

## 马来酸酐对二硫化钼粉体的表面改性研究

张建强,冯辉霞,崔锦峰,杨保平,王毅

(兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

**[摘要]** 二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )是一类常用的无机耐磨填料,将其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,需要对其进行表面改性。采用马来酸酐(MA)为改性剂,对 $\text{MoS}_2$ 粉体进行表面改性研究。改性后的 $\text{MoS}_2$ 粉体在非极性溶剂中的分散性提高,其悬浮液离心分离后,上层清液的浊度从215提高到234,活化指数从0.42提高到0.8,吸油量从0.68 mL/g降为0.31 mL/g,透水时间明显延长,表明改性后的 $\text{MoS}_2$ 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:MA水解产物中的羧基与 $\text{MoS}_2$ 表面的羟基生成氢键,并定向包覆在 $\text{MoS}_2$ 微粒表面上,而酯基具有亲油疏水性。

**[关键词]** 马来酸酐;二硫化钼;表面改性;浊度

**[中图分类号]** TQ327.8

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0029-04

## Study on the Surface Modification of Modified $\text{MoS}_2$ by MA

ZHANG Jian-qiang, FENG Hui-xia, CUI Jin-feng, YANG Bao-ping, WANG Yi

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

**[Abstract]**  $\text{MoS}_2$  is a common inorganic wearable filler. In order to improve the surface consistence between the  $\text{MoS}_2$  and the polymeric compound, also, to prohibit the agglomeration of  $\text{MoS}_2$  powder, the power is often modified through some organic reagents.  $\text{MoS}_2$  powder were modified by MA. The modified powder's dispersity increased in nonpolar solvent, its suspending liquid's turbidity increased from 215 to 234 NTU, activation data became to 0.8, oil absorption reduced to 0.31 mL/g, and the penetration time obviously extended. The result shown that the lipophilicity of modified  $\text{MoS}_2$  increased. Also, by the synthesis with FT-IR, XRD and investigation of modification principle, it was found that the  $\text{MoS}_2$  particles' surface were covered by MA.

**[Keywords]** MA;  $\text{MoS}_2$ ; Surface modification; Turbidity

## 0 引言

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,其表面的亲水性可以转变为疏水性,无机物和有机物的结合界面微观结构获得改善,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<sup>[1-2]</sup>。

二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )是一类层状结构的化合物,外观呈灰黑色,无光泽,手指捻磨有脂肪质感,其分子结构为六方晶系层状结晶,在一般条件下与金属表面、橡胶材料不起反应。化学稳定性好,除不能抗王水、热浓硫酸、沸腾盐酸、硝酸外,能抗大多数酸、碱药品腐蚀。 $\text{MoS}_2$ 中的硫原子与金属表面附着,结合力相当强,并能生成1层牢固的膜,能耐高的接触压力和高速度的摩

擦<sup>[3]</sup>。在 $\text{MoS}_2$ 的分子中,2层S原子中间夹1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Mo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, $\text{MoS}_2$ 极易从层与层之间劈开,所以具有良好的固体润滑性能,同时,S—Mo—S的键角与共价键的结构是一致的,相邻的硫原子层之间的键较弱,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<sup>[4-9]</sup>。因此,将 $\text{MoS}_2$ 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<sup>[10]</sup>。

本文采用湿法改性工艺,以马来酸酐(MA)为改性剂,对 $\text{MoS}_2$ 粉体进行了表面改性研究,以期得到良好亲油性的粉体。而利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,尚鲜见报导。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器及药品

DZF-6020型真空干燥箱,上海泰恒科学仪器有限公司;  
KQ3200DE型数字超声仪,昆山市超声仪器有限公司;2100AN

**[收稿日期]** 2008-07-11

**[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,硕士,讲师,主要研究方向为高分子复合材料合成制备工艺及无机物表面修饰方法。

型台式浊度计,上海牧晨电子有限公司。

二硫化钼,化学纯,天津市凯通化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;马来酸酐,分析纯,天津市永大化学试剂开发中心。

## 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 250mL 三口瓶中进行超声波分散,然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。

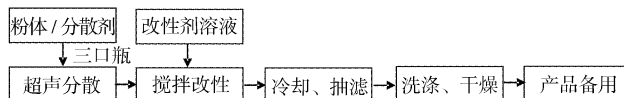


图1 MA 改性 MoS<sub>2</sub> 的工艺流程示意图

Figure 1 Flowsheet of MoS<sub>2</sub> modification with MA

### 1.3 改性机理

改性过程如图 2 所示:首先将马来酸酐在常温下溶于水生

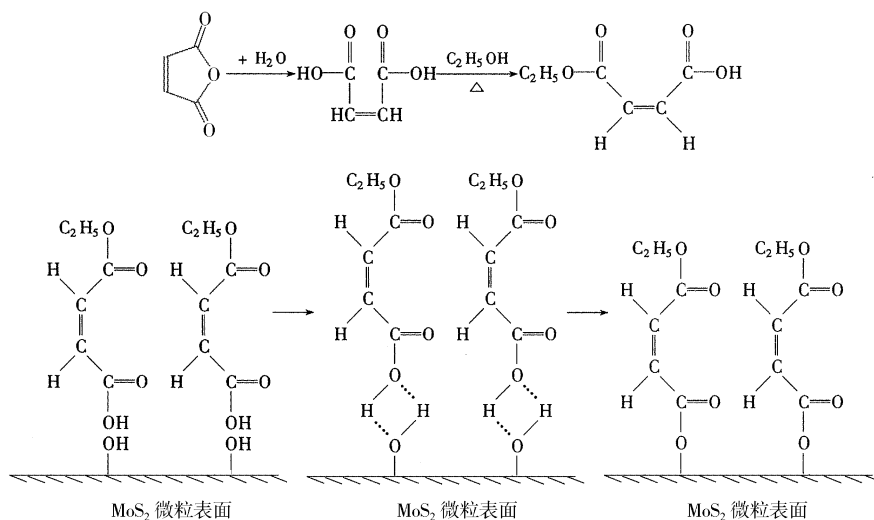


图2 MA 在 MoS<sub>2</sub> 颗粒表面的包覆过程

Figure 2 Clading principle of MA and MoS<sub>2</sub>

成马来酸,在分散介质乙醇中,马来酸很容易与乙醇发生单酯化反应而生成马来酸单酯,剩余的一个羧基与 MoS<sub>2</sub> 微粒表面的羟基生成氢键,定向包覆在 MoS<sub>2</sub> 微粒表面上,而酯基具有亲油疏水性,改性后的 MoS<sub>2</sub> 粉体填充到聚合物中,与聚合物有很好的亲和性。最终结果是 MoS<sub>2</sub> 微粒表面被马来酸酯包覆,如图 3 所示。

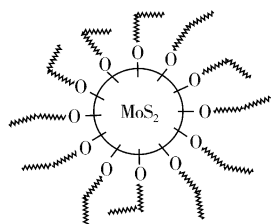


图3 MA 在 MoS<sub>2</sub> 颗粒表面的包覆模型

Figure 3 Clading model of MA and MoS<sub>2</sub>

## 1.4 测试及结构表征方法

### 1.4.1 降性及分散稳定性

将一定量改性前、后的 MoS<sub>2</sub> 分别加入盛有 100mL 溶剂的烧杯中,磁力搅拌 30min,静置 2h,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 5min。取上层

液体于浊度杯中,在 2100AN 型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 100mL 去离子水的烧杯中,搅拌 30min,并静置至溶液澄清后,刮除溶液表面的漂浮物,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,即得漂浮部分的质量。活化指数

可按下式求得:

$$R = \frac{M_1}{M_0}$$

其中,  $M_1$  为样品中漂浮部分的质量,  $M_0$  为原样品总质量。

### 1.4.4 吸油量 V

取 5g 改性后的粉体放入表面皿,将邻苯二甲酸二辛酯(DOP)按每次 0.2mL 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 100g 试样所吸油的体积  $V$  来表示:

$$V = 100 \times \frac{V_1}{M}$$

其中,  $V_1$  为消耗的邻苯二甲酸二辛酯的体积,  $M$  为样品总质量。

### 1.4.5 透水时间

称取相同质量改性前、后的 MoS<sub>2</sub>,在压片机上将粉体压制

间。

#### 1.4.6 红外光谱分析 (FT-IR)

采用 Nicolet AVATAR 360 FT-IR 型红外光谱仪,溴化钾压片,在  $4\,000 \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围内摄谱。

#### 1.4.7 X-射线衍射分析 (XRD)

在岛津-XRD6000 型衍射仪上进行,试验条件:Cu 靶,管电压 40kV,管电流 30mA,连续记谱扫描,扫描速度  $8(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围  $2^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性 $\text{MoS}_2$ 悬浮液的沉降性及分散稳定性

表 1 是  $\text{MoS}_2$  粉体改性前后的沉降性及分散性结果。

表 1  $\text{MoS}_2$  粉体改性前后的沉降性及分散性

Table 1 Sedimentation and decentrality ability of  $\text{MoS}_2$

溶剂	未改性 $\text{MoS}_2$		MA 改性 $\text{MoS}_2$	
	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

由表 1 可知:将表面改性前、后的  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  为非极性粉末,具有一定的亲油性。未改性的  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  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。同时张治军等<sup>[11]</sup>和齐尚奎等<sup>[12]</sup>在研究中也发现, $\text{MoS}_2$  粉末中存在微量  $\text{H}_2\text{O}$ 。以上分析说明:改性剂对粉末起到了表面包覆的作用,其结果是粉末的疏水亲油性及分散稳定性提高。

### 2.2 改性 $\text{MoS}_2$ 悬浮液的浊度

在浊度计上测定  $\text{MoS}_2$  粉体浊度,以表征其亲油性,结果见表 2。由表 2 可以看出,改性后的  $\text{MoS}_2$  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。

表 2  $\text{MoS}_2$  粉体改性前后在液体石蜡中的浊度

Table 2 NTU data of  $\text{MoS}_2$  in liquid paraffin

改性剂	浊度 NTU
未改性	215
MA	234

### 2.3 改性 $\text{MoS}_2$ 的活化指数

经过改性后的  $\text{MoS}_2$  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

表 3  $\text{MoS}_2$  粉体改性前后的活化指数

Table 3 Activation data of  $\text{MoS}_2$

改性剂	活化指数
未改性	0.42
MA	0.80

能够在一定程度上反映包覆效果的好坏,结果见表 3。由表 3 可以看出,改性后的  $\text{MoS}_2$  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 $\text{MoS}_2$ 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  $\text{MoS}_2$  粉体粒子表面被有机物覆盖,润湿的表面积越大,吸油值就越低。表 4 为改性前后  $\text{MoS}_2$  粉末的吸油量数据,由表 4 可以看出,改性  $\text{MoS}_2$  粉体的吸油量降低,说明改性  $\text{MoS}_2$  粉体的疏水亲油性提高。

表 4  $\text{MoS}_2$  粉体改性前后的吸油量

Table 4 Data of  $\text{MoS}_2$  oil absorption rate

改性剂	吸油量 $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
未改性	0.68
MA	0.31

### 2.5 改性 $\text{MoS}_2$ 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,  $\theta < 90^{\circ}$ ,则液体能在固体表面润湿,固体表面亲水;若  $\theta > 90^{\circ}$  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 these 方法要求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,透水时间越短,润湿性越好,接触角越小,结果见表 5。由表 5 可以看出,改性前  $\text{MoS}_2$  粉体的透水时间大于 2h,改性后  $\text{MoS}_2$  粉体基本不被水浸透,说明改性后  $\text{MoS}_2$  粉体疏水亲油性提高。

表 5  $\text{MoS}_2$  粉体改性前后的透水时间

Table 5 Water saturated time of  $\text{MoS}_2$

改性剂	透水时间 /h
未改性	2 ~ 3
MA	> 12

### 2.6 改性 $\text{MoS}_2$ 的红外光谱图

图 4 为改性前后  $\text{MoS}_2$  粉体的红外光谱图,直观地看,谱线 2 和谱线 1 明显不同,说明改性后的  $\text{MoS}_2$  粉体中存在新的物质。

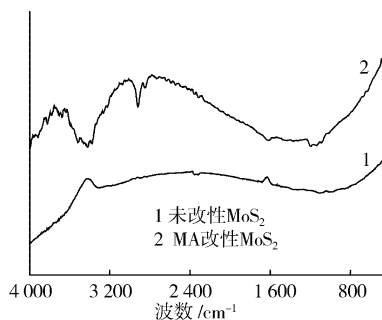


图 4 改性前后  $\text{MoS}_2$  的 FT-IR 谱图

Figure 4 FT-IR spectra of  $\text{MoS}_2$

谱线 1 为未改性  $\text{MoS}_2$ , Mo—S—Mo 的特征吸收峰出现在  $450 \sim 470\text{cm}^{-1}$ , 而  $3\,307\text{cm}^{-1}$  是  $\text{MoS}_2$  粉体表面吸附的羟基的特

征吸收峰。谱线 2 为 MA 改性  $\text{MoS}_2$ , 在  $2\,920$ 、 $2\,851\text{cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰, 在  $2\,739\text{cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动吸收峰;  $1\,612\text{cm}^{-1}$  附近的酯羰基,  $1\,196\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的不对称伸缩振动峰和  $1\,129$ 、 $1\,090\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的对称伸缩振动峰都是酯基 ( $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) 的吸收峰, 表明马来酸酐与  $\text{MoS}_2$  作用生成了离子键, 达到了表面既有亲油的酯基和双键官能团, 又有化学键的改性目的<sup>[13]</sup>。

## 2.7 改性 $\text{MoS}_2$ 的 XRD 谱图

图 5 是改性前后  $\text{MoS}_2$  粉体的 XRD 谱图。由图 5 可以看出, 所有样品基线十分平整, 在  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 80^\circ$  间显示多重衍射峰。在  $2\theta$  为  $14.4^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $49.8^\circ$  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, 说明改性样品保持了原样品完整的体相结构, 晶体结构未发生改变<sup>[14]</sup>。这是因为在单一改性体系中, 改性剂只键合在颗粒表面, 因而获得其它的晶型是不可能的。

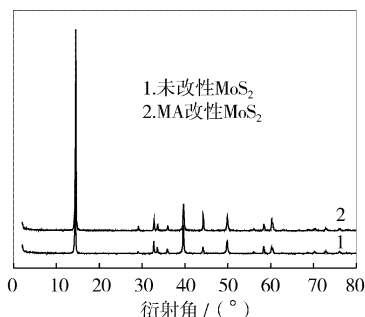


图 5 改性前后  $\text{MoS}_2$  的 XRD 谱图

Figure 5 XRD spectra of  $\text{MoS}_2$

## 3 结 论

1) 采用马来酸酐 (MA) 对  $\text{MoS}_2$  粉体进行表面改性, 改性后  $\text{MoS}_2$  粉体在非极性溶剂中的分散稳定性提高, 其悬浮液的浊度从 215 提高到 234, 活化指数从 0.42 提高到 0.8, 吸油量从  $0.68\text{mL/g}$  降低为  $0.31\text{mL/g}$ , 透水时间延长, 改性  $\text{MoS}_2$  粉体的亲油性提高。

2) 通过机理探讨得出了 MA 改性  $\text{MoS}_2$  粉体的包覆模型, 并采用 FT-IR、XRD 对改性前后的  $\text{MoS}_2$  进行表征, 结果表明  $\text{MoS}_2$  粉体粒子表面成功地被改性剂分子包覆, 将其加入复合材料中, 有利于  $\text{MoS}_2$  粉体在聚合物基体中的分散, 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] 孙水升, 张玲, 李春忠, 等. 纳米碳酸钙性质对聚氯乙烯复合材料界面及性能的影响[J]. 化工学报, 2005, 56(11): 2 233-2 239

- [3] 刘维民. 纳米颗粒及其在润滑油酯中的应用[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(4): 265-267
- [4] Rabin Bissessur, Robea I Haines, Dean R Hutehings, et al. Intercalation of a pendant-arm tetraaza-macrocyclic into molybdenum disulfide[J]. Chem Commun, 2001, 258: 1 598-1 599
- [5] Benavente E, Santa Ana M A, Mendizbal F, et al. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide[J]. Coord Chem Rev, 2002, 224: 87-109
- [6] 胡坤宏, 胡献国, 邵国泉. 二硫化钼纳米微粒及其单层悬浮液的制备[J]. 安徽化工, 2007, 33(1): 38-40
- [7] 裴小科, 林碧洲, 张进飞, 等. 铝柱撑二硫化钼的制备及其催化氧化性质[J]. 无机化学学报, 2005, 21(3): 357-362
- [8] 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
- [9] 石维佳, 张而耕, 王宗英, 等.  $\text{MoS}_2$  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
- [10] 郭胜平, 吴伟端.  $\text{MoS}_2$  的夹层化学[J]. 中国铝业, 2004, 28(5): 41-45
- [11] 张治军, 马同森, 张天莉, 等. 表面修饰  $\text{MoS}_2$  纳米微粒的 XPS 研究[J]. 河南大学学报, 1995, 25(4): 41-45
- [12] 齐尚奎, 冯良波. 二硫化钼粉晶表面氧化机理研究[J]. 摩擦学学报, 1995, 15(1): 39-44
- [13] 蔡梦军, 陈建定. 马来酸单丁酯对纳米碳酸钙表面改性研究[J]. 化学世界, 2006, 47(12): 712-716
- [14] 唐艳军, 李友明, 胡大为. 纳米  $\text{CaCO}_3$  的改性、表面结构与流变行为研究[J]. 化学学报, 2007, 65(20): 2 291-2 298

(上接第 16 页)

$\text{FeAl}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  相组成, 形状如舌状指向基体。

2) 在  $850^\circ\text{C}$  扩散退火, 随着扩散时间的延长镀层厚度先下降又增加, 随后又下降, 镀层组织全部转变为扩散层; 扩散退火 5h, 镀层质量最佳。

3) 耐热用热浸镀铝件在使用前增加扩散退火工艺, 可以提高浸镀件的抗高温氧化性, 降低其在使用初期, 由于表面形貌的转变导致镀层开裂及基体产生裂纹的可能性。

### [参 考 文 献]

- [1] Li W, Liu S, Huang Q, et al. Coating structure and properties of continuously hot dipped aluminized steelwire[J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(8): 1 025-1 028
- [2] 丁庆如. 钢铁渗铝及渗铝钢的性能[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(11): 508-510
- [3] 赵霞, 梁维中, 徐家文, 等. 球铁浸镀微弧氧化陶瓷层的制备与组织分析[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 16-17
- [4] 陈军. 合金层厚度对热浸镀铝件抗氧化性能的影响[J]. 表面技术, 2001, 30(6): 27-29
- [5] 李慧莉, 李国喜, 郑毅然, 等. 热浸镀铝钢的镀层结构分析[J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(1): 51-53