

# 硬脂酸对 W 型六角晶系铁氧体粉体的表面改性

宫 剑<sup>a,b</sup>, 徐光亮<sup>a,b</sup>, 余洪滔<sup>a,b</sup>, 林远洪<sup>a,b</sup>, 刘桂香<sup>a,b</sup>

(西南科技大学 a. 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地; b. 新材料研究所, 四川 绵阳 621010)

**摘要:**采用硬脂酸对 W 型六角晶系铁氧体粉体进行表面改性, 研究改性剂用量、改性时间和改性温度等因素对铁氧体粉体表面改性的影响, 采用红外光谱、差热分析及润湿性实验对改性前后的铁氧体粉体进行表征。结果表明, 在硬脂酸质量分数为 1.5%, 改性时间为 30 min, 改性温度为 80 °C 的条件下, 制备的产品性能优良, 活化指数达 95.2%; 铁氧体粉体经硬脂酸改性后, 硬脂酸在铁氧体粉体表面发生化学吸附; 改性后的铁氧体粉体表面性质由亲水变为疏水, 复合体系黏度降低, 从而改善加工流动性以及提高铁氧体-环氧树脂复合材料的力学及热稳定性能。

**关键词:**表面改性; 铁氧体; 硬脂酸

中图分类号: TQ138.1 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)03-0061-05

**Key words:** surface modification; ferrite; stearic acid

铁氧体吸波材料具有吸收强、阻抗匹配良好、吸收频带宽、价格低廉等优点, 是一种优良的磁性吸波材料<sup>[1]</sup>, 其中六角晶系磁铅石型铁氧体由于具有较高的磁晶各向异性、较高的磁共振频率等特点, 特别是其中的 W 型铁氧体, 被认为是很有发展前途的一种吸收剂<sup>[2-4]</sup>。铁氧体粉体作为吸波材料时, 主要作为无机粉体填料分散在有机高分子中制备成复合吸波材料使用<sup>[5-8]</sup>。在制备铁氧体-环氧树脂复合吸收材料时, 由于铁氧体粉体表面存在较强的亲水性羟基, 呈亲水疏油性, 与有机高聚物之间的极性差异较大, 相容性不好, 本身易团聚, 从而导致复合体系黏度较大并且降低复合材料的力学及热学性能, 因此必须对其进行适当的表面处理。在粉体的处理过程中, 硬脂酸已经成为人们普遍使用的表面活性剂, 人们发现经过改性后的粉体性能有很大提高, 具有较好的成型性能<sup>[9]</sup>。关于使用硬脂酸改性  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的报道<sup>[10-12]</sup>很多, 但硬脂酸改性铁氧体粉体的工艺及改性原理鲜有报道。本文中采用硬脂酸对 W 型六角晶系铁氧体粉体进行表面改性, 研究硬脂酸用量、改性时间和改性温度对表面改性的影响, 确定最佳改性条件, 研究改性前后粉体在分散介质中的黏度等特性, 及其对复合材料力学及热学性能的影响。

· 粉体加工与处理 ·

## Surface Modification of W Type Hexagonal Ferrite Powders with Stearic Acid

GONG Jian<sup>a,b</sup>, XU Guangliang<sup>a,b</sup>, YU Hongtao<sup>a,b</sup>,  
LIN Yuanhong<sup>a,b</sup>, LIU Guixiang<sup>a,b</sup>

(a. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials; b. Institute of New Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** The surface modification of W type hexagonal ferrite powders by stearic acid was investigated. The impact of modifier dosage, modification time and modification temperature on the surface modification of ferrite powders were studied. The unmodified and modified ferrite powders were tested with FTIR, TG-DSC and the experiments of wettability. The results show that the modified ferrite powders with excellent modification effect as well as 95.2% activation exponential are prepared in the conditions of 80 °C, with 1.5% stearic acid added (mass fraction) and stirring for 30 min. The stearic acid molecules occur chemical sorption on the surface of ferrite particles. The surface property of ferrite powders modified with stearic acid is changed from hydrophilicity to hydrophobicity. Viscosity is reduced, and the flow properties of the composite system are improved. The mechanical and thermal properties of ferrite-epoxy resin composites are enhanced after modification.

收稿日期: 2011-11-15, 修回日期: 2012-01-05。

基金项目: 四川省教育厅重点项目, 编号: 08ZA009。

第一作者简介: 宫剑 (1985—), 男, 硕士研究生, 从事无机功能材料的研究。E-mail: 404612349@163.com。

通信作者: 徐光亮 (1965—), 男, 教授, 从事功能材料的研究。E-mail: xuguangliang@swust.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

W 型六角晶系铁氧体粉体 ( $\text{BaZn}_{0.6}\text{Co}_{1.4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ , 以下简称铁氧体), 自制<sup>[13]</sup>; 硬脂酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), 邻苯二甲酸二辛酯 (DOP), 乙醇, 均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 环氧树脂 E51, 蓝星新材料无锡树脂厂; 4, 4'-二氨基二苯砜, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

英国 Malvern Instruments 有限公司 MS2000 型激光粒度分析仪; 美国 PerkinElmer 公司 Spectrum One 型傅立叶变换红外光谱仪; 美国 TA Instruments 公司 SDT Q600 型热分析仪; 德国 Kruss 公司 Kruss DSA30 型光学接触角仪; 美国 Brookfield 公司 RVDV-C 型数

显黏度计；深圳新三思材料检验公司 CMT6104 型微机控制电子万能试验机；深圳新三思材料检验公司 XJJ-50 型冲击试验机。

### 1.2 实验方法

将一定量硬脂酸放入 150 mL 三口烧瓶中，然后将三口瓶置于恒温水浴中，之后加热至反应温度，迅速加入适量经预处理后的铁氧体粉体，搅拌反应一段时间后，取出样品用无水乙醇清洗 2~3 次，烘干，即得到改性铁氧体粉末。

将改性前后的铁氧体粉体分别与环氧树脂、固化剂和稀释剂(如无水乙醇)混合，并在 80~120 °C 下真空搅拌脱气(绝对真空度小于 20 kPa)，最后在 150~200 °C 下浇注固化成型。拉伸实验按 GB 2568—1995 测试；冲击试验按 GB 2571—1995 测试，无缺口试样。

### 1.3 产品性能测试与表征

通过计算改性铁氧体粉体的活化指数<sup>[14]</sup>来说明硬脂酸对铁氧体粉体表面的改性效果。结合红外光谱、热分析、接触角及黏度分析等表征手段分析硬脂酸改性铁氧体粉体的机理。通过对铁氧体-环氧树脂复合材料的抗拉伸及抗冲击及热分析研究其对复合材料的力学及热学性能影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硬脂酸对活化指数的影响

#### 2.1.1 硬脂酸用量对活化指数的影响

图 1 是在温度为 70 °C，反应时间为 30 min 的条件下，硬脂酸用量与活化指数的关系曲线。从图中可以看出，活化指数随硬脂酸用量的增加而变大，当硬脂酸质量分数为 1.5% 时，活化指数达 93.2%；继续增大硬脂酸用量，活化指数有所降低。这主要是由于铁氧体粉体比表面是一个定值，所以随着硬脂酸用量的增多，铁氧体粉体表面被包覆的逐渐完全，亲水性逐渐变弱。当硬脂酸的质量分数在 1.5% 时，铁氧体粉体表面被硬脂酸包覆的效果最好，表明此时铁氧体粉体

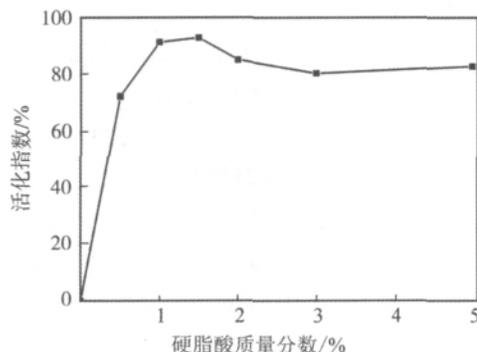


图 1 不同量硬脂酸改性后铁氧体的活化指数  
Fig.1 Activation exponential of modified ferrite powders with different mounts of stearic acid

表面亲水性最弱。再增加硬脂酸的用量，不但会增加成本，而且会导致改性剂在铁氧体粉体表面的多层吸附，产生团聚现象，用作填料时影响复合材料的性能。

#### 2.1.2 改性时间对活化指数的影响

图 2 是在硬脂酸质量分数为 1.5%，反应温度为 70 °C 的条件下，改性时间与活化指数的关系曲线。从图中可以看出，活化指数随改性时间的增加而变大，时间少于 30 min 时，反应进行得不彻底，活化指数不高；30 min 时，活化指数达 93.2%；超过 30 min 时，活化指数基本保持不变，并且从生产角度来讲是不利的，浪费能源和时间，因此，确定最佳改性时间为 30 min。

#### 2.1.3 改性温度对活化指数的影响

图 3 是在硬脂酸质量分数为 1.5%，改性时间为 30 min 的条件下，改性温度与活化指数的关系曲线。从图中可以看出，活化指数随改性温度的增加而变大，温度低于 70 °C 时，活化指数较小，这是由于该温度下硬脂酸不能完全熔化(硬脂酸熔点 69.6 °C)，固体硬脂酸不能起到很好的改性作用，从而导致反应不能完全进行；80 °C 时，活化指数达 95.2%；温度高于 80 °C 时，活化指数基本不变，因此，确定最佳改性温度为 80 °C。

综上所述，确定改性最佳实验条件为：硬脂酸质量分数为 1.5%，改性时间为 30 min，改性温度为 80 °C。以

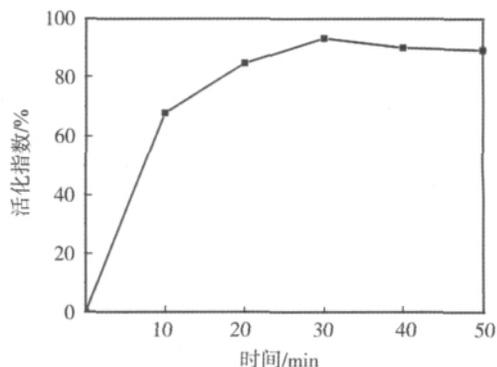


图 2 不同改性时间对应的活化指数  
Fig.2 Activation exponential of modified ferrite powders with different modification time

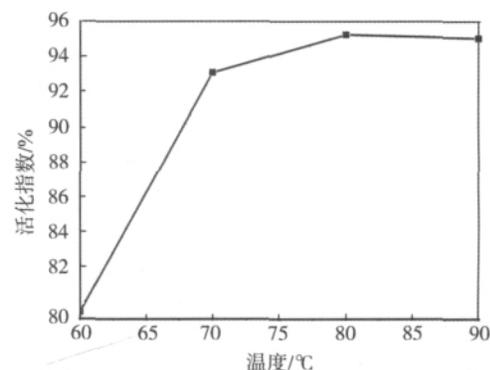


图 3 不同改性温度对应的活化指数  
Fig.3 Activation exponential of modified ferrite with different modification temperature

下所测样品均为该条件下的改性铁氧体粉体。

## 2.2 改性前、后样品表征

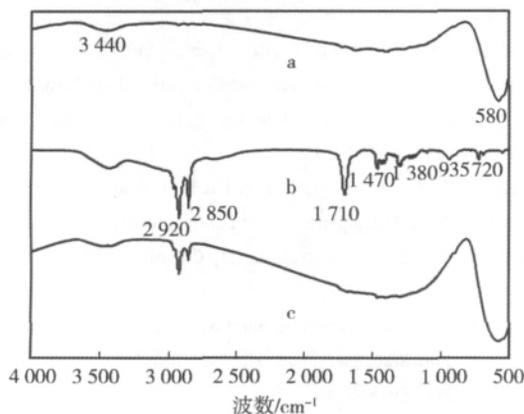
### 2.2.1 红外分析

图 4 为铁氧体粉体、硬脂酸和改性铁氧体粉体的红外光谱图。可以看出,谱线 a 具有典型的铁氧体红外光谱特征,未改性的铁氧体在  $580, 3440\text{ cm}^{-1}$  处有明显的特征吸收峰,其中  $3440\text{ cm}^{-1}$  处的宽吸收峰为  $\text{—OH}$  的伸缩振动吸收峰,它归因于铁氧体粒子表面的羟基和吸附水的存在。谱线 b 为硬脂酸红外光谱, $2850, 2920\text{ cm}^{-1}$  处是硬脂酸中  $\text{—CH}_3$  和  $\text{C—H}$  键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰; $1710\text{ cm}^{-1}$  处为硬脂酸羧基  $\text{—COOH}$  中  $\text{C=O}$  键的伸缩振动特征吸收峰; $1470\text{ cm}^{-1}$  处为甲基和亚甲基中  $\text{C—H}$  键的变形振动吸收峰; $1190\sim 1380\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C—O}$  键的伸缩振动吸收峰; $935\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—COOH}$  基团中  $\text{O—H}$  面外弯曲振动吸收峰; $720\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—(CH}_2)_n\text{—}$  ( $n>4$ ) 骨架振动峰。

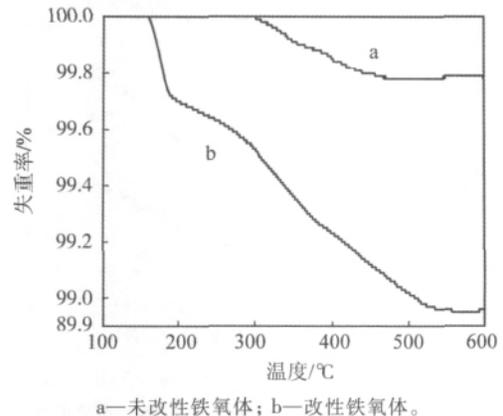
谱线 c 为改性铁氧体粉体的红外光谱。铁氧体粉体在用硬脂酸改性并清洗干燥后,在  $2920, 2850\text{ cm}^{-1}$  处出现了硬脂酸甲基不对称伸缩振动和亚甲基对称伸缩振动的特征吸收峰,而相应硬脂酸中  $1710\text{ cm}^{-1}$  处出现的硬脂酸羧基  $\text{—COOH}$  中  $\text{C=O}$  键的特征吸收峰和  $935\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,说明在铁氧体粉体表面游离的硬脂酸很少。在  $1574\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰变宽,说明这里可能出现硬脂酸盐中所含羧酸根阴离子 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO—}$ ) 的  $\text{C=O}$  键不对称伸缩振动<sup>[15]</sup>。以上现象表明,硬脂酸分子的亲水性羧基通过化学作用与铁氧体表面的  $\text{—OH}$  发生了类似酸与醇的酯化反应,形成了新的化学键。

### 2.2.2 热重分析

图 5 为铁氧体粉体改性前、后热重分析(TG)图谱。从图中可以看出,未改性铁氧体在  $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$  之间略



a—未改性铁氧体; b—硬脂酸; c—改性铁氧体。  
图 4 改性前、后铁氧体粉体和硬脂酸的红外光谱图  
Fig.4 IR spectra of unmodified and modified ferrite powders and stearic acid

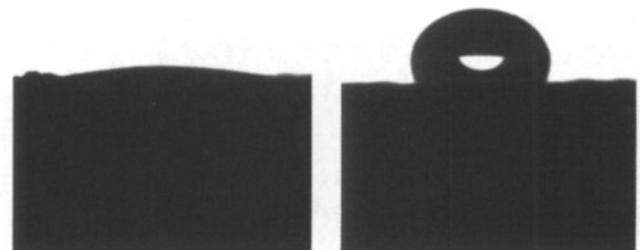


a—未改性铁氧体; b—改性铁氧体。  
图 5 硬脂酸改性前、后铁氧体粉体的热重曲线  
Fig.5 TG curves of the unmodified and modified ferrite powders

有失重,主要是由于铁氧体脱去其中的吸附水、结晶水或晶体中的晶格水<sup>[16]</sup>。改性后的铁氧体在  $161.1\text{ }^\circ\text{C}$  后开始失重,且失重率比未改性的铁氧体高,主要是改性后的铁氧体表面吸附有机物(硬脂酸)在该阶段分解所致。由此表明,改性铁氧体粉体表面覆盖有少量的硬脂酸。

### 2.2.3 润湿性的测定

图 6 为硬脂酸改性前、后铁氧体对水的润湿接触角的影响。从图中可以看出,改性前铁氧体对水的平均接触角为  $12^\circ$ ,改性后为  $116^\circ$ 。固体颗粒在水中润湿接触角越大,疏水性越好。经硬脂酸改性后的铁氧体的疏水亲油性明显得到改善。水对未改性铁氧体的润湿作用,是因为铁氧体表面的悬挂键吸附大气中的水后产生吸附作用,在铁氧体表面形成了极性  $\text{—OH}$  基团,从而可以被水润湿。



(a)未改性铁氧体 (b)改性铁氧体  
图 6 铁氧体改性前、后对水的润湿接触角的影响  
Fig.6 Wetting angle effect of water of unmodified and modified ferrite powders

### 2.2.4 黏度分析

DOP 是弱极性的试剂,其极性接近于高分子材料体系,可以用 DOP 与铁氧体粉体的混合体系来模拟铁氧体-高分子材料混合体系的相容性。配制不同浓度的铁氧体-DOP 溶液,经充分搅拌后,于室温下测定改性前后样品的黏度,结果如图 7 所示。由图可知,在同一浆料浓度下,铁氧体粉体经硬脂酸改性后,在 DOP 中的黏度明显低于未改性的铁氧体粉体。这是由

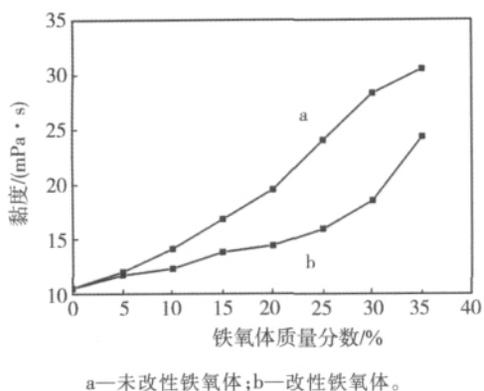


图 7 改性前后铁氧体粉体在 DOP 中的黏度曲线

Fig.7 Viscosity curves of unmodified and modified ferrite powders in DOP

于未改性粉体和 DOP 两相不亲和,分散不良,运动内摩擦力极大;而加入改性铁氧体粉体后,体系的黏度上升幅度明显变缓,这表明改性后的铁氧体粉体与 DOP 的亲合力增强,运动内摩擦力小,故加入量较多时,体系黏度仍较小。

### 2.2.5 改性机理

硬脂酸的结构式为  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ,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。

通过以上对红外光谱、热重分析等表征手段的分析,认为在硬脂酸改性铁氧体时,能在铁氧体微粒表面形成单分子层包覆。硬脂酸分子中的羧基( $-\text{COOH}$ )与铁氧体微粒表面吸附的羟基( $-\text{OH}$ )能够发生键合,又由于长链烃基的相互缠绕,其结果是铁氧体微粒表面被硬脂酸单分子层包覆,使铁氧体微粒表面有机化。

### 2.2.6 铁氧体-环氧树脂复合材料的力学及热学性能

铁氧体-环氧树脂复合材料的力学及热学性能见表 1。由表 1 可知,铁氧体-环氧树脂复合后的力学性能比纯树脂样品有所降低;铁氧体-环氧树脂复合样品的耐热温度相比纯树脂样品明显提高,这是因为无机粉体对树脂受热分解时分子运动有明显的阻碍作用,延缓了树脂复合样品的热分解。而由硬脂酸改性前后的铁氧体-环氧树脂复合样品对比可知,硬脂酸改性提高了复合样品的力学性能及热分解温度。这是

表 1 硬脂酸对铁氧体-环氧树脂复合材料的力学及热学性能的影响

Tab.1 Effect of stearic acid on mechanical and thermal properties of ferrite-EP composites

体系	拉伸强度/ 无缺口抗冲击强度/ 热分解温度/		
	MPa	( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$^{\circ}\text{C}$
纯环氧树脂	35.5	4.1	275
未改性铁氧体-环氧树脂	28.5	2.9	300
改性铁氧体-环氧树脂	31.5	3.5	350

注: W 型钡铁氧体、环氧树脂、固化剂的质量比为 10:10:3。

因为改性后的铁氧体粉体相比改性前在与树脂复合时能够提高相容性,使体系黏度降低,改善制备复合材料的加工流动性能,从而使粉体更加均匀地分布,材料的交联密度提高,粉体颗粒之间的团聚减少,力学性能及热稳定性增强。

## 3 结论

1) 在硬脂酸质量分数为 1.5%,改性时间为 30 min,改性温度为  $80^{\circ}\text{C}$  的改性实验条件下,制备了性能最佳的改性产品,其活化指数达到 95.2%。

2) 红外光谱分析表明,硬脂酸根以化学吸附的形式存在于铁氧体粉体的表面,从而改善铁氧体粉体的表面疏水性能。热重分析也表明改性铁氧体粉体表面包覆有少量的硬脂酸。

3) 润湿性实验表明,经硬脂酸改性的铁氧体表面性质由亲水变为疏水。黏度分析表明,改性后铁氧体粉体在 DOP 中的黏度明显降低,这有助于改善铁氧体粉体在环氧树脂中的相容性以及流动性,从而提高复合材料的力学性能及热稳定性。

致谢:感谢西南科技大学研究生创新基金(编号: 11ycjj02)对本研究工作的大力支持!

## 参考文献 (References):

- [1] 宛德福,马兴隆. 磁性物理学[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2001.
- [2] PANDA R N, SHIH J C, CHIN T S. Magnetic properties of nanocrystalline Gd-or Pr-substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by the citrate precursor technique[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 257(1): 79-86.
- [3] PIGNARD S, VINCENT H, FLAVIN E, et al. Magnetic and electromagnetic properties of RuZn and RuCo substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 260(3): 437-446.
- [4] LOW K O, SALE F R. Electromagnetic properties of gel-derived NiCuZn ferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 246(1/2): 30-35.
- [5] VESTAL C R, ZHANG Z J. Atom transfer radical polymerization synthesis and magnetic characterization of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -polystyrene core-shell nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124 (48): 14312-14313.
- [6] KICKELBICK G, HOLZINGER D, BRICK C, et al. Hybrid inorganic-organic core-shell nanoparticles from surface functionalized titanium, zirconium, and vanadium oxo clusters[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(10): 4382-4389.
- [7] GU B, SEN A. Synthesis of aluminum oxide-gradient copolymer composites by atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 2002, 35 (23): 8913-8916.
- [8] QIU J, CHARLEUX B, MATYJASZEWSKI K. Controlled-living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems [J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26 (10): 2083-2134.

- [9] JARDIM P M, SOLORZANO G, VANDER SANDE J B, et al. Second phase formation in melt-spun Mg-Ca-Zn alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 381(1/2): 196-205.
- [10] 刘丽君, 郭奋, 陈建峰, 等. 纳米氢氧化铝的表面改性研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(3): 22-26.
- [11] 王子云, 郭奋, 陈建峰, 等. 纳米 Al(OH)<sub>3</sub> 表面改性及其在 EVA 中的阻燃应用[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(4): 9-12.
- [12] 黄宏海, 田明, 梁文利, 等. 硬脂酸改性 Mg(OH)<sub>2</sub> 的机理及对 EVA 性能的影响[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(2): 50-54.
- [13] GONG Jian, XU Guangliang, LI Yangxing, et al. Preparation of Co<sub>2</sub>W type hexagonal ferrite used in the load side of isolator[J]. Materials Science Forum, 2011, 687: 151-157.
- [14] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
- [15] HESSEL V, DETEMPLE P D, GEIGER J F, et al. Low-temperature plasma treatment of magnesium stearate Langmuir-Blodgett films[J]. The Solid Films, 1996, 286(1/2): 241-251.
- [16] HEUGHEBAERT M, le GEROS R Z, GINESTE M, et al. Physico-chemical characterization of deposits associated with HA ceramics implanted in nonosseous sites[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1988, 22(S14): 257-258.

## 2012 年颗粒测试与表征技术培训班(第一轮通知)

中国颗粒学会与北京粉体技术协会定于 2012 年 10 月 18 日(17 日报到)在上海举办“2012 年颗粒测试与表征技术培训班”,同期组织参观将于 10 月 17—19 日举办的“2012 中国(上海)国际粉体工业暨散装技术展览会”,并可参加由中国颗粒学会组织的“2012 年中国粉体技术产业发展论坛”,及上海颗粒学会主办的学术交流活动。有关会议详情如下:

会议地点:上海国际展览中心(长宁区娄山关路 88 号,电话:62755800)2000 会议室

会议日程安排

时间	报告内容	报告人
09:00—10:00	粒度测试结果的影响因素解析	秦和义(马尔文仪器公司中国区总经理)
10:00—11:00	粉体综合性能分析技术:流动性	傅晓伟(大昌华嘉商业(中国)有限公司)
11:00—11:20	休息	
11:20—12:20	动态图像分析技术	董亮(德国莱驰中国总部总经理)
12:20—13:30	午餐(上海长宁来天华酒楼,兴义路 8 号万都中心四楼)	
13:30—15:00	1)纳米颗粒 zeta 电位测定以及应用 2)粉体表面吸附技术	许人良(美国麦克仪器公司中国区总经理)
15:00—15:20	休息	
15:20—16:20	在线粒度测试技术	耿建芳(德国新帕泰克有限公司苏州代表处首席代表)
16:20—17:00	“颗粒测试基础知识 100 问”介绍	胡荣泽(颗粒测试专委会主任)

会议收费:不收注册费,并提供 18 日午餐。

培训教材:《颗粒测试基础知识 100 问》及相关培训教材。

会务组联系方式

地址:北京中关村北二条 1 号(100190)中国颗粒学会秘书处

联系人:郭峰(15110169497),杨志(15210502004),白蕴如(13520549676),周素红(13301330433)

电话:010-62647647/62647657; 传真:010-82629146; E-mail: klxh@home.ipe.ac.cn

中国颗粒学会  
北京粉体技术协会  
2012 年 5 月