

硫酸钙晶须的表面改性研究现状

耿世伟 曹 钰 罗康碧* 李沪萍 苏 毅 梅 毅

(1.昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500;2.云南省磷化工重点实验室,昆明 650500)

摘 要 论述了偶联剂、表面活性剂和复合改性剂对硫酸钙晶须表面改性方法及改性机理的研究现状。硫酸钙晶须改性主要是利用改性剂与晶须表面存在的羟基、硫酸钙等发生反应,改变晶须在基体中的分散性、相容性和粘合强度等,从而使晶须达到较好的改性和应用效果。

关键词 硫酸钙晶须,表面改性,改性剂,改性机理

Research status on surface modification of calcium sulfate whisker

Geng Shiwei Cao Yu Luo Kangbi Li Huping Su Yi Mei Yi

(1.College of Chemical Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650500;2.The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of Yunnan Province,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650500)

Abstract The research status of calcium sulfate whisker modification method used coupling agent,surfactant and composite modifier and modification mechanism were discussed.The modification of calcium sulfate whisker mainly uses these modifiers to react with the hydroxyl and calcium sulfate on the surface of the whisker,and changed the dispersivity,compatibility and adhesion strength of the whiskers in the matrix,thus making the whisker better modified and applied.

Key words calcium sulfate whisker,surface modification,modifier,modification mechanism

硫酸钙晶须(CSW)又名石膏晶须,有二水、半水和无水之分,外观为白色蓬松状固体,显微镜下为纤维状或针状晶体^[1],拥有颗粒状填料的细度和短纤维状填料的长径比。CSW 几何尺寸细小,内部缺陷较少,接近完美晶体,具有优异的力学性能和物理化学性质^[2-3]。CSW 常应用于高分子材料的增强补韧、摩擦材料的增强、造纸、废水处理和建筑材料性能的改善等。但由于 CSW 比表面积大、表面极性很强、与基体的界面性质不同,若直接添加到基体,会产生团聚分散不均匀、与基体的粘合强度低、相容性差等问题,最终影响复合材料的性能。因此在应用前往往需要对 CSW 进行表面改性。

对 CSW 进行表面改性时,通常利用晶须表面存在的羟基^[4],这是因为 CSW 表面不仅存在结晶水和物理吸附水,而且 CSW 表面的活性离子 Ca^{2+} 容易与水分子发生羟基化反应^[5],产生更多的羟基。改性剂和 CSW 表面存在的羟基发生化学反应或形成氢键等作用力,将改性剂包覆在晶须表面;或者改

性剂解离后,能够与晶须表面的硫酸钙发生离子取代反应,形成溶解度更小的钙盐,从而包覆在晶须的表面。

常用的表面改性剂有偶联剂、表面活性剂和复合改性剂,虽然改性原理和方法不尽相同,但最终目的都是改善 CSW 的表面状态,减小其有待添加基体的界面能差异,增加与基体的粘合强度,提高相容性。本文主要从改性剂的角度,较为系统地综述了 CSW 表面改性的主要改性方法及改性机理。

1 偶联剂改性 CSW 的现状

偶联剂在结构上的最大特点是以金属原子为中心,两侧连接着性质不同的两个基团:亲无机基团和亲有机基团,分别容易与晶须表面羟基和有机基体发生反应或形成作用力,从而在晶须与基体之间形成粘接良好的有效界面层。常用的偶联剂有硅烷系、钛酸酯系等,其中开发最早、使用最多的是硅烷偶联剂。

基金项目:国家自然科学基金项目(21666015);云南省人才培养项目(kksy201305126)

作者简介:耿世伟(1993-),男,硕士研究生,主要从事磷化工及化工材料方面的研究。

联系人:罗康碧(1964-),女,教授,主要从事磷化工研究。

1.1 硅烷偶联剂改性

硅烷偶联剂的可水解基团是亲无机基团,而酸性条件有利于可水解基团的水解,在使用硅烷偶联剂改性中常使用醋酸来调节 pH。王德波等^[6]以无水乙醇为溶剂,用醋酸来调节 pH,使用硅烷偶联剂 KH-560 对 CSW 进行表面有机化处理以提高其相容性。研究表明,偶联剂水解后与 CSW 表面的羟基形成氢键,继而发生加热脱水反应形成部分共价键,使得无机物表面被硅烷覆盖。

张军凯等^[7]使用经过硅烷偶联剂 KH-570 改性的 CSW 对聚四氟乙烯(PTFE)进行填充改性,发现经过改性的 PTFE 的硬度和耐磨损性能均得到明显提高。研究表明,改性提高了 CSW 在基体 PTFE 中的相容性和分散性,并使得 CSW 作为刚性支撑体的分布更加均匀。

许奇^[8]选用 KH-550 型硅烷偶联剂对 CSW 表面进行包覆处理,并以改性 CSW 为增强相与聚丙烯(PP)制成 CSW/PP 泡沫复合材料。结果表明,改性减少了 CSW 表面的羟基,降低了 CSW 表面极性。复合材料的冲击断面界面形貌显示,偶联剂改善了晶须在有机基体中的相容性,使晶须与基体形成了更好的界面结合。

1.2 钛酸酯偶联剂改性

由于 CSW 含有化学和物理结合水,因此常用于 CSW 表面改性的是耐水性较好的单烷氧基焦磷酸酯型和配位型钛酸酯偶联剂。王晓丽等^[9]分别使用钛酸酯偶联剂 NDZ-101、NDZ-401 对 CSW 进行表面改性,并将其与 PP 制成 CSW/PP 复合材料。经过分析发现,表面处理促进了 CSW 在基体材料中的分散均匀程度,并有效地提高了复合材料的冲击强度和韧性。

曾子恒^[10]使用钛酸酯偶联剂 TC-27 对 CSW 进行改性,并将其与聚氯乙烯(PVC)制得 CSW/PVC 复合材料。实验表明,复合材料的力学性能得到明显提高,这是由于 CSW 与 PVC 基体之间形成了粘接良好的界面层,改善了两者的相容性^[11]。

Yuan 等^[12]使用合成的新型钛酸酯偶联剂改性 CSW,制备出高性能的 CSW/PVC 复合材料。其中新型钛酸酯偶联剂的烷氧基很容易水解并与 CSW 表面的羟基反应,将极性基团与非极性基团接枝到 CSW 表面上,前者可以与极性 PVC 产生强烈的相互作用,从而改善晶须和 PVC 基体之间的界面相容性和粘合强度,而后者可以作为柔性链提高复合材料的韧性,两者综合作用显著提高复合材料的力学

性能。

2 表面活性剂改性 CSW 的现状

表面活性剂具有亲油又亲水的两亲性质,因此将其用于 CSW 表面改性时,不但易于在晶须表面铺展开,还能改变晶须的表面状态,改变其固液界面的接触角,从而减小晶须和基体的界面性质差异。常用于改性的表面活性剂可分为离子型和非离子型两大类。

2.1 离子型表面活性剂改性

常用于 CSW 改性的离子型表面活性剂主要以硬脂酸、硬脂酸盐类为主。李准^[13]认为:硬脂酸根离子能够迁移到 CSW 表面,并与 CSW 表面的 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 吸附发生化学反应,生成的硬脂酸钙沉淀在 CSW 的表面。其中硬脂酸钙的亲固基朝向 CSW 的表面,疏水基朝向外侧,从而导致表面的局部疏水性。王晓丽^[14]在使用湿法工艺改性 CSW 时,考察了多种表面活性剂和偶联剂后发现,硬脂酸为最优的改性剂,改性产品的活化指数为 1.00,接触角可达 123.6° 。

Liu 等^[15]研究了多种表面活性剂对 CSW 表面改性的效果,以烟气脱硫石膏自制的 CSW 为原料,以 2% 的无水乙醇(体积分数)为溶剂,在相同实验条件下,发现硬脂酸钠显示出比硬脂酸更好的改性特性,最高活化指数为 0.845。这是由于硬脂酸钠在热乙醇溶液中的溶解度高于硬脂酸,因此硬脂酸钠可以提供更多的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$,用于在 CSW 表面上形成稳定的硬脂酸钙涂层。

2.2 非离子型表面活性剂改性

用于 CSW 改性的非离子型表面活性剂只有硼酸酯表面活性剂 SBW-181 有效果,在 CSW 表面改性中既存在化学吸附又存在物理吸附,但以化学吸附为主。印万忠等^[16]在干法改性工艺下,发现相较于其他表面活性剂和偶联剂,SBW-181 改性效果最佳,此时该型产品的活化指数为 0.996,接触角为 103.4° 。分析认为,SBW-181 中的烷氧基和 CSW 表面的羟基发生化学反应,在两者之间形成了 B—O 化学键;而 SBW-181 的另一端具有烷烃基、酰氧基以及酯基长链,能使得 CSW 表面由亲水性变成疏水性。

另外,有研究发现,Tween80 和其他硼酸酯表面活性剂(SBW-98、SP-1 等)对 CSW 改性前后,亲水性和活化指数均没有发生改变^[15-16],这表明上述非离子表面活性剂均对 CSW 的表面改性没有

效果。

3 复合改性剂改性 CSW 现状

复合改性剂可以根据需求的不同,对 CSW 进行有效的表面改性。例如,有机-有机复合改性可在 CSW 表面形成有效的包覆涂层,涂层可分别与晶须、基体产生作用力从而提高 CSW 的相容性;无机-无机复合改性主要是抑制 CSW 溶解;无机-有机复合改性可以增加 CSW 表面的羟基数量,增加有机改性剂在 CSW 表面的键合程度,从而提高改性效果。

3.1 有机-有机复合改性剂改性

有机-有机复合改性剂对 CSW 进行包覆后,在应用于高聚物的增强时,改性包覆层可与 CSW 和基体均形成作用力,增强 CSW 与基体的结合强度,从而使 CSW 更好地起到增韧补强作用;而在金属离子废水处理中,复合有机改性也取得了较好的效果。

Yuan 等^[17]使用戊二醛交联聚乙烯醇(PVA)来对 CSW 进行表面改性,并用改性后的 CSW 对 PVC 进行补强,发现戊二醛交联后的 PVA 可紧密地包裹 CSW。有研究表明,CSW 易与乙二醇、PVA 等含有的羟基形成氢键^[18-19],而交联缩醛化 PVA 的极性官能团(大量的羟基和醚基)可以与极性 PVC 形成氢键等强相互作用,从而显著提高 CSW 与 PVC 之间的界面强度。以上作用力使得 CSW 与 PVA 基体产生了强界面粘合性,使得改性后的复合材料在屈服强度、断裂强度、拉伸模量和断裂伸长率等机械性能方面均得到了显著提高。

Jia 等^[20]使用戊二醛(GA)交联壳聚糖(CS)来改性 CSW,并将改性后的 CSW 用于增强 PVC。由于表面含有大量羟基,CS 可以很容易地在 CSW 表面扩散,并且在 GA 交联反应后与 CSW 紧密粘合。研究表明,改性剂 CS、GA 成功地在 CSW 表面形成涂层,与未改性的 CSW 对比发现,改性增加了复合材料的相容性和界面粘合性,提高了复合材料的机械性能。分析认为,这是由于 CS 的氨基和羟基与极性 PVC 具有很强的相互作用。陈敏等^[21]以二水 CSW 为吸附基体,以己二酸和 CS 为复合改性剂对其进行表面改性,制备汞吸附剂。结果发现,改性后的 CSW 对汞的吸附效率可达 96%。

3.2 无机-无机复合改性剂改性

CSW 在部分代替木纤维充当纸张填料应用于造纸领域时,不但可以降低成本,还可以减少造纸废

水的排放。但是由于 CSW 水溶性高,因而存在设备腐蚀、留着率低等问题。而无机-无机复合改性可有效提高 CSW 的溶解抑制能力,其改性剂主要有磷酸盐、多磷酸盐和二氧化硅等。

Feng 等^[22]使用六偏磷酸钠(SHMP)和二氧化硅对 CSW 进行联合改性。其中 SHMP 作为防水改性剂来降低 CSW 的溶解度,二氧化硅涂层进一步改性以改善耐水性。结果表明,双表面改性后的 CSW 应用于造纸中,明显提高了 CSW 的溶解抑制能力,增强了晶须与纸浆纤维间的粘合能力。郭志琴等^[23]认为 SHMP 可能与 Ca^{2+} 生成了某种含磷化合物的保护膜,阻止了 CaSO_4 的进一步溶解。

王力等^[24]使用主要成分为磷酸盐混合物的复合改性剂 LZ,以湿法对 CSW 进行表面改性,有效地抑制了 CSW 的溶解,且在最佳工艺条件下留着率由 60.50% 提高为 93.67%。溶解抑制的实现主要是化学沉淀、螯合物包覆等共同作用。

3.3 无机-有机复合改性剂改性

无机-有机复合改性中,无机改性剂可以活化 CSW 表面,从而为有机改性剂形成更多的附着位(如羟基、钙离子等),使 CSW 表面包覆更多的有机改性剂。因此与单一有机改性相比,无机-有机复合改性可以获得更好的改性效果。

Hong 等^[25]以磷酸三钠为无机改性剂来活化 CSW 表面,以硬脂酸为有机改性剂来降低 CSW 表面能以提供疏水性表面,从而提高 CSW 分散性。对 CSW 进行无机-有机双重改性,改性后的晶须的接触角可达 108.43° 。这是因为磷酸钠先发生水解生成磷酸氢根,磷酸氢根易与 CSW 表面和硫酸钙发生离子取代反应,在 CSW 表面产生磷酸氢钙薄膜,同时在晶须表面产生大量羟基;无机改性后 CSW 表面被活化, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$ 与 CSW 表面 Ca^{2+} 反应形成 $-\text{COOCa}$ 结构; HPO_4^{2-} 可能结合 H^+ 在 CSW 表面形成 H_2PO_4^- ,从而在 CSW 表面上形成一层硬脂酸烷基链薄膜,使其表面变得疏水。

吕智慧等^[26]以硅酸钠为无机改性剂,以硬脂酸为有机改性剂,对 CSW 进行无机-有机双重改性,改性后 CSW 的接触角可达 111.11° 。其机理被认为是:由于硅酸钙的溶解度远小于硫酸钙,故 CSW 表面的硫酸根易被硅酸根取代生成 $-\text{Ca}-\text{SiO}_3$ 结构,而后 $-\text{Ca}-\text{SiO}_3$ 又部分水解生成 $-\text{Ca}-\text{HSiO}_3$ 和 $-\text{Ca}-\text{OH}$ 结构; $-\text{Ca}-\text{OH}$ 中的羟基与硬脂酸中头部羧基键合,尾部烷基链则朝外定向排列,烷基属于疏水基团,从而使得改性后的产品由亲水变为

疏水。

Lu 等^[27]以氢氧化钠为无机改性剂,以聚醚钛酸酯偶联剂 eTi4000 为有机改性剂,对 CSW 进行无机-有机双重改性。改性后的 CSW 的接触角为 89.4°,分别高于 CSW 的 24.5°和单一使用 eTi4000 改性的 78.5°。其中无机改性剂在 CSW 表面形成一层 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,增加了 CSW 表面羟基的数量,从而使有机改性剂 eTi4000 的键和能力变得更强,因此接触角最高。使用复合改性的 CSW 与 PVC 制得复合材料的强度和模量也得到了明显提高。

4 结语

综上所述,在 CSW 的改性中,主要利用改性剂能与 CSW 表面存在的羟基、钙离子、硫酸钙等发生反应,形成化学键、氢键等作用力,从而对 CSW 完成包覆改性。在这些改性剂中,偶联剂虽然可以取得较好的改性效果,但是偶联剂价格相较 CSW 要高很多,这增加了 CSW 的应用成本;表面活性剂虽然能较好地改变 CSW 表面极性、降低 CSW 表面能,且成本低,但无法与有机基体形成作用力,因此会导致晶须与基体的粘合强度不理想,无法传递应力;而复合改性剂与单一改性剂相比,具有更好的改性效果和应用效果,是比较理想的改性剂,但在应用中具有较强的针对性,需要根据待补强基体的特性或特定的应用领域,来选择合适的改性剂。

由于 CSW 应用领域十分广泛,因此其表面改性渐渐显现出面向不同应用领域精细化的趋势。此外,与其他无机填料的表面改性相比,在 CSW 改性方法上的研究仍然较少,普遍采用的是包覆法和局部化学反应法,而对于其他改性方法目前鲜有相关详细研究。因此,对 CSW 表面处理方法仍需要加强研究探索。

参考文献

- [1] 李武.无机晶须[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 李辉,褚国红,施强,等.硫酸钙晶须改性氟橡胶复合材料的热稳定性[J].复合材料学报,2011,28(4):58-62.
- [3] 袁文津.硫酸钙晶须/聚氯乙烯复合材料的界面设计及性能研究[D].上海:华东理工大学,2016.
- [4] 彭龙贵,张广成,杨莎.耐水型硫酸钙晶须的低温制备与结构表征[J].材料导报,2014,28(8).
- [5] 王宇斌.硫酸钙晶须晶型稳定化研究[D].沈阳:东北大学,2008.
- [6] 王德波,杨继萍,黄鹏程.硫酸钙晶须改性聚氨酯环氧树脂的粘接性能[J].复合材料学报,2008,25(4):1-6.
- [7] 张军凯,郑志武,汪小伟,等.硫酸钙晶须改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能研究[J].塑料工业,2012,40(10):41-44.
- [8] 许奇.硫酸钙晶须增强聚丙烯泡沫复合材料的制备与性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2014.
- [9] 王晓丽,朱一民,韩跃新,等.表面处理剂对硫酸钙晶须/聚丙烯复合材料的增韧(I)[J].东北大学学报(自然科学版),2008,29(10):1494-1497.
- [10] 曾子恒.多维无机材料复合改性 PVC 的性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2010.
- [11] 陈尔凡,周本廉.晶须增强体及其复合材料研究进展[J].高分子材料科学与工程,2002,18(4):1-5.
- [12] Yuan W, Lu Y, Xu S. Synthesis of a new titanate coupling agent for the modification of calcium sulfate whisker in poly(vinyl chloride) composite[J]. Materials, 2016, 9(8):625.
- [13] 李准.离子交换法制备硫酸钙晶须及其改性[D].大连:大连交通大学,2009.
- [14] 王晓丽.硫酸钙晶须的表面改性研究[D].沈阳:东北大学,2005.
- [15] Liu C, Zhao Q, Wang Y, et al. Surface modification of calcium sulfate whisker prepared from flue gas desulfurization gypsum[J]. Applied Surface Science, 2016, 360:263-269.
- [16] 印万忠,王晓丽,韩跃新,等.硫酸钙晶须的表面改性研究[J].东北大学学报(自然科学版),2007,28(4):580-583.
- [17] Yuan W, Cui J, Cai Y, et al. A novel surface modification for calcium sulfate whisker used for reinforcement of poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(9):173.
- [18] Zhao W, Wu Y, Xu J, et al. Retracted Article: effect of ethylene glycol on hydrothermal formation of calcium sulfate hemihydrate whiskers with high aspect ratios[J]. Rsc Advances, 2015, 5(62):50544-50548.
- [19] Zhao W, Gao C, Sang H, et al. Calcium sulfate hemihydrate whisker reinforced polyvinyl alcohol with improved shape memory effect[J]. Rsc Advances, 2016, 6(58):52982-52986.
- [20] Jia Y, Yang B, Wen J, et al. Preparation of a crosslinked chitosan coated calcium sulfate whisker and its reinforcement in polyvinyl chloride[J]. 材料科学技术学报:英文版, 2016, 32(8):745-752.
- [21] 陈敏,杨柳春,朱丽峰,等.硫酸钙晶须改性制备汞吸附剂的实验研究[J].人工晶体学报,2015,44(7):1951-1956.
- [22] Feng X, Zhang Y, Wang G, et al. Dual-surface modification of calcium sulfate whisker with sodium hexametaphosphate/silica and use as new water-resistant reinforcing fillers in paper-making[J]. Powder Technology, 2015, 271:1-6.
- [23] 郭志琴,陈应祥.六偏磷酸钠对钙的阻溶作用研究[J].四川化工,1994(s1):7-10.
- [24] 王力,庄春艳,主曦曦,等.复合改性剂对硫酸钙晶须的表面改性及溶解抑制研究[J].功能材料,2012,43(14):1833-1836.
- [25] Hong T, Lv Z, Liu X, et al. A novel surface modification method for Anhydrite whisker[J]. Materials & Design, 2016, 107:117-122.
- [26] 吕智慧,洪天增,乃学瑛,等.无水硫酸钙晶须的无机-有机表面改性机理研究[J].无机材料学报,2017,32(1):81-85.
- [27] Lu Y, Jiang N, Li X, et al. Effect of inorganic-organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker/poly(vinyl chloride) composites[J]. Rsc Advances, 2017, 7(73):46486-46498.