

棕榈酸表面改性硫酸钡的工艺研究

张贝贝¹, 康彦芳², 蔡晓森¹, 胡琳娜^{1*}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 天津渤海职业技术学院, 天津 300402)

摘要:为了解决超细硫酸钡产品与有机物相容性差、耐热性能不佳及进一步降低反应能耗等问题,用棕榈酸钠、硬脂酸钠作表面改性剂,对超细硫酸钡进行湿法表面改性,以活化度为判定改性效果的主要指标。采用激光粒度仪、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、白度仪、全自动接触角测量仪等对改性产品的性能进行表征。结果表明,采用棕榈酸钠改性后产品的活化度为99.90%,且改性的反应温度降低为60℃,降低了能耗;采用棕榈酸钠/硬脂酸钠复合改性剂改性后产品的活化度为99.89%,且产品的耐热性能得到了明显的提高。

关键词:硫酸钡;棕榈酸;复合改性;表面改性;活化度

中图分类号:TQ132.3+5 **文献标志码:**A

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.020

文章编号:0253-4320(2016)12-0082-04

Surface modification of barium sulfate by palmitic acid

ZHANG Bei-bei¹, KANG Yan-fang², CAI Xiao-sen¹, HU Lin-na^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Tianjin Bohai Vocational Technical College, Tianjin 300402, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor compatibility and poor heat resistance of ultrafine barium sulfate products, and further reduce the reaction energy consumption, wet surface modification of ultra-fine barium sulfate is performed by using sodium palmitate/sodium stearate as the surface modifiers. The degree of activation is considered as the main indicator to study the effect of surface modification. The properties of modified products are characterized by laser particle sizer, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), whiteness meter and automatic contact angle measuring instrument. The results show that the activation degree of the products modified by sodium palmitate is 99.90%. The reaction temperature is decreased to 60℃, reducing the energy consumption. When the surface modifier is palm sodium/sodium stearate, the degree of activation of the product is 99.89% and the heat resistance of the product is also significantly improved.

Key words: barium sulfate; palmitic acid; compound modification; surface modification; activation

与传统的填充聚合物复合材料相比,硫酸钡聚合物复合材料有更好的补强性能和耐腐蚀性^[1-2]。由于生产的硫酸钡产品亲水疏油,与有机聚合物的亲水性较差,极易导致与聚合物分离,使聚合物的性能降低。因此,在硫酸钡生产过程中,抑制小颗粒间的团聚,提高与有机聚合物的亲和力仍是当前研究的重点。现在工业上常用硬脂酸对硫酸钡进行改性^[3-6],而国内的硬脂酸来源基本上是以进口棕榈油为原料经过催化加氢后,再进行高压水解、脂肪酸脱氢,然后进行减压蒸馏而制得。制备工艺较复杂,市场价格为6 500~8 000元/t,且用于改性时加入量和反应温度均较高^[6],耗能多。而棕榈酸一般由棕榈油或柏油水解和分离不饱和脂肪酸后经重结晶制得,制备工艺较硬脂酸简单,市场价格为4 000~7 000元/t,与硬脂酸相比其改性温度低,加入量少。所以,笔者探索以棕榈酸为改性剂对硫酸钡进行表面改性。而单一棕榈酸改性后产品的耐热性能不

佳,超过170℃后活化度和白度下降严重,为了提高耐热性能,还探索了棕榈酸/硬脂酸复合改性剂对产品性能的影响。

1 实验

1.1 原料及仪器

工业级硫酸钡(平均粒径为0.89 μm);工业级棕榈酸;氢氧化钠(分析纯);工业级硬脂酸。傅里叶红外光谱仪(Vector-22);超声波清洗机(VGT-1730TD);激光粒度分析仪(LS-POP(6));白度仪(PN-48B);分析天平(TG328A(s));全自动接触角测量仪(OCA-30)。

1.2 棕榈酸的皂化

由于棕榈酸常温下不溶于水,为了使反应更完全,将棕榈酸进行皂化。向烧杯中加入称取的棕榈酸,加入少量水,将其固定在一定温度的恒温水浴槽中,向溶液中加入适量的氢氧化钠溶液,并充分搅拌

收稿日期:2016-06-24

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(E2012202125)

作者简介:张贝贝(1992-),女,硕士研究生,研究方向为无机非金属材料,395467944@qq.com;胡琳娜(1958-),女,博士,教授,研究方向为无机非金属材料及复合材料,通讯联系人,745852370@qq.com。

50 min,得到棕榈酸钠,待用。

1.3 硫酸钡的表面改性

向烧杯中加入固液比 1:6 的硫酸钡悬浊液,固定在一定温度的恒温槽中,在一定的转速下进行搅拌,加入一定量的改性剂并搅拌 50 min,趁热过滤硫酸钡悬浮液,干燥,研磨,筛分得到改性产品。

1.4 产品性能测定

1.4.1 活化度测定方法

向 250 mL 梨形漏斗中加入 200 mL 水,加入 5.00 g 产品(精确至 0.01 g),缓慢振荡 1 min 后,放在漏斗架上静置约 20 min,待溶液固液明显分层后,将下沉的产品粉末从梨形漏斗下端放出,放入预先干燥且已知质量的砂芯漏斗中进行抽滤,干燥,放入干燥器至恒温后,反复称重至恒重(2 次差值不大于 0.003 g)。

活化度表达式为:

$$x = [1 - (m_2 - m_1) / m] \times 100\%$$

式中: x 为所得产品的活化度,%; m_2 为烘干后砂芯漏斗和改性产品的质量,g; m_1 为砂芯漏斗质量,g; m 为硫酸钡产品质量,g。

利用 PN-48B 白度仪对产品的白度进行测定;利用 OCA30 型视频接触角测量仪测定产品的疏水角;利用 LS-POP(6)激光粒度分析仪对硫酸钡颗粒的粒度分布进行定量分析;利用 Vector-22 傅里叶红外光谱仪对产品化学组成进行初步分析。

2 结果分析与讨论

影响硫酸钡改性的因素包括改性剂的质量分数、改性时间和改性温度等。根据单因素实验的探究结果,选取适当的条件进行正交试验,探讨棕榈酸的质量分数(A)、反应时间(B)、反应温度(C)和搅

拌速度(D) 4 个因素对产品改性效果的影响,结果如表 1 所示。

表 1 棕榈酸改性正交分析

序号	棕榈酸质量分数/%	反应温度/℃	反应时间/min	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	白度/%	活化度/%
1	1.5	60	40	300	96.8	99.80
2	1.5	70	60	400	96.7	99.89
3	1.5	80	80	500	96.5	99.89
4	1.0	60	60	500	96.5	96.28
5	1.0	70	80	300	96.5	95.29
6	1.0	80	40	400	96.2	95.21
7	0.5	60	80	400	96.8	93.91
8	0.5	70	40	500	96.7	93.67
9	0.5	80	60	300	96.3	93.78
K_I	299.71	290.12	288.81	289		
K_{II}	286.78	288.85	289.95	289.01		
K_{III}	281.36	288.88	289.09	289.84		
k_1	99.90	96.71	96.27	96.33		
k_2	95.59	96.28	96.65	96.34		
k_3	93.79	96.29	96.36	96.61		
R	6.11	0.43	0.38	0.28		

由正交实验极差分析结果可知,影响硫酸钡表面改性效果的因素大小顺序依次为:棕榈酸质量分数 > 反应温度 > 反应时间 > 搅拌速度。本实验中,活化度为首要考察因子,正交实验所得最优组合为 A1B1C2D3,即棕榈酸质量分数为 1.5%,反应温度为 60℃,反应时间为 60 min,搅拌速度为 500 r/min。按正交实验所确定的最佳条件进行实验,改性后硫酸钡的活化度为 99.90%。而当单一棕榈酸钠时质量分数为 2.5%,反应温度为 75℃,其产品的活化度为 99.6%,因此,采用棕榈酸钠改性,反应温度和质量分数有所下降,达到了节能、环保的目的。

(上接第 81 页)

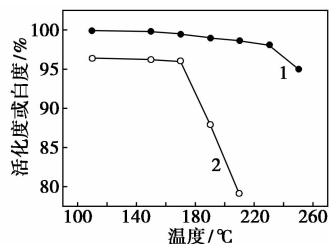
- [8] 吴萌,陈雁南,孙立田,等.一种合成季铵盐阳离子瓜尔胶的新方法[J].现代化工,2014,34(7):113-115.
- [9] 贾卫红,饶小平,宋湛谦,等.松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究[J].现代化工,2008,(28):390-392.
- [10] 朱文杰,张瑾,朱忠其,等.改性季铵盐抗菌剂的制备及性能研究[J].功能材料,2005,(36):1872-1874.
- [11] 林松,杨荆泉,田涛,等.高分子季铵盐抗菌材料研究进展[J].高分子通报,2012,(05):55-60.
- [12] 周盛全,辛梅华,李明春,等.新型壳聚糖季铵盐抗菌剂的合成及其性能[J].化工进展,2012,(31):1801-1805.
- [13] Jing Lin, Xu Wu, Cheng Zheng, et al. Synthesis and properties of epoxy-polyurethane/silica nanocomposites by a novel sol method and in-situ solution polymerization route[J]. Applied Surface Sci-

ence, 2014, 303: 67-75.

- [14] Peng Zhao-Xiang, Wang Ling, Du Lin, et al. Adjustment of the antibacterial activity and biocompatibility of hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan by varying the degree of substitution of quaternary ammonium[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81: 275-283.
- [15] Hironobu Murata, Richard R Koepsel, Krzysztof Matyjaszewski, et al. Permanent, non-leaching antibacterial surfaces—2: How high density cationic surfaces kill bacterial cells [J]. Biomaterials, 2007, 28: 4870-4879.
- [16] Shuji Ye, Partha Majumdar, Bret Chisholm, et al. Antifouling and antimicrobial mechanism of tethered quaternary ammonium salts in a cross-linked poly (dimethylsiloxane) matrix studied using sum frequency generation vibrational spectroscopy[J]. Langmuir, 2010, 26(21): 16455-16462. ■

2.1 耐热性能测定及分析

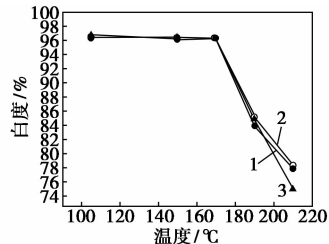
对最佳条件下改性的硫酸钡产品进行耐热性能测定,结果如图1所示。



1—活化度;2—白度

图1 改性后的硫酸钡产品活化度和白度随温度的变化

由图1可以看出,由单一棕榈酸钠改性后的产品活化度在170℃之前保持较高的活化度和白度;当温度超过170℃以后,产品的白度急剧下降,产品的耐热性能不佳。为了提高产品的耐热性能,采用复合改性剂对产品进行改性。用一定的硬脂酸钠替代棕榈酸钠,得到不同替代比例时产品白度随温度的变化情况,如图2所示。由图2可以看出,当替代比例为30%时,产品的耐热性能较优。

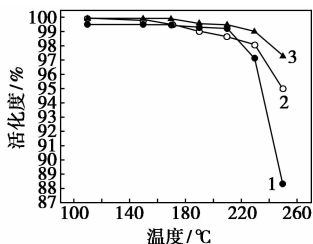


1—10%;2—30%;3—50%

图2 棕榈酸钠/硬脂酸钠不同配比对产品白度的影响

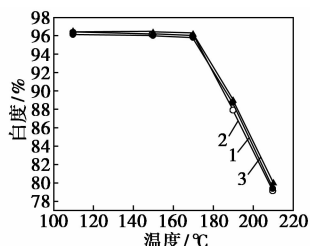
将单一改性剂和复合改性剂改性后产品的耐热性能进行对比,结果如图3、图4所示。

由图3可以看出,单一改性剂改性后的产品在170℃之前保持较高的活化度(>99%);当温度超过170℃以后,活化度明显下降;当温度超过230℃



1—硬脂酸钠;2—棕榈酸钠;3—棕榈酸钠/硬脂酸钠

图3 改性后的硫酸钡产品活化度随温度的变化



1—硬脂酸钠;2—棕榈酸钠;3—棕榈酸钠/硬脂酸钠

图4 改性后的硫酸钡产品白度随温度的变化

后,棕榈酸钠改性的产品活化度下降到了95%,硬脂酸钠改性后的产品活化度为88.3%。而由棕榈酸钠/硬脂酸钠改性后产品在210℃之前还能保持较高的活化度(>99%);当温度超过210℃之后开始下降;当温度为250℃时活化度仍能达到97.3%。

由图4可以看出,复合改性剂与单一改性剂改性后相比,产品白度的耐热性能提高不太明显,这是因为温度达到190℃以上时,产品由于高温开始缓慢热分解而变得发黄。

2.2 接触角测定及分析

由图5可以看出,未经改性剂改性的产品为亲水疏油,经单一改性剂改性后产品接触角>90°,产品为亲油疏水,且棕榈酸钠/硬脂酸钠改性后的产品疏水性大于单一改性剂改性后棕榈酸钠改性后的产品。这是由于改性剂一部分是由疏水亲油的碳氢链组成的非极性基团,另一部分为亲水疏油的极性基团。极性基团与硫酸钡粒子结合,非极性基团在颗粒表面形成一层分子膜,使其疏水亲油。而改性剂复合以后,各个长碳链之间物理缠绕、环节作用,形成了类似于互穿聚合物网络结构(interpenetrating polymer network,简称IPN),增强了其疏水亲油性。

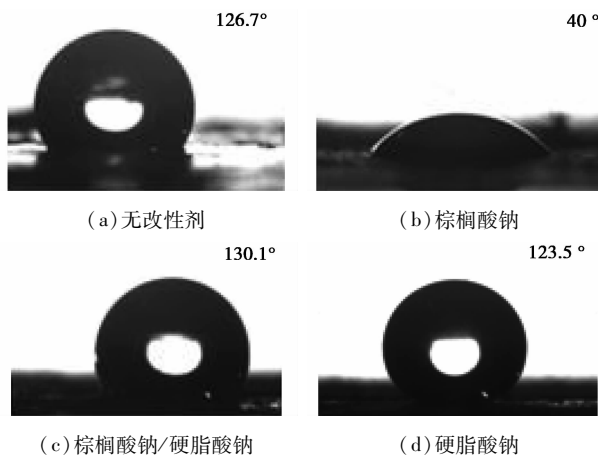
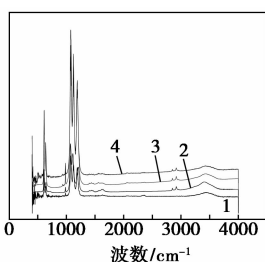


图5 不同改性剂改性后产品的接触角

2.3 红外谱图测定及分析

产品的红外光谱图如图6所示。



1—未改性;2—棕榈酸钠;3—硬脂酸钠;4—棕榈酸钠/硬脂酸钠

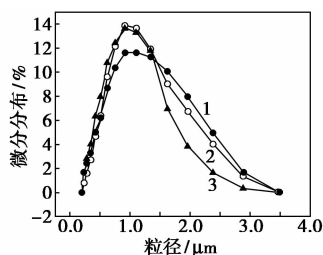
图6 产品的红外光谱图

由图6可知,2 927 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的C—H反对称伸缩振动,1 460 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 反对称变形振动,2 856 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的C—H对称伸缩振动,表明 BaSO_4 颗粒表面存在长碳链结构,1 400 cm^{-1} 左右为羧基中C—O伸缩振动,926 cm^{-1} 为羧基上的—OH面外变形振动。1 634 cm^{-1} 处是 COO^- 的反对称伸缩振动峰,即 BaSO_4 与改性剂形成牢固的化学键,产品已被改性剂包覆。其中,11、642、984、1 080、1 120 cm^{-1} 是硫酸钡的特征吸收峰。

2.4 产品粒度分布

不同改性剂改性后产品粒度分布图及粒径分别如图7及表2所示。

由图7和表2可以看出,改性前硫酸钡产品粒径分布较宽,粒径较大;改性后硫酸钡产品粒度分布变窄,平均粒径变小,且棕榈酸钠/硬脂酸钠复合改性剂的作用效果较单一棕榈酸钠更佳。这是由于改性剂的长碳链的空间位阻效应限制了 BaSO_4 颗粒的聚集与继续生长,因而有效抑制颗粒间的抱团团聚,起到分散和疏水的效果。



1—未改性;2—棕榈酸钠;3—棕榈酸钠/硬脂酸钠

图7 不同改性剂改性后产品粒度分布图

表2 不同改性剂改性后产品粒径

改性剂类型	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$
未加改性剂	0.89	2.17
棕榈酸钠	0.88	2.13
棕榈酸钠/硬脂酸钠	0.78	1.83

改性剂复合以后,在溶液改性过程中各个长碳链之间物理缠绕、环节作用,形成了类似于IPN的结构,无定型的相互交互,降低了各组分之间的分离程度,相容性增强,使其性能增强,使其分离时需要的能量更多,耐热性能更好,如图8所示。

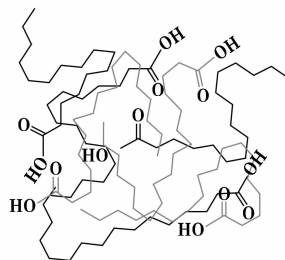


图8 改性剂交互示意图

由图8可以看出,棕榈酸钠/硬脂酸钠的红外光谱图是棕榈酸和硬脂酸的红外光谱图的简单叠加,而没有生成新的化学键,证明了棕榈酸/硬脂酸各长碳链之间形成了类似于IPN的结构。

3 结论

用棕榈酸钠对硫酸钡产品进行表面改性,改性后产品疏水亲油,当棕榈酸质量分数为1.5%,反应温度为60℃,产品活化度能达到99.90%。而用棕榈酸钠时质量分数为2.5%,改性温度为75℃。因此,棕榈酸的制备工艺简单,价格便宜,且此改性工艺更加节能、环保。

用硬脂酸钠替代30%的棕榈酸钠时,产品的活化度为99.89%,且其产品的耐热性较单一改性剂改性的产品得到了提高。这是由于复合改性剂之间的交互作用,降低了各组分之间的分离程度,相容性增强,使其耐热性能增强。

参考文献

- [1] Wang K, Wu J, Ye L, *et al.* Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites [J]. Composites; Part A, 2003, 34: 1199 - 1205.
- [2] Ke Z, Yong B, *et al.* Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization [J]. Mater Lett, 2005, 59: 3348 - 3351.
- [3] 杨柳, 郭宝华, 张增民. 硫酸钡表面的改性处理 [J]. 中国塑料, 2002, 16(6): 58 - 61.
- [4] 梦哈日巴拉. 高分散性无机纳米粒子的制备及其表面修饰 [D]. 吉林: 吉林大学化学学院, 2006: 1 - 4.
- [5] Feng L B, Zhang H X, Mao P Z, *et al.* Hydrophobic alumina surface based on stearic acid modification [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 3959 - 3963.
- [6] 谢安建, 朱雪梅, 沈玉华, 等. 硬脂酸修饰的纳米硫酸钡的制备 [J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2006, 30(4): 70 - 73. ■

复合改性剂的改性效果优于单一改性剂是因为