



硫酸钙晶须制备过程中的表面改性研究

朱一民, 张 勇, 王晓丽, 韩跃新

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 为了获得疏水性好的高品质硫酸钙晶须,以硬脂酸钠为表面改性剂对硫酸钙晶须在制备过程中的表面改性进行研究,考察硬脂酸钠的加入方式对硫酸钙晶须晶体生长及表面改性效果的影响。结果表明:在晶须生长之前,如果硬脂酸钠的质量分数大于 0.02%,将导致硫酸钙晶体呈块状,长径比较小;晶须生长之后加入硬脂酸钠,能得到长径比较大的硫酸钙晶须产品;随着硬脂酸钠用量的增大,硫酸钙晶须的活化指数增大,改性效果更好;水热合成反应前、后加入改性剂硬脂酸钠对硫酸钙晶须产品的改性效果影响不大。

关键词: 硫酸钙晶须;表面改性;活化指数

中图分类号: O614.23+1, TB321

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2015)02-0035-04

Surface Modification of Calcium Sulfate Whiskers During Preparation Process

ZHU Yimin, ZHANG Yong, WANG Xiaoli,

HAN Yuexin

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: To obtain the products of high quality calcium sulfate whiskers with better hydrophobicity, surface modification of calcium sulfate whiskers during preparation process was investigated using sodium stearate as the surface modifier. The influence of modifier amount and adding style on the effect of modification was studied. The results show that the products are blocky shaped with smaller ratios of length-to-diameter when the mass fraction of sodium stearate is larger than 0.02% before hydrothermal synthesis reaction of calcium sulfate whiskers. Calcium sulfate whiskers with larger ratios of length-to-diameter can be obtained by adding sodium stearate after hydrothermal synthesis reaction of calcium sulfate whiskers. With the increase of modifier amount, the activating indexes increases and the modification effect of calcium sulfate whiskers is better. The adding styles of sodium stearate i.e. adding before and after hydrothermal synthesis reaction have little influence on the modification effect of calcium sulfate whiskers.

Keywords: calcium sulfate whisker; surface modification; activating index

收稿日期: 2014-05-02, 修回日期: 2014-06-20。

基金项目: 沈阳市科学技术计划科技攻关计划项目, 编号: F12-030-2-00。

第一作者简介: 朱一民(1964—), 女, 教授, 研究方向为难选矿选矿及矿物材料的制备与应用。E-mail: zhuyimin@mail.neu.edu.cn。

通信作者简介: 张勇(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为矿物材料的制备与应用。E-mail: yongzhang319@126.com。

硫酸钙晶须是以生石膏为原料经特定工艺及配方合成的结构均匀、外形完整、内部结构完善、横截面特定、尺寸稳定的纤维状单晶体。作为非金属矿物填料,硫酸钙晶须与有机高分子聚合物(简称高聚物)间的界面性质不同,相容性差,因此难以在塑料、橡胶等高聚物中均匀地分散,直接或过多填充晶须将导致材料的力学强度下降,并且易于脆化。对硫酸钙晶须进行表面改性,改善晶须表面的物理化学性质,使其能更好地在有机高聚物中分散,提高相溶性,从而提高材料的力学强度及综合性能具有重要的意义^[1-3]。

硫酸钙晶须表面改性的方法很多,如干法改性、湿法改性等。张立群等^[4]用硅烷偶联剂 KH-550 改性硫酸钙晶须增强热塑性弹性体复合材料进行研究。胡晓兰等^[5]研究了用钛酸酯偶联剂处理硫酸钙晶须增强环氧树脂。印万忠等^[6]采用硼酸酯表面活性剂 SBW-181 对硫酸钙晶须进行了干法改性研究。这些都是晶须制备后的改性方法。硫酸钙晶须在制备过程中改性的研究鲜有报道,特别是改性剂对硫酸钙晶须晶体生长及表面改性的影响效果,至今无人研究。

为了获得高疏水性的硫酸钙晶须,本文中采用生石膏在反应釜中进行水热反应,加入硬脂酸钠作为表面改性剂,在制备硫酸钙晶须过程中的表面改性进行实验;采用生物电子显微镜对制得的硫酸钙晶须改性产品进行形貌观察,同时测定改性样品的活化指数。

1 实验

1.1 原材料与仪器

主要原材料为湖北省应城市生石膏(工业纯)和硬脂酸钠(分析纯)。主要仪器包括:FYF-10 型反应釜,江苏省无锡恒鑫石化装备厂;JTM85 型立式胶体磨,辽宁省沈阳新光动力机械公司;UW220H 型电子分析天平,日本岛津公司;DMB5-223 型生物电子显微镜,香港麦克奥迪有限公司。

1.2 硫酸钙晶须制备中的改性方法

1.2.1 水热合成反应前加入改性剂

称取 400 g 生石膏,加入去离子水,配成固相质量分数为 5% 的悬浮液,在胶体磨中反复磨 20 min,加到

高压反应釜中,加入改性剂,加热到 120 ℃后停止加热,继续搅拌,反应 20 min 后卸压取出,经过脱水、干燥,即制得水热合成反应前加入改性剂的硫酸钙晶须改性产品。

1.2.2 水热合成反应后添加改性剂

称取 400 g 生石膏,加入去离子水,配成固相质量分数为 5% 的悬浮液,在胶体磨中反复磨 20 min,加到高压反应釜中,加热到 120 ℃后停止加热,继续搅拌,反应 15 min 后卸压,加入改性剂,继续加热搅拌一段时间,卸压取出,经过脱水、干燥,即制得水热合成反应后加入改性剂的硫酸钙晶须改性产品。

1.3 表征方法

1.3.1 形貌观察

将改性后的硫酸钙晶须多次洗涤,抽真空,过滤,取少量过滤后的产品,用无水乙醇充分分散,放在载玻片上,采用生物电子显微镜观察晶须的形貌,放大倍数为 400。

1.3.2 活化指数测定

采用活化指数表征硫酸钙晶须的改性效果。活化指数的测量步骤如下:称取 10 g 试样,加入 100 mL

去离子水,在磁力搅拌器中搅拌 0.5 h,搅拌速率为 300 r/min,停止搅拌后,倒入漏斗中静置。1 h 后将下部沉淀放出,收集后 105 ℃烘干至恒重,称量,计算活化指数。活化指数越大,样品的疏水性越强,改性效果越好。活化指数的计算公式如下:

$$H = \frac{10-m}{m_{\text{tot}}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: H 为活化指数,%; m 为样品中沉淀部分的质量,g; m_{tot} 为样品总质量,g。

2 结果与讨论

2.1 水热合成反应前改性剂加入方式及浓度对晶须生长的影响

按 1.2.1 节中的方法制备硫酸钙晶须并在制备过程中进行改性。加入硬脂酸钠的质量分数分别为 0.01%、0.02%、0.05%、0.10%,改性温度为 120 ℃,改性时间为 20 min,烘干温度为 96 ℃,烘干时间为 2 h,制得改性硫酸钙晶须的形貌分别如图 1(a)—(d)所示,样品的活化指数如表 1 所示。

由图 1(a)可知,当硬脂酸钠的质量分数为 0.01%

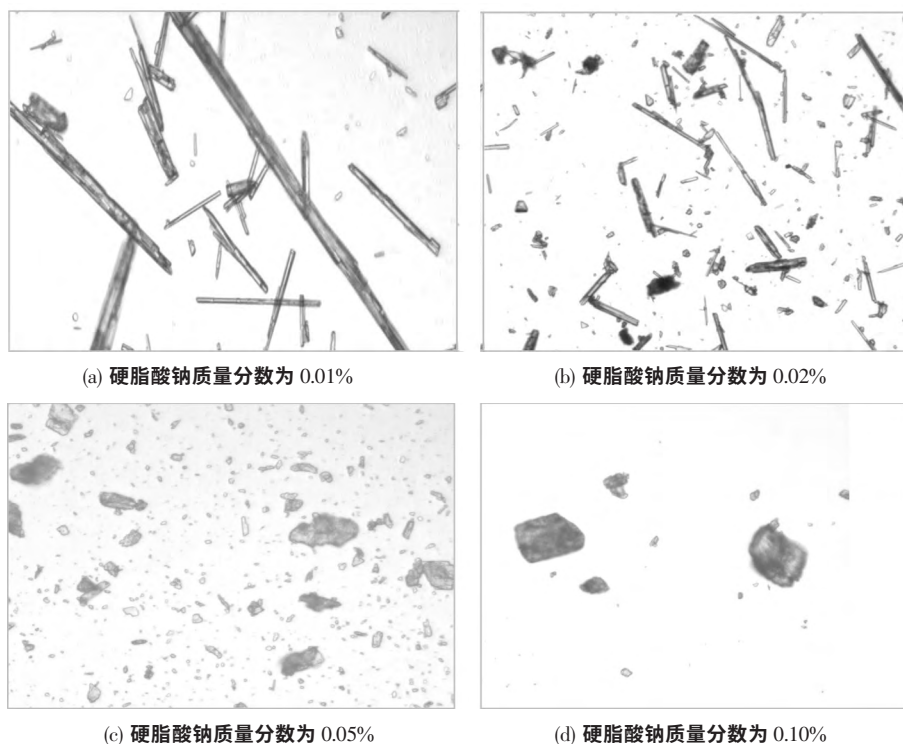


图 1 在水热合成反应前加入硬脂酸钠制得改性硫酸钙晶须的光学显微镜图像

Fig. 1 Morphology of modified calcium sulfate whiskers prepared with sodium stearate before hydrothermal synthesis reaction

表 1 在水热合成反应前加入硬脂酸钠制得改性硫酸钙晶须的活化指数
Tab. 1 Activation indexes of modified calcium sulfate whiskers prepared with sodium stearate before hydrothermal synthesis reaction

硬脂酸钠的质量分数/%	0.01	0.02	0.05	0.10
活化指数/%	23	36	54	78

时,生成的硫酸钙晶须有板状化的趋势,说明硬脂酸钠的加入已经开始影响晶须生长。由图 1(b)可知,当硬脂酸钠的质量分数为 0.02%时,硫酸钙晶须的长径比减小。由图 1(c)、(d)可知,当硬脂酸钠的质量分数为 0.05%、0.10%时,硫酸钙晶须的生长受到明显影响,甚

至没有形貌完整的晶须生成,只能观察到不规则的板状和颗粒状硫酸钙晶体。

由表 1 可知,随着改性剂用量的增大,样品的活化指数增大,改性效果更好,说明反应前加入改性剂对硫酸钙晶须产品改性效果影响不大。

2.2 水热合成反应后改性剂加入方式及浓度对晶须生长的影响

按 1.2.2 节中的方法制备硫酸钙晶须,同时进行表面改性。硬脂酸钠的质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.4%、1.0%,改性温度为 120 ℃,改性时间为 20 min,烘干温度为 96 ℃,烘干时间为 2 h,制得改性硫酸钙晶须的形貌分别如图 2(a)—(d)所示,改性硫酸钙晶须

的活化指数如表 2 所示。

由图 2 可知,当水热合成反应结束后,硬脂酸钠的加入对硫酸钙晶须的产品形貌有一定的影响,但是影响不大,产品均为纤维状硫酸钙晶须;当硬脂酸钠的质量分数为 0.2%、0.4%、1.0%时,产品均为长径比较大的硫酸钙晶须。水热合成反应之前,即晶须生长之前加入硬脂酸钠改性剂对晶须的生长影响较大,过量改性剂的加入会阻止晶核按纤维状方式长大,因此硬脂酸钠的质量分数大于 0.02%后,硫酸钙晶体呈块状,长径比较小。水热合成反应之后,即晶须生长之后加入硬脂酸钠改性剂对晶须的生长影响不大,都能得到长径比较大的硫酸钙晶须产品。

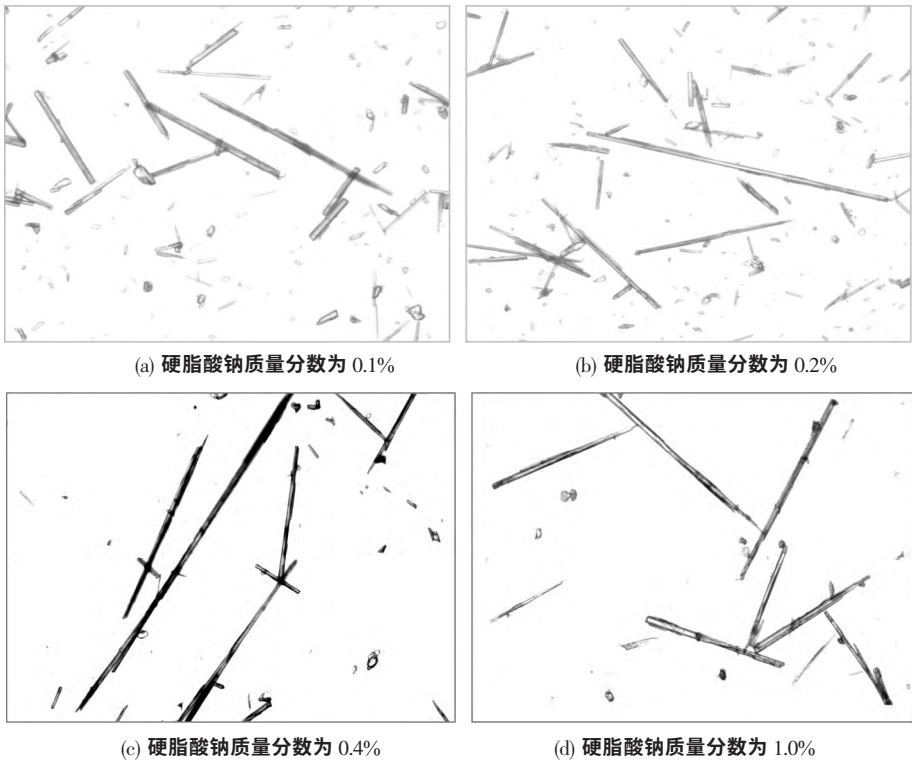


图 2 在水热合成反应后加入硬脂酸钠制得改性硫酸钙晶须的光学显微镜图像

Fig. 2 Morphology of modified calcium sulfate whiskers prepared with sodium stearat after hydrothermal synthesis reaction

表 2 在水热合成反应后加入硬脂酸钠制得改性硫酸钙晶须的活化指数
Tab. 2 Activation indexes of modified calcium sulfate whiskers prepared with sodium stearat after hydrothermal synthesis reaction

硬脂酸钠的质量分数/%	0.1	0.2	0.4	1.0
活化指数/%	28	41	53	82

由表 2 可知,随着改性剂用量的增大,改性硫酸钙晶须的活化指数增大,改性效果更好,说明反应后加入改性剂,对硫酸钙晶须产品改性效果影响不大。

3 结论

以硬脂酸钠为表面改性剂对硫酸钙晶须在制备

过程中进行表面改性,考察硬脂酸钠的加入方式对硫酸钙晶须晶体生长及表面改性效果的影响。

1)在水热合成反应之前加入硬脂酸钠改性剂对晶须的生长影响较大,过量改性剂的加入会阻止晶核按纤维状方式长大,硬脂酸钠的质量分数大于 0.02%后,硫酸钙晶体呈块状,长径比较小。

2)在水热合成反应之后加入硬脂酸钠改性剂对晶须的生长影响不大,都能得到长径比较大的硫酸钙晶须产品。

3)随着改性剂用量的增大,改性硫酸钙晶须的活化指数增大,改性效果更好。无论在水热反应前或反应后加入改性剂,对硫酸钙晶须产品改性效果影响不大。

(下转第 42 页)

指数晶面,由此可知,氧化镁易于生长为晶片。

在晶核早期生长阶段,氧化镁的晶粒不大,并且前驱体“卡房”状结构骨架的存在致使氧化镁生长基元^[14]在轴向上的面-面结合方式比在径向上的边-边结合和顶点结合方式占优势,使得大部分氧化镁小晶粒沿着前驱体“卡房”状结构骨架平面平行生长。随着焙烧温度的升高或焙烧时间的延长,前驱体大量分解,同时氧化镁晶体晶格膨胀使得内应力增大,减弱了前驱体“卡房”结构骨架对氧化镁晶体的生长限制作用,氧化镁晶片开始边-面和边-边缔合形成“卡房”状聚集体,但是当焙烧时间过长或焙烧温度过高时,晶体定向生长的稳定状态将被破坏,改变片层表面能的分布,进而破坏晶体生长的有序性,使得生长方向混乱,出现粒子的大量团聚,不利于氧化镁纳米微粒的生长。综上,最佳焙烧温度为 600 ℃,最佳焙烧时间为 60 min。

4 结论

1)以石棉尾矿硫酸铵浸出液硫酸镁和氨水为原料,在采用沉淀法控制 pH 为 10.2 的条件下制备出结构完善的“卡房”状氢氧化镁聚集体。

2)以“卡房”状氢氧化镁聚集体为前驱体,600 ℃焙烧 60 min,可制得与前驱体形貌保持一致的氧化镁聚集体。“卡房”状聚集体由片层厚度为 40~50 nm,直径为 500~1 000 nm 的晶片缔合搭接而成。

3)对不同焙烧温度和焙烧时间制得的氧化镁晶粒粒径进行计算可知,氧化镁晶粒粒径均随着焙烧时间的延长或焙烧温度的升高呈现增大的趋势。

参考文献(References):

[1] 曾丽,孙红娟,彭同江.硫酸铵焙烧活化石棉尾矿提取镁实验研究

[J].非金属矿,2012,35(2):8-11.

[2] 李海军,乔学亮,陈建国,等.不同形态纳米氧化镁的制备和应用研究进展[J].材料导报,2007,21(5):139-142.

[3] 高长华.纳米 MgO 粉体的制备与改性及其在内墙涂料上的抗菌应用研究[D].南昌:南昌大学,2007.

[4] 成晨,庄京,王定,等.新颖氧化镁纳米带共沉淀法合成和表征[J].无机化学学报,2005,21(6):859-861.

[5] YANG Q, SHA, J, WANG L, et al. MgO nanostructures synthesized by thermal evaporation materials [J]. Science and Engineering: C, 2006, 26: 1097-1101.

[6] YAN C L, XUE D F, ZOU L J. Fabrication of hexagonal MgO and its precursors by a homogeneous precipitation method [J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41: 2341-2347.

[7] LI Y B, BANDO Y, SATO T. Preparation of network-like MgO nanobelts on Si substrate [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 359: 141-145.

[8] KIZUKA T. Structures of nanocrystalline MgO, ZnO and WO₃ prepared by gas evaporation and in situ compaction [J]. Materials Transactions: Japan Institute of Metals, 1998, 39(4): 508-514.

[9] 曾丽,孙红娟,彭同江.石棉尾矿硫酸铵浸出液制备“卡房”状氢氧化镁的实验研究[J].矿物学报,2013,33(2):135-139.

[10] 龙旭,郭林,李前树.花状及中空圆片状氢氧化镁晶体的可控合成与表征[J].分子科学学报,2008(2):139-143.

[11] JIMMY C Y, XU A, ZHANG L, et al. Synthesis and characterization of porous magnesium hydroxide and oxide nanoplates [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2004, 108(1): 64-70.

[12] DING Y, ZHANG G, WU H, et al. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis [J]. Chemistry of materials, 2001, 13(2): 435-440.

[13] 李陇岗,杨建元,钟辉,等. Mg(OH)₂ 热分解动力学机理研究[J].盐湖研究,2006,14(1):39-42.

[14] 郑燕青,施尔畏,李汶军,等.晶体生长理论研究现状与发展[J].无机材料学报,1998,14(3):321-332.

(上接第 37 页)

参考文献(Reference):

[1] 徐兆瑜.晶须的研究和应用新进展[J].化工技术与开发,2005,34(2):11-17.

[2] 袁致涛,王晓丽,韩跃新,等.水热法合成超细硫酸钙晶须[J].东北大学学报:自然科学版,2008,29(4):573-576

[3] 郑水林.中国非金属矿深加工技术现状、机遇、挑战和发展趋势[J].

中国非金属矿工业导刊,2000(5):53-56.

[4] 张立群,耿海萍,刘月星,等. CaSO₄ 晶须与 EPDM-PP 共混型热塑性弹性体复合材料的研究[J].合成橡胶工业,1998,21(2):80-83.

[5] 胡晓兰,梁国政.钛酸钾晶须及硫酸钙晶须改性环氧树脂[J].纤维复合材料,2003(4):8-11.

[6] 印万忠,王晓丽,韩跃新,等.硫酸钙晶须的表面改性研究[J].东北大学学报:自然科学版,2007,28(4):580-583.