第 48 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 1
2020 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190131

碱式碳酸镁的表面有机改性及性能表征

王余莲[1,2]，印万忠[3]，李　闯[1,2,3]，袁志刚[1]，李　帅[1]，赵　旭[1]，朱　明[1]，靳宝庆[1]，宛天成[1]

(1. 沈阳理工大学材料科学与工程学院，沈阳 110159；2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室，北京 100160；
3. 东北大学资源与土木工程学院，沈阳 110819)

摘　要：利用湿法工艺改性碱式碳酸镁，研究了改性剂种类及用量、料浆浓度、改性温度和时间对接触角和活化指数的影响。借助接触角测量仪、X 射线衍射仪、红外光谱、热重分析和扫描电子显微镜表征改性前后碱式碳酸镁的性能。结果表明：适宜的改性剂为硬脂酸钠，最佳改性工艺为料浆浓度 50 g/L，改性剂用量 4% (占碱式碳酸镁粉末的质量)，改性温度 75 ℃，改性时间 50 min。在最佳条件下，改性粉体的接触角为 130.9°，活化指数为 99.97%。表面改性过程对碱式碳酸镁的物相组成、化学结构、热分解和形貌没有明显影响。硬脂酸钠改性碱式碳酸镁的实质主要是硬脂酸钠中亲固基与碱式碳酸镁表面发生物理吸附，其疏水基朝外，从而使得碱式碳酸镁表面由亲水性变为疏水性。

关键词：碱式碳酸镁；硬脂酸钠；表面改性；性能
中图分类号：TQ 132.2；O 614.22　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0120–07
网络出版时间：2019–08–29



Surface Organic Modification and Characterization of Hydromagnesite

WANG Yulian[1,2], *YIN Wanzhong*[3], *LI Chuang*[1,2,3], *YUAN Zhigang*[1], *LI Shuai*[1], *ZHAO Xu*[1], *ZHU Ming*[1], *JIN Baoqing*[1], *WAN Tiancheng*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;
2. State of Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100160, China;
3. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The surface of hydromagnesite particles were modified by a wet-modification method. The influences of type and dosage of surface modifier, slurry concentration, modification temperature and time on the contact angle and activation index of hydromagnesite particles were investigated. The modified hydromagnesite particles were characterized by contact angle measurement, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The results show that a suitable modifier is sodium stearate and the optimum condition is slurry concentration of 50 g/L, modifier dosage of 4% (in mass fraction) of modified hydromagnesite particles, modification temperature of 75 ℃ and time of 50 min. Under the optimum condition, the contact angle of modified product is 130.9° and the activation index is 99.97%. There is little influence of surface modification on the phase composite, chemical structure, thermal decomposition and morphology of hydromagnesite particles. The essence of the modification of hydromagnesite particles is that the hydrophilic group of sodium stearate is absorbed on the particle surface due to the physical adsorption and the hydrophobic group faces outward. Therefore, the surface of hydromagnesite particles changes from hydrophilic to hydrophobic.

Keywords: hydromagnesite; sodium stearate; modification; property

碱式碳酸镁($4MgCO_3·Mg(OH)_2·4H_2O$，又称 414 型碱式碳酸镁)作为热力学上最稳定的一种水合碳酸镁，具有热稳定性高、无毒无污染、可循环再生、制备原料来源广泛、价格低廉等环保和经济性优点，

收稿日期：2019–02–28。　修订日期：2019–04–12。
基金项目：国家自然科学基金(51804200、51874072)；辽宁省自然科学基金博士启动基金(20180540104)；矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2019-14)；辽宁省教育厅科学研究经费项目(LG201927)；辽宁省大学生创新创业训练计划(201810144041)。
第一作者：王余莲(1986—)，女，博士，副教授。

Received date: 2019–02–28.　**Revised date:** 2019–04–12.
First author: WANG Yulian (1986–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: xinxinwyl@163.com

是一种重要的新型环境矿物材料，在医药、食品、分离和冶金等多领域具有广泛应用[1–4]。碱式碳酸镁可用作汽车安全气囊气体发生剂[5]以及制备其他精细镁盐的重要中间原料和催化剂[6–8]。由于热分解温度范围比氢氧化镁和氢氧化铝更宽(200~550 ℃)[9]、分解吸热量大、产生难燃气体 CO_2 和 H_2O 且生成不燃物 MgO、密度小和结构疏松等优点[3]，碱式碳酸镁是一种用途广、使用量大的绿色无机填料，可用作塑料、涂料、建材等高聚合物的补强剂、填充剂和阻燃剂，起到增加体积、降低成本的作用[10]。但碱式碳酸镁未经表面改性而直接使用时，由于表面极性强，易团聚且与非极性聚合物的相容性非常差，将导致聚合物的力学性能和加工性能下降。为了进一步拓宽碱式碳酸镁的应用范围，必须对其进行表面改性从而提高其与聚合物的相容性和分散性。

目前碱式碳酸镁的制备研究已引起了研究者们的广泛关注，而关于其表面改性和应用研究报道相对较少。秦麟卿等[10–11]将碱式碳酸镁($4MgCO_3·Mg(OH)_2·5H_2O$)应用于阻燃环氧树脂中，考察了颗粒形貌对环氧树脂黏度和固化时间的影响，发现微孔碱式碳酸镁能够显著提高环氧树脂的黏度、固化时间和氧指数。王伟等[12]发现将硬脂酸改性后的碱式碳酸镁添加至低密度聚乙烯(LDPE)和乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)中，制备所得复合材料的力学性能和阻燃性能得到显著提高。Laoutid 等[13]将碱式碳酸镁应用于阻燃乙烯乙酸酯共聚物当中，当添加量为 60% (质量分数)时，共聚物的氧指数达到了 29%。阮恒等[14]采用硬脂酸和硬脂酸锌为复合改性剂，对一步法制备的花球状碱式碳酸镁进行表面处理后应用于高密度聚乙烯(HDPE)中，结果表明改性后碱式碳酸镁对 HDPE 具有优良的阻燃性能。综上，碱式碳酸镁的应用研究报道尚未详细阐述改性工艺及其改性机理，尤其关于 414 型碱式碳酸镁表面改性的系统研究尚显欠缺。

本工作采用湿法工艺改性碱式碳酸镁($4MgCO_3·Mg(OH)_2·4H_2O$)，主要研究改性剂种类和用量、料浆浓度、改性温度和改性时间对碱式碳酸镁改性效果的影响，并借助接触角测量仪、X 射线衍射仪、红外光谱、综合热分析和扫描电镜等检测手段表征改性前后碱式碳酸镁的性能。

1　实验

1.1　试验原料与仪器

原料为产自辽宁岫岩的天然菱镁矿，其主要化学组成为：MgO (46.83%，质量分数，下同)、CaO (0.49%)、SiO_2 (0.40%)。硬脂酸锌(YZSX)、硬脂酸钠(YZSN)、硅烷偶联剂(KH-550)均为分析纯，天津科密欧化学试剂有限公司；无水乙醇，分析纯，沈阳化学试剂厂；去离子水，自制。

数显悬臂式搅拌机，RW20.n 型，广州仪科实验室技术有限公司；集热式恒温磁力搅拌器，DF-1 型，江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司；接触角测量仪，JC2004A 型，上海中晨公司。

1.2　碱式碳酸镁的制备

将天然菱镁矿于 750 ℃马弗炉中煅烧 3 h 后获得轻烧氧化镁(MgO，95.59%，质量分数)。将得到的轻烧氧化镁研磨过筛，称取 40 g 粒度约为 120 μm 的 MgO 与热水按照质量比 1:40 混合，在 60 ℃水浴中搅拌 3 h，冷却至室温，经 75 μm 标准筛筛分除杂得水化溶液。往上述水化溶液中通入 CO_2，冰水水浴下搅拌，当溶液 pH 值为 7.5(或更低)时，停止通气和搅拌，过滤得 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液。量取一定体积的前驱溶液 $Mg(HCO_3)_2$ 置于反应器中，将反应器升温至 70 ℃，搅拌热解 1 h，过滤，滤饼经去离子水洗涤、过滤后置入电热鼓风干燥箱中，于 80 ℃干燥 6 h，得到白色碱式碳酸镁粉末作为改性原料。

1.3　改性碱式碳酸镁的制备

量取一定体积的去离子水置于 500 mL 锥形瓶中，再称取一定质量自制碱式碳酸镁置于锥形瓶中，搅拌均匀，配制成不同浓度的料浆。将装有料浆的锥形瓶置于水浴锅中升温至不同温度。量取少量无水乙醇倒入 50 mL 烧杯中，并将烧杯置于 30 ℃温水浴中保温，加入一定质量的表面改性剂置于烧杯中，搅拌使其溶解，得到混合溶液。将含改性剂的混合溶液加入至一定温度的碱式碳酸镁料浆中，以 500 r/min 的速率恒温搅拌一定时间，将料浆抽滤，并将滤饼置于 80 ℃的恒温干燥箱内烘干 6 h 得到改性产品。通过改变改性剂种类及用量、料浆浓度、改性温度和改性时间等影响因素，制备一系列改性产品，从而确定适宜的改性条件。

1.4　碱式碳酸镁改性效果的表征

取 3 g 改性碱式碳酸镁，采用压片机将碱式碳酸镁压成直径为 12 mm、表面光滑的的圆片，利用接触角测定仪以及量角法测定水滴的接触角，测量 3 次取平均值，即为样品的接触角。

称取 2 g (精确至 0.001 g)改性碱式碳酸镁，研磨均匀，置于盛有 100 mL 去离子水的烧杯中，超声振

荡 5 min，再搅拌 2 min 后静置 30 min，待明显分层后刮去水溶液表面的粉体，将沉入烧杯底部的粉体过滤，移入恒温箱内，在 105 ℃干燥至质量不再变化，称量，计算活化指数，计算公式为

$$H=\frac{m_1-m_2}{m_1} \tag{1}$$

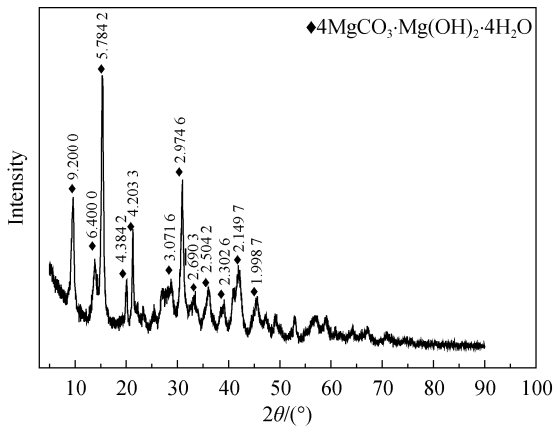
式中：H 为活化指数，%；m_1 为投入物料质量，g；m_2 为沉入烧杯底的物料质量，g。

采用日本 Rigaku 公司的 Ultima Ⅳ型 X 射线衍射仪(XRD)检测改性前后样品的物相结构，辐射源为 Cu 靶 K_α，λ=0.154 1 nm，镍滤波片，超能探测器，管电压 40 kV，管流 45 mA，扫描速率 4 (°)/min，扫描范围 5°~90°。采用日立公司 SN-3400 型扫描电子显微镜(SEM)观察改性前后样品的形貌，加速电压为 20 kV。采用德国 NETZSCH 公司 STA-449F3 型综合热分析仪(TG–DSC)分析改性前后样品的热稳定性，空气气氛下，升温速率 10 ℃/min，升温范围 20~900 ℃。采用美国 PerkinElmer 公司 Spectrum One 型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)检测改性前后样品的化学基团组成，采用 KBr 压片法制样，扫描范围 400~4 000 cm^{-1}，分辨率为 2 cm^{-1}，扫描次数 20 次。

2 结果与讨论

2.1 自制碱式碳酸镁物相分析

自制碱式碳酸镁的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见，自制碱式碳酸镁的衍射峰位置均与 $4MgCO_3·Mg(OH)_2·4H_2O$(JCPDS 025-0513)的特征峰一致，衍射峰尖锐，基底平滑，强度高，无其它杂峰，表明自制所得碱式碳酸镁结晶良好，组成相对稳定单一。



The corresponding interplanar space for each peak is marked out.

图 1 自制碱式碳酸镁的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of prepared hydromagnesite

2.2 改性条件对碱式碳酸镁改性效果的影响

2.2.1 改性剂种类的影响 固定料浆浓度 50 g/L (碱式碳酸镁质量与水溶液体积之比)、改性剂用量 4% (占碱式碳酸镁粉体质量)、改性时间 50 min、改性温度 75 ℃，研究改性剂种类对碱式碳酸镁接触角和活化指数的影响，结果见表 1。

表 1 不同改性剂对碱式碳酸镁的接触角和活化指数的影响

Table 1 Effect of modifier types on contact angle and activation index

Modifier types	Contact angle/(°)	Activation index/%
YZSX	86.3	80.50
YZSX+YZSN	97.4	92.00
YZSN	130.9	99.97
KH-550	29.2	4.00
KH-550+YZSN	64.5	47.00

由表 1 可知，单一改性剂作用下，相对于硬脂酸锌和硅烷偶联剂，经硬脂酸钠改性处理后的碱式碳酸镁改性效果最好，其接触角和活化指数均最大，分别为 130.9°和 99.97%，改性后的碱式碳酸镁在水溶液中几乎不被润湿，说明改性完全。原因可能是：硬脂酸锌不溶于水，溶于热醇；硬脂酸钠易溶于热水和热醇，也可缓慢地溶于冷水，而本试验过程中将硬脂酸锌和硬脂酸钠在 30 ℃水溶液中进行预处理时，硬脂酸钠的溶解量比硬脂酸锌的溶解量大，改性过程中，硬脂酸钠溶液与碱式碳酸镁充分接触，改性完全，因此改性效果较好。硅烷偶联剂作为单一改性剂时，其改性效果最差，接触角为 29.2°，活化指数仅为 4%，说明硅烷偶联剂在降低碱式碳酸镁表面极性、提高其表面疏水性的作用效果较差。当使用硬脂酸锌/硬脂酸钠以及硅烷偶联剂/硬脂酸钠等复合改性剂对碱式碳酸镁进行表面改性处理时，两者改性效果均不如仅采用硬脂酸钠作为改性剂时的效果。这与文献[15]的结论不一致，其原因可能是天然水菱镁矿和人工合成的碱式碳酸镁性质存在差异所致。

考虑到简化工艺和控制成本，本试验采用单一改性剂硬脂酸钠作为碱式碳酸镁的最佳改性剂。

2.2.2 料浆浓度的影响 确定改性剂为硬脂酸钠，并固定硬脂酸钠用量为 4%、改性时间 50 min、改性温度 75 ℃，考察料浆浓度对接触角和活化指数的影响，结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出，接触角和活化指数随着料浆浓度增加呈现先增大后减小的趋势，两者在料浆浓

度为 50 g/L 时均达最大值，分别为 130.9°和 99.97%。这是由于料浆浓度增大，料浆中碱式碳酸镁含量增多，硬脂酸钠与碱式碳酸镁接触的几率增大且在其表面的包覆量也随之增大，使得其疏水性显著提高；继续增大料浆浓度，但硬脂酸钠用量并没有随之增大，没有足够的硬脂酸钠与料浆中过剩的碱式碳酸镁接触，从而导致改性效果下降[16]。因此，选择适宜的料浆浓度为 50 g/L。

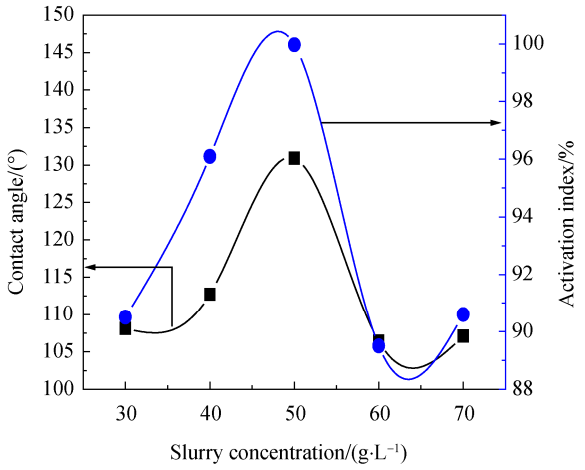


图 2　料浆浓度对接触角和活化指数的影响

Fig. 2　Effect of slurry concentration on contact angle and activation index

2.2.3　改性剂用量的影响　　确定硬脂酸钠为改性剂且料浆浓度为 50 g/L，固定改性温度 75 ℃、改性时间 50 min，改性剂用量对接触角和活化指数的影响见图 3。

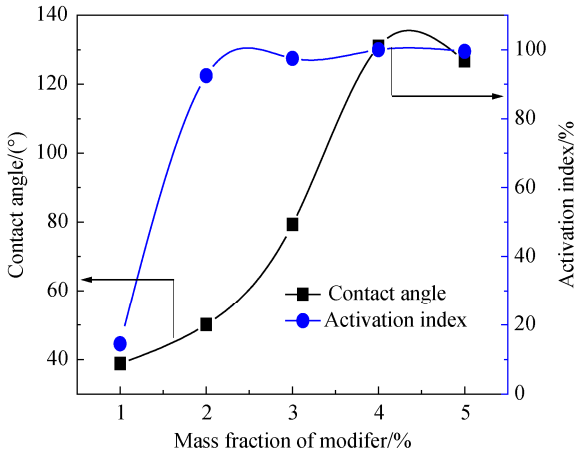


图 3　改性剂用量对接触角和活化指数的影响

Fig. 3　Effect of modifier dosage on contact angle and activation index

由图 3 可见，改性后碱式碳酸镁的接触角和活化指数随改性剂用量的增大而呈线性增加；当改性剂用量为 4%时两者均达到最大值，分别为 130.9°和 99.97%；继续增加改性剂用量，两者变化趋于平缓。出现上述变化的原因为：硬脂酸钠用量较低(＜4%)时，没有足量的硬脂酸钠与碱式碳酸镁充分接触，碱式碳酸镁表面改性不完全，表面极性和亲水性仍较强，大部分碱式碳酸镁沉入水中，故活化指数较小；用量为 4%时，改性效果最好，表明此时硬脂酸钠在碱式碳酸镁表面的包覆量达到最大值；继续增加硬脂酸钠(＞4%)，由于亲固基和疏水基的差异，碱式碳酸镁表面的硬脂酸钠改性作用不明显，因此接触角和活化指数变化不大。故本试验确定最佳改性剂用量为 4%。

2.2.4　改性温度的影响　　确定硬脂酸钠用量为 4%，料浆浓度为 50 g/L，固定改性时间为 50 min，研究了改性温度对碱式碳酸镁接触角和活化指数的影响，结果如图 4 所示。

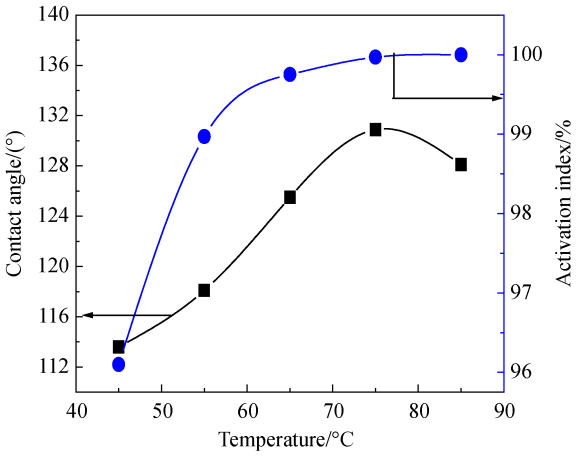


图 4　改性温度对接触角和活化指数的影响

Fig. 4　Effect of modification temperature on contact angle and activation index

由图 4 可见，接触角和活化指数随着改性温度的升高而增大；两者在改性温度为 75 ℃时均达最大值，温度继续升高，两者变化趋于平缓。这是由于硬脂酸钠改性碱式碳酸镁的作用过程是硬脂酸钠先溶解在无水乙醇中，离解成离子状态吸附在碱式碳酸镁表面，从而对碱式碳酸镁起到改性作用；而未完全溶解的块状硬脂酸钠无法吸附在碱式碳酸镁表面，改性作用不明显。本试验中硬脂酸钠虽经过 30 ℃无水乙醇预处理，但这是一个缓慢的溶解过程。当预处理后的改性剂溶液加入至不同温度的初始料浆中，改性时间相同，当改性温度较低时，能离解成离子状态的硬脂酸钠数量相对较少，改性作

用较弱；改性温度升高，硬脂酸钠的反应活性得到提高，其溶解速度加快，在碱式碳酸镁表面的吸附量增多，因此改性效果增强。考虑到碱式碳酸镁是热力学上最稳定的水合碳酸镁以及能耗问题，本试验选择适宜的改性温度为 75 ℃。

2.2.5 改性时间的影响 确定硬脂酸钠用量为 4%，料浆浓度为 50 g/L，改性温度为 75 ℃，考察改性时间对碱式碳酸镁改性效果的影响，结果见图 5。

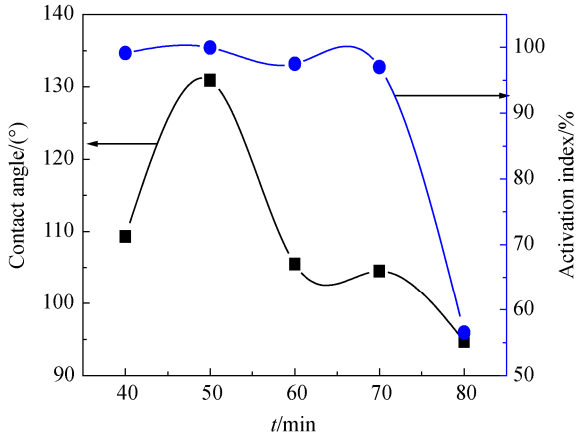


图 5 改性时间对接触角和活化指数的影响

Fig. 5 Effect of modification time on contact angle and activation index

由图 5 可见，接触角和活化指数随改性时间的延长先增大后减小，在改性时间为 50 min 时达最大值；改性时间继续延长，两者急剧减小。这是由于改性时间较短，硬脂酸钠与碱式碳酸镁的作用时间短，接触几率小，无法将其表面完全包覆；改性时间延长，硬脂酸钠能够与碱式碳酸镁表面充分接触，改性效果好；继续延长改性时间，由于搅拌作用，多孔棒状碱式碳酸镁发生断裂，部分覆盖在表面以及孔洞中的硬脂酸钠发生掉落，改性剂包覆量减小，因此改性效果变差。综上所述，选择适宜的改性时间为 50 min。

2.3 改性前后碱式碳酸镁性能表征

选择硬脂酸钠作为表面改性剂，并在料浆浓度为 50 g/L、改性剂用量为 4%、改性时间为 50 min、改性温度为 75 ℃的工艺下对碱式碳酸镁进行表面改性处理，对改性前后产物进行疏水性能以及 XRD、FT-IR、TG-DSC 和 SEM 表征，结果如图 6~图 10 所示。

2.3.1 疏水性能 图 6 是改性前后碱式碳酸镁的接触角测定结果。由图 6 可见，水滴在未改性的碱式碳酸镁压片表面瞬间铺展，说明其不具有疏水性；而在改性后的碱式碳酸镁压片表面，水滴保持较完整的水珠状态，水珠底部表面明显有黏着粉体，活化指数接近 100%，表明碱式碳酸镁经硬脂酸钠处理后，疏水效果非常好。

2.3.2 XRD 分析 图 7 是改性前后碱式碳酸镁的 XRD 谱。由图 7 可见，加入硬脂酸钠改性后的碱式碳酸镁衍射峰尖锐，背景低、衍射峰强度大，未见其他衍射线，说明硬脂酸钠改性碱式碳酸镁过程中并未改变其组成和成分。

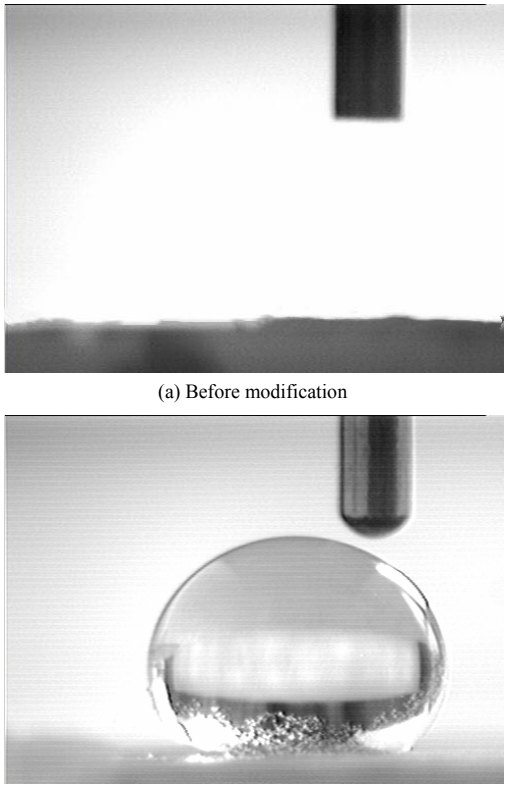


图 6 改性前后碱式碳酸镁的接触角测定

Fig. 6 Contact angle of hydromagnesite before and after modification

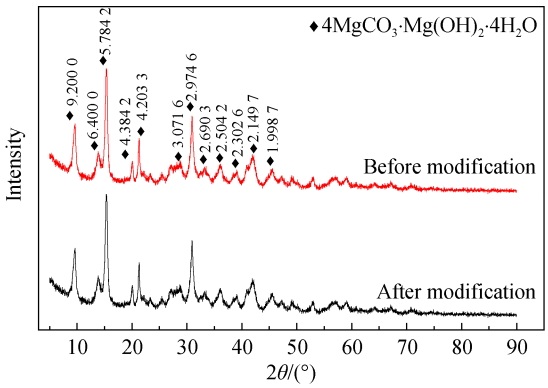
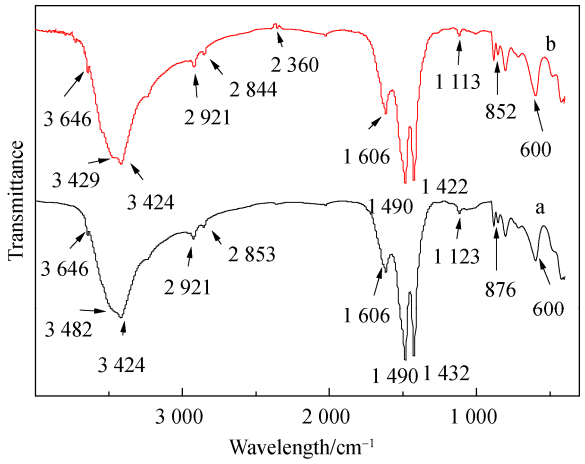


图 7 改性前后碱式碳酸镁的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of hydromagnesite before and after modification

2.3.3　红外光谱分析　　采用 FT-IR 分析硬脂酸钠对碱式碳酸镁的作用形式，结果如图 8 所示。图 8 中曲线 a 具有典型的碱式碳酸镁的红外光谱特征，3 482、3 424 cm^{-1} 的峰对应着碱式碳酸镁分子内结晶水和表面羟基(–OH)的吸收特征峰；1 490、1 432、1 123、852 cm^{-1} 处分别为对应着碱式碳酸镁的碳酸根(CO_3^{2-})和碳酸氢根(HCO_3^-)的吸收特征峰[17–18]。曲线 b 中的波峰位置与曲线 a 基本重合，部分波峰位置出现红移现象，这是由于改性后，硬脂酸钠较好地包覆在碱式碳酸镁表面，因表面原子的弛豫效应导致红移；但未出现新的吸收峰，说明硬脂酸钠改性碱式碳酸镁过程中并未形成新的化合键，由此表明硬脂酸钠改性碱式碳酸镁的作用方式为物理吸附，也进一步验证了 XRD 分析结果。



a—Before modification; b—After modification.

图 8　改性前后碱式碳酸镁的红外光谱

Fig. 8　FT-IR patterns of hydromagnesite before and after modification

2.3.4　热分析　　碱式碳酸镁的热稳定性对其应用具有重要影响，图 9 是改性前后碱式碳酸镁的 TG–DSC 曲线。

由图 9a 可见，碱式碳酸镁在 150~700 ℃的温度区间内发生了多段吸热、质量损失过程[19]：第 1 个质量损失台阶出现在 300 ℃，对应于结晶水的脱去；330~450 ℃出现第 2 个质量损失阶段，主要为 $Mg(OH)_2$ 分解以及结构水脱去所致；500~550 ℃质量损失为无水 $MgCO_3$ 分解生成固体 MgO 和气体 CO_2[20–21]。图 9b 为硬脂酸钠改性后的碱式碳酸镁的 TG–DSC 曲线。由图 9 可以看出，表面改性处理对碱式碳酸镁的热分解过程没有显著影响，与改性前相比，改性后碱式碳酸镁在 430~500 ℃的质量损失趋势非常明显，且在 500 ℃出现了吸热峰，可能是硬脂酸钠发生热分解所致。

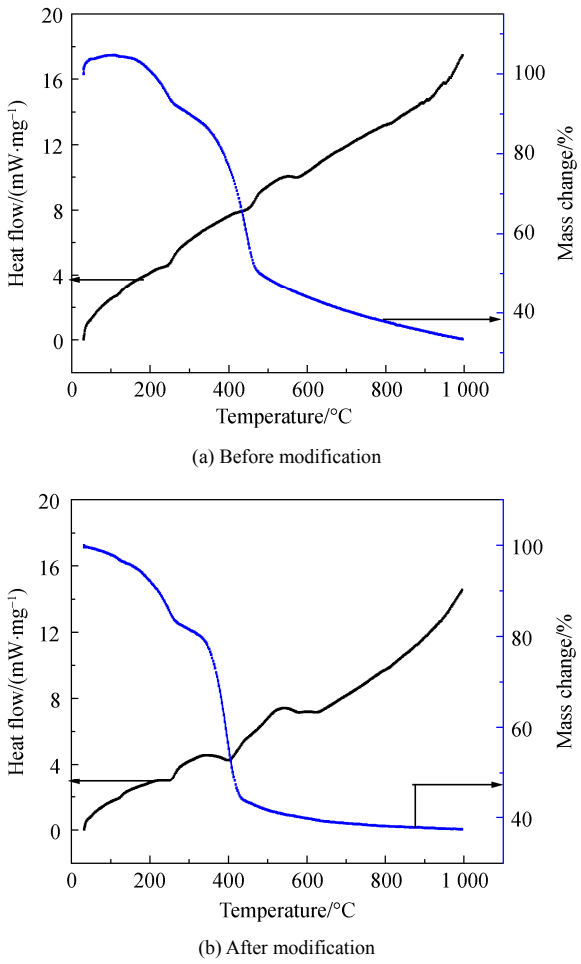


图 9　改性前后碱式碳酸镁的 TG–DSC 曲线

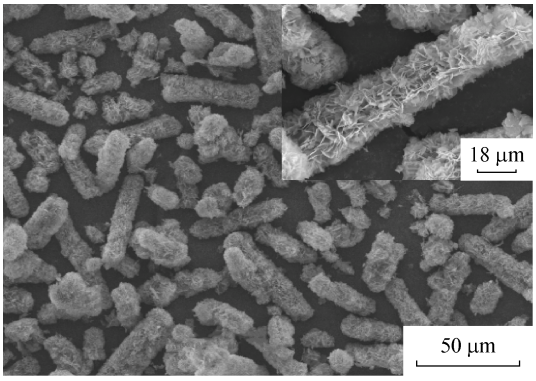
Fig. 9　TG–DSC curvers of hydromagnesite before and after modification

2.3.5　扫描电镜分析　　图 10 是改性前后碱式碳酸镁的 SEM 照片。

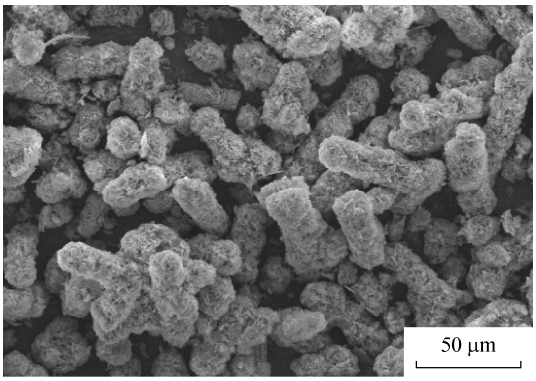
由图 10a 可以看出，改性前碱式碳酸镁是平均直径为 10 μm 的多孔棒状晶体，多孔结构由纳米片层叠加形成，孔径均匀分布。图 10b 中改性后的碱式碳酸镁粒度变粗，但形貌无明显变化，仍为多孔棒状晶体。改性后碱式碳酸镁疏水效果显著提高，是由于硬脂酸钠吸附在晶体表面以及孔洞所致，作用过程如图 11 所示。

由图 11 可见，硬脂酸钠在溶液中发生电离形成 $CH_3(CH_2)_{16}COO^-$离子，$CH_3(CH_2)_{16}COO^-$离子逐渐脱离本体溶液向固–液界面迁移，并向碱式碳酸镁表面靠近；$CH_3(CH_2)_{16}COO^-$离子穿过固–液界面层时，因 $CH_3(CH_2)_{16}COO^-$离子具有亲固基和疏水基的双亲结构，其亲水基与碱式碳酸镁表面发生物理吸附，

定向吸附于界面，而其疏水基朝外，从而使碱式碳酸镁表面由亲水性变为疏水性。



(a) Before modification



(b) After modification

图 10 改性前后碱式碳酸镁的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of hydromagnesite before and after modification

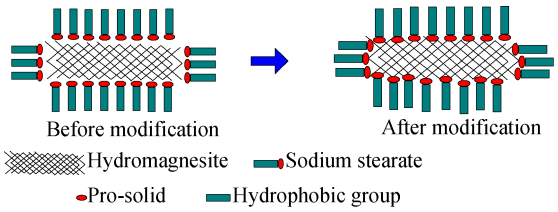


图 11 硬脂酸钠改性碱式碳酸镁的作用过程

Fig. 11 Modification process of hydromagnesite by sodium stearate

3 结论

1) 硬脂酸钠改性碱式碳酸镁的最佳工艺条件是：料浆浓度为 50 g/L，改性剂用量为 4%，改性温度为 75 ℃，改性时间为 50 min，在最佳条件下，改性后碱式碳酸镁的接触角为 130.9°，活化指数为 99.97%。

2) 经硬脂酸钠改性后的碱式碳酸镁物相组成、热分解过程、形貌无明显变化，粒度变粗。碱式碳酸镁在 500 ℃出现的吸热峰，可能是硬脂酸钠分解所致。

3) 硬脂酸钠改性碱式碳酸镁晶体的实质主要是硬脂酸钠中的亲固基与碱式碳酸镁表面发生物理吸附，而疏水基朝外，从而使得碱式碳酸镁表面由亲水性变为疏水性。

参考文献:

[1] CHEN J, HUANG Z L, CHEN C L, et al. Preparation and growth mechanism of plate-like basic magnesium carbonate by template-mediated/homogeneous precipitation method[J]. J Cent South Univ: Sci Technol, 2018, 25: 729–735.

[2] 王余莲, 印万忠, 张夏翔, 等. 大长径比三水碳酸镁晶须的制备及晶体生长机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 938–945.
WANG Yulian, YIN Wanzhong, ZHANG Xiaxiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 938–945.

[3] 王余莲, 印万忠, 张夏翔, 等. 三水碳酸镁法制备碱式碳酸镁过程研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 81–86.
WNAG Yulian, YIN Wanzhong, ZHANG Xiaxiang, et al. Multipurpose Util Miner Resour (in Chinese), 2017(4): 81–86.

[4] SHIROKOVA L S, MAVROMATIS V, BUNDELEVA I A, et al. Using Mg isotopes to trace cyanobacterially mediated magnesium carbonate precipitation in alkaline lakes[J]. Aquat Geochem, 2013, 19: 1–24.

[5] 王秋雨, 范智, 付文斌, 等. 关于碱式碳酸镁在气体发生剂中的作用研究[J]. 当代化工, 2015, 44(9): 2140–2142, 2145.
WANG Qiuyu, FAN Zhi, FU Wenbin, et al. Contemp Chem Ind (in Chinese), 2015, 44(9): 2140–2142, 2145.

[6] 王余莲, 印万忠, 钟文兴, 等. 微纳米三水碳酸镁晶须的制备及性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(3): 708–713.
WANG Yulian, YIN Wanzhong, ZHONG Wenxing, et al. J Cent South Univ: Sci Technol (in Chinese), 2014, 35(3): 708–713.

[7] 孙龙艳, 董立春, 郑小刚, 等. 纳米花状氧化镁的乳液直接沉淀法制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 941–945.
SUN Longyan, DONG Lichun, ZHENG Xiaogang, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 941–945.

[8] 王恩民, 李文翠, 雷成, 等. 碱式碳酸镁催化酚醛聚合制备多孔炭及其CO_2吸附性能[J]. 化工学报, 2016, 66(7): 2565–2572.
WANG Enming, LI Wencui, LEI Cheng, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2016, 66(7): 2565–2572.

[9] HOLLINGBERY L A, HURRY T R. The thermal decomposition of hunite and hydromagnesite——A review[J]. Thermochimica Acta, 2010, 509: 1–11.

[10] 秦麟卿, 刘以波, 黄志雄, 等. 碱式碳酸镁阻燃环氧树脂的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(4): 18–22, 102.
QIN Linqing, LIU Yibo, HUANG Zhixiong, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2008, 30(4): 18–22, 102.

[11] 秦麟卿, 刘以波, 黄志雄, 等. 碱式碳酸镁颗粒形貌对环氧树脂黏度和固化时间的影响[J]. 粘接, 2008, 29(6): 18–20.
QIN Linqing, LIU Yibo, HUANG Zhixiong, et al. Adhes Chin (in Chinese), 2008, 29(6): 18–20.

[12] 王伟, 汪艳, 张俊, 等. 碱式碳酸镁阻燃LDPE-EVA的性能研究[J]. 应用化工, 2012, 41(6): 1106–1108, 1111.
WANG Wei, WANG Yan, ZHANG Jun, et al. Appl Chem Ind (in Chinese), 2012, 41(6): 1106–1108, 1111.

[13] LAOUTID F, GAUDON P, TAULEMESSE J M, et al. Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylene-vinyl acetate containing organo-modified montmorillonite[J].

Polym Degrad Stabil, 2006, 91(12): 3074–3082.

[14] 阮恒, 黄尚顺, 桑艳霞, 等. 花状碱式碳酸镁的合成及其阻燃性能[J]. 化工技术与开发, 2016, 45(6): 13–16.
RUAN Heng, HUANG Shangshun, SANG Yanxia, et al. Technol Dev Chem Ind (in Chinese), 2016, 45(6): 13–16.

[15] 田海山. 西藏水菱镁矿矿物特性及改性与应用性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2017.
TIAN Haishan. Study on the mineralogical characteristics and modification as well as application of the Tibet hydromagnesite (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2017.

[16] 王余莲, 印万忠, 王雷, 等. 硬脂酸对三水碳酸镁晶须表面改性的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(12): 1783–1786.
WANG Yulian ,YIN Wanzhong, WANG Lei, et al. J Northeastern Univ (in Chinese), 2014, 35(12): 1783–1786.

[17] 任宏瑞, 陈镇, 党杰, 等. TG-DTG和FTIR法研究碳酸镁水合物的热解分解[J]. 太原理工大学学报, 2013, 44(5): 560–565.
REN Hongrui, CHEN Zhen, DANG Jie, et al. J Taiyuan Univ Technol (in Chinese), 2013, 44(5): 560–565.

[18] HOLLINGBERY L A, HULL T R. The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite[J]. Thermochimica Acta, 2012, (528): 45–52.

[19] 田海山, 刘立新, 孙志明, 等. 西藏班戈湖水菱镁的矿热分解特性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 317–322.
TIAN Haishan, LIU Lixin, SUN Zhiming, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 317–322.

[20] 洪瑞祥, 剧鹞莲, 陈素琴, 等. 三水碳酸镁及其水解物—碱式碳酸镁某些物理化学性质的研究[J]. 化工学报, 1983, 34(2): 156–161.
HONG Ruixiang, JU Yilian, CHEN Suqin, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 1983, 34(2): 156–161.

[21] BHATTACHARJYA D, SELVAMANI T, MUKHOPADHYAY I. Thermal decomposition of hydromagnesite[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 107: 439–445.