

Surface Modification of Barite Powder by Coupling Agent and Characterization

Tingting Lei¹, Yan Xu¹, Liting Wang¹, Shunan Shan¹, Lei Deng², Lijin Zhu²

¹Department of Chemistry, College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai

²Shanghai Tengmin Industry Co., Ltd., Shanghai

Email: shanshunan@163.com

Received: Oct. 22nd, 2015; accepted: Nov. 5th, 2015; published: Nov. 11th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Natural barite powder was modified with the method of surface coating by self-made titanate coupling agent. The effect of modification was evaluated by the oil absorption value, contact angle, activation index, and particle size distribution. By comparison, there is significant change on the surface performance of barite after modification, from hydrophilicity to hydrophobicity. No obvious aggregation of particles was found by the result of particle size distribution. Through the characterization of FTIR, SEM, and thermal analysis, the change of morphology, weight loss ratio, and surface state were observed. These results verified the chemical bonding between the titanate coupling agent and the surface of barite after modification. Based on the results, the modification mechanism was discussed.

Keywords

Barite, Coupling Agent, Surface Modification

重晶石粉末表面偶联剂改性和表征

雷廷廷¹, 徐妍¹, 王李婷¹, 单树楠¹, 邓磊², 朱丽锦²

¹上海师范大学生命与环境科学学院化学系, 上海

²上海腾民实业有限公司, 上海

Email: shanshunan@163.com

收稿日期: 2015年10月22日; 录用日期: 2015年11月5日; 发布日期: 2015年11月11日

摘要

利用自制的钛酸酯偶联剂,采用干法改性工艺,对天然重晶石表面进行改性研究,测试了改性前后重晶石吸油量、接触角、活化指数等性能指标,通过对比发现改性后重晶石表面性能有了明显改变,达到了从亲水性向疏水性的转变。粒径分布结果表明改性后颗粒未发生明显团聚现象,而通过扫描电子显微镜、热重和傅里叶变换红外光谱分析表征,观察到颗粒形貌,失重率及表面状态的变化,验证了其改性后偶联剂与重晶石的表面键合作用,并由此为基础探讨了其改性机理。

关键词

重晶石, 偶联剂, 表面改性

1. 引言

重晶石是一类重要的含钡工业矿物,其主要成分是硫酸钡(BaSO_4),其莫氏硬度较低,而且密度大、脆性好,容易粉碎,大多采用干法工艺,具有密度大、化学性质和热学性质稳定等特点。我国重晶石探明储量已达 3.64 亿吨,广泛应用于石油化工和化学工业等领域,重晶石在橡胶、油漆、塑料中用作填料,可增加制品的硬度、耐磨性、强度等;重晶石粉填料可以增加漆膜厚度、强度及耐久性,造纸工业、橡胶和塑料工业也用重晶石作填料,这种填料能提高橡胶和塑料的硬度、耐磨性及耐老化性。目前,我国工业上利用的重晶石主要是破碎成 $74\ \mu\text{m}$ 和 $45\ \mu\text{m}$ 的初级产品,产品利用率低,经济效益差。将重晶石用作油漆、橡胶、塑料等有机材料的填料是拓宽其应用范围和提高其经济价值的一种有效措施,并能为制备新型复合材料提供思路[1]。

但天然重晶石矿粉表面亲水,用作填料时,在有机材料中很难均匀分散从而影响复合材料的综合性能并难以发挥无机填料的功能性、表面活性和小尺寸等优良特性。因此,在 BaSO_4 质量分数达 90% 以上,质地洁白时,若对其进行有效处理,降低疏水性,改善与有机基料之间的分散性和亲和性,可使其成为具有较高附加值、性能较优的精细填料。在传统的重晶石表面改性工艺中,从工艺流程及操作因素考虑,湿法改性工艺复杂、设备多、投资大,而干法工艺相对于湿法则简单得多,本研究采用干法改性工艺[2]。

无机非金属粉末表面改性通常用的改性剂种类有很多,如硅烷、钛酸酯、铝酸酯、锆铝酸盐、有机铬等各种偶联剂,高级脂肪酸及其盐,有机铵盐及其他各种类型表面活性剂,磷酸酯,不饱和有机酸,水溶性高聚物等,选择范围较大,实际应用时要综合考虑无机粉体的表面性质、改性后产品质量的要求、用途、表面改性工艺以及表面改性剂的成本等因素。其中,钛酸酯偶联剂是一种常用的多功能型助剂,其作用是在无机粉体的表面形成一层单分子覆盖膜,改变其固有的亲水性质,使粉体表面性质发生根本性变化。由于钛酸酯偶联剂具有独特的结构,对聚合物与填充剂有良好的偶联效能,因而可提高加工时填料的分散性、流动性,改善复合材料的断裂伸长率、冲击性和阻燃性能等[3]。因与中心元素钛相结合的亲水亲油基团的不同,钛酸酯偶联剂按其化学结构可以大概分为单烷氧基型、螯合型、配位型三种类型,本研究中因所用重晶石主要用于粉末涂料中,而单烷氧基型偶联剂大多数品种耐水性差,只适用于处理干燥的填料和颜料[4],故选择自制的单烷氧基偶联剂进行研究。

2. 实验过程

2.1. 实验仪器

YP-2 压片机, YB-1000A 型高速搅拌机、Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪、DTG-60H 型热重差

热分析仪、Mastersizer 2000 型激光粒度仪、150ml 索氏提取器、DSA30 光学视频接触角测量仪、S-4800 场发射扫描电子显微镜。

2.2. 实验原料及试剂

实验用重晶石粉末 TM3000 来自上海腾民实业有限公司，纯度 $\geq 96\%$ ，平均粒径(d_{50}) = 2.4 μm ，白度 $\geq 96\%$ ；单烷氧基钛酸酯偶联剂为自制产品；异丙醇和丙酮均为 AR 级，购买于国药集团购买；蓖麻油为 CP 级，购买于阿拉丁试剂。

2.3. 实验步骤

考虑到成本等问题，本实验采取干法工艺。干法改性工艺是指粉末在干态下或干燥后在表面改性设备中进行分散，同时加入配置好的表面改性剂，在一定的温度下进行表面改性处理的工艺。在摸索了改性温度、搅拌时间、偶联剂用量等因素的基础上，我们采取如下方案：

称取 300 g 重晶石粉末，在 105 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下烘干 30 min，除去天然重晶石中含有的水分。将干燥后的重晶石粉倾入高速搅拌机中，并均匀平铺在搅拌机底部，然后搅拌 2 min 做预热处理。量取自制单烷氧基钛酸酯偶联剂 2 ml 和等体积异丙醇均匀混合后，喷洒到预热后的重晶石粉末中，控制改性温度 80 $^{\circ}\text{C}$ ，搅拌 5 min 后，即得到改性后的产品。

3. 改性参数测定

3.1. 界面接触角测试

界面接触角是润湿性的主要判据。无机粉体对水的界面接触角越大，疏水性就越好。经过改性后的重晶石粉末，表面由亲水性变为疏水性，对水的接触角越大，改性效果就越好，重晶石粉末的表面能就越低。因此，比较接触角的变化，就可对改性效果做出评价[5]。

本研究用压片直接测量法，即将重晶石粉末在压制成的固体片，在接触角测量仪上采用悬滴法进行测量。试验时，称约 0.4 g 重晶石超细粉压片，保持表面平整清洁，将水滴在片上形成一液滴，利用 DSA30 型润湿角测量仪测量改性前后重晶石粉与水的界面接触角。

在粉体的改性研究中，多用硬脂酸盐进行表面改性以达到疏水效果[6]。为了说明改性后的接触角效果，我们采取硬脂酸钠与该钛酸酯偶联剂进行对比。

每个样品在同等条件下进行 5 次测试，并取平均值，其接触角结果为图 1 所示，未改性重晶石界面接触角平均值 27.3 (图 1(a))，偶联剂改性重晶石界面接触角平均值 124.2 (图 1(b))，硬脂酸钠改性重晶石界面接触角平均值 125.1 (图 1(c))。从测试结果可看出，用偶联剂改性的重晶石已有较好的疏水性，得到了较好的改性效果，硬脂酸钠改性也有相近的改性效果。

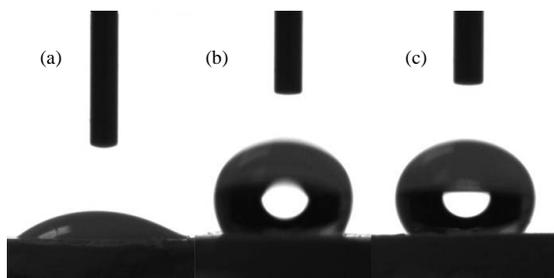


Figure 1. Contact angle of water droplet on thin pellet of barite powder in different conditions: (a) no modification; (b) by coupling agent; (c) by sodium stearate

图 1. 不同情况下水滴在重晶石粉末压片表面的接触角：(a) 未改性，(b) 偶联剂改性，(c) 硬脂酸钠改性

3.2. 吸油量测试

吸油量测定按照 GB 5211.15-88, 分别称取改性后的重晶石和未改性重晶石各 2 g 置于磨砂玻璃平板上, 用滴管滴加蓖麻油, 每次加油量不超过 10 滴, 加完后用调刀压研, 渗入受试样品, 继续以此速度滴加至油和试样形成团块为止。从此时, 每加一滴油后需用调刀充分研磨, 当形成稠度均匀的膏状物, 恰好不裂不碎, 又能粘附在平板上时, 即为终点。吸油量是颜填料润湿性的一种量度, 在其他因素相同的条件下, 填料的吸油量越大, 则越难被树脂润湿、包覆。

经测试, 未改性的重晶石吸油量为 265.18 g/100g 重晶石, 改性后的重晶石吸油量为 176.79 g/100g 重晶石, 改性后, 吸油量下降了 33.3%。这主要是由于改性后钛酸酯偶联剂在重晶石粉末的表面形成了一层有机膜, 重晶石粉末分散度提高, 从而使得颗粒间空隙减少, 吸油量降低。重晶石粉末用于粉末涂料做填料时, 吸油量越低, 则粉末涂料的流平性越好, 涂膜的光泽越高, 机械性能越好。

3.3. 活化指数测试

无机填料粉末一般相对密度较大, 而且表面呈极性状态, 在水中自然沉降。经钛酸酯偶联剂表面处理后的无机粉体, 表面由极性变为非极性, 对水呈现出较强的非浸润性。这种非浸润性的细小颗粒, 在水中由于巨大的表面张力, 使其如同油膜一样漂浮不沉。此现象可用活化指数 H 表示, $H = \text{样品中漂浮部分质量} / \text{样品总质量}$ 。活化指数可反映粉体表面活化的程度, 重晶石粉末密度大, 改性前表面呈极性状态, 在水中自然沉降, $H = 0$; 改性后, 重晶石粉由极性转变成非极性, $H = 1$, 不被水润湿, 说明改性效果很好, 达到了完全改性[7]。

本研究中活化指数的测定方法为, 称取 10 g 表面改性后的粉体样品, 置于盛有 100 mL 纯净水的烧杯中, 以一定转速搅拌 1~2 min; 然后静置, 等溶液澄清后, 刮去水溶液表面的粉体物料, 并将沉入烧杯底的粉体物料过滤、烘干、称重, 再根据下式计算。

$$\text{活化指数} = \frac{\text{样品重量}(10\text{ g}) - \text{沉淀物料重量}(\text{g})}{\text{样品重量}(10\text{ g})}$$

结果显示, 未改性重晶石在水中全部沉降, 其活化指数为 0, 而改性后的重晶石几乎全在水表面形成了一层油膜, 其活化指数为 0.9623。这说明重晶石的表面已从极性变成了非极性, 从亲水性变成了疏水性, 这与接触角测量结果一致。

3.4. 粒径分布测试

重晶石在橡胶、油漆、塑料中用作填料, 可增加制品的硬度、耐磨性、强度等。填料颗粒的粒径和粒径分布是粉体填料的重要特性之一。一般矿物填料的颗粒粒径越小, 则填充材料的力学性能越好。但是在改性过程中, 重晶石颗粒表面的相互作用会导致团聚性增强, 难以在使用中良好分散在油漆等工业产品中, 是影响改性效果的一大因素。本研究使用 Mastersizer 2000 型激光粒度仪, 观察改性前后颗粒的粒径分布。

图 2 是改性前后重晶石粒径分布图, 由图可知, 改性前重晶石的 $d(50)$ 为 2.505 μm , 改性后样品 $d(50)$ 为 2.282 μm , 这说明改性前后重晶石粉末没有出现明显的团聚现象, 这样其作为填料的性能会保持不变。而且我们发现钛酸酯偶联剂改性后的重晶石粉末粒径更低, 这更有利于其作为涂料等填料时的分散性能[8]。

4. 改性效果表征

为了进一步验证钛酸酯偶联剂改性的效果, 我们分别采用扫描电子显微镜、热重分析和傅里叶变换红外对产品进行表征。

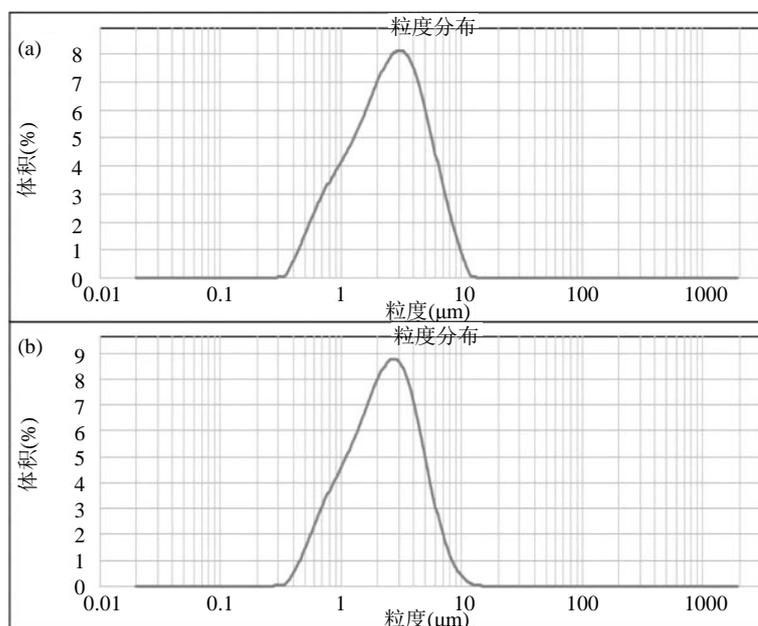


Figure 2. The particle size distribution of barite: (a) before modification; (b) after modification

图 2. 重晶石粒径分布图: (a) 改性前; (b) 改性后

4.1. 扫描电子显微镜分析

采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜观察改性前后重晶石粉末的粒子形貌。从图 3 中可见, 改性前后颗粒尺寸未发生明显变化, 这与 3.4 中粒度分布测试结果基本一致。另外, 未改性重晶石表面清晰, 改性后重晶石表面模糊, 这也表明了偶联剂有机基团作用的结果[9]。

4.2. 热重分析

表面改性前后的粉体, 在热重分析仪内以相同的速率升温, 其失重的过程是不一样的, 偶联剂为有机物, 可判断其在粉体表面的吸附方式[10]。本测试采用 DTG-60H 型热重差热分析仪, 在氮气氛围中进行, 升温区间 35°C~650°C, 升温速率 10°C/min。

结果如图 4 所示, (a)为未改性后重晶石热重分析结果, (b)为改性后重晶石热重分析结果。在 100°C 前, 这个温度区间的重量损失主要是由于物理吸附水的脱附, (a)失重率高于(b), 这表明改性后重晶石粉末表面的物理吸附水较少, 表面由亲水性变为了疏水性。在 100°C~550°C, (a)失重主要是表面化学结合水的脱附, 而(b)失重除了前者外, 表面物理吸附的偶联剂气化和化学键合的偶联剂逐步分解是最主要的原因。在 550°C~650°C, (a)、(b)两者同时进入快速失重状态, 且下降速率基本一致, 这可能是天然重晶石中含有的某种杂质在这个温度区域发生分解导致。

4.3. 红外光谱分析

为了验证偶联剂的改性效果, 我们采用索氏提取器以去除重晶石表面吸附的偶联剂, 从而进一步观察偶联剂是否存在。称取改性硫酸钡 10 g 用滤纸包裹好后放入索氏提取器, 称量萃取溶剂丙酮 100 ml, 安装提取装置, 在 60°C 下萃取 2 小时, 3 次虹吸后萃取完成, 将提取管中的样品在 80°C 干燥 1 h 除去丙酮。红外光谱测试时, 先将干燥溴化钾放入研钵中研磨, 再加入样品, 轻轻研磨、压片, 测得样品的红外光谱图。

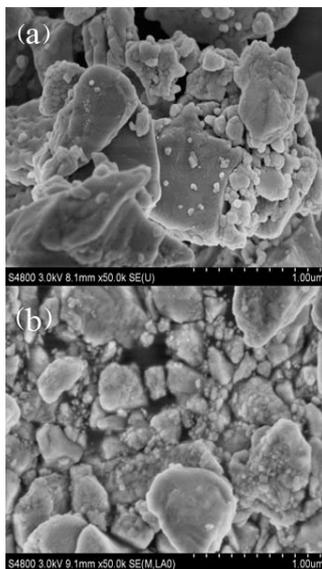


Figure 3. The SEM images of barite: (a) before modification; (b) after modification

图 3. 改性前后重晶石 SEM 图: (a) 改性前; (b) 改性后

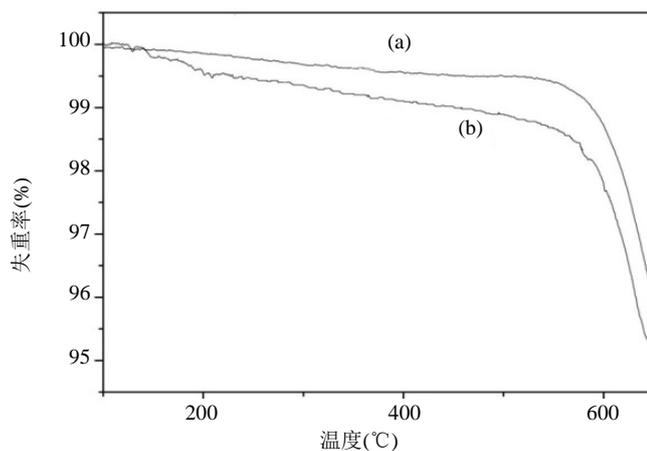


Figure 4. The TG graph of barite: (a) before modification; (b) after modification

图 4. 重晶石热重分析图: (a) 改性前; (b) 改性后

在图 5 中, 由光谱图分析可知, (a)图偶联剂在 2925 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 有特征吸收峰, (b)图改性后重晶石经索氏提取后, 在相同的位置也有峰, 而未改性重晶石则没有相应的峰, 说明改性后偶联剂经化学吸附与重晶石结合良好, 是化学键合作用的结果。

5. 改性机理探讨

偶联剂在无机粉末和基体树脂的界面上产生化学结合, 它所具有的极其独特的性能是在无机粉末的表面形成单分子膜, 而在界面上不存在多分子膜[11]。偶联剂的作用应归结于它对界面的影响, 即它能在无机填料和有机聚合物之间形成化学桥键, 一般认为只有一个异丙氧基是与无机物偶联的水解基团, 因此可以在无机填料的表面形成单分子层。并且由于其本身的化学结构特点使得钛酸酯偶联剂具有表面改性效果。

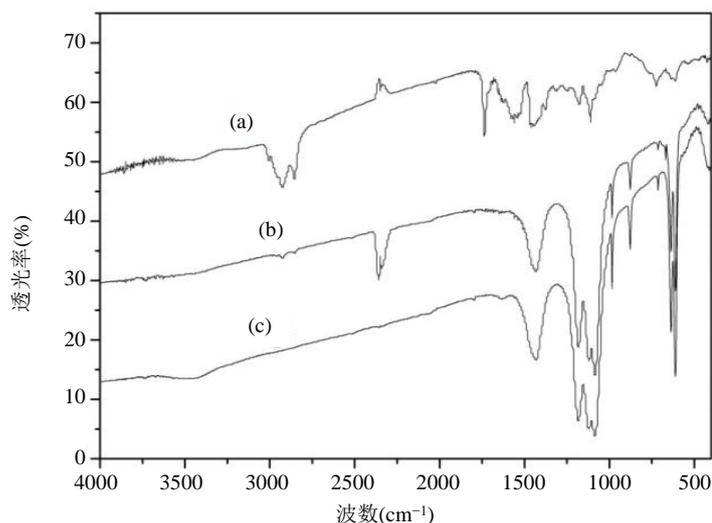


Figure 5. The comparison of FTIR spectra: (a) coupling agent; (b) barite modified by coupling agent, which then purified by Soxhlet extractor; (c) barite without modification

图 5. 重晶石改性前后红外光谱图对比: (a) 偶联剂; (b) 偶联剂改性后经索氏提取器处理过的重晶石; (c) 未改性重晶石

同时, 我们知道偶联剂是具有两性结构的有机物质, 由上述改性机理探讨可知, 其分子中一端的基团可与粉体表面的官能团反应, 形成牢固的化学键, 另一端可与有机高聚物发生某些化学反应或物理缠绕, 有机高聚物在涂料制备中即为油性油漆。经过偶联剂的连接作用, 将两种性质差异很大的材料牢固地结合起来, 最终使涂料的附着力和耐久性得到了改善。用它改性后的重晶石填料可增强粉末涂料的各种强度性能[12]。

6. 结论

本研究采取干法工艺, 用单烷氧基钛酸酯偶联剂对天然重晶石粉末表面改性进行了初步探索。通过吸油量、接触角和活化指数的变化证明了改性后重晶石表面由亲水性变成了疏水性, 粒径分布则表明改性前后颗粒没有出现明显的团聚现象, 然后红外光谱、扫描电镜和热分析的结果更加证实了改性后重晶石表面偶联剂的存在, 最后探讨了其改性机理, 即偶联剂取代重晶石表面的羟基从而形成疏水的单分子层。

基金项目

上海市大学生创新活动计划项目(A-9103-15-035090)。

参考文献 (References)

- [1] 肖琴, 满瑞林, 杨萍, 尹晓莹, 常伟. 十二烷基硫酸钠改性重晶石的研究[J]. 非金属矿, 2013(36): 5-7.
- [2] Ipek, H., Ucba, Y., Yekeler, M. and Hosten, C. (2005) Dry Grinding Kinetics of Binary Mixtures of Ceramic Raw Materials by Bond Milling. *Ceramics International*, **31**, 1065-1071. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.11.006>
- [3] Abdul Khali, H.P.S. and Ismail, H. (2000) Effect of Acetylation and Coupling Agent Treatments upon Biological Degradation of Plant Fibre Reinforced Polyester Composites. *Polymer Testing*, **20**, 65-75. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00080-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00080-X)
- [4] 钱逢麟, 竺玉书. 涂料助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [5] Della Volpe, C., Penati, A., Peruzzi, R., Siboni, S., Toniolo, L. and Colombo, C. (2000) The Combined Effect of

Roughness and Heterogeneity on Contact Angles: The Case of Polymer Coating for Stone Protection. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **14**, 273-299. <http://dx.doi.org/10.1163/156856100742555>

- [6] 王威, 欧阳兆辉. 重晶石矿粉表面改性研究与应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(6): 37-39.
- [7] 钱海燕, 叶旭初, 张少明. 非金属矿粉体改性及效果评价[J]. 非金属矿, 2001(21): 10-12.
- [8] 梁晨. 天然重晶石粉末表面改性及工艺流程设计探讨[J]. 地球, 2013(3): 279.
- [9] 余海峰, 张玲, 包华, 李春忠. 钛酸酯偶联剂改性纳米 CaCO_3/PVC 的结构和性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005(1): 119-121.
- [10] 胡春艳. 天然重晶石粉末表面改性及工艺流程设计[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [11] 蒋建平, 陈小文, 贾欣茹. 单烷氧基钛酸酯偶联剂在涂料中的应用[J]. 中国涂料, 2006(6): 35-36.
- [12] 杨少华, 崔英德, 孙福祥. 超细硫酸钡的制备及其表面改性[J]. 广州化工, 2002(30): 27-31.