

重晶石矿粉表面改性研究与应用

王 威¹, 欧阳兆辉²

(1. 武汉亚东水泥有限公司, 湖北 武汉 430081; 2. 武汉科技大学应用化学研究所, 湖北 武汉 430081)

摘要: 利用硬脂酸、硅烷偶联剂对重晶石粉进行表面改性。改性后的重晶石矿物表面的疏水性得到明显改善了; 分析了改性时间、改性温度和改性剂用量等因素对改性效果的影响。应用实验表明: 改性超细粉在铜版纸涂布和油漆中可以替代沉淀硫酸钡。

关键词: 重晶石矿粉; 表面改性; 硅烷偶联剂; 硬脂酸

Study and Application on Surface Modification of Barite Powder

Wang Wei¹, Ouyang Zhaohui²

(1. Wuhan Yadong Cement Limited Liability Company, Wuhan, Hubei, 430081; 2. Research Institute of Applied Chemistry, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, 430081)

Abstract: Barite powder was modified with stearic acid and silicane. The activity index indicated that modified barite powder had a good hydrophobic. The effect of modification was discussed separately through the processing time, processing temperature and quantity of reagents. Application experimentation show that modified barite powder takes the place of precipitated barium sulfate in offset coated paper, coating and paint etc.

Key words: barite powder; surface modification; silicane; stearic acid

1 前言

重晶石是一类重要的含钡矿物, 具有密度大、化学性质稳定的特点, 应用于许多工业部门^[1]。重晶石是我国的优势矿产, 我国重晶石探明储量已达3.64亿t, 全国重晶石矿建成规模达420万t。目前, 我国工业上利用的重晶石, 主要是初级产品, 即破碎成200目和325目后用作填料。由于无机矿物与有机聚合物在化学结构和物理形态上存在差异, 两者的表面性质不同导致其相容性和亲和性会有差别。用作填充料时, 很难均匀分散而影响复合材料的机械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。无机矿物表面改性, 是选用适宜的偶联剂作用于无机矿物表面, 通过化学反应或物理包覆使矿物表面由亲水性变为疏水性, 增强与有机高聚物的相容性、亲和力, 并提高其分散性。重晶石超细粉用作工业填充剂, 经表面活化处理后, 用作白色增量剂^[2], 可替代沉淀硫酸钡化工产品, 同时可替代白炭黑、立德粉和部分钛白粉。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

所用重晶石矿粉主要成分是硫酸钡(BaSO_4), 化

学组成为: BaSO_4 94.36%, Fe_2O_3 含量0.274%, 其他5.366%; 密度为 $4.0 \sim 4.5 \text{ g/cm}^3$; 白度为87.20%。

实验用的改性剂: 硬脂酸和WD-60[γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷]; 溶剂有无水乙醇、异丙醇。

2.2 实验方法

硬脂酸改性重晶石超细粉: 将硬脂酸溶于乙醇, 再加入一定量经过干燥的重晶石超细粉, 搅拌加热, 反应30~60min后停止, 得到硬脂酸改性重晶石超细粉。

WD-60改性重晶石超细粉: 硅烷偶联剂分散在乙醇水溶液中, 用冰醋酸调pH值至3.0~4.0, 配好改性剂; 调配好的改性剂加入三口烧瓶, 再加入一定量经过干燥的重晶石超细粉末, 加热搅拌, 冷凝回流; 反应30min后停止, 冷却、过滤、真空干燥, 得到硅烷偶联剂改性重晶石矿粉。

3 实验结果与讨论

活化指数常用来评价表面改性效果。活化指数

收稿日期: 2005-07-04

作者简介: 王威, 男, 27岁, 工程师, 从事材料表面改性等领域的研究。

的物理意义是改性前粉体表面呈极性状态，在水中自然沉降，活化指数 $H=0$ ；而改性后，粉体由极性变成非极性而漂浮在水面，活化指数 $0 < H < 1$ 。活化指数 $H = \text{样品中水上漂浮部分质量} / \text{样品总质量}$ [3]。

3.1 改性时间的影响

改性时间过短，表面改性剂不能彻底均匀地分散在重晶石矿粉中，导致局部改性剂过多，改性重晶石活化指数不高，并且产生团聚，影响其在油漆以及橡胶中的性能；改性时间过长，从生产效率角度来讲是不利的，而且过长的改性时间还会使改性剂产生分解、挥发损耗等现象。通过初步试验，确定改性时间为30min左右。

3.2 改性温度和改性剂种类的影响

在不同的反应温度，利用硬脂酸、WD-60对重晶石超细粉进行表面改性，其活化指数变化趋势如图1所示。

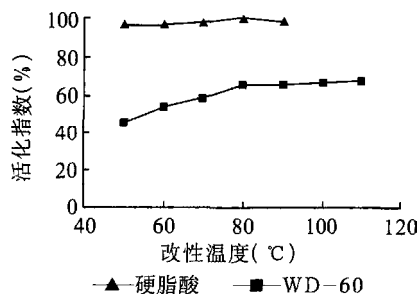


图1 改性温度对改性效果的影响

表面改性是一个复杂的物理吸附与化学反应的综合过程。最佳温度的确定需依据“包覆指数(B)”计算。温度偏低，粉体内的吸湿水不易清除干净，水的存在会导致某些表面改性剂失效，减弱颗粒与改性剂之间的粘结强度；温度偏高，会造成部分改性剂分解、炭化，改性剂的有效用量减少。从图1可知，硬脂酸的改性效果明显好于WD-60，这主要是硬脂酸直接包覆重晶石超细粉表面，而WD-60在醇水溶液中水解转化成聚硅醇，然后再与重晶石超细粉表面发生化学反应；同时WD-60的环氧基还会发生部分水解，导致改性后重晶石粉表面还有部分羟基，实验测得其活化指数小于硬脂酸改性重晶石超细粉的活化指数。

3.3 改性剂用量的影响

由图2可知，随着改性剂用量的增加，重晶石超细粉的疏水基团增多，活化指数逐渐增加。硬脂酸用量为0.5%，重晶石超细粉表面基本上被改性剂

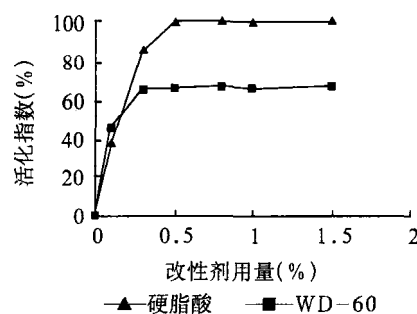


图2 改性剂用量对改性效果的影响

所覆盖，此时活化指数接近于100%；WD-60用量大于0.3%，活化指数变化不明显。改性剂用量再增大，不但会增加改性的成本，而且还会导致改性剂在重晶石超细粉表面的多层物理吸附，产生团聚现象，用作填充料时，影响复合材料的机械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。改性剂用量不足，重晶石超细粉与油漆的连接界面缺陷增多，使油漆制品的力学性能下降。

3.4 改性前后重晶石超细粉在苯中的沉降实验

分别称取2.0g改性前后重晶石超细粉于试管中，各加入20mL苯，用玻棒强力搅拌1min后静置，记录30s后澄清界面下的体积。在相同的操作下，沉降物层体积越大，产品在苯中的分散性越好，改性效果也就越好[4]。30s后未改性重晶石超细粉、WD-60改性超细粉和硬脂酸改性超细粉澄清界面下的体积分别为2mL、3.1mL和4.1mL，说明硬脂酸改性重晶石超细粉能更好的分散在苯中，改性效果要好于WD-60。

3.5 重晶石超细粉改性前后界面接触角测定

界面接触角是矿物表面润湿性的直接表征方式，接触角小，润湿性强；接触角大，润湿性差。显然，改性超细粉在水中的接触角越大，说明改性效果越好[5]。因此，通过比较界面接触角，便可对改性效果进行评价。

称取3.0g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JJC-2型润湿角测量仪测量改性前后重晶石超细粉与水的界面接触角[6]。未改性重晶石超细粉、WD-60改性重晶石超细粉和硬脂酸改性重晶石超细粉与水的界面接触角分别为28°、73°、108°。未改性重晶石超细粉与水的界面接触角很小，极性较强，与水润湿性强，反映在其表面自由能极性分量很大，具有较强的亲水疏油性；经由WD-60和硬脂酸处理后的重晶石超

细粉，与水的界面接触角显著增大，反映其表面张力显著减少，具有明显的疏水性，尤其是硬脂酸改性重晶石超细粉与水的界面接触角非常大，表现为和有机高聚合物良好的相容性。

4 改性超细粉的应用实验

由结果和讨论可知，硬脂酸改性重晶石超细粉的改性效果要优于WD-60改性重晶石超细粉，并且硬脂酸价格远低于WD-60。因此我们采用硬脂酸改性重晶石超细粉作应用实验，应用实验在南京一化工厂进行，实验结果见表1和表2。

表1 硬脂酸改性重晶石超细粉与沉淀硫酸钡在单面铜版纸中应用的性能

性 能	改性超细粉涂布	沉淀硫酸钡涂布	标准GB-103358-89
定量(g/m ²)	89	90	90
允许偏差	-	-	5
紧度(g/m ²)	1.11	1.15	≤1.25
平滑度(s)	628	637	≥500
白度(%)	91.5	93.3	≥85
涂层pH值	7.57	7.49	-
水份(%)	6.8	6.5	≤7.0
表面吸收量(g/m ²)	77.2	72.1	内控
尘埃度	0.2~1.0mm ²	4	20
(个/m ²)	>1.5mm ²	0	0

表2 硬脂酸改性重晶石超细粉在F03-1红酚醛调和漆中的应用

检测项目	指 标	原配方漆	改性粉制漆
分散时间(min)	-	40	40
粘度(s)	70~120	90	101
细度(μm)	≤30	30	≤30
表面干燥时间(h)	≤8	3.50	3.66
实际干燥时间(h)	≤24	≤24	≤24
遮盖力(g/m ²)	≤180	160	170
光泽(%)	≥85	91.7	87.5
柔韧性(mm)	1	1	1
漆膜颜色	符合标准	合格	合格
外观	平整光滑	合格	色泽鲜艳

目前，涂布加工纸业使用沉淀硫酸钡的目的主要是为了利用硫酸钡的高白度、低硬度和低磨损性优势来提高涂料的白度，防止涂布涂料中增白剂的加入量。另外，更因其化学性质稳定，可防止涂布的涂料与感光溴化银乳化剂相互反应，因此也可以用于照相纸的涂布。但是沉淀硫酸钡制备工艺复杂成本高，覆盖能力差。重晶石矿粉的主要成分是硫酸钡，具有和沉淀硫酸钡相似的性质，由于重晶石矿粉中还含有其他杂质，降低了其适用性，重晶石超细粉通过化学反应或物理包覆使矿物表面由亲水

性变为疏水性，增强与有机高聚物的相容性、亲和力，并提高其分散性。从表1可以看出，改性重晶石超细粉涂布的性能达到标准GB-103358-89的要求。由于表面极性基团减少，表面张力明显减小，尘埃度远小于沉淀硫酸钡涂布。而其他性能接近沉淀硫酸钡涂布的性能。

重晶石有密度大、化学性质和热学性质稳定等特点，在油漆工业中，重晶石粉填料可以增加漆膜厚度、强度及耐久性。改性后的重晶石粉是否可作为油漆填料使用，首先，改性剂应很好地包覆在重晶石粉的表面，形成牢固的包膜，与有机质涂料具有很好的亲和性；其次，改性剂不仅要能防止重晶石粉沉底结块，而且能增加(或不影响)漆膜的光泽、柔韧度、附着力等；同时还要具有优良的抗酸、碱性和耐候性。改性重晶石超细粉在F03-1红酚醛调和漆中的应用实验表明，其性能均能符合指标，部分性能指标优于试验厂家的原配方漆。由于重晶石超细粉利用硬脂酸表面处理后，硬脂酸能均匀的包覆在重晶石超细粉表面，表面张力中的极性分量显著减小，与有机质油漆有良好的相容性，遮盖力得到改善。

5 结论

利用硬脂酸和硅烷偶联剂(WD-60)可以显著改善重晶石超细粉的疏水性；改性重晶石超细粉具有良好的流动性和分散性。由于WD-60中的环氧基的部分水解，其改性粉的活化率小于硬脂酸改性重晶石超细粉；硬脂酸的用量大于重晶石矿粉的0.5%，其活化指数达到99.78%以上；WD-60用量大于0.3%后，重晶石超细粉的活化指数大于66.78%。

应用实验表明：改性重晶石超细粉和有机高聚物有良好的相容性、亲和力，均匀分散在基体中；在单面铜版纸、涂料、油漆中可以代替价格昂贵的沉淀硫酸钡，降低生产成本。

[参考文献]

[1] 郑水林. 非金属矿加工技术与设备[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998.

[2] 姚书典. 非金属矿物加工与利用[M]. 北京: 科学出版社, 1992.

[3] 雷绍民, 龚文琪, 宋安强, 等. 重晶石提纯及表面改性研究[J]. 矿产保护与利用, 2004, (4): 25.

[4] 丁浩. 矿物表面改性研究的现状与前景展望()——改性效果的预先评价[J]. 矿产保护与利用, 1997, 4(1): 21.

[5] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995. 13-25.

[6] 董莲叶, 刘彦春, 李曦, 等. 硅灰石微粒表面特性及其应用的研究[J]. 武汉工业大学学报, 1999, 21(3): 29.