

重质碳酸钙粉体表面微波辅助改性的研究

叶 菁, 李 红

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要:通过与传统的加热搅拌改性方法的比较,微波辅助改性方法在浊度、浸润度、接触角等方面都优于传统改性方法。实验结果表明,该方法不仅能取代传统的改性加热方式,实现对粉料的表面改性,而且可激发物质内部分子进行超高频振动、摩擦,可实现分子水平上的“搅拌”,这种“激发效应”已开始在高分子合成和固化反应中应用。本文介绍了粉体表面微波辅助改性方法(发明专利申请号:031282598),提出了一套微波辅助改性装置,并以此对重质碳酸钙粉体表面进行异丙基三硬脂酸基钛酸酯(TTS)改性,实验表明其效果优于传统的加热搅拌改性。

关键词:粉体 表面改性 微波

中图分类号: TM924.76 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2004)03-0013-04

Surface Modification of Heavy Calcium Carbonate Powder by Microwave-aided Method

YE Jing, LI Hong

(School of Materials Science and Engineering,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: By compared to the traditional modification method of heating and stirring, the microwave-aided method has many advantages on cloudiness, soakage, contact angle etc. The testing results show that this method can replace the traditional method to modify the surface of powder and excite the molecules vibrating and rubbing in super-high frequency. The microwave heating can be considered as a “stirring” on molecular level, appear to have certain “activation effect” on materials. A method of surface modification for powder by microwave-aided is introduced, and a set of installation is given. The surface modification of heavy calcium carbonate of coating TTS molecular by microwave-aided method is researched. It is verified that the result of microwave-aided surface modification is better than that of traditional methods.

Key words: powder; surface modification; microwave

对粉体进行表面处理的目的是使粉体表面特性发生改变,从而赋予粉体材料新的功能,满足粉体各种性能的应用要求,例如提高粉体的化学反应活性

是利于材料的合成;改善粉体的界面亲和性是利于填充材料的力学性能;调控粉体表面各种凝聚力是利于粉体的分散应用;获得粉体表面特殊物理性能以利于功能性粉体制备。可以说,粉体表面改性是材料制备过程工程的重要手段,也是新材料、新工艺和新产品开发的重要内容。

现有的粉体表面改性方法主要有3类:物理法、化学法和机械力化学法。物理法改性包括高聚物涂敷改性和高能改性等。其中,涂敷改性是通过粘附力将高聚物或树脂等改性剂包覆到粉体表面进行的改性;高能改性是利用等离子体、电晕放电、紫外线照射等手段,对粉体表面进行激发改性。化学法改性包括沉淀反应和表面化学改性等。其中,沉淀反应改性是利用化学反应的生成物沉积在粉体表面,形成单层或多层“改性层”进行改性;表面化学改性是通过改性剂与粉体表面的化学反应或化学吸附,在粉体表面生成“改性层”或相当数量的改性基团进行改性。机械力化学法改性是在粉碎过程中由于机械力的作用,使颗粒的晶体结构遭到一定程度的破坏而降低结晶程度,并使表面晶格产生畸变,导致颗粒的内能变大,表面活性升高,从而促使颗粒表面各种反应更易于进行。

在以上方法中,粉体和改性剂的热量是“由表及里”的传输过程,为避免温度梯度过大,加热速度往往不能太快,因此,加热效率低。此外,现有的加热方式也不能对处于同一装置内混合物料的各组分进行选择加热。

1 微波辅助改性

在微波场中,含有微波介质的物质能吸收微波的能量进行自身加热。与传统加热不同,微波加热不需要外部热源,而是向被加热物质内部辐射微波电磁场,推动其偶极子运动,使之相互碰撞、摩擦而生热。其特点是:微波加热是激发物质内部分子作超高频振动、摩擦,可实现分子水平上的“搅拌”。由于物

收稿日期:2003-09-09

第一作者简介:叶菁(1960-),男,教授。

颗粒制备与处理

质吸收微波能的能力取决于物质自身的介电特性,因此可对改性物料中的各组分进行选择性的加热,从而提高反应的选择性。微波加热无滞后效应,当关闭微波源后,即无微波能量传向物质,利用这一特性可进行对温度控制要求高的改性处理。微波加热是物质在电磁场中因本身介质损耗而引起的体积加热,因此,微波加热不仅能量利用率很高、升温迅速,而且具有逆温度梯度和零温度梯度加热、降低反应温度、加快反应速度等特殊功能。目前,微波加热技术已开始向工业应用阶段发展,微波加热的有关设备也基本趋于完善,微波加热技术的应用正受到高度重视。探索和开发微波加热技术在材料制备过程工程中的应用时机已经来临。

“粉体表面微波辅助改性方法”(发明专利申请号:03128259.8),将微波的加热作用和激发效应用于对粉体表面改性过程,以促使粉体表面与改性剂更为有效地发生反应,实现微波辅助和强化改性的目的,并取代现有改性方法的加热方式。微波辅助改性具有以下优点:

(1)克服了现有改性加热方式热效率低的缺点,即以微波对物质自身的“体积加热”取代传统热源的“由表及里”的传热,使改性过程的热效率和加热速度大大提高。

(2)现有的改性加热方式不能对处于同一装置内混合物料的各组分进行选择性的加热,而微波可以根据物质自身的介电特性,对改性物料中的各组分进行选择性的加热,从而提高反应的选择性。

(3)在现有的改性方法中,加热的目的只是为了使粉体和改性剂温度提高,以降低粉体表面与改性剂产生化学反应时的反应能。而微波不仅更为快速、有效地使粉体和改性剂温度提高,同时,微波因

激发物质内部分子进行超高频振动、摩擦,可实现分子水平上的“搅拌”,产生“激发效应”,起到了类似高能改性的效果,促使粉体表面与改性剂更为有效地发生反应,实现微波辅助和强化改性的目的。

(4)与现有的改性加热方式相比,微波加热无滞后效应,当关闭微波源后,即无微波能量传向物质,利用这一特性可进行对温度控制要求高的改性处理。

2 改性装置及方法

3.1 改性装置

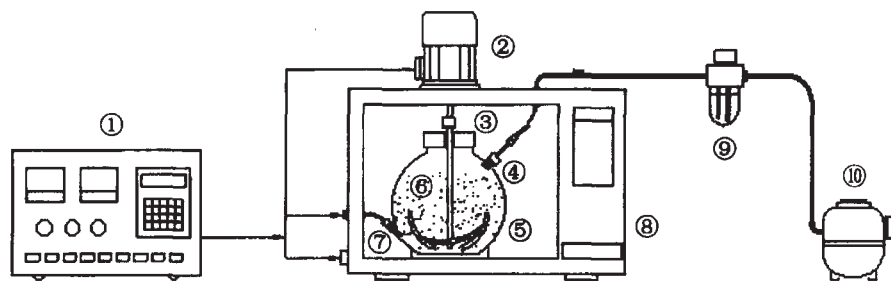
粉体表面微波辅助改性方法的实验装置如图1所示。其中,微波装置的微波发射源频率 2450 MHz;功率 850 W。

3.2 改性方法

将被改性粉体烘干后装入玻璃容器中,改性剂按所需比例通过空气压缩泵、改性剂定量添加装置和改性剂雾化喷嘴加入玻璃容器中,启动搅拌电机,在搅拌叶片的作用下粉体与改性剂得以均匀混合;通过电控装置将微波加热温度设定在改性工艺所需要控制的温度值上,启动微波装置进行微波辅助改性。改性时间可根据被改性粉体的介电特性及改性温度设定,改性过程中搅拌始终连续进行,而微波为断续作用(由温度传感器按设定温度控制)。

3 改性实验与分析

为了分析粉体表面微波辅助改性方法的效果,本文中将其与传统的加热搅拌改性方法进行了比较,分别对重质碳酸钙粉体表面进行异丙基异硬脂酸基钛酸酯(TTS)的改性处理。其中,微波辅助改性,温度设定为 80℃,改性时间为 30 min(微波累计



①电控装置 ②搅拌电机 ③搅拌轴及叶片 ④改性剂雾化喷嘴 ⑤玻璃容器 ⑥被改性粉体 ⑦温度传感器 ⑧微波装置;
⑨改性剂定量添加装置 ⑩空气压缩泵

图1 粉体表面微波辅助改性装置

作用时间约 10 min), 改性剂添加量为每千克粉体 TTS 添加量为 8 mL 传统的加热搅拌改性, 采用电热油浴三口烧瓶在 80 ℃ 改性温度下, 连续搅拌加热 30 min, 同样获得每千克粉体 TTS 添加量为 8 mL 的重质碳酸钙改性粉体(文中称为传统改性粉体)。重质碳酸钙粒度: $d_{50} = 3.61\mu\text{m}$, $d_{97} = 9.30\mu\text{m}$; TTS 分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOTi}[\text{COOCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3]_3$ 。将实验所获得的微波辅助改性粉体和传统改性粉体进行了性能比较测试。

3.1 浊度测试

将未改性的、传统改性的和微波辅助改性的 3 种粉体, 分别取 360 mg 加入到 18 mL 的液体石蜡中, 用超声波分散、搅拌均匀后静置 4 h, 测试悬浮液的浊度值如表 1 所示。悬浮液任一时刻的浊度是由液体中悬浮颗粒的体积所决定的, 若颗粒与液体的固液界面稳定, 颗粒之间不易团聚沉降, 从分散体系的热力学角度看, 形成了稳定的分散体系, 即颗粒在液体中悬浮时间长, 浊度值大; 反之, 颗粒之间容易团聚沉降, 则不能形成稳定的分散体系, 浊度值小。3 种粉体中微波辅助改性粉体在液体石蜡中的浊度值最大, 即说明其改性效果较传统改性方法更好。

表 1 浊度值 %

未改性	传统改性	微波辅助改性
7.66	22.35	38.73

3.2 浸润度测试

将 3 种粉体各取 5 个样进行浸润度测试, 取其平均值, 见表 2。TTS 是非极性改性剂, 而碳酸钙为极性表面, 改性后若粉体表面生成了 TTS 吸附层, 其表面则呈疏水性。在相同时间内, 未改性粉体爬升高度最大, 传统改性粉体次之, 而微波辅助改性粉体爬升高度最小。可见传统改性方法和微波辅助改性方法都显著减小了重质碳酸钙粉体表面对水的润湿性, 且微波辅助改性效果较传统改性方法更好。

3.3 接触角测试

将 3 种粉体分别取 6.5 g 在 105 MPa 的压强下

表 2 浸润度 mm

粉体名称	浸润时间 t/min		
	30	45	60
未改性	70	90	98
传统改性	10	15	20
微波辅助改性	3	9	15

压制成 $\phi 30\text{ mm}$ 的圆片, 用蒸馏水测试圆片表面粉体的三相平衡接触角, 如图 2 所示。未改性粉体对水的接触角为 0, 即为强亲水性, 传统改性粉体接触角为 111.1° , 微波改性粉体接触角为 125.3° 。可见, 传统改性和微波辅助改性都使重质碳酸钙粉体表面对水的接触角显著提高, 呈强疏水性, 且微波辅助改性效果较传统改性方法更好。

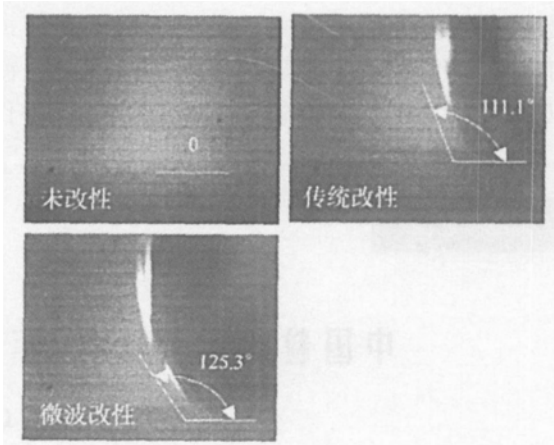


图 2 3 种粉体的三相平衡接触角

3.4 红外光谱测试

3 种粉体的红外光谱图如图 3 所示。由图可知, 传统改性和微波辅助改性都致使重质碳酸钙粉体表面, 出现了羰基($\text{C}=\text{O}$)的非对称振动峰(1600 cm^{-1})和亚甲基($-\text{CH}_2-$)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰($2982, 2873\text{ cm}^{-1}$), 表明改性剂 TTS 已经通过化学吸附的方式包覆在碳酸钙颗粒表面。

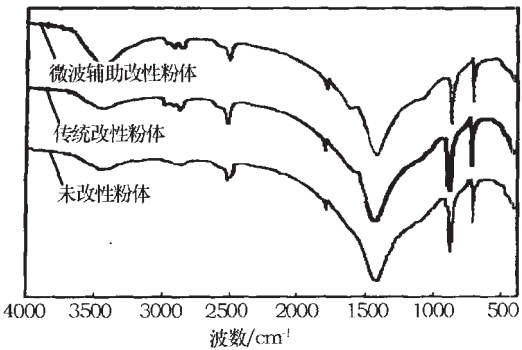


图 3 3 种粉体的红外光谱图

4 结 论

采用粉体表面微波辅助改性方法对重质碳酸钙粉体进行异丙基三异硬脂酸基钛酸酯(TTS)表面改性处理的各项测试表明: 微波辅助改性方法不仅能够取代传统的改性加热方式, 实现对粉体表面的改

颗粒制备与处理

性,而且,微波可以激发物质内部分子进行超高频振动、摩擦,实现分子水平上的“搅拌”,使其改性效果明显优于传统的改性方法。此外,采用微波辅助改性,可以对改性物料中的各组分进行选择性的加热,提高反应的选择性,以及利用升温迅速、零温度梯度加热、反应快速和温度降低等特性,可使粉体表面处理更为快捷、有效及可控性更好。本文中仅涉及对微波辅助改性的实验研究,有关其辅助改性机理的研究有待深入进行。仅从本文中的实验结论,就可以有理由相信粉体表面微波辅助改性方法能够作为

一种更为有效的粉体表面改性新方法加以研究、开发和应用。

参考文献:

- [1] Thostenson E T, Chou T W. Microwave processing: fundamentals and applications [J]. Composites, 1999, 30(9): 1055 - 1071.
- [2] Clark D, Folz D, West J. Processing materials with microwave energy [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 287(2): 153 - 158.
- [3] 杨伯伦,贺拥军. 微波加热在化学反应中的应用发展[J]. 现代化工, 2001, (4): 8 - 12.
- [4] 王绍林. 微波加热原理及其应用[J]. 北京农业工程大学学报, 1993, 13(4): 85.

信息之窗

中国颗粒学会 2004 年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会

(最后一轮通知)

由中国颗粒学会主办,中国颗粒学会超微颗粒专业委员会协办,佳隆集团有限公司承办的“中国颗粒学会 2004 年暨海峡两岸颗粒技术研讨会”将于 2004 年 8 月 29 日—9 月 2 日在风景秀美、依山傍海的烟台大酒店举办。有关本次会议的具体事项通知如下:

一、会议时间、地点及住宿

日期 2004 年 8 月 29 日—9 月 2 日(原定于 9 月下旬)

地点 烟台大酒店(酒店前台联系电话 0535 - 6917200,6917300)

乘车方式:自火车站可乘坐 16 路公共汽车至终点站烟台大酒店下车,或乘坐出租车(约需 10 元);自机场乘坐出租车约需 50 元。

住宿标准:100 元/床/天(标准间)

二、会议注册

注册费(不含住宿费) 8 月 10 日之前交费 1000 元/人(其中学会会员 900 元/人,学生凭学生证 800 元/人) 8 月 10 日之后注册费 1200 元/人。

中国颗粒学会开户行及账号 北京工商银行海淀镇支行 中国颗粒学会 0200004509014413416。

三、技术交流会参展注意事项

凡欲在会议期间展出产品样本的与会者,需提前向会务组申请,并交纳参展费 3000 元(免 1 人会议注册费)。

会议秘书处联系地址:

北京海淀区中关村北二条 1 号(100080)或北京 353 信箱 中国颗粒学会秘书处

电话 010 - 62647657,传真 010 - 62558065, E - mail: klxh@home.ipe.ac.cn

网址 http: www. csp. org. cn