

硫酸钙晶须表面无机磷酸三钠-有机硬脂酸复合改性

吴锦绣^{1,2,3}, 张一鸣^{1,2,3}, 马玉龙^{1,2,3}, 柳召刚^{1,2,3}, 胡艳宏^{1,2,3}, 张晓伟^{1,2,3}, 李健飞^{1,2,3}, 冯福山^{1,2,3}

- (1. 内蒙古科技大学稀土产业学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古自治区稀土湿法冶金与轻稀土应用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 聚合物中天然橡胶(NR)的填充补强剂主要是炭黑等材料, 炭黑等会在生产过程中造成大量的碳排放, 因此可将硫酸钙晶须(CSW)作为新型补强剂应用到橡胶复合材料中替代炭黑。硫酸钙晶须表面是亲水性的, 与有机基体相容性较差, 本工作首先使用稀土石膏作为原材料制备硫酸钙晶须, 然后采用无机磷酸三钠-有机硬脂酸对晶须表面进行改性。重点优化改性温度、时间和改性剂用量等工艺条件对改性效果的影响, 实现了 CSW 稳定性和疏水性。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、Fourier 红外光谱、热重-差示量热分析和 X 射线光电子能谱等检测手段进行表征分析。结果表明: CSW 加入量为 20.00 g/L, 硬脂酸加入量为 CSW 的 6%, 改性时间为 15 min, 改性温度为 80 °C 和 0.02 mol/L 磷酸三钠为最佳改性工艺条件。改性后最佳产物的接触角达到 104.23°, 修饰层实现纳米级, 其厚度为 121.26 nm。改性机理为磷酸三钠在晶须表面生成 CaHPO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 然后其与硬脂酸发生键合反应, 生成 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}-\text{Ca}-$ 表面层。该改性工艺实现了 CSW 的疏水性, 为纤维型晶须在 NR 中的应用提供了实验和理论基础。

关键词: 稀土石膏; 硫酸钙晶须; 表面复合改性; 改性机理

中图分类号: TF111.3; TQ132.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-3063-11
网络出版时间: 2024-08-23



稀土湿法冶金过程中产生了大量工业副产物(稀土石膏), 为了实现其资源化利用, 本课题组率先将稀土石膏转化成硫酸钙晶须^[1-2]。由于硫酸钙晶须(CSW)呈白色针状或纤维状单晶体, 具有完善的内部结构和外形、优良的物理化学性质、成本低、强度高和刚度大等优点^[3-4], 因此可作为复合材料的增强剂和改性剂^[5]。目前 CSW 不仅可以作为橡胶、造纸、涂料、塑料等聚合物^[6-7]的增强剂, 还可以应用到电子、机械、仪表等领域。为了使 CSW 能够和有机聚合物有较好的分散性和相容性, 需要对 CSW 表面进行改性^[8-9]。

关于 CSW 的表面改性, 印万忠等^[10]发现硼酸酯 SBW-181 改性效果最佳, 其活化指数为 0.996, 接触角为 103.4°。张军凯等^[11]将聚四氟乙烯(PTFE)用硅烷偶联剂 KH-570 改性后的 CSW 进行补强。结果表明: 改性后 PTFE 的硬度和耐磨性都有显著的

改善。Yuan 等^[12]采用戊二醛交联聚乙烯醇(PVA)对 CSW 进行表面改性, 并将改性后的 CSW 用于补强聚氯乙烯(PVC)。Cui 等^[13]使用戊二醛(GA)交联壳聚糖(CS)进行改性 CSW, 并将其用作 PVC 的补强剂。吕智慧等^[14]采用硅酸钠作为无机改性剂, 硬脂酸作为有机改性剂, 对 CSW 进行了无机-有机双重改性, 使 CSW 改性后的接触角达到 111.11°。

为了实现 CSW 低表面能和疏水性的目的, 单一改性剂效果有限, 而采用复合改性效果较好。在无机-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)^[15-16]。吴锦绣等^[2]用稀土石膏制备了 CSW, 并探究其晶须的形成机理, 本工作在此基础上采用无机磷酸三钠和有机硬脂酸为改性剂对 CSW 的表面进行改性。硬脂酸是天然橡胶的添加剂, 同时硬脂酸价格便宜, 所以选用硬脂酸为有机

收稿日期: 2023-10-17。 修订日期: 2023-10-31。

基金项目: 国家自然科学基金(No.51965053); 内蒙古自然科学基金(2022LHMS05022); 内蒙古自治区直属高校基本科研业务费(No 242, 3032)

第一作者: 吴锦绣 (1976—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 柳召刚 (1965—), 男, 硕士, 教授。

Received date: 2023-10-17. Revised date: 2023-10-31.

First author: Wu Jinxiu (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: m13674773965@163.com

Correspondent author: LIU Zhaogang (1965—), male, Master, Professor.

E-mail: liuzg65@163.com

改性剂,但是硬脂酸的枝接是利用晶须表面羟基与自身羧基键合。CSW 是在酸性条件下制备,表面没有羟基,所以需要 CSW 的表面羟基化。固体磷酸三钠属于强碱弱酸盐,具有较强的碱性和较高的溶解度,化学性质稳定,能够长期保存。可见磷酸三钠不仅可以提供羟基,还可以作为稳定剂。所以选用磷酸三钠为无机改性剂。改性后的纳米级表面层不仅保护硫酸钙晶须不受外部环境的影响而发生晶型转变^[17],还能保持 CSW 的特有性能,更重要是赋予其与有机基体的相容性。Qi 等^[18]将改性 CSW

应用到天然橡胶中,提升了天然橡胶的力学性能和硫化特性,为纤维型硫酸钙晶须在有机机体中的应用提供了实验和理论支撑。

1 实验

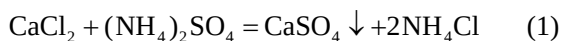
1.1 原材料

试验采用的原料是氯化钙废水和硫酸铵废水发生反应后所得产品[式(1)],表 1 为产品干燥后的稀土石膏(硫酸钙)的质量成分,其主要成分是二水硫酸钙,其余是水份。

表 1 硫酸钙(干燥)成分
Table 1 Calcium sulfate (dry) composition

								w/%
MgO	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Cl ⁻	F ⁻	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	PbO	ZnO
<0.010 0	79.990 0	0.220 0	<0.100 0	<0.100 0	0.007 7	<0.010 0	<0.010 0	<0.010 0

w is mass fraction.



实验中用到的磷酸三钠和硬脂酸来自天津市鼎盛鑫化工有限公司,纯度为分析纯。

1.2 改性过程

将 20.00 g/L CSW(自制^[12])分散在 100 mL 磷酸三钠溶液(0.005、0.010、0.015、0.020、0.025 mol/L)中超声处理 2 min,常温搅拌使溶液混合均匀,过滤洗涤后得到无机改性 CSW (1-CSW)。随后将 1-CSW 分散在 100 mL 乙醇中,硬脂酸(CSW 质量加入量的 0、1%、6%、11%、16%、21%)添加到该乙醇溶液中,在油浴锅中加热(60、70、80、90、100 °C)该浆料,在磁力搅拌下控制改性时间(10、15、20、25、30 min)。反应结束后,冷却到常温后过滤,并用无水乙醇洗涤 5 次,然后将产物在 100 °C 干燥 1 h 得到复合改性 CSW (2-CSW)。

1.3 分析与表征

采用多种表征手段对改性前后的产物进行表征和分析,以评估表面改性效果和改性层的形态及性质。使用德国克吕士公司的 DSA 100 型接触角仪测量接触角,通过光学方法确定液滴轮廓与表面平面(基线)的夹角。样品先经过(KAS-2000F)型全自动离子溅射仪进行喷金处理后,借助日本日立公司的 5-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌测试。使用日本日立公司 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM,加热电压 200 kV)来测量修饰层的厚度。采用荷兰帕纳科公司的 D/Max—III A 型 X 射线衍射仪[XRD, Cu 靶 K_α, λ=0.154 06 nm,收集角度为 10°~80°,扫描速率为 10 (°)/min]来测试产物的结构和物相组成。使用美国赛默飞公司的 Nicolet380 型

Fourier 变换红外光谱仪(溴化钾压片法)测试红外光谱,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描累加次数为 32 次,光栏为 20 pm×20 pm。利用美国 TA 的 SDTQ600 型热重分析仪研究产物的热分解过程,温度准确度:±0.5 °C,升温速率为 10 (°)/min,测试温度为 0~1 000 °C。通过美国赛默飞公司的 250XL 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, Al 靶 K_α, λ=0.833 9 nm,真空度 1×10⁻⁶ Pa,束斑 400 μm)对产物的成分和价态进行测试。

2 结果与讨论

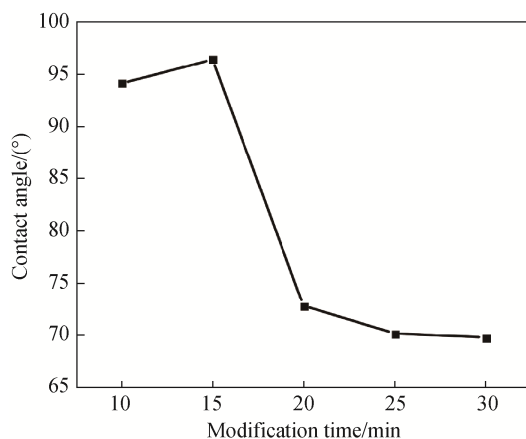
2.1 改性工艺条件的优化

CSW 表面接触角是 0°,说明其是亲水性的。以改性后产物的接触角为依据,通过单因素试验,优化最佳改性工艺条件。

将 20.00 g/L CSW 分散在 100 mL 浓度为 0.015 mol/L 磷酸三钠溶液中,超声处理 2 min,常温搅拌均匀,过滤并洗涤得到 1-CSW。将其分散在 100 mL 乙醇中,硬脂酸的加入量为 CSW 质量的 6%。放入油浴锅中,在 80 °C 下磁力搅拌 1-CSW 浆料,改变改性时间。反应结束后过滤,滤渣用乙醇洗涤 5 次,然后将其放入鼓风干燥箱中,100 °C 下干燥 1 h,得到 2-CSW。由图 1 分析可知,2-CSW 的接触角随改性时间延长呈现先增后减的趋势,当改性 15 min 所得 2-CSW 的接触角最大,其值为 96.4°,CSW 的改性反应比较容易进行,在 10~15 min 可达到最佳改性效果。过长的改性时间对晶须表面的包覆物容易产生破坏作用,是改性表面的改性剂薄膜分解所致^[19]。综合考虑改性效率和效果,建议最佳改性时间控制在 10~15 min。

控制最佳改性时间 15 min, 0.015 mol/L 磷酸三钠溶液, CSW 加入量为 20.00 g/L, 硬脂酸用量为 CSW 质量的 6%, 烘干温度为 100 °C。通过改变改性温度, 探究其对 2-CSW 改性效果的影响。由图 2 可见, 随着改性温度的逐渐增加, 2-CSW 的接触角呈现先逐渐增大后减小的趋势, 主要是由于在低温时, 没有达到改性反应的活化能, 硬脂酸与 1-CSW

表面基团不反应, 导致接触角较小。随着温度升高到 80 °C, 达到了表面反应的活化能, 有利于增加硬脂酸与 1-CSW 表面碰撞的机会从而进行反应, 形成致密的表面层, 接触角达到最大。继续升高温度到 90~100 °C, 乙醇挥发速率加快, 导致反应体系的浓度增大, 影响最终包覆效果。综合考虑, 最佳改性温度为 80 °C, 2-CSW 接触角达到最大值为 95.05°。



(a) Time dependent contact angle graph and optimal 2-CSW contact angle

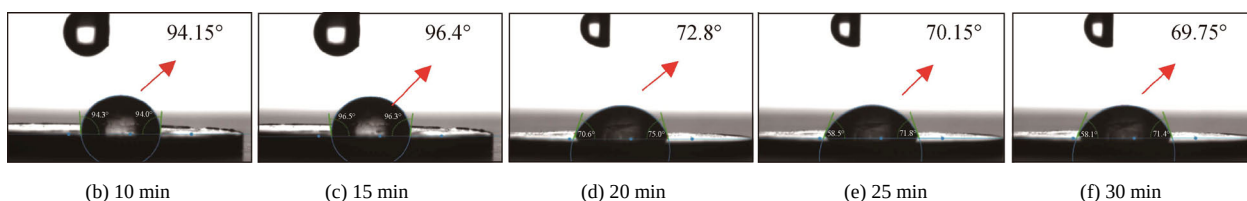
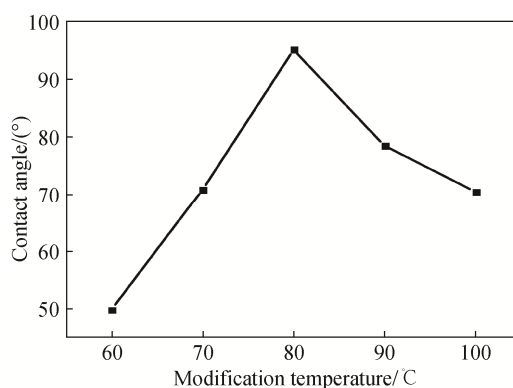


图 1 改性时间对 2-CSW 表面接触角的影响

Fig. 1 Effect of modification time on the contact angle of 2-CSW surface



(a) Temperature dependent contact angle graph and optimal 2-CSW contact angle

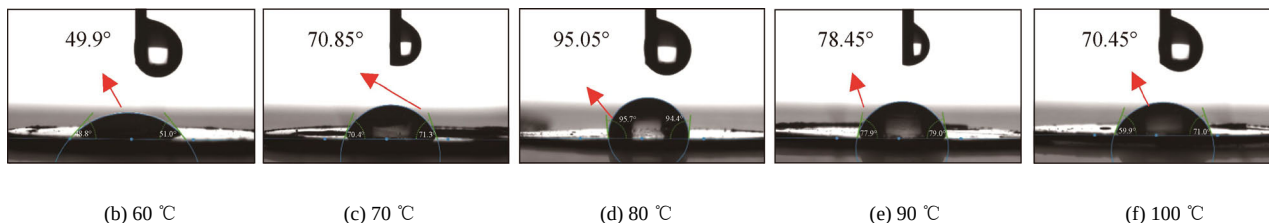
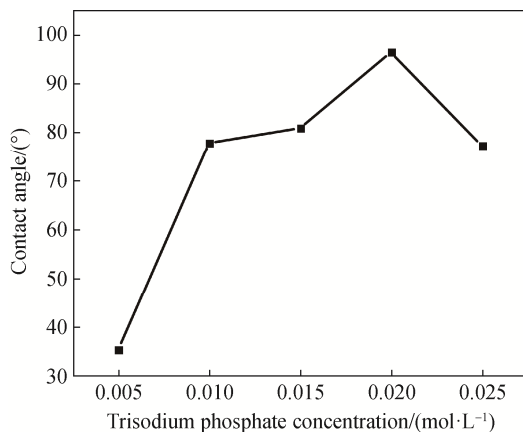


图 2 改性温度对 2-CSW 表面接触角的影响

Fig. 2 Effect of modification temperature on the contact angle of 2-CSW surface

将 20.00 g/L CSW 分散在磷酸三钠溶液中, 调控改性温度为 80 °C, 硬脂酸加入量为 CSW 质量的 6%, 改性时间 15 min, 烘干温度为 100 °C。改变磷酸三钠的浓度得到 2-CSW, 测量其接触角, 结果如图 3 所示。随着磷酸三钠溶液浓度逐渐增加, 2-CSW 的接触角先增大后减小, 当磷酸三钠的浓度为 0.02 mol/L 时, 接触角达到最大值, 继续增加

其浓度, 接触角下降。因为随着磷酸三钠浓度的逐渐增加, CSW 表面的活化位点逐渐增加; 当其浓度为 0.02 mol/L 时, 活化位点达到最大, 表明 CSW 表面的活性点已被全部占据; 继续增加其浓度, CSW 表面的活化位点达到饱和。因此磷酸三钠溶液的最佳浓度为 0.02 mol/L, 所得 2-CSW 的接触角可达 96.50°。



(a) Contact angle variation diagram with sodium phosphate concentration and optimal 2-CSW contact angle

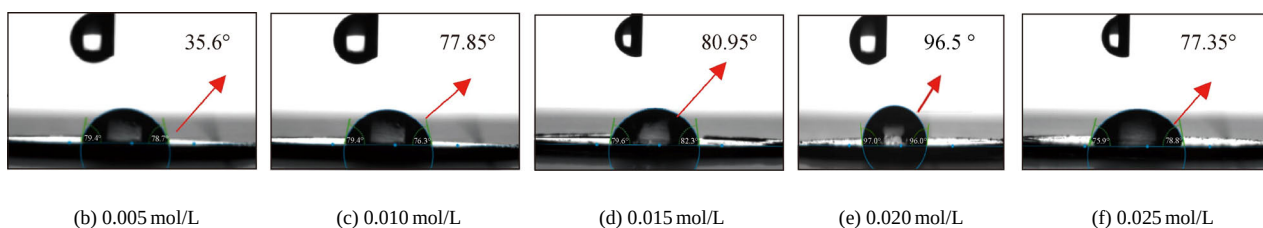


图 3 磷酸三钠浓度对 2-CSW 表面接触角的影响

Fig. 3 Effect of trisodium phosphate concentration on the contact angle of 2-CSW surface

将 20.00 g/L CSW 分散在 100 mL 浓度为 0.02 mol/L 磷酸三钠溶液中, 改性温度为 80 °C, 改性时间 15 min, 烘干温度为 100 °C, 探究硬脂酸的用量。由图 4 可见, 随着硬脂酸用量的增加, 2-CSW 的接触角呈现先逐渐增大后持续下降的变化趋势, 产生此现象的原因是在开始时没有添加硬脂酸改性剂, CSW 表面只有无机包覆层, 故 1-CSW 接触角小于 90°。当硬脂酸添加量为 CSW 质量的 1% 时, 2-CSW 接触角为 91.68°, 说明 2-CSW 表面形成了致密的无机-有机疏水性。当硬脂酸加入量为 CSW 质量的 6% 时, 2-CSW 的外表面存在大量的亲油基团, 其疏水性效果最好, 使得 2-CSW 的接触角达到了最大, 其值为 104.23°。若继续添加硬脂酸用量, 2-CSW 的接触角会随着硬脂酸的加入量而逐渐变小, 说明 2-CSW 表面形成多层覆盖的效果, 导致 2-CSW 表面非极性的硬脂酸烷基链物理吸附, 羧基官能团朝外, 从而使 2-CSW 表面亲水性基团增加, 故接触角降低, 可见

硬脂酸的最佳加入量为 CSW 质量的 6%。

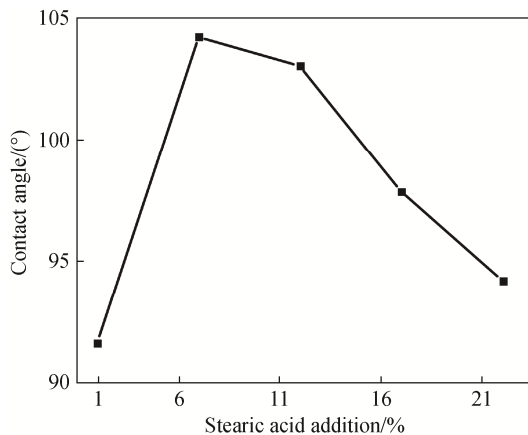
通过以上条件试验确定无机-有机表面改性 CSW 的最优改性条件为: CSW 加入量 20.00 g/L, 硬脂酸的最佳量为 CSW 质量的 6%, 改性时间 10~15 min, 改性温度 80 °C, 磷酸三钠浓度 0.02 mol/L。

2.2 产物的表征和分析

2.2.1 XRD 分析 如图 5 所示, CSW 的主要衍射峰与标准卡片 JCPDS 70-0982 单斜晶系二水硫酸钙的衍射峰位相吻合, 说明所制备的晶须为单斜晶系 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 空间群为 $C2/c$, $Z=4$, 晶胞参数分别为: $a=6.2845 \text{ \AA}$, $b=15.2079 \text{ \AA}$, $c=5.6776 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=114^\circ$ 。2-CSW 的 XRD 的衍射峰与标准卡片 JCPDS:80-1235 单斜晶系半水硫酸钙的衍射峰位相吻合, 说明双层改性后的晶须主要成分为单斜晶系 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 空间群为 $I2$, $Z=12$, 晶胞参数分别为: $a=12.0192 \text{ \AA}$, $b=6.9303 \text{ \AA}$, $c=12.6697 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=90.23^\circ$ 。同时含有

少量的单斜晶系 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰, 说明改性后的产物主要为单斜晶系半水硫酸钙晶须, 且存在少量的单斜晶系的二水硫酸钙晶须。可见表

面改性剂促使 CSW 在改性过程中由二水转变为半水硫酸钙晶须, 而表面改性剂在晶须表面以无定型的形式存在。



(a) Contact angle variation with stearic acid dosage and optimal contact angle for 2-CSW

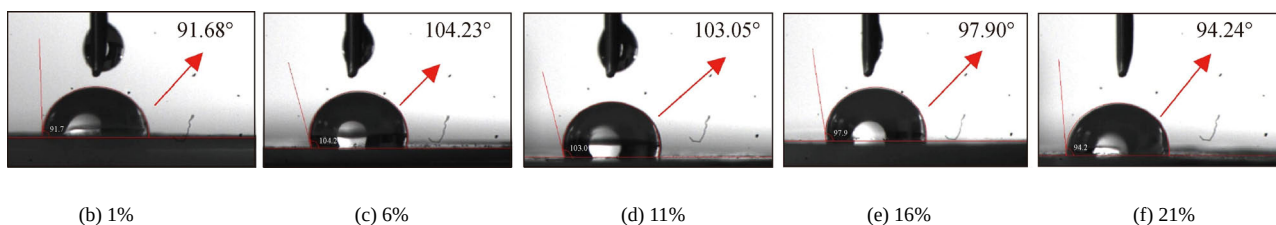
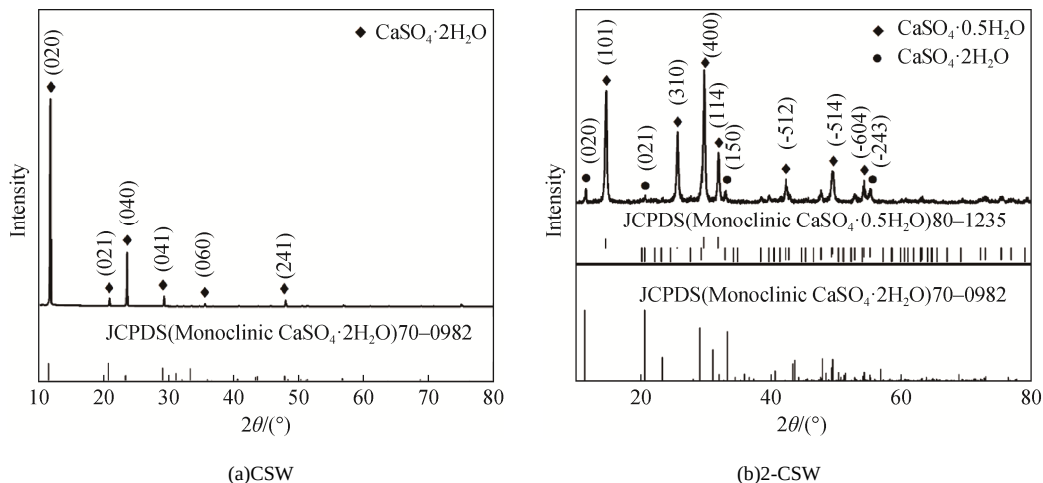


图 4 硬脂酸用量(质量分数)对 2-CSW 表面接触角的影响

Fig. 4 Effect of stearic acid dosage (mass fraction) on contact angle of 2-CSW surface



(a)CSW

(b)2-CSW

图 5 改性前后 CSW 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of CSW before and after modification

2.2.2 SEM 与 TEM 分析 由图 6a 可见, CSW 形貌分布均匀、结构致密和表面光滑。由图 6b 及其高倍率放大图可见, 2-CSW 表面粗糙, 且出现了很多细小的絮状物, 其接触角达到 104.23°。从以上分析可知: 通过磷酸三钠-硬脂酸表面改性剂使 CSW 表面由亲水性转变为疏水性, 从而降低了晶须的表面能, 改善了晶须的稳定性及其与有机物质的相容性。

为了深入验证 2-CSW 表面层的厚度, 对其进行 TEM 分析。图 7a 可以清晰地观察到 2-CSW 表面有 1 层透明的包覆层, 进一步证明表面改性剂在晶须表面以无定型的形式存在。图 7b 为放大后的 TEM, 可以明显看出覆盖在 2-CSW 表面的疏水层平均厚度约为 121.26 nm。这充分证明磷酸三钠和硬脂酸成功对 CSW 进行了表面改性, 其改性层为纳米级。

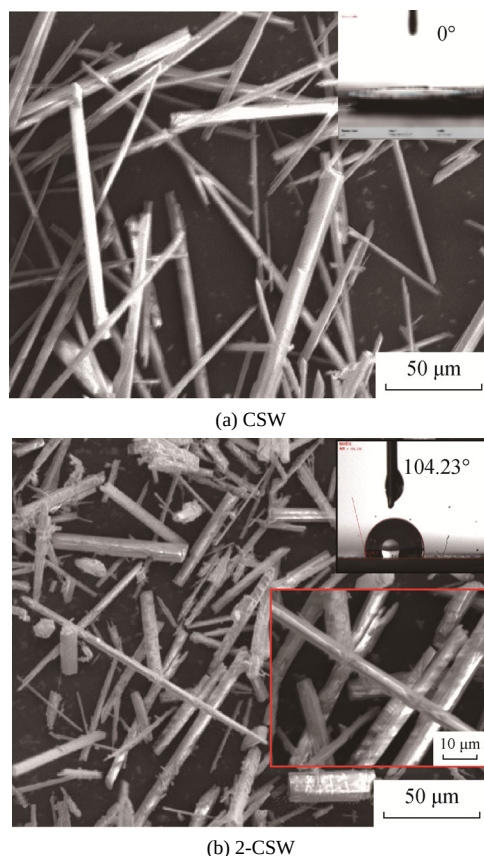
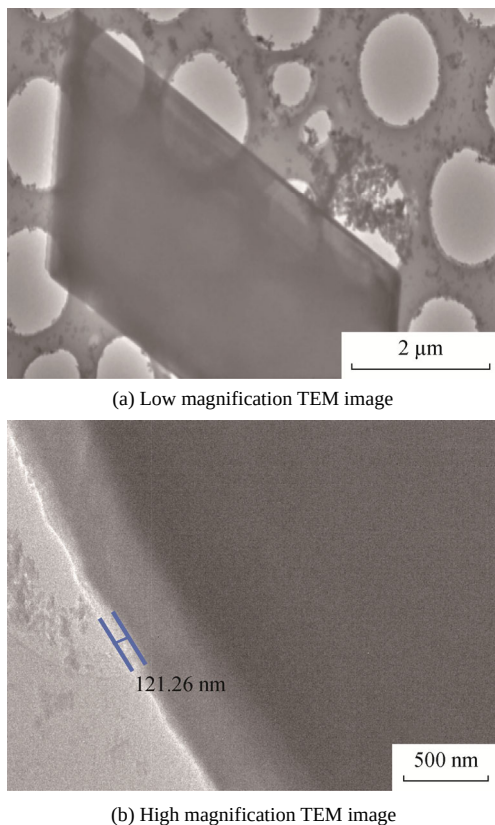


图6 改性前后CSW的SEM照片和对应表面接触角
Fig. 6 SEM images and corresponding surface contact angle of CSW before and after modification



(b) High magnification TEM image

图7 2-CSW的TEM照片
Fig. 7 TEM images of 2-CSW

2.2.3 红外光谱(FT-IR)分析 从图8可见,改性前后CSW的FT-IR谱基本相近,图8中2-CSW的 602 、 668 cm^{-1} 处是 SO_4^{2-} 引起的振动峰,在 1620 、 1152 cm^{-1} 处出现了 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的不对称特征吸收峰^[20]。1-CSW对比CSW在 943 cm^{-1} 处出现了 $\text{P}-\text{OH}$ 振动峰,说明在1-CSW的表面上存在 HPO_4^{2-} 。2-CSW对比1-CSW在 943 cm^{-1} 处 $\text{P}-\text{OH}$ 振动峰向左偏移到了 1008 cm^{-1} 处,2-CSW在 1401 cm^{-1} 和 1562 cm^{-1} 处出现了羧酸的吸收振动峰,说明硬脂酸在1-CSW表面产生了化学键合。在 2925 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处的频带,对应于 $-\text{CH}_2-$ 非对称和对称振动,进一步说明硬脂酸的存在;在 3476 cm^{-1} 和 3517 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{O}-\text{H}$ 键的对称伸缩振动和不对称伸缩振动^[21]; 1684 cm^{-1} 峰是 $\text{O}-\text{H}$ 键的变角振动而产生的;在2-CSW中上述3个峰不太明显,为硬脂酸存在所致。从以上分析可知,在CSW表面成功的覆盖了无机磷酸三钠和有机硬脂酸,从化学键层面上证明了CSW被磷酸三钠和硬脂酸改性成功。

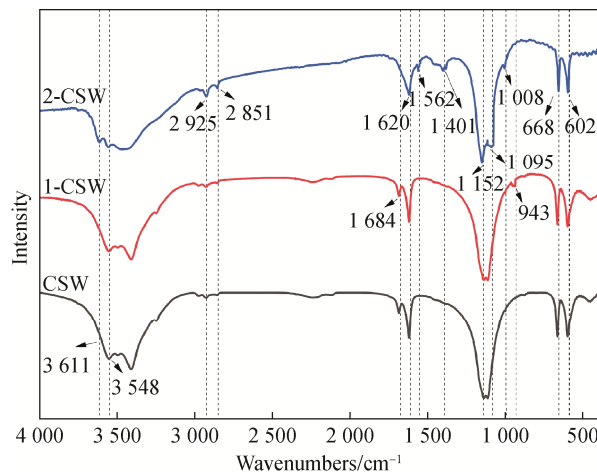


图8 改性前后CSW的FT-IR谱

Fig. 8 FT-IR spectra of CSW before and after modification

2.2.4 热稳定性分析 根据热重分析(TG)记录水的质量损失率,可以确定CSW中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{DH})$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{HH})$ 和 $\text{CaSO}_4(\text{AH})$ 的含量。文献[22]中HH的结晶水含量(质量分数,下同)为6.2%,DH的结晶水含量为20.9%。如果质量损失率小于6.2%,说明CSW由HH和AH组成;而质量损失率超过6.2%,表明CSW由HH和DH组成。

在质量损失率小于6.2%情况下,使用式(2)进行计算:

$$6.2\% \times X = Y \quad (2)$$

而在质量损失率超过6.2%情况下,使用式(3)进行计算:

$$6.2\% \times X + 20.9\% \times (1 - X) = Y \quad (3)$$

式中: X 为 HH 的质量分数, Y 为通过 TG 测试记录的水的质量损失率^[23]。

由图 9a 可见, CSW 的质量损失率为 21.02%, 与 DH 的理论含水量相近, 进一步说明 CSW 为 DH, 与 XRD 分析结果相吻合, 其在 55.39~114.54 °C 以及 140.58~182.99 °C 出现了 2 段明显的失重, 前 1 个失重为吸附水, 后 1 个失重为结晶水, 在 DSC 曲线上有相应的吸热峰。图 9b

中温度在 46.42~171.50 °C 范围内, 质量损失率为 6.27%, 大于 6.2%, 说明 2-CSW 的含水量介于 DH 和 HH 之间。根据式(3)计算可知, 改性后的晶须中 HH 含量为 99.5%, DH 的含量为 0.5%, 进一步证明 2-CSW 主要是 HH, 还含有少量的 DH, 这与 XRD 分析的结果完全吻合。第 2 段质量损失温度范围为 171.50~354.25 °C, 质量损失率为 3.46%, 此段质量损失是由于硬脂酸分解导致, 进一步证明硬脂酸对 CSW 改性成功。

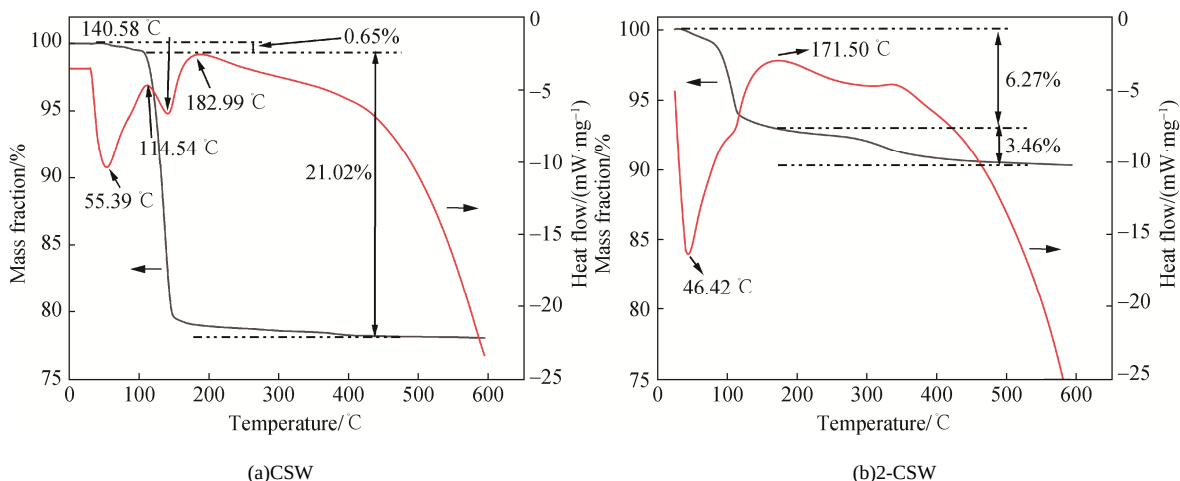


图 9 改性前后 CSW 的 TG-DSC 图
Fig. 9 TG-DSC plots of CSW before and after modification

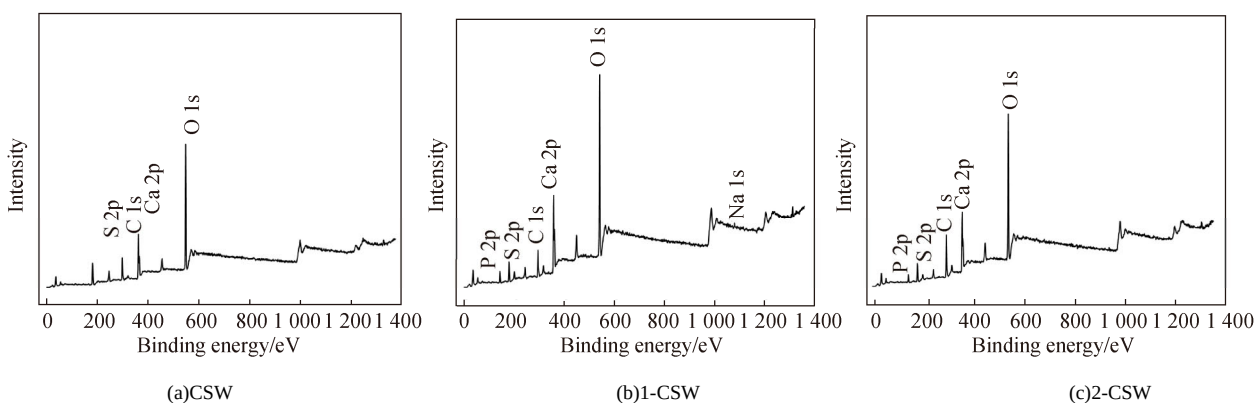


图 10 改性前后 CSW 的 XPS 全谱
Fig. 10 XPS full spectra of CSW before and after modification

2.2.5 XPS 分析 由图 10 可见, 所有样品在 170、285、348 eV 和 532 eV 处均显示出主要特征峰分别对应于 S 2p, C 1s, Ca 2p 和 O 1s^[24]。图 10b 和图 10c 分别在 133 eV 和 1071 eV 处有 1 个新的明显峰, 其分别代表 P 2p 和 Na 1s, 表明磷酸三钠成功的修饰在晶须的表面。图 10c 中 C 1s 峰的强度明显增强, 说明 C 含量增加, 具体见表 2, 说明硬脂酸修饰在 1-CSW 表面。

在图 11a 和图 11b 中 C 1s 高分辨率谱图中 284.80 eV 和 284.65 eV 处的峰是 C 1s 的特征峰, 经过曲线拟合分析表明该峰是属于测试环境中的 C—C 和 C—H。在 288.75 eV 和 288.85 eV 处的峰是属于 CO₃²⁻ 中的 C 1s, 这是由于空气中存在的 CO₂ 和晶须表面的 Ca²⁺ 反应生成 CaCO₃。图 11c 中在 288.45 eV 处出现 1 个新峰, 归属于 O—C=O 键, 进一步表明在 2-CSW 的表面有硬脂酸存在。

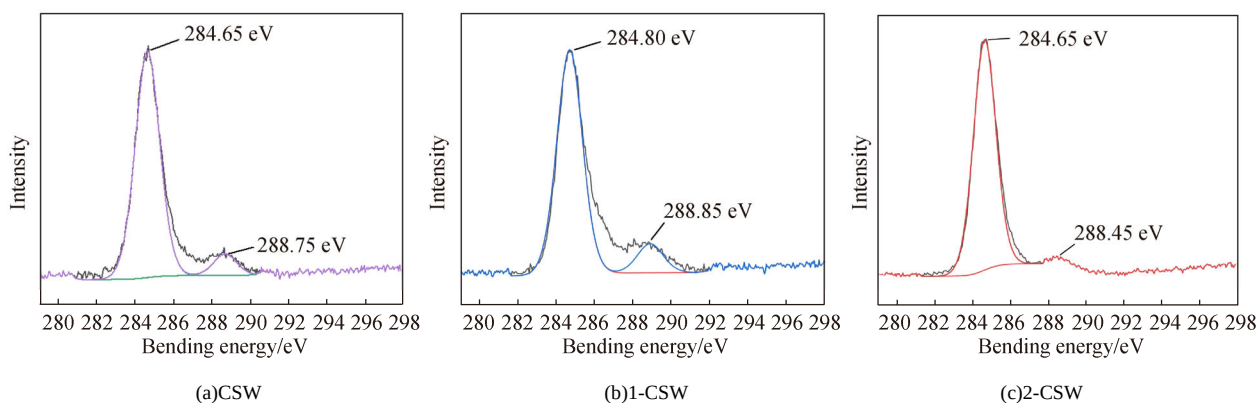


图 11 改性前后 CSW 的 C1s 的 XPS 精细谱

Fig. 11 XPS fine spectra of C1s of CSW before and after modification

由图 12a 可见, Ca 2p 的结合能分别位于 348.1 eV 和 351.55 eV 处, 图 12b 中 Ca 2p 的结合能比图 12a 稍微降低, 这是由于磷酸三钠在 CSW 表面发生化学反应生成了—Ca—HPO₄, 而—Ca—HPO₄ 中氢元素电负性小于硫元素, 故吸引电子的能力较弱, 导致 Ca 2p 的结合能略有降低。图 12c 中 Ca 2p 的结合能为 347.50 eV 和 351.05 eV, 可见 Ca 2p 结合能进一步降低, 说明硬脂酸与磷酸氢钙表面的 Ca²⁺ 反应生成—Ca—COOR, 生成了有机层^[24]。结合上述的 FT-IR 分析可知, 经过磷酸三钠处理的 CSW 表面存在—Ca—HPO₄ 和—Ca—OH, 而硬脂酸处理的 1-CSW 表面存在—Ca—HPO₄ 和—Ca—COOR, 说明钙离子处于不同的环境中, 表明 CSW 表面改性主要是 Ca²⁺ 参与反应。

从表 2 可知, 2-CSW 中 C 含量明显增加, 表明

硬脂酸覆盖在 1-CSW 表面。同时发现有微量的 Mg²⁺, 这主要是稀土石膏中含有微量的 Mg²⁺, 其与 Ca²⁺ 属于同一主族元素, 化学性质非常相近, 所以 Mg²⁺ 参与晶格或者吸附在晶须的表面。

表 2 改性前后 CSW 表面存在的元素和含量

Table 2 Elements and contents present on the surface of CSW before and after modification

Elements	CSW	1-CSW	2-CSW
Ca 2p	10.54	12.35	10.57
S 2p	12.38	7.72	7.48
O 1s	49.17	52.04	45.05
C 1s	26.58	20.14	31.38
Na 1s	0	0.70	0.70
Mg 1s	1.33	1.34	0.24
P 2p	0	5.71	4.38

x is mole fraction.

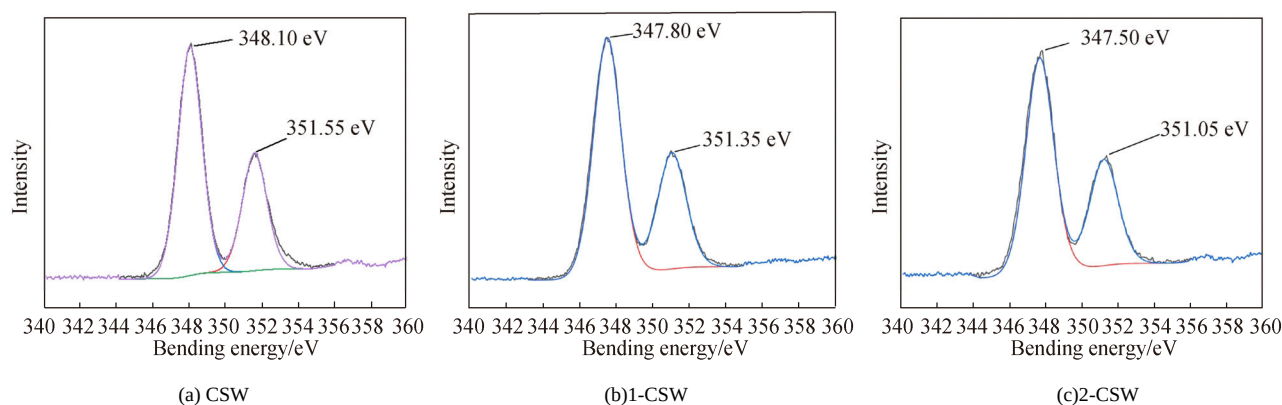


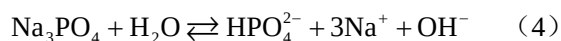
图 12 改性前后 CSW 的 Ca 2p 的 XPS 精细谱

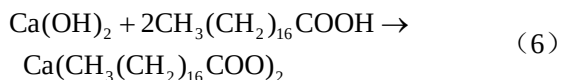
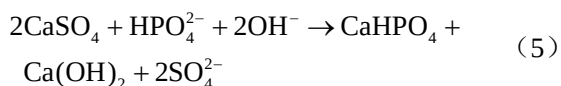
Fig. 12 XPS fine spectra of Ca 2p in CSW before and after modification

2.3 改性机理

经过一系列表征分析可知, 磷酸三钠水解活化了 CSW 的表面, 而硬脂酸与晶须表面上的

Ca²⁺ 反应形成—COOCa, 其化学反应机理见式 (4)~式 (6)。





由式(4)可知, 磷酸三钠在水溶液中分解为磷酸氢钠和氢氧化钠。式(5)的离子取代反应发生在 CSW 表面, 因为在 25 °C, 硫酸钙溶度积(K_{sp})为 7.1×10^{-5} 大于磷酸氢钙(1.8×10^{-7})^[25], 所以硫酸钙晶须表面的

SO_4^{2-} 非常容易被 HPO_4^- 取代, 该反应在表面形成 1 层薄薄的磷酸氢钙膜, 同时在表面形成大量的羟基, 与表面一部分钙离子结合形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 所以无机改性后的硫酸钙晶须表面被活化。式(6)是 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 中的羧基与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的羟基键合, 生成 $-\text{COOCa}$ 结构, 尾部烷基链则向外排列, 具体改性机理由图 14 所示。因为烷基属于疏水基团, 所以硬脂酸烷基链包覆在晶须表面形成无定性的、毛绒状薄膜, 使 CSW 由亲水性变得疏水性^[26]。

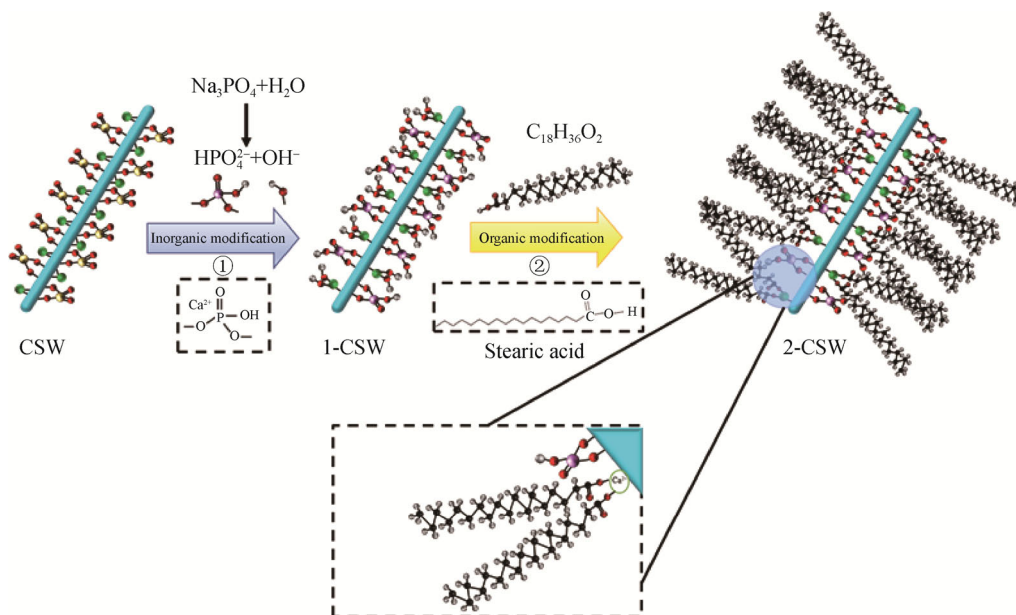


图 13 改性机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of modification mechanism

3 结论

本工作通过一系列单因素实验, 成功实现了 DH 的表面改性, 将该晶须的表面性质由亲水性转变为疏水性。最优改性工艺条件为: CSW 加入量为 20.00 g/L, 硬脂酸改性剂的加入量为 CSW 的 6%, 改性时间为 15 min, 改性温度为 80 °C, 磷酸三钠浓度 0.02 mol/L。改性后 CSW 的形貌没有发生变化, 但晶体结构由单斜晶系的 DH 转变为单斜晶系的 HH。CSW 的表面性质由亲水性转变为疏水性。2-CSW 的接触角最大达到 104.23°, 其疏水层厚度为 121.26 nm, 其改性机理是 CSW 表面首先生成 CaHPO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 随后与硬脂酸发生键合反应, 在其表面生成 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}-\text{Ca}-$ 结构的纳米级疏水层, 该改性层不仅保护 CSW 不受外部环境的影响而变性, 还能保持 CSW 的特有性能, 更重要是赋予其与有机基体的相容性。

参考文献:

- [1] 齐源昊, 吴锦绣, 柳召刚, 等. 无水硫酸钙晶须的制备及表征[J]. 无机盐工业, 2022, 54(10): 109–115.
QI Yuanhao, WU Jinxiu, LIU Zhaogang, et al. Inorg Chem Ind, 2022, 54(10): 109–115.
- [2] 吴锦绣, 秦思成, 牛小超, 等. 稀土石膏制备硫酸钙晶须及晶须形成机理[J]. 非金属矿, 2022, 45(6): 1–5.
WU Jinxiu, QIN Sicheng, NIU Xiaochao, et al. Non Met Mines, 2022, 45(6): 1–5.
- [3] FAN T T, WANG X S. Influence of calcium sulfate whisker on the high temperature performance of asphalt binder[J]. Petrol Sci Technol, 2020, 38(4): 303–308.
- [4] 张博建, 彭志刚, 冯茜, 等. 含有改性 CaSO_4 晶须的固井水泥石的力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2286–2297.
ZHANG Bojian, PENG Zhigang, FENG Qian, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2286–2297.
- [5] 高传慧, 董亚洁, 任秀等. 半水硫酸钙晶须的水化机理及稳定性调节[J]. 无机化学学报, 2020, 36(5): 908–920.
GAO Chuanhui, DONG Yajie, REN Xiu et al. J Inorg Chem, 2020, 36(5): 908–920.
- [6] WANG J C, PAN X C, XUE Y, et al. Studies on the application properties of calcium sulfate whisker in silicone rubber composites[J]. J

- Elastomers Plast, 2012, 44(1): 55–66.
- [7] TAN C J, PENG J, LIN W H, et al. Role of surface modification and mechanical orientation on property enhancement of cellulose nanocrystals/polymer nanocomposites[J]. Eur Polym J, 2015, 62: 186–197.
- [8] YIN J W, YAO D X, XIA Y F, et al. The effect of modified interfaces on the mechanical property of β -silicon nitride whiskers reinforced Cu matrix composites[J]. J Alloys Compd, 2014, 615: 983–988.
- [9] WEN W, LUO B H, QIN X P, et al. Strengthening and toughening of poly(L-lactide) composites by surface modified MgO whiskers[J]. Appl Surf Sci, 2015, 332: 215–223.
- [10] 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.
YIN Wanzhong, WANG Xiaoli, HAN Yuexin, et al. J Northeast Univ Nat Sci, 2007, 28(4): 580–583.
- [11] 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.
ZHANG Junkai, ZHENG Zhiwu, WANG Xiaowei, et al. China Plast Ind, 2012, 40(10): 41–44.
- [12] YUAN W J, CUI J Y, CAI Y B, et al. A novel surface modification for calcium sulfate whisker used for reinforcement of poly(vinyl chloride)[J]. J Polym Res, 2015, 22(9): 173.
- [13] CUI J Y, CAI Y B, YUAN W J, et al. Preparation of a crosslinked chitosan coated calcium sulfate whisker and its reinforcement in polyvinyl chloride[J]. J Mater Sci Technol, 2016, 32(8): 745–752.
- [14] 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.
LV Zhihui, HONG Tianzeng, NAI Xueying, et al. J Inorg Mater, 2017, 32(1): 81–85.
- [15] ZHAO W P, WU Y M, XU J, et al. Retracted Article: effect of ethylene glycol on hydrothermal formation of calcium sulfate hemihydrate whiskers with high aspect ratios[J]. Advances, 2015, 5(62): 50544–50548.
- [16] ZHAO W P, GAO C H, SANG H F, et al. Calcium sulfate hemihydrate whisker reinforced polyvinyl alcohol with improved shape memory effect[J]. RSC Adv, 2016, 6(58): 52982–52986.
- [17] 李铭, 李智力, 张泽强, 等. 混合脂肪酸钠辅助制备硫酸钙晶须[J]. 无机盐工业, 2022, 54(6): 66–72.
LI Ming, LI Zhili, ZHANG Zeqiang, et al. Inorg Chem Ind, 2022, 54(6): 66–72.
- [18] QI Y H, WU J X, QIN S C, et al. Characterization and mechanism of natural rubber composites reinforced by modified calcium sulfate whisker[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 140(27): e53911.
- [19] 魏亚茹. 硫酸钙晶须改性行为及应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
WEI Yaru. Study on modification behavior and application of calcium sulfate whisker[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [20] DONG F Q, HUANG Z Y, TAN H B, et al. Effect of additives on calcium sulfate hemihydrate whiskers morphology from calcium sulfate dehydrate and phosphogypsum[J]. Mater Manuf Process, 2016, 31(15): 2037–2043.
- [21] 汪潇, 金彪, 王宇斌, 等. 阴离子在脱硫石膏晶须水热结晶中的作用机理[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(3): 473–480.
WANG Xiao, JIN Biao, WANG Yubin, et al. Chem J Chin Univ, 2020, 41(3): 473–480.
- [22] 朱利文. 常压酸化法制备无水硫酸钙晶须工艺研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2010.
ZHU Liwen. Research on preparation of calcium sulfate whiskers by atmospheric acidification method[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2010.
- [23] 江南, 薛彩虹, 张超, 等. 改性硫酸钙晶须增强聚丙烯复合材料的制备与表征[J]. 塑料, 2019, 48(1): 1–6.
JIANG Nan, XUE Caihong, ZHANG Chao, et al. Plastics, 2019, 48(1): 1–6.
- [24] LIN S J, TIAN Y, ZHANG W, et al. Enhanced photocatalytic activity over ZnO supported on calcium sulfate whisker derived from desulfurization gypsum[J]. Korean J Chem Eng, 2022, 39(12): 3267–3276.
- [25] 孟长功. 大连理工大学无机化学教研室编. 无机化学[M]. 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 593.
- [26] HONG T Z, LV Z H, LIU X, et al. A novel surface modification method for anhydrite whisker[J]. Mater Des, 2016, 107: 117–122.

Inorganic Trisodium Phosphate-Organic Stearic Acid Composite Modification of Calcium Sulfate Whisker

WU Jinxiu^{1,2,3}, ZHANG Yiming^{1,2,3}, MA Yulong^{1,2,3}, LIU Zhaogang^{1,2,3}, HU Yanhong^{1,2,3}, ZHANG Xiaowei^{1,2,3}, LI Jianfei^{1,2,3},
FENG Fushan^{1,2,3}

(1.School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

2. Key Laboratory of Green Extraction and Efficient Utilization of Light Rare Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

3. Key Laboratory of Rare Earth Wet Metallurgy and Light Rare Earth Applications in Inner Mongolia Autonomous Region, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Extended Abstract

Introduction Rare earth gypsum is an industrial by-product generated from the treatment of wastewater produced by the rare earth metallurgical process, and its recycling is a strategic measure for the current green metallurgy and cleaner production. In addition, the filler reinforcing agent for natural rubber in polymers is mainly carbon black or other materials such as calcium carbonate, which will cause a large amount of carbon emissions in the production process. Calcium sulfate whisker (CSW) is a new reinforcing agent in rubber composites, while its surface is hydrophilic and has poor compatibility with organic matrix. This work aims at the above

problem by using inorganic trisodium phosphate-organic stearic acid composite modification, thus changing the surface polarity of CSW and improving the compatibility with organic matrix.

Methods 20 g/L CSW was dispersed in 100 mL of trisodium phosphate solution (0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025 mol/L), then ultrasonicated for 2 min, and stirred at room temperature to make the solution mixed homogeneously. The solution was filtered and washed to obtain inorganic modified CSW (1-CSW). Subsequently, 1-CSW was dispersed in 100 mL of ethanol, and stearic acid (0, 1%, 6%, 11%, 16%, 21% of CSW addition) was added to the solution, and the slurry was heated (60, 70, 80, 90 °C, and 100 °C) in an oil bath for a certain time (10, 15, 20, 25 min, and 30 min) under magnetic stirring. The final product was cooled to room temperature, then filtered and washed with anhydrous ethanol for five times, and dried at 100 °C for 1 h to obtain the composite modified CSW (2-CSW).

Results and discussion The optimal modification conditions for inorganic-organic surface modification of CSW were determined by one-way experiments: CSW addition as 20 g/L, optimal amount of stearic acid as 6% of CSW, modification time as 10–15 min, modification temperature as 80 °C, and concentration of trisodium phosphate as 0.02 mol/L. XRD patterns indicated that the modified products were mainly monoclinic hemihydrate (HH) calcium sulfate with the presence of a small amount of monoclinic dihydrate (DH) calcium sulfate. It can be seen that the surface modifier contributed to the transformation of CSW from dihydrate to hemihydrate calcium sulfate. TEM analysis was performed that the surface modifier existed in amorphous form on the surface of the whisker. A transparent coating layer on the surface of 2-CSW can be clearly observed. The enlarged TEM image shows that the average thickness of the hydrophobic layer on the surface of 2-CSW is about 121.26 nm. Infrared spectroscopy analysis shows that inorganic trisodium phosphate and organic stearic acid were successfully modified on the surface of CSW. Thermal stability analysis shows that the first mass loss of CSW is perfectly agreement with the theoretical water content in CSW. The second weight loss is due to the decomposition of stearic acid. XPS analysis of the surface elements and contents proves that trisodium phosphate and stearic acid are successfully encapsulated on the surface of 2-CSW.

Conclusions The surface modification of CSW was successfully realized through a series of one-factor experiments to change the surface property of this whisker from hydrophilic to hydrophobic. The optimal modification conditions were as follows: concentration of CSW: 20 g/L, stearic acid modifier: 6% of CSW, trisodium phosphate: 0.02 mol/L; modification time: 15 min at 80 °C. The morphology of CSW remained the original form after the modification, but the crystal structure of the whisker was transformed from DH to HH, and the surface property was changed from hydrophilic to hydrophobic. The contact angle of 2-CSW reached a maximum of 104.23 °, and the thickness of its hydrophobic layer was 121.26 nm. The modification mechanism is that the surface of CSW firstly generates CaHPO_3 and Ca(OH)_2 , then undergoes a bonding reaction with stearic acid, generating a nanoscale hydrophobic layer with a $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO-Ca}$ -structured nanoscale. The layer protects CSW from denaturation by the external environment, maintains the unique properties, and confers compatibility with organic substrates.

Keywords rare earth gypsum; calcium sulfate whiskers; surface interface; composite modification