

纳米 CaCO₃ 改性及其在环氧改性丙烯酸底漆中的应用

Surface Modification of Nano-CaCO₃ and Its Application in Epoxy Modified Acrylic Primer

王训道, 蒋登高

(郑州大学 化工学院, 郑州 450002)

WANG Xun-dao, JIANG Deng-gao

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

摘要: 采用复合改性剂对纳米 CaCO₃ 进行改性, 探讨了改性剂用量、乳化温度、乳化时间和保温时间等因素对纳米 CaCO₃ 改性的影响, 并优化了最佳操作工艺条件: 改性剂用量为 4.83% (质量分数) 纳米 CaCO₃、乳化温度为 80℃、乳化时间为 40min 和保温时间为 60min。测定了改性和未改性纳米 CaCO₃ 的活化指数、吸油量、沉降体积及其在邻苯二甲酸二辛酯(DOP) 中的糊粘度, 并用红外光谱对改性和未改性纳米 CaCO₃ 进行了表征, 结果表明改性纳米 CaCO₃ 的亲油性显著提高。制备了纳米 CaCO₃ 复合环氧改性丙烯酸底漆, 与传统底漆相比其耐水性、耐盐水性和耐盐雾性显著改善。

关键词: 纳米碳酸钙; 表面改性; 改性剂; 环氧改性丙烯酸树脂; 底漆

中图分类号: TQ630.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)04-0003-05

Abstract: The surface of nanometer calcium carbonate was modified with compound modifiers. The influences of several factors on the property of nano-CaCO₃, including modifier dosage, emulsification temperature, emulsification time and the time of being kept warm were investigated respectively. The technological conditions were optimized—modifier dosage was 4.83% (mass fraction) of nano-CaCO₃, emulsification temperature was 80℃, emulsification time was 40min and the time of being kept warm was 60min. The active exponents, oil absorption values, sedimentation volumes and the viscosities of the modified and unmodified nano-CaCO₃ in dioctyl phthalate were measured. The FTIR characterizations of the modified and unmodified nano-CaCO₃ were also carried out. The results showed that the lipophilicity of the modified nano-CaCO₃ was increased remarkably. The nano-CaCO₃ composite epoxy modified acrylic primer was prepared, compared with traditional epoxy modified acrylic primer, the modified nano-CaCO₃ composite epoxy modified acrylic primer was remarkably improved in many aspects such as water, salt water and salt spray resistance.

Key words: nanometer calcium carbonate; surface modification; modifier; epoxy modified acrylic resin; primer

由于纳米碳酸钙颗粒的比表面积大, 与有机树脂基质之间存在良好的界面结合力, 能在涂料干燥时很快形成网络结构, 同时对大颗粒与成膜之间具有空隙填充性, 可减少毛细管作用, 从而提高涂层的致密性和耐腐蚀性等。因此, 将纳米碳酸钙应用于涂料中已成为当今纳米材料领域的热点之一, 同时也为拓宽纳米碳酸钙的应用领域起到非常重要的作用^[1-3]。

然而, 由于纳米碳酸钙是亲水性的惰性粉体, 表面不存在能与树脂等起化学结合作用的活性基团, 且粒子微细化相应增大了表面能, 增大了纳米粒子附聚生成二次结构的可能性, 增加了纳米碳酸钙在涂料中分散难度。因此, 纳米碳酸钙必须作相应的表面活化处

理, 降低表面能, 增加表面活性基团, 提高与有机树脂基质界面的湿润性, 增强与树脂基质的相互作用, 达到改善分散, 提高涂料性能的目的^[4,5]。

本工作主要对涂料用纳米碳酸钙采用复合改性剂进行改性, 通过测定其比表面积、活化指数和吸油量等评价指标, 对改性工艺条件进行优化, 并制备了纳米 CaCO₃ 复合底漆。

1 实验

1.1 实验原料

纳米 CaCO₃ 悬浮液: 纳米 CaCO₃ 含量为 7.76%

(质量分数,下同),原始粒径为 50nm 左右,安徽巢东纳米材料科技有限公司;复合改性剂:钛酸酯偶联剂与高分子分散剂按一定比例混合制得,自制;邻苯二甲酸二辛酯(DOP):化学纯,江苏永丰化学试剂厂;50% 环氧改性丙烯酸树脂,常州涂料化工研究院。

1.2 实验设备

WL750CY 型实验室乳化机:转数为 7000~ 28000 r/min,功率为 750W,上海威宇机电制造有限公司;HH 数显恒温水浴:江苏金坛市金城国胜实验仪器厂;FA2004 型电子分析天平:沈阳龙腾电子仪器有限公司;NDJ-5S 型旋转粘度计:上海天平仪器厂;比表面测量仪:美国;傅立叶变换红外光谱仪:FTIR-8700,日本。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米 CaCO_3 改性

首先将水浴升温至指定温度,然后把装有 0.8kg 纳米 CaCO_3 悬浮液的锥形瓶置于其中并搅拌,使其达到规定温度。再加入一定量的改性剂,用乳化机在规

定转速下乳化一定时间后,在搅拌下保温一定时间,进行抽滤。滤饼经真空干燥、粉碎制得改性纳米 CaCO_3 粉体。最后测定其比表面积(BET)、活化指数^[6]、吸油量^[7]和红外光谱。

1.3.2 涂料制备

在砂磨容器中按照配方加入环氧改性丙烯酸树脂、颜填料、分散剂和氯化石蜡,并加入与砂磨浆料质量相等的直径为 1.0~ 3.0mm 的玻璃珠砂磨 2~ 3h,用 80~ 120 目滤网过滤出料,得到环氧改性丙烯酸底漆,并按照国家标准进行相关性能测试。

2 结果与讨论

2.1 改性剂用量对纳米 CaCO_3 表面改性的影响

相同转速(16000r/min)、乳化温度(80℃)、乳化时间(20min)和保温时间(30min),不同改性剂用量下的实验结果见表 1。

表 1 改性剂用量对纳米 CaCO_3 表面改性的影响

Table 1 Effect of modifier dosage on surface modification of nano- CaCO_3

No.	Modification agent dosage / g	Active exponent / %	Value of oil absorption / (mL · (100g) ⁻¹)	Specific surface area / (m ² · g ⁻¹)
Q-C1	0.8	1.25	63.89	29.60
Q-C2	1.6	20.16	47.18	28.81
Q-C3	2.4	37.68	44.06	27.96
Q-C4	3.0	99.09	40.06	27.86
Q-C5	3.6	99.45	39.51	27.37
Q-C6	5.0	99.66	38.84	25.83

由表 1 可知,随着改性剂用量的增加,改性纳米 CaCO_3 的活化指数逐渐增大,当改性剂用量大于 3.0g (占纳米 CaCO_3 4.83%) 时,活化指数趋于稳定,增加不明显;而随着改性剂用量的增加,改性纳米 CaCO_3 的吸油量逐渐减小,当其量大于 3.0g 时,吸油量趋于稳定,减小不明显。这是由于当改性剂用量较少时,纳米 CaCO_3 表面改性不够完全;而当改性剂用量大于 4.83% 时,纳米 CaCO_3 表面吸附已达饱和,因此活化指数和吸油量变化均不明显。

比表面积变化规律与吸油量变化规律类似,随着改性剂用量的增加,改性纳米 CaCO_3 的吸油量和比表面积逐渐减小。

综合考虑,当改性剂用量为 3.0g (占纳米 CaCO_3 4.83%) 时,纳米 CaCO_3 改性效果较佳。

2.2 乳化温度对纳米 CaCO_3 表面改性的影响

相同转速(16000r/min)、改性剂用量(3.0g)、乳化时间(20min)和保温时间(30min),不同乳化温度下的实验结果见表 2。

表 2 乳化温度对纳米 CaCO_3 表面改性的影响

Table 2 Effect of emulsifying temperature on surface modification of nano- CaCO_3

No.	Emulsifying temperature / °C	Active exponent / %	Value of oil absorption / (mL · (100g) ⁻¹)	Specific surface area / (m ² · g ⁻¹)
Q-C7	50	73.74	48.17	31.28
Q-C8	60	90.75	43.45	29.81
Q-C9	70	98.16	41.84	28.26
Q-C4	80	99.09	40.06	27.86
Q-C10	90	99.34	39.54	22.43

由表 2 可知,随着乳化温度的升高,改性纳米 CaCO₃ 的活化指数逐渐增大,当乳化温度高于 80℃时,活化指数趋于稳定,增加不明显;随着乳化温度的升高,改性纳米 CaCO₃ 的吸油量逐渐减小,当其乳化温度高于 80℃时,吸油量趋于稳定,减小不明显。这是由于当乳化温度较低时,复合改性剂在水中溶解不好,影响其分散效果,从而使纳米 CaCO₃ 表面改性欠佳;而当乳化温度高于 80℃时,复合改性剂已能在水中充分分散,因此活化指数和吸油量变化均不明显。

比表面积变化规律与吸油量变化规律类似,随着乳化温度的升高,改性纳米 CaCO₃ 的比表面积逐渐减小。特别是当乳化温度高于 80℃时,比表面积迅速减

小。这是由于温度升高,纳米颗粒运动加剧,相互碰撞的几率增大,相互聚集的可能性增加,使其比表面积随乳化温度的升高而显著减小。

综合考虑,当乳化温度为 80℃时,纳米 CaCO₃ 改性效果较佳。

2.3 乳化时间对纳米 CaCO₃ 表面改性的影响

相同转速(16000r/min)、改性剂用量(3.0g)、乳化温度(80℃)和保温时间(30min),不同乳化时间下的实验结果见表 3。

由表 3 可知,随着乳化时间的增加,改性纳米 CaCO₃ 的活化指数逐渐增大,其吸油量和比表面积逐渐减小,当乳化时间超过 40min 时,其变化均不明显。这

表 3 乳化时间对纳米 CaCO₃ 表面改性的影响

Table 3 Effect of emulsifying time on surface modification of nano-CaCO₃

N o.	Emulsifying time/min	Active exponent/%	Value of oil absorption/(mL·(100g) ⁻¹)	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
Q-C11	10	80.15	52.36	28.05
Q-C4	20	99.09	40.06	27.86
Q-C12	40	99.41	36.23	27.45
Q-C13	60	99.48	35.12	27.22
Q-C14	90	99.52	34.56	27.08
Q-C15	120	99.60	34.03	26.89

可能是由于乳化时间主要影响改性剂在水中分散的均匀度。当乳化时间过短时,改性剂分散不均匀,影响纳米 CaCO₃ 表面改性效果;而当乳化时间超过一定时间以后,改性剂分散已均匀,此时再采用高速乳化效果并不明显,但能耗却会成倍增加。因此,乳化时间选取

40min 较为理想。

2.4 保温时间对纳米 CaCO₃ 表面改性的影响

相同转速(16000r/min)、改性剂用量(3.0g)、乳化温度(80℃)和乳化时间(20min),不同保温时间下的实验结果见表 4。

表 4 保温时间对纳米 CaCO₃ 表面改性的影响

Table 4 Effect of constant temperature time on surface modification of nano-CaCO₃

N o.	Constant temperature time/min	Active exponent/%	Value of oil absorption/(mL·(100g) ⁻¹)	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
Q-C4	30	99.09	40.06	27.86
Q-C15	60	99.48	36.12	27.58
Q-C16	90	99.56	35.71	27.10
Q-C17	120	99.66	35.06	26.35

由表 4 可知,随着保温时间的延长,改性纳米 CaCO₃ 的活化指数逐渐增大,其吸油量和比表面积逐渐减小,当保温时间超过 60min 时,其变化均不明显。这可能是由于保温时间主要影响改性剂与纳米 CaCO₃ 表面基团的反应。当保温时间过短时,该反应不完全,影响纳米 CaCO₃ 表面改性效果;而当保温时间超过一定时间以后,纳米 CaCO₃ 表面吸附已达饱和,

此时再延长保温时间效果并不明显,但能耗却会增加。因此,保温时间选取 60min 较为理想。

2.5 改性纳米 CaCO₃ 与未改性纳米 CaCO₃ 的比较

(1) 活化指数、吸油量和比表面积

设在优化条件(转速为 16000 r/min、改性剂用量为 3.0g、乳化温度为 80℃、乳化时间为 40min 和保温时间为 60min)下制得的纳米 CaCO₃ 粉体为样品 A;

未改性的纳米 CaCO_3 粉体为样品 B。其活化指数、吸油量和比表面积的对照见表 5。

表 5 活化指数、吸油量和比表面积

Table 5 Active exponent, value of oil absorption and specific surface area

Sample	Active exponent / %	Value of oil absorption / (mL · (100g) ⁻¹)	Specific surface area / (m ² · g ⁻¹)
A	99.69	35.01	27.86
B	0	67.59	23.51

由表 5 可知, 经复合改性剂改性后, 纳米 CaCO_3 比表面积增大, 活化指数显著提高, 吸油量明显下降, 说明其改性效果明显。

(2) DOP 糊粘度

DOP 糊粘度可表征填料在树脂分散介质中的流动性情况及分散性好坏, 为此, 在 25℃ 下测定了不同纳米 CaCO_3 粉体加入量(以 DOP 的质量为基准)时的 DOP 糊粘度, 其结果见表 6。

表 6 CaCO_3 /DOP 糊粘度 (mPa · s)

Table 6 Viscosity of CaCO_3 /DOP system (mPa · s)

Mass fraction of nan θ - CaCO_3 / %	5	10	20	50
Sample A	87.5	113.4	183.6	305.6
Sample B	464.1	893.5	1235	2680

由表 6 可知, 复合改性剂对 CaCO_3 /DOP 糊体系有明显的降粘作用。在纳米 CaCO_3 /DOP 混合体系中, 体系的粘度主要取决于 CaCO_3 填料与分散介质界面的作用力。未改性的 CaCO_3 表面为亲水性, 因而在非极性介质中不易分散, 故糊粘度较大; 经复合改性剂改性后, CaCO_3 表面由极性变为非极性, 与非极性的 DOP 分散介质之间的相容性增强, 减弱了粒子间的聚集倾向, 从而减少纳米 CaCO_3 颗粒在流场中的运动阻力, 使体系粘度显著降低。

(3) 沉降实验

称取 2g 样品, 置于带磨口的刻度量筒中, 先加少量二甲苯待纳米 CaCO_3 充分润湿后, 再加二甲苯至 20mL 充分振动均匀, 在室温下静置, 记录不同时刻沉积物所占体积。然后以完全沉淀体积为基准, 将不同时刻沉积物所占体积换算成体积分数, 其结果见图 1。由图 1 可知, 未改性的纳米 CaCO_3 在二甲苯中约 4h 就完全沉淀, 而改性后的纳米 CaCO_3 在二甲苯中经过 30h 只有约 3% 的分层。因此, 改性后的纳米 CaCO_3 在二甲苯中有较好的分散, 改性效果较好, 为其在涂料

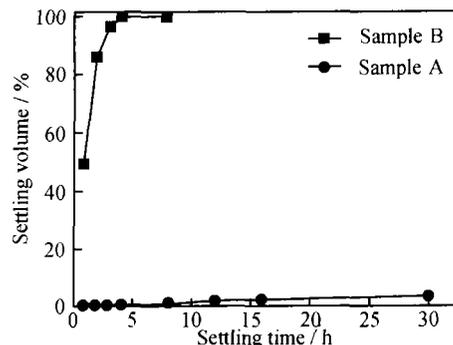


图 1 改性前后纳米 CaCO_3 在二甲苯中的沉降曲线

Fig. 1 The settling curves of the modified and unmodified nan θ - CaCO_3 in dimethyl benzene

中的应用奠定了基础。

(4) 红外光谱分析

改性前后纳米 CaCO_3 红外光谱图见图 2。

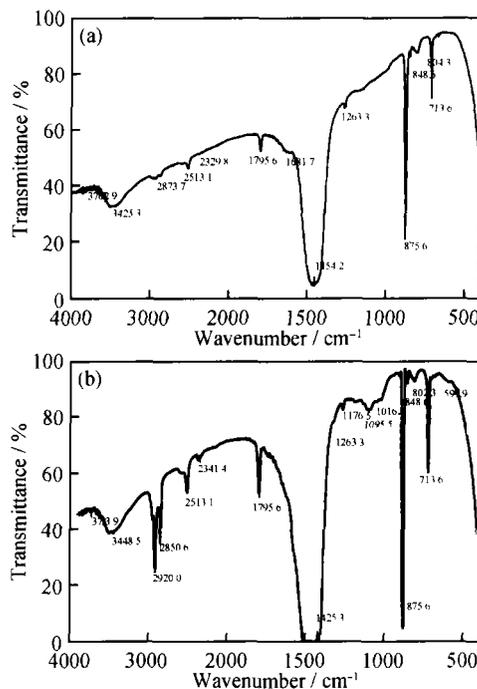


图 2 改性前后纳米 CaCO_3 红外光谱图

(a) 未改性纳米 CaCO_3 ; (b) 改性纳米 CaCO_3

Fig. 2 FTIR spectra of the modified and unmodified nan θ - CaCO_3 (a) unmodified nan θ - CaCO_3 ;

(b) modified nan θ - CaCO_3

由图 2a 可知, 未改性的纳米 CaCO_3 在 713.6cm⁻¹, 875.6cm⁻¹, 1450cm⁻¹, 1795.6cm⁻¹ 和 2513.1cm⁻¹ 处出现吸收峰, 这些均为方解石型碳酸钙的特征吸收峰。由图 2b 可知, 改性的纳米 CaCO_3 除具有方解石型碳酸钙的特征吸收峰外, 在 2850.6cm⁻¹, 2920cm⁻¹ 和 1470cm⁻¹ 处分别出现了 CH_2 基对称和不对称伸缩振动及变形振动吸收峰; 在 2962.4cm⁻¹, 2860cm⁻¹, 1450cm⁻¹ 和 1380cm⁻¹ 处出现了 CH_3 基伸缩振动和变

形振动吸收峰; 在 1016cm⁻¹, 1060cm⁻¹, 1095.5cm⁻¹, 1176cm⁻¹ 和 597.9cm⁻¹ 处分别出现了 P-O-C, P-O-P, P=O, P-O-Ti 和 Ti-O 的特征吸收峰。这些正是本实验所用偶联剂的特征峰, 这就表明钛酸酯偶联剂已经吸附在纳米 CaCO₃ 粒子的表面, 达到了改

性的目的。

2.6 改性机理

由于 CaCO₃ 粒子表面存在许多羟基, 钛酸酯偶联剂能与其发生化学键合, 形成 Ti-O-Ca 键, 其示意过程见图 3, 图中 R₁, R₂ 为 C5- C10 的烷基。

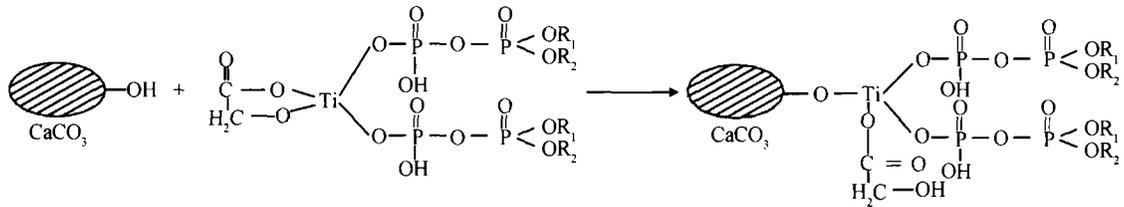


图 3 纳米 CaCO₃ 改性机理

Fig. 3 Modification mechanism of nano-CaCO₃

2.7 环氧改性丙烯酸底漆的制备与性能测试

为了检验纳米 CaCO₃ 的改性效果, 分别制备了未添加纳米 CaCO₃ 的传统环氧改性丙烯酸底漆()、添

加未改性纳米 CaCO₃ 的环氧改性丙烯酸底漆()和添加改性纳米 CaCO₃ 的纳米复合环氧改性丙烯酸底漆(), 其配方和性能指标分别见表 7 和表 8。

表 7 底漆配方

Table 7 Composition of primer

Component	Primer()	Primer()	Primer()
Epoxy modified acrylic resin / g	56	56	56
Dispersing agent / g	0.3	0.3	0.3
Chlorinated paraffin / g	4.1	4.1	4.1
Iron oxide red / g	13.4	13.4	13.4
Zinc phosphate / g	16.1	16.1	16.1
Bentonite / g	3.3	3.3	3.3
Kaolin / g	5.9	5.9	5.9
Mica powder / g	5.4	5.4	5.4
Unmodified nano-CaCO ₃ / g	0	2.0	0
Modified nano-CaCO ₃ / g	0	0	2.0

表 8 底漆主要应用性能指标

Table 8 Main performance index of primer

Performance index	Primer()	Primer()	Primer()	Test method
Impact resistance / cm	50	50	50	GB/T1732- 1993
Flexibility / mm	1	1	1	GB/T1731- 1993
Adhesion / grade	1	1	1	GB/T1720- 1989
Water resistance / h	485	493	1530	GB/T1733- 1993
Salt water resistance / h	352	347	986	GB/T1763- 1989
Salt spray resistance / h	235	240	613	GB/T1765- 1989
Storage stability (six months)	Delamination	Delamination	Uniform	GB/T6753.3- 1986

由表 8 可知, 添加未改性纳米 CaCO₃ 的环氧改性丙烯酸底漆和未添加纳米 CaCO₃ 的传统环氧改性丙烯酸底漆的各项性能指标基本相同, 添加改性纳米 CaCO₃ 的纳米复合环氧改性丙烯酸底漆的力学性能无明显变化, 但其耐水性、耐盐水性、耐盐雾性和贮存稳定性明显改善。

3 结论

(1) 采用复合改性剂改性纳米 CaCO₃ 的优化工艺是改性剂用量为 4.83% 纳米 CaCO₃、乳化温度为 80℃、乳化时间为 40min 和保温时间为 60min。在此条件下, 纳米 CaCO₃ 的改性效果较好。 (下转第 11 页)

在给定频率下, $\epsilon' \cdot \mu'$ 值越大, 达到良好吸收所需的材料厚度越小, 这与文献[4]的结论相吻合。

3 结论

(1) 单层电损耗吸波材料属于干涉型, ϵ' 与 f^2 成反比使其在某厚度下在全频段厚度都为介质 $1/4$ 的波长的奇数倍。 ϵ'' 的取值与 f 成反比, 且大小合适才能获得最小的反射。

(2) 对于磁性材料, $\mu' > 1$, 要求 $\epsilon' \cdot \mu'$ 与 f^2 成反比, 材料达到宽频吸收。

(3) 在给定频率下, $\epsilon' \cdot \mu'$ 值越大, 达到良好吸收所需的材料厚度越小。

(4) 实际使用的吸波材料, 其 $\epsilon' \cdot \mu'$ 值达不到理想频散效应, 所以在其单层材料一定厚度下反射率曲线都是吸收峰型, 只能在一定频段达到好的吸收, 峰值出现的位置主要由 $\epsilon' \cdot \mu'$ 值和材料厚度 d 决定。

参考文献

[1] 甘治平, 官建国, 王维. 单层均匀吸波材料电磁参数的匹配研究[J]. 航空材料学报, 2003, 22(2): 37-40.
 [2] SUGIMOTO S, MAEDA T, BOOK D. GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ in hydrogen[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, (330-332): 301-306.

(上接第7页)

(2) 经复合改性剂改性后, 纳米 CaCO_3 活化指数可达 99.69%, 吸油量降为 35.01mL/100g, CaCO_3 /DOP 糊粘度显著降低, 其亲油性得到显著提高。

(3) 改性后的纳米 CaCO_3 在二甲苯中能够稳定分散, 为其在涂料中的应用奠定了基础。

(4) FTIR 分析表明, 钛酸酯偶联剂与纳米 CaCO_3 形成了化学键, 改性后其表面存在许多有机基团, 因此改性纳米 CaCO_3 具有较好的亲油性。

(5) 改性纳米 CaCO_3 应用于环氧改性丙烯酸底漆中, 其耐水性、耐盐水性、耐盐雾性和贮存稳定性明显改善。

参考文献

[1] 王训道, 蒋登高, 周铭, 等. 纳米 CaCO_3 在丙烯酸树脂中的分散及其复合涂料的制备[J]. 化工进展, 2005, 24(4): 391-394.
 [2] ERIKA F. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers[J]. J Colloid and Interf Sci, 1990, 135(1): 200-208.

[3] 何山. 雷达吸波材料性能测试[J]. 材料工程, 2003, (6): 25-28.
 [4] 吴明忠. 介质材料和磁性材料的射频和微波电磁参数的测量方法研究[R]. 2000.
 [5] 王相元, 钱鉴, 朱航飞, 等. 非磁性吸收剂构成的单层吸波材料性能分析[J]. 隐身技术, 2000, (1): 14-17.
 [6] 房晓勇, 曹茂盛, 秦世明. 单层吸波材料设计的一般方程及其可能解[J]. 纺织高校基础科学学报, 2000, 13(4): 356-359.
 [7] 施冬梅, 邓辉, 杜仕国, 等. 雷达隐身材料技术的发展[J]. 兵器材料科学与工程, 2002, 25(1): 64-67.
 [8] 王立群, 余大书, 何聚, 等. 吸波材料电磁参数的理论设计[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2005, 25(2): 54-57.
 [9] TORU MAEDA, SATOSHI SUGIMOTO, TOSHIO KAGOTANI. Effect of the soft/hard exchange interaction on natural resonance frequency and electromagnetic wave absorption of the rare earth-iron-boron compounds[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, (281): 195-205.
 [10] 王军, 陈革, 宋永才, 等. 以异型碳化硅纤维为吸收剂的结构吸波材料设计[J]. 材料工程, 2000, (7): 27-29.
 [11] 黄爱萍, 冯则坤, 聂建华, 等. 干涉型吸波材料研究[J]. 材料导报, 2003, 17(4): 21-24.

收稿日期: 2005-04-25; 修订日期: 2005-12-08

作者简介: 周永江(1976-), 男, 博士研究生, 主要从事雷达隐身材料的研究工作, 联系地址: 长沙国防科技大学航天与材料工程学院重点实验室(410073)。

[3] CHAN Chi-ming, WU Jing-shen, LI Jian-xiong, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43(10): 2981-2992.
 [4] WU Wei, MANFRED H WAGNER, XU Zhong-de. Surface treatment mechanism of nano- SiO_2 and the properties of PP/ SiO_2 composite materials[J]. Colloid Polym Sci, 2003, 281: 550-555.
 [5] SHUI Miao, YUE Lian-hai, XU Zhong-de. The mechanical and NIR studies on ultrafine calcium carbonate treated by four surface modifiers[J]. Spectrochimica Acta A, 2004, 60: 441-447.
 [6] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995. 25-26.
 [7] GB5211-88, 颜料吸油量的测定[S].

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-12-06

作者简介: 王训道(1969-), 男, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料改性、纳米涂料和分离工程方面的研究, 联系地址: 郑州市文化路 97 号郑州大学化工学院(450002)。