(\text{g})\times\frac{\text{消耗的邻苯二甲酸二异辛酯的体积}}{\text{样品总质量}}$$

1.4.5 透水时间　称取相同质量的改性 MoS_2,在压片机上将粉体压制成相同规格的圆片,在上面滴加相同量的蒸馏水,测定浸透时间。

1.4.6 红外光谱分析　采用红外光谱仪,溴化钾压片,在 4 000～400 cm^{-1}范围内摄谱。

1.4.7 X射线衍射分析　在衍射仪上进行,实验条件:Cu靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,连续记谱扫

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

描，扫描速度 8(°)/min，扫描范围 2～80°。

2 结果与讨论

2.1 改性 MoS_2 悬浮液的沉降性及分散稳定性

表 1是 MoS_2 粉体改性前后的沉降性及分散性结果。

表 1 MoS_2 粉体改性前后的沉降性及分散性

Table 1 Sedimentation and disperisivity of MoS_2 powder before and after modification

溶剂	未改性 MoS_2		SA改性 MoS_2	
	沉降性	分散稳定性	沉降性	分散稳定性
去离子水	部分沉降	部分团聚	不沉降	团聚
甲苯	一般	部分团聚	好	一般
液体石蜡	一般	部分团聚	好	好

改性前、后的 MoS_2 粉末加入极性溶剂水中，经搅拌、静置以后，改性前的粉末能比较稳定地漂浮在水面上，仅有少量沉降物，但加入甲苯及液体石蜡中，却都能较快沉降，说明 MoS_2 为非极性粉末，具有一定的亲油性；未改性的 MoS_2 粉末在非极性溶剂甲苯及液体石蜡中的分散稳定性很差，不但能够较快沉降，并且发生团聚现象，而改性后的 MoS_2 粉末能够比较稳定地悬浮在甲苯及液体石蜡中，无明显团聚及沉降残渣。其结果是粉末的疏水亲油性及分散稳定性，改性剂对粉末起到了表面包覆的作用。

2.2 改性 MoS_2 悬浮液的浊度

在浊度计上测定 MoS_2 粉体浊度，以表征其亲油性，结果见表 2。

表 2 MoS_2 粉体改性前、后在液体石蜡中的浊度

Table 2 NTU data of MoS_2 in liquid paraffin

改性剂	浊度
未改性	215
SA改性	356

由表 2可知，改性后的 MoS_2 粉体悬浮液的浊度高于改性前，说明改性后粉末亲油性提高。

2.3 改性 MoS_2 的活化指数

经过改性后的 MoS_2 粉末表面被非极性的有机物包覆，与水接触不发生润湿，在表面张力作用下，能够漂浮在水面上。如果包覆不完全，经过一段时间后也会发生沉淀。因此，活化指数能够在一定程度上反映包覆效果的好坏，结果见表 3。

表 3 MoS_2 粉体改性前、后的活化指数

Table 3 Activation data of MoS_2

改性剂	活化指数
未改性	0.42
SA改性	0.88

由表 3可知，改性后的 MoS_2 粉体活化指数明显提高，这说明达到了表面改性的作用。

2.4 改性 MoS_2 的吸油量

吸油量是一个间接反映物体比表面积和孔隙率的指标，其值的大小能够间接表征粉体的疏水亲油程度，改性效果越好，吸油量越小，这是由于改性剂能润湿部分粒子表面，改性后 MoS_2 粉体粒子表面被有机物覆盖，润湿的表面积越大，吸油量就越低。表 4为改性前后 MoS_2 粉末的吸油量数据。

表 4 MoS_2 粉体改性前后的吸油量

Table 4 Data of MoS_2 oil absorption rate

改性剂	吸油量/(mL·100 g^{-1})
未改性	68
SA改性	20

2.5 改性 MoS_2 的透水时间

疏水性表征，通常是测定其润湿接触角(反映物质与液体润湿性关系的重要尺度)。一般而言，若液体是水，$\theta<90°$，为液体能在固体表面润湿，固体表面亲水；若 $\theta>90°$则不润湿，固体表面疏水或称为亲油。测量接触角虽有相当精确的方法，但这些方法需被测物体有大的均匀表面，这在实际应用中不易达到。因此，在研究中采用了一些简便的方法，通过透水时间来间接表明接触角的大小，透水时间则越短，润湿性越好，接触角越小，结果见表 5。

表 5 MoS_2 粉体改性前、后的透水时间

Table 5 Water penetration time of MoS_2

改性剂	透水时间/h
未改性	2～3
SA改性	>12

由表 5可知，改性前 MoS_2 粉体的透水时间大于 2 h，改性后 MoS_2 粉体基本不被水浸透，说明改性后 MoS_2 粉体疏水亲油性提高。

2.6 改性 MoS_2 的红外光谱图

图 4为改性前、后 MoS_2 粉体的红外光谱图。

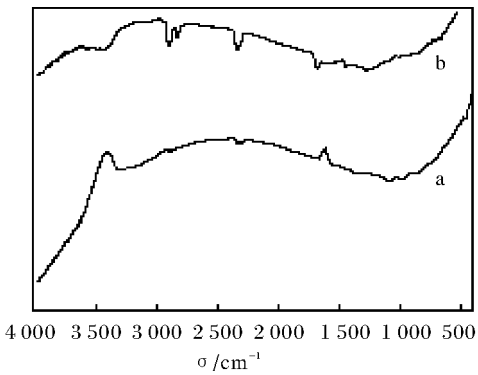

图 4 改性前、后 MoS_2 的 FT-IR 谱图

Fig 4 FT-IR spectra of MoS_2

a. 未改性 MoS_2；b. SA改性 MoS_2

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由图 4(a)可知,Mo—S—Mo的特征吸收峰出现在 450～470 cm^{-1},而 3 307 cm^{-1}是 MoS_2 粉体表面吸附的羟基的特征吸收峰。

SA在 2 800～3 100 cm^{-1}附近会出现两个很强的吸收峰,它们是—CH_2—和—CH_3 的 C—H伸缩振动吸收峰,—COOH基团中的羰基(—C=O)吸收峰则在 1 700 cm^{-1}附近[9-10]。由图 4(b)可知,2 911,2 845 cm^{-1}附近出现—CH_2—和—CH_3 的 C—H伸缩振动吸收峰;在 1 632 cm^{-1}和 1 458 cm^{-1}附近对应出现了羧酸盐的 —C=O 振动吸收峰,这是 SA 与 MoS_2 表面吸附羟基反应后,形成的 R—COO—Mo中 —C=O 的吸收峰;在 1 691 cm^{-1}附近出现的是—COOH基团中的 —C=O 振动吸收峰,929 cm^{-1}附近出现的是—COOH基团中的面外 O—H的振动吸收峰,表明改性包覆层中存在游离羧基;也就是说 SA既与 MoS_2 化学吸附,又在化学吸附层外形成了第二层包覆层,这与机理分析完全一致。

2.7 改性 MoS_2 的 XRD谱图

图 5是改性前、后 MoS_2 粉体的 XRD谱图。

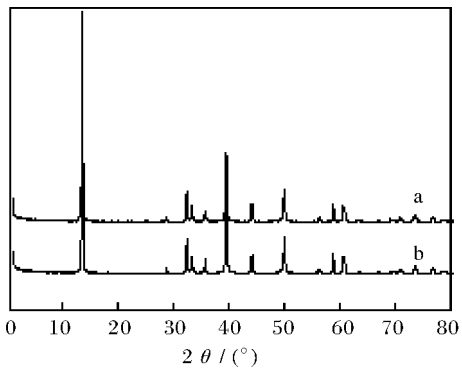

图 5　改性前、后 MoS_2 的 XRD谱图

Fig. 5　XRD patterns of MoS_2

a. 未改性 MoS_2; b. SA改性 MoS_2

由图 5可知,所有样品基线十分平整,在 2θ为 10～80°间显示多重衍射峰。在 2θ= 14.4°, 39.6°, 49.8°处均出现特征衍射峰,XRD谱表明,改性样品的各个衍射峰与未改性样品基本一致,无新的衍射峰出现,仅是衍射峰强度有所改变,这说明改性样品保持原样品完整的体相结构,晶体结构未发生改变。

3 结论

(1)采用 SA对 MoS_2 进行表面改性,通过改性后 MoS_2 粉体在非极性溶剂中的分散稳定性提高,悬浮液的浊度从 215提高到 356,活化指数从 0.42提高到 0.88,吸油量降低,透水时间明显延长,说明改性后 MoS_2 粉体的疏水亲油性提高。

(2)通过机理探讨,得出了硬脂酸改性 MoS_2 粉体粒子的双包覆层模型。

(3)采用 FT-IR、XRD对改性前后的 MoS_2 进行表征,结果表明,MoS_2 粉体粒子表面成功地被两层 SA分子包覆,将其加入复合材料中,有利于 MoS_2 粉体在聚合物基体中的分散,能改善其与聚合物之间的界面相容性,提高亲和力,从而改善复合材料的性能。

参考文献:

[1] 刘欣萍,肖荔人,许兢,等.无机粉体改性塑料的研究进展[J].应用化工,2006,35(12):952-958.

[2] 裴小科,林碧洲,张进飞,等.铝柱撑二硫化钼及其催化氧化性质[J].无机化学学报,2005,21(3):357-362.

[3] 胡献国,沃恒洲,胡坤宏,等.用硫化钠制备二硫化钼纳米颗粒[J].机械工程材料,2004,28(1):32-34.

[4] Benavente E, Santa Ana M A, Mendizabal F, et al. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide[J]. Coord Chem Rev, 2002, 224: 87-10.

[5] 赵家政,徐洮,张春和,等.二硫化钼的电子显微分析[J].摩擦学学报,1995,15(1):83-89.

[6] 石维佳,张而耕,王宗英,等.MoS_2 结构特点及润滑机理分析[J].沈阳建筑工程学院学报,2000,16(1):62-64.

[7] 郭胜平,吴伟端.MoS_2 的夹层化学[J].中国钼业,2004,28(5):41-45.

[8] 张治军,马同森,张天莉,等.表面修饰 MoS_2 纳米微粒的 XPS研究[J].河南大学学报,1995,25(4):41-45.

[9] 邹玲,乌学东,陈海刚,等.表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理[J].物理化学学报,2001,17(4):305-309.

[10] 席宝信,刑强,王益亨,等.硬脂酸对 CeO_2 纳米粒子的表面修饰研究[J].化工新型材料,2005,33(2):8-11.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net