



硬脂酸用量对表面改性水菱镁石粉体特性的影响

刘立新, 田海山, 杜鑫, 张学瑞, 郑水林

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了提高水菱镁石($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)与高分子材料的相容性, 采用硬脂酸对水菱镁石粉体进行表面改性; 研究硬脂酸用量对水菱镁石 BET 比表面积、吸油值、粒度、在有机相中分散与沉降速度等特性的影响, 并用红外光谱对表面改性水菱镁石粉体进行表征。结果表明: 硬脂酸用量质量分数为 2.5% 时, 水菱镁石粉体的 BET 比表面积为 $9.049 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸油值为 0.2425 mL/g 、 $d_{50}=4.58 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{97}=7.96 \text{ }\mu\text{m}$, 且水菱镁石在有机相中的分散性显著提高, 红外光谱表明硬脂酸成功吸附于水菱镁石表面。

关键词: 水菱镁石; 表面改性; 硬脂酸

中图分类号: TD985 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2016)05-0001-05

Influence of modifier dosage on properties of hydromagnesite modified with stearic acid

LIU Lixin, TIAN Haishan, DU Xin,

ZHANG Xuerui, ZHENG Shuilin

(School of Chemical and Environmental Engineering,
China University of Mining and Technology (Beijing),
Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve compatibility between hydromagnesite ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and polymer materials, the hydromagnesite powders were modified with stearic acid, the effects of the amount of modifier on the BET specific surface area, oil absorption value, particle size, dispersion and sedimentation properties of hydromagnesite powders were researched, the hydromagnesite before and after modification were also characterized by FTIR. The results show that when the amount of stearic acid is 2.5%, the BET specific surface area, oil absorption value, d_{50} and d_{97} of hydromagnesite powders are $9.049 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.2425 mL/g , $4.58 \text{ }\mu\text{m}$ and $7.96 \text{ }\mu\text{m}$, respectively, and its dispersion property in the organic phase is improved obviously, and

收稿日期: 2015-10-29, 修回日期: 2016-04-06。

第一作者简介: 刘立新(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为非金属矿物材料。Email: lixin_lhy@163.com。

通信作者简介: 郑水林(1956—), 教授, 博士生导师, 研究方向为与非金属矿物材料、粉体加工技术。E-mail: 13601339820@163.com。

IR spectrum illustrates that the stearic acid is adsorbed on the surface of hydromagnesite powders.

Keywords: hydromagnesite; surface modification; stearic acid

高分子材料是现代工业生产、经济发展不可缺少的材料之一, 但其易燃性造成的火灾隐患, 已成为阻碍其进一步扩展应用领域的主要因素。卤系阻燃剂因良好的阻燃效果曾得到广泛使用, 但因自身毒性和燃烧时释放有毒烟气, 而逐渐被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等无机阻燃剂所替代^[1-2]。水菱镁石是中国西藏盐湖中储量最多的 4 种矿物资源之一, 仅班戈湖储量就在 100 Mt 以上^[3]。水菱镁石在 220~240 °C 开始分解, 至 650 °C 左右分解完全, 在吸热降低环境温度的同时, 产生的 H_2O 和 CO_2 可稀释可燃气体及氧气; 固体产物 MgO 附着于可燃物表面, 阻止可燃物与氧气接触, 从而起到阻燃作用。由于起始分解温度高于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 180~200 °C, 水菱镁石可用于加工温度更高的高分子材料, 而且相对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 其可在更大温度范围内降低高分子材料的可燃性^[4]。加工处理后的水菱镁石粉体用做生产电线、电缆的 PVC、PO 和 PP 等高聚物阻燃剂, 在力学性能和阻燃性能上均与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是相当的, 是替代 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂的理想产品^[5], 而且具有环境友好、性价比高等特点。

为使高分子材料具有较好的阻燃效果, 表面亲水疏油的无机阻燃剂填充量往往很大^[6-7], 而且以超细粉体形式存在的无机阻燃剂表面极性大, 在运输和储存过程中极易团聚, 必将对高分子材料加工性能和产品力学性能造成不利影响。适当的表面改性将会使无机阻燃填料的表面极性降低、亲油性提高, 降低粉体团聚程度, 提高其在高分子材料中的分散性和相容性^[8], 从而提高产品的力学性能。硬脂酸广泛用于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[9-10]、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[11-12]、 CaCO_3 ^[13-14] 和水菱镁石^[15] 的表面改性。鉴于国内对水菱镁石表面改性的报道较少, 本文中针对西藏某超细水菱镁石原矿的性质, 以硬脂酸为表面改性剂, 采用干法改性研究了硬脂酸用量对改性水菱镁石粉体特性的影响。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器设备

水菱镁石,江苏西贝力新材料有限公司,产地西藏,平均粒径为 $d_{50}=6.56 \mu\text{m}$ 。水菱镁石成分

分析结果如表 1 所示。由表可知,水菱镁矿石烧失物含量为 55.42%(质量分数,下同),MgO 含量为 41.84%,主要杂质 CaO 含量为 1.27%,其他杂质含量均低于 0.60%,说明菱镁原矿石杂质含量极少。

表 1 水菱镁石主要化学成分

Tab. 1 Main chemical components of hydromagnesite

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	氯离子	烧失物
质量分数/%	0.55	0.07	0.07	1.27	41.84	0.40	0.26	0.22	55.42

采用 X 射线衍射仪对水菱镁原矿进行物相分析,所得 XRD 图谱中几乎所有衍射峰的位置和强度均符合编号 70-0361 水菱镁石标准卡片,仅在 $2\theta=26\sim 28^\circ$ 附近出现 2 个属于编号 41-1475 文石标准卡片的特征峰,说明其中含有少量文石。并用 K 值法计算矿物成分,结果表明原矿中水菱镁石含量为 99%,文石含量为 1%。图 1 为水菱镁石原矿 X 射线衍射图谱。

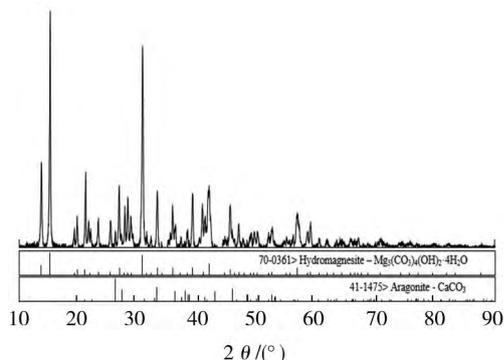


图 1 水菱镁石 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of hydromagnesite

试剂:硬脂酸(分析纯,西陇化工股份有限公司);液体石蜡(化学纯,西陇化工股份有限公司);邻苯二甲酸二丁酯(DBP,分析纯,北京化工厂)。

仪器设备:NICOLET iS10 型红外光谱仪(赛默飞世尔(中国)有限公司);JW-BK 型静态容量法氮吸附仪(北京精微高博科学技术有限公司);BT-1500 型离心沉降式粒度分布仪(丹东市百特仪器有限公司);CX21 型光学显微镜(奥林巴斯(中国)有限公司)。

1.2 方法

表面改性:将盛有 100 g 粉体的 1 000 mL 三口烧瓶置于 80 °C 的水浴锅中,施以 2 000 r/min 搅拌速度,加入在 70 °C 已经融化的硬脂酸。改性 30 min 后停止搅拌,取出三口烧瓶,降温后装袋。硬脂酸质量分别为粉体质量的 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%(质量分数,下同)。

吸油值测定:将 105 °C 烘干 60 min 的粉体置于干燥器中冷却,称取 1.000 g 置于玻璃板上,用精确等级为 A 的 5 mL 酸式滴定管向粉体滴加 DBP,并用玻璃棒搅拌至粉体恰好粘结成团。

粉体在液体石蜡中的分散:将 0.100 g 粉体和 10.0 mL 液体石蜡置于 50 mL 烧杯中,超声波处理 10 min 中用吸管将悬浮液滴加在载玻片上,压片后用光学显微镜观察。

粉体在液体石蜡中的沉降:称量 1.200 g 粉体置于盛有 60 mL 液体石蜡的烧杯中,搅拌 5 min,速度 200 r/min。后将悬浮液迅速转移至 50 mL 量筒中,记录澄清层与悬浮液的分界面。

2 结果与讨论

图 2 为硬脂酸、水菱镁石原矿和质量分数为 2.5%硬脂酸改性后水菱镁石粉体的红外光谱图。

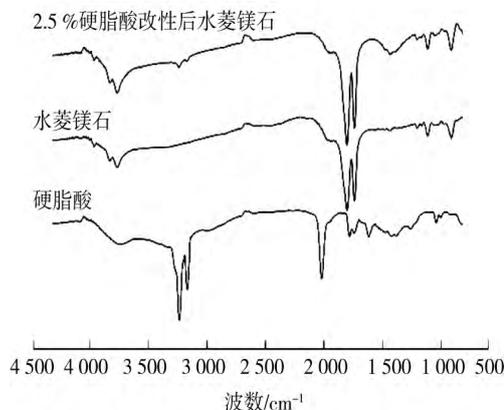


图 2 硬脂酸、原矿、2.5%硬脂酸改性水菱镁石粉红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of stearic acid, hydromagnesite and hydromagnesite modified by 2.5% stearic acid

分析可知,在水菱镁石红外光谱图中,波数为 $3\ 627 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为—OH 伸缩振动峰,在 $3\ 512 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $3\ 450 \text{ cm}^{-1}$ 处为结晶水的振动吸收峰,在 $1\ 486 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\ 422 \text{ cm}^{-1}$ 处强度最大的吸收峰为 CO_3^{2-} 反对称

伸缩振动峰;同时 1117 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动峰, 797 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的面外弯曲振动峰。在硬脂酸红外光谱图中,波数为 2850 cm^{-1} 处和 2920 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 对称和非对称收缩振动峰; 1703 cm^{-1} 处为硬脂酸分子中羰基伸缩收缩振动峰。在改性后水菱镁石红外光谱图中,除水菱镁石原矿具有的特征峰外,还在 2859 cm^{-1} 处和 2924 cm^{-1} 处出现了强度较弱的吸收峰,并可以确定该吸收峰是由硬脂酸中的 $-\text{CH}_2-$ 对称和非对称振动引起,表明在水菱镁石在干法改性后,硬脂酸成功吸附在表面。并且在改性后水菱镁石红外光谱图中并没有在 1703 cm^{-1} 处出现羧酸羰基的伸缩振动峰,说明改性后粉体中没有游离的硬脂酸,硬脂酸的吸附类型是更加牢固可靠的化学吸附,这有利于减小因改性剂在材料加工过程中脱落引起的不良影响。

测定了不同硬脂酸用量下水菱镁石粉体的比表面积,结果如图 3。

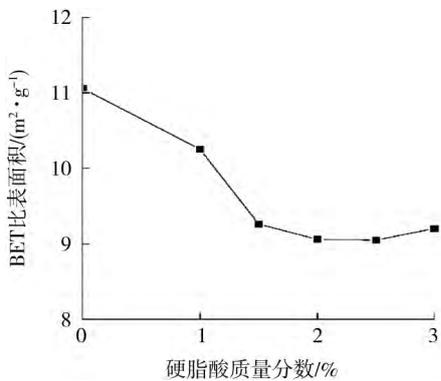


图 3 硬脂酸用量对水菱镁石粉比表面积的影响
Fig. 3 Influence of stearic acid dosage on BET surface area

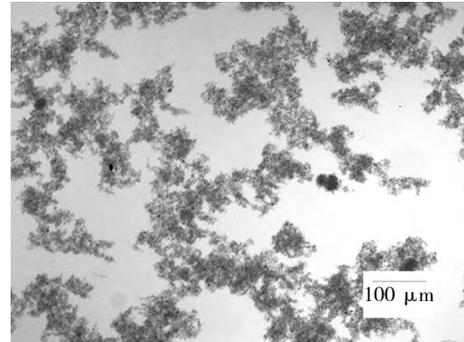
从图中可以看出,原矿比表面积为 $11.055\text{ m}^2/\text{g}$,随硬脂酸用量增加比表面积减小。当用量超过 1.5% 时,比表面积随用量的增加变化较小。其中硬脂酸用量为 2.0% 和 2.5% 时,粉体的比表面积分别为 9.058 、 $9.049\text{ m}^2/\text{g}$ 。该现象的产生可能是由于改性过程中硬脂酸进入片状晶体堆积产生的狭窄缝隙,堵塞狭缝,从而致使粉体比表面积减小。当改性剂在矿物表面形成单层吸附时的用量,为表面改性剂的最佳用量。假设每个硬脂酸分子铺展开的截面积为 $2.22 \times 10^{-15}\text{ cm}^2$ ^[16],当硬脂酸在水菱镁石表面恰好形成单层吸附所需要的量为 2.35%,计算公式^[17]为:

$$A = \frac{qS}{aN_A} \times 100\% \quad .$$

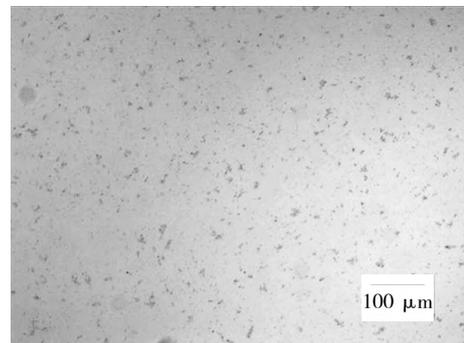
式中 A 为单层吸附所需硬脂酸质量百分数(%) ; q 为硬脂酸的相对分子质量 ; N_A 为阿伏伽德罗常数 ; A 为硬脂酸分子的截面积(cm^2) ; S 为水菱镁石粉体的比表

面积(cm^2/g)。

图 4 为水菱镁石原矿和硬脂酸用量为 2.5% 时粉体在液体石蜡中分散程度的光学显微图像。由图 4a 可以看出,原矿在液体石蜡中形成较大的絮状团聚体,分散性很差。图 4b 中的粉体在液体石蜡中粒度更小,分散性得到较大改善。说明在硬脂酸改性后水菱镁石具有更好的亲油性。



a 原矿



b 硬脂酸质量分数 2.0% 的改性矿

图 4 水菱镁石在液体石蜡中分散的光学显微图像

Fig. 4 Dispersion character pictures of hydromagnesite in liquid paraffin

测定了改性前后水菱镁石在液体石蜡中的沉降速度,以确定硬脂酸用量对其亲油性的影响,结果如图 5。

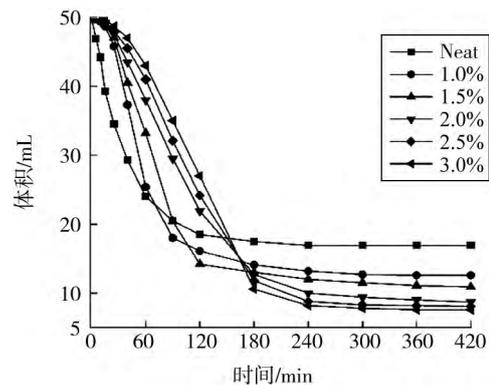


图 5 改性前后水菱镁石粉体在液体石蜡中的沉降速度曲线
Fig. 5 Kinetics of sedimentation in liquid paraffin for suspensions of hydromagnesite

从沉降曲线斜率随时间的变化趋势可以看出,经搅拌后悬浮液中粉体团聚程度下降,颗粒粒度小,沉降起始阶段速度较慢。一段时间后颗粒相互接触,进而发生团聚形成较大颗粒,沉降速度加快。当团聚达到一定程度后,颗粒粒径不再变化,沉降速度保持不变。随后颗粒接触压实,导致沉降速度减慢,最终体积不发生变化。由于表面亲水,不易润湿,并以较大团聚体存在于液体石蜡中,原矿的沉降速度最快,最终形成体积为 16.9 mL 较为松散的沉淀层。随着硬脂酸用量增加,粉体在液体石蜡中沉降速度逐渐减慢,最后形成的沉淀层体积不断减小。其中硬脂酸用量为 2.5% 和 3.0% 时,沉降 420 min 后沉淀层体积分别为 8.0、7.6 mL。这是由于粉体表面包覆了硬脂酸,粉体颗粒的团聚程度降低,亲油性增强,在液体石蜡中的分散性增强,故在沉降速度减小的同时能形成较为致密的沉淀层^[18-19]。水菱镁石亲油性的提高使得其在高分子基体中的分散性和相容性提高,增大两者之间的界面结合力,从而有利于提高产品的力学性能。

测定了硬脂酸用量对粉体吸油值的影响,以及对粉体在其与 DBP 混合物中的最大填充体积分数的影响,结果如图 6。

吸油值是影响矿物填料在聚合物材料中应用的重要参数,其大小会直接影响聚合物材料加工时的黏

度^[16]。吸油值的测定是一个粉体以 DBP 为介质搅拌并堆积的过程,搅拌使结构较为松散的团聚体解聚,并且使解聚后的颗粒进行更有效的堆积^[20]。如图 6 所示,随着硬脂酸用量的增加吸油值减小、最大填充体积分数增大,当硬脂酸用量超过 2.0% 时两者数值均趋于平稳。硬脂酸改性使得颗粒表面极性减小,从而团聚体更易解聚形成更小的颗粒,从而使颗粒的堆积效率提高,体积分数增大。

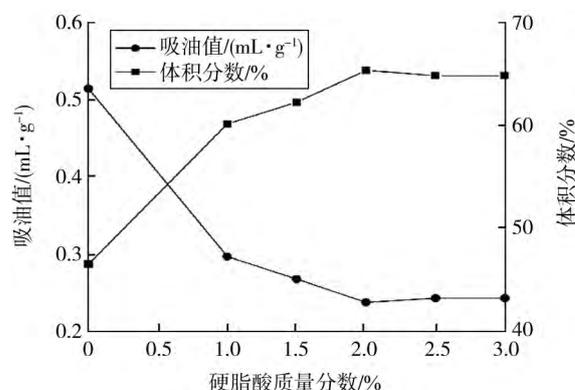


图 6 硬脂酸对水菱镁石粉体吸油值与填充体积分数的影响
Fig. 6 Influence of stearic acid dosage on oil absorption and volume fraction of hydromagnesite

测定了硬脂酸用量下水菱镁石的粒度,结果如表 2 所示。

表 2 硬脂酸用量对水菱镁石粒度分布的影响

Tab. 2 Influence of stearic acid dosage on size distribution of hydromagnesite powders

硬脂酸用量/%	粒径/ μm				
	d_3	d_{25}	d_{50}	d_{75}	d_{97}
0	1.85	4.39	6.56	9.57	27.44
1.0	2.24	4.37	5.57	6.49	7.96
1.5	1.8	3.80	5.02	6.47	7.97
2.0	1.93	4.22	5.00	5.99	7.94
2.5	1.48	3.34	4.58	5.98	7.96
3.0	1.47	3.40	4.21	6.44	7.97

表中数据表明了硬脂酸用量对水菱镁石粉体粒度分布的影响。生产过程中减小无机阻燃剂的粒度有益于提升高分子材料的加工性能,并可提高无机阻燃剂在聚合物材料中的分散程度,从而提升高分子材料的力学性能和阻燃性能。由表 2 可知,随着硬脂酸用量的增加,粉体粒度表现出减小的趋势。在使用硬脂酸改性后, d_{97} 从 27.44 μm 减小到 7.97 μm , 但随用量的增加并没有继续减小。其他统计粒度均随硬脂酸用量的增加呈减小趋势。这是由于硬脂酸覆盖在水菱镁

石粉体表面上后非极性的碳链朝外,致使粉体颗粒表面极性减小,表面能减小,颗粒间相互作用力减小,颗粒相互团聚的趋势下降,从而粒度减小。

3 结论

1) 表面改性使硬脂酸成功吸附在水菱镁石粉体颗粒上,非极性碳链向外降低了颗粒表面极性。

2) 表面包覆改性后,随硬脂酸用量的增加水菱镁石粉体的 BET 比表面积、吸油值、粒度均减小,在有机

液体中分散性提高,而当硬脂酸用量为2.5%时,粉体以上性质均达稳定值,其中比表面积为 $9.049 \text{ m}^2/\text{g}$,吸油值为 0.2425 mL/g ,在液体石蜡中沉降所得最终体积为 8.0 mL , d_{50} 与 d_{97} 分别为 4.58 、 $7.96 \mu\text{m}$,并且该用量与理论计算得出的单层吸附量结果较为接近。

参考文献(References):

- [1] HUANG H H, TIAN M, YANG J, et al. Stearic acid surface modifying $\text{Mg}(\text{OH})_2$: mechanism and its effect on properties of ethylene vinyl acetate/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(5): 3325–3331.
- [2] YANG J H, ZHANG Y, ZHANG Y X. Mechanical properties and microstructure of HDPE/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ /silicone oil composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(9): 1896–1903.
- [3] 郭如新. 水菱石、水菱镁石和斜方云石资源、加工与应用[J]. 无机盐工业, 2012, 44(2):13–16.
- [4] HOLLINGBERY L A, HULL T R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite: a review[J]. Thermochemica Acta, 2010, 509(1/2): 1–11.
- [5] 郭如新. 水菱镁石和斜方云石的开发与应用 [J]. 盐湖研究, 2009, 17(3):63–67.
- [6] 蔡军, 杨朕, 吕东, 等. 阻燃高分子复合材料中氢氧化镁的制备及其表面改性[J]. 高分子通报, 2009, 12(6):22–30.
- [7] 杜高翔, 郑水林, 李杨. 超细氢氧化镁粉的表面改性及其高填充聚丙烯的性能研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(7):75–79.
- [8] WANG Z Z, CHEN Z, FAN W C, et al. Effects of surface modifiers on mechanical and rheological properties of halogen-free flame retarded polyethylene composites[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2006, 45(2): 191–196.
- [9] 张乐, 丁雪佳, 胡文涛, 等. 干法改性氢氧化铝对聚氯乙烯性能的影响[J]. 中国塑料, 2014, 28(9):85–88.
- [10] 朱德钦, 生瑜, 章文贡, 等. 改性氢氧化铝的制备及其在油相中的粘度行为研究[J]. 无机盐工业, 2006, 38(9):22–34.
- [11] 欧乐明, 罗伟, 冯其明, 等. 硬脂酸改性氢氧化镁及表征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(3):35–38.
- [12] HOMSBY P R, WATSON C L. Interfacial modification of polypropylene composite filled with magnesium hydroxide [J]. Journal of Material Science, 1995, 30(21): 5347–5355.
- [13] 高仁金, 张于弛, 吴俊超. 硬脂酸对碳酸钙表面改性的研究[J]. 河南化工, 2010, 27(11):41–43.
- [14] 任晓玲, 骆振福, 吴成宝, 等. 重质碳酸钙的表面改性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(2):269–272.
- [15] HAN H C, HU S, FENG J Q, et al. Effect of stearic acid, zinc stearate coating on the properties of synthetic hydromagnesite [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2677–2682.
- [16] 黄绍富, 廖梅英. 利用 S_{∞} 值准确测定硬脂酸分子的截面积[J]. 宜春学院学报, 1998(5):15–17.
- [17] 郑水林, 王彩丽. 粉体表面改性[M]: 3版. 北京:中国建材工业出版社, 2011: 302.
- [18] 刘立华, 李炳焕, 贾俊芳, 等. 硬脂酸改性氢氧化铝阻燃剂的实验研究[J]. 化工科技市场, 2008, 31(12):27–29.
- [19] ZHANG F Z, ZHANG H, SU Z X. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18): 7393–7397.
- [20] FOCKD W W, MOLEFE D, LABUSCHAGNE F J, et al. The influence of stearic acid coating on the properties of magnesium hydroxide, hydromagnesite, and hydrotalcite powders [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(22): 6100–6109.

本期广告目次

彩色

- 封面 济南微纳颗粒仪器股份有限公司
- 封二 广州市博勒飞粘度计质构仪技术服务有限公司
- 封三 福建龙岩市亿丰粉碎机械有限公司
- 封四 丹东百特仪器有限公司
- 插一 浙江丰利粉碎设备有限公司
- 插二 桂林桂冶机械股份有限公司
- 插三 江阴市启泰非金属工程有限公司
- 插四 福建丰力机械科技有限公司
- 插五 成都精新粉体测试设备有限公司
- 插六 山东华特磁电科技股份有限公司
- 插七 盐城吉达机械制造有限公司

插八 《中国粉体技术》双月刊

- 插九 第十五届上海国际袋式除尘技术与设备展览会暨研讨会
- 插十 长沙高新开发区万华粉体设备有限公司
- 插十一 河南黎明重工科技股份有限公司
- 插十二 合肥中亚建材装备有限责任公司

单色

- 插一 浙江力普粉碎设备有限公司
- 插二 沈阳飞机研究所粉体公司
- 插三 南通富莱克流体装备有限公司
- 插四 南京南大有限公司
- 插五 上海细创粉体装备有限公司