



硬脂酸对三氧化二铬疏水性改性研究

罗 爽, 霍冀川, 雷永林, 刘正海, 邹德军

(西南科技大学 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, 四川 绵阳 621010)

摘要:采用硬脂酸对三氧化二铬颗粒进行表面改性,探讨改性条件对改性效果的影响,并通过活化指数、接触角、红外光谱、X 射线衍射、差热分析等测定对改性效果进行表征。结果表明,三氧化二铬表面改性的最佳工艺条件为:改性剂硬脂酸质量分数为 2%,改性温度为 80 ℃,改性时间为 40 min;硬脂酸在三氧化二铬表面发生吸附键合,形成新的化学键,但未破坏三氧化二铬的晶体结构;改性后,三氧化二铬与水的接触角达 145°,其表面性质由亲水变为疏水。

关键词:硬脂酸;表面改性;疏水性

中图分类号:TQ127.13

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2012)03-0053-04

Hydrophobic Modification of Chromium Sesquioxide with Stearic Acid

LUO Shuang, HUO Jichuan, LEI Yonglin,
LIU Zhenghai, ZOU Dejun

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and
Functional Materials, Southwest University of Science
and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The surface modification of chromium sesquioxide by stearic acid was investigated, and the results of the modification were characterized by means of the determination of activation index, angle of contact and FT-IR, XRD, TG-DSC. The results show that the optimum technical condition is 2% in dosage, 80℃ in temperature and 40 min in time. The stearic acid molecules adsorb on the surface of chromium sesquioxide chemically, and new bonds form. The surface modification do not destroy the crystal structure of chromium sesquioxide. The contact angle of the modified chromium sesquioxide with water is 145°, which indicates that the surface of chromium sesquioxide changes from hydrophilic to hydrophobic after stearic acid modification.

Key words: stearic acid; surface modification; hydrophobic

三氧化二铬又称氧化铬绿,具有耐蚀、耐光、耐

磨、耐高温、耐化学作用等优点^[1],可作为填充改性材料广泛应用于橡胶、树脂基复合材料或涂料等行业,既可提高复合材料的力学性能和耐热性能,又能降低制品的成本。但是,由于三氧化二铬表面呈亲水疏油性,未经表面改性的三氧化二铬与有机高聚物之间的极性差异较大,相容性不好,易造成界面缺陷,导致材料性能下降,且本身易团聚,尤其是作为无机填料时,难以在高聚物材料中均匀分散,因此必须对其进行适当的表面改性,改善其与有机高聚物之间的相容性,提高其颗粒在有机物介质中的分散性^[2]。三氧化二铬表面经过疏水改性后,它与有机高聚物之间的相容性发生显著改变,从而使其结合力、结合强度以及复合材料的力学性质和物理功能都将得到显著的增强,同时还可增强复合材料的耐水性能。目前有关三氧化二铬疏水改性的研究较少,所以三氧化二铬的疏水改性对拓宽其在其他领域的应用具有重要的意义。

1 实验

1.1 原料和试剂

三氧化二铬,市售;硬脂酸($C_{17}H_{35}COOH$),分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

傅立叶变换红外光谱仪, Spectrum One 型, 美国 Perkin Elmer 公司;热分析仪, SDT Q600 型, 美国 TA 仪器公司; X 射线衍射仪, D/max-RB 型, 日本理学电机公司;光学接触角测量仪, DSA30 型, 德国 Kruss 公司。

1.3 实验方法

称取一定量的硬脂酸溶于丙酮中,然后将该溶液加入 250 mL 三口烧瓶中,再将三口瓶置于恒温水浴或油浴中,装上冷凝回流装置,之后加热至反应温度,迅速加入适量三氧化二铬,搅拌反应一段时间后,经过抽滤、干燥、粉碎、研磨工艺,即得到改性三氧化二铬粉末。通过单因素实验,根据样品的活化指数确定改性的最佳工艺条件。

1.4 活化指数的测定

活化指数是表征改性效果的重要指标,未改性的无机粉体一般相对密度较大,而且表面呈极性状态,

收稿日期:2011-12-06,修回日期:2012-02-19。

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目,编号:2009AA035002。

第一作者简介:罗爽(1987—),男,硕士研究生,研究方向为应用化学。电话:15882798062, E-mail:luoxianshuang@126.com。

通信作者:霍冀川(1962—),男,教授,研究方向为复合材料。E-mail:huojichuan@swust.edu.cn。

在水中容易自由沉降,而经表面改性处理的无机粉体表面由极性变为非极性,呈现出较强的疏水性,在水中极大的表面张力使其在水面上漂浮不沉^[3]。

测定方法:称取适量改性后的三氧化二铬样品撒在盛有一定容积(100 mL)纯净水的烧杯中,并用玻璃棒以一定转速搅拌一定时间(10 min),然后静置,观察粉体的沉降现象,等溶液澄清以后取出上层漂浮的粉体,在烘箱中烘干,称重,根据下式^[4]计算出活化指数:

$$H=(m/m_s) \times 100\%,$$

式中, H 为改性三氧化二铬的活化指数; m 为漂浮在水面上粉体的质量,g; m_s 为总的粉体质量,g。

2 结果与讨论

2.1 硬脂酸用量对活化指数的影响

图 1 是硬脂酸用量与活化指数的关系曲线,改性条件:改性温度为 80 ℃,改性时间为 40 min。从图中可以看出,硬脂酸用量对活化指数产生较大影响,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 2.0%时,活化指数达 98.7%,继续增大硬脂酸用量,活化指数没有明显变化。这主要是由于三氧化二铬比表面是一个定值,如果硬脂酸用量太少,就会造成三氧化二铬粉末表面改性不完全,达不到理想的改性效果,未被包覆的部分亲水性强,当亲水性大于疏水性时,三氧化二铬粉末则会沉入水中;随着硬脂酸用量的增多,三氧化二铬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为 2.0%时,三氧化二铬表面被硬脂酸包覆的效果最好,表明此时三氧化二铬表面亲水性最弱。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三氧化二铬粉末表面的多层吸附,产生团聚现象,用作填料时影响复合材料的机械性能。综上,确定硬脂酸的最佳用量为 2.0%(质量分数)。

2.2 改性温度对活化指数的影响

图 2 是改性温度与活化指数的关系曲线,改性条

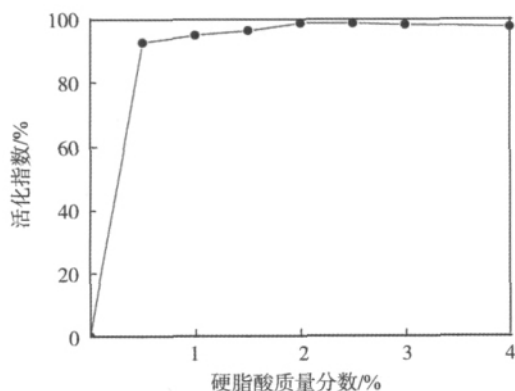


图 1 硬脂酸用量对改性三氧化二铬活化指数的影响

Fig.1 Effect of different amounts of stearic acid on activation exponential of modified chromium sesquioxide

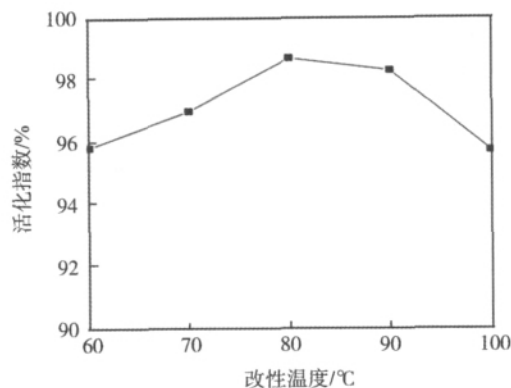


图 2 温度对改性三氧化二铬活化指数的影响

Fig.2 Effect of different temperature on activation exponential of modified chromium sesquioxide

件:硬脂酸质量分数为 2.0%,改性时间为 40 min。从图中可以看出,改性温度同样对活化指数有较大影响,当改性温度低于 70 ℃时,活化指数较小。这是因为在温度较低时硬脂酸呈固体状(硬脂酸熔点 69.6 ℃),与样品接触面小,改性不完全;随着温度的升高,硬脂酸在溶液中的溶解性及其反应活性提高,改性效果增加,样品的活化指数也就变大。当温度达到 80 ℃时,样品的活化指数达到最大值(98.7%);当温度高于 80 ℃时,样品的活化指数有所下降。这是因为一般吸附是放热反应,温度过高,不利于吸附,吸附量减少。综上,确定最佳改性温度为 80 ℃。

2.3 改性时间对活化指数的影响

图 3 是改性时间与活化指数的关系曲线,改性条件为:硬脂酸质量分数为 2.0%,改性温度为 80 ℃。从图中可以看出,改性时间也对活化指数有较大影响,活化指数随着改性时间的延长而逐渐增加,当改性时间在 20 min 内时,活化指数迅速增大;但改性时间在 20~40 min 时,活化指数缓慢增大;改性时间超过 40 min 后,活化指数基本保持不变,表明在此实验条件下,硬脂酸已充分包覆三氧化二铬颗粒,改性效果最好。综上,确定最佳改性时间为 40 min。

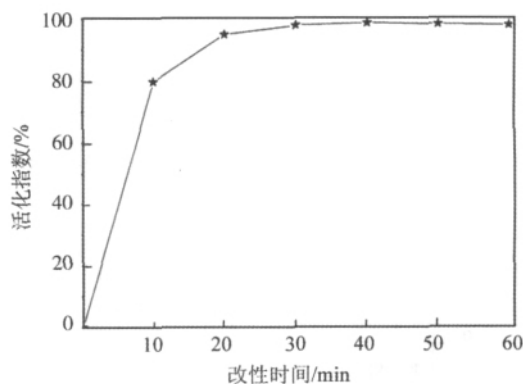


图 3 时间对改性三氧化二铬活化指数的影响

Fig.3 Effect of different time on activation exponential of modified chromium sesquioxide

综上所述,采用硬脂酸对三氧化二铬颗粒进行表面改性的最佳改性工艺条件为:硬脂酸质量分数为2.0%,改性温度为80℃,改性时间为40 min。以下研究在该最佳条件下制备的改性三氧化二铬的性能。

2.4 改性三氧化二铬的接触角

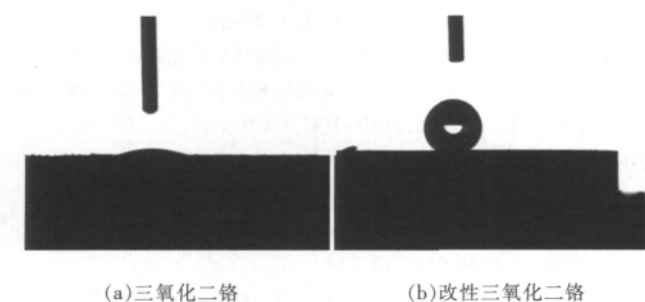
接触角是表征无机材料表面亲水性和亲油性的另一判据。以水为介质时,若接触角小,则润湿性强;反之,若接触角大,则润湿性差^[5]。一般来说,改性后三氧化二铬与蒸馏水的接触角越大,说明其疏水性越好,改性效果越好。液滴角度测量法是测量接触角最常用的方法之一。它是在平整的固体表面上滴一滴小液滴,直接测量接触角的大小。液滴在样品上的图像可以通过计算机实时采集,采集时间可以通过计算机软件控制。图像被采集后通过计算机软件自动分析计算,接触角可在计算机上直接读出。

2.4.1 测试样品的制备

在压片机上保持一定的压力和时间,将改性前后的三氧化二铬粉末压成直径为10 mm表面平整光滑的圆片,使用光学接触角测量仪测定蒸馏水对改性前后三氧化二铬的接触角,水滴大小为5 μL 。为了减少表面粗糙度对测定结果的影响,实验时必须保持压片条件完全相同。

2.4.2 测试结果

图4是经过硬脂酸表面改性的三氧化二铬的亲疏水性实验效果图。由图可见,改性前三氧化二铬的平均接触角只有28°左右;而用硬脂酸改性后三氧化二铬的平均接触角为145°,说明经硬脂酸改性后,三氧化二铬表面由亲水性变为疏水性。



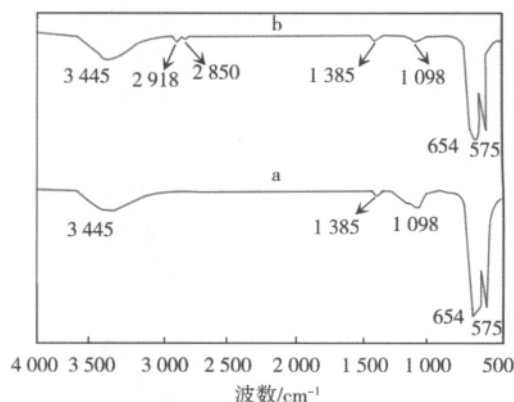
(a)三氧化二铬 (b)改性三氧化二铬

图4 水对改性前、后三氧化二铬的接触角

Fig.4 Contact angle of unmodified and modified chromium sesquioxide with water

2.5 红外分析

图5为三氧化二铬和改性三氧化二铬的傅立叶变换红外光谱(FTIR)图谱。谱线a为三氧化二铬红外光谱,在3 455、1 385、1 098、654、575 cm^{-1} 处有特征吸收峰,其中3 445 cm^{-1} 处的宽吸收峰是由于—OH键的对称伸缩振动和不对称伸缩振动所产生,它归因于三氧化二铬粒子表面的羟基和吸附水



a—三氧化二铬;b—改性三氧化二铬。

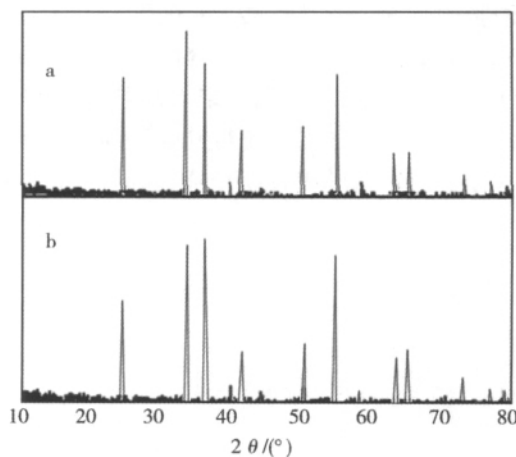
图5 改性前、后三氧化二铬粉体的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of unmodified and modified chromium sesquioxide

的存在;1 098、654、575 cm^{-1} 处的强吸收峰为三氧化二铬的特征吸收峰。谱线b为改性三氧化二铬的红外光谱。三氧化二铬经硬脂酸改性后,在2 918、2 850 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,而游离羧基(—COOH)中的羰基伸缩振动特征吸收峰在1 700—1 725 cm^{-1} 处并未出现^[6],结合3 445 cm^{-1} 处羟基峰的减弱和1 098 cm^{-1} 处吸收峰的减弱,表明硬脂酸分子的亲水性羧基通过化学作用在三氧化二铬表面发生吸附键合,形成了新的化学键。

2.6 X射线衍射分析

图6为三氧化二铬表面改性前后的X射线衍射(XRD)谱图。从图中可以看出,在 $2\theta=24.5^\circ$ 、 33.7° 、 36.3° 、 41.6° 、 50.3° 、 55.0° 等处出现了三氧化二铬晶体的特征衍射峰。对比表面改性前、后三氧化二铬的XRD图谱发现,改性前后三氧化二铬的XRD图基本一致,无新的衍射峰出现,仅是衍射峰由强变弱,这说明表面改性



a—三氧化二铬;b—改性三氧化二铬。

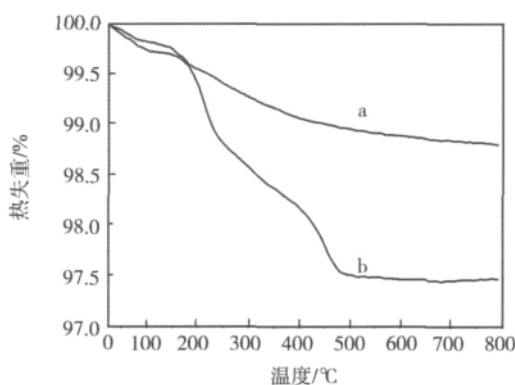
图6 改性前、后三氧化二铬的X射线衍射谱图

Fig.6 XRD patterns of unmodified and modified chromium sesquioxide

过程只对颗粒的表面进行包覆,不破坏晶体结构。

2.7 热分析

图 7 为三氧化二铬改性前、后的热失重曲线。从图中可以看出,未改性和改性后的三氧化二铬在温度从室温升高到 800 °C 时质量均有减少,但是两个样品的热失重曲线并不相同。三氧化二铬的热失重曲线可以分为 2 个阶段:第一阶段(25—120 °C)主要脱去三氧化二铬表面的吸附水;第二阶段(120—500 °C)主要脱去三氧化二铬中的吸附水、结晶水或晶体中的晶格水。改性三氧化二铬的失重曲线分为 3 个阶段:第一阶段(25—150 °C)主要脱去表面吸附水;第二阶段(150—340 °C)可能是部分以物理作用吸附在三氧化二铬颗粒表面的改性剂,在受热条件下挥发造成的;第三阶段(340—500 °C)主要脱去键合在表面的有机物,硬脂酸盐主要在 450 °C 左右氧化燃烧,放出大量的 CO₂ 和 H₂O,整个过程大约在 500 °C 基本完成。综合分析,改性三氧化二铬表面包覆有少量的硬脂酸。



a—三氧化二铬;b—改性三氧化二铬。

图 7 硬脂酸改性前后三氧化二铬的 TG 曲线

Fig.7 TG curves of the unmodified and modified chromium sesquioxide

2.8 改性机理

硬脂酸也称十八碳烷酸,分子式是 C₁₈H₃₆O₂,结构式是 CH₃(CH₂)₁₆COOH,属于水溶性酸。其分子的一端为亲油性长链烃基;另一端为亲水性羧基。由于三氧化二铬分子的极性很强,使得其表面易吸附水分子,并使水分子极化而形成表面羟基,从而亲水疏油。通

过对红外光谱、热分析、X 射线衍射等表征手段的分析,认为在硬脂酸改性三氧化二铬时,硬脂酸分子中的羧基(—COOH)与三氧化二铬微粒表面吸附的羟基(—OH)发生了酯化反应^[8]:



又由于长链烃基的相互缠绕,其结果是硬脂酸分子在三氧化二铬表面形成包覆层,从而使三氧化二铬表面有机化,阻碍了分子的相互团聚,提高了分散性。

3 结论

采用硬脂酸对三氧化二铬进行表面改性,得到以下主要结论:

- 1) 最佳改性工艺条件为:硬脂酸质量分数为 2.0%,改性温度为 80 °C,改性时间为 40 min。
- 2) 红外光谱分析表明,硬脂酸分子中的羧基—COOH 与三氧化二铬微粒表面吸附的羟基—OH 发生了酯化反应,形成了新的化学键。热重分析证明改性三氧化二铬表面包覆有少量的硬脂酸,而且表面改性并未破坏三氧化二铬的晶体结构。
- 3) 改性后三氧化二铬与蒸馏水的平均接触角由原来的 28° 提高到 145°,说明其表面由亲水性变为疏水性。

参考文献(References):

- [1] 日本化学会.无机化合物合成手册:第 1 卷[M].北京:化学工业出版社,1983:294—259.
- [2] 吴崇浩,王世敏.纳米微粒表面修饰的研究进展[J].化工新型材料,2002,30(7):1—5.
- [3] 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.
- [4] 郑水林.粉体表面改性[M].北京:中国建材工业出版社,1995.
- [5] 曾桂生,邹建平,彭强.硅烷类偶联剂 KH-570 对 T-ZnOw 的表面改性研究[J].功能材料,2010,3(41):410—413.
- [6] 才红,陈艳,谢绍坚.纳米氧化锌的制备和表面改性[J].无机盐工业,2010,42(6):24—26.
- [7] 李梅,付海,柳召刚,等.硬脂酸改性氧化铈的效果表征与机理研究[J].稀土,2010,31(3):11—14.
- [8] 柳艳,陈军,宋磊,等.纳米材料的表面修饰和表征技术[J].能源环境保护,2008,22(5):14—17.