

文章编号: 1005-8893(2000)01-0005-06

硫酸钡、硫化锌和立德粉有机化改性的表面性质^{*}

张恽文¹, 杜梁艳², 卢晓峰²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 利用不同浓度的油酸钠对硫化锌、硫酸钡和立德粉进行有机化改性, 测定了改性样品的比表面、比孔容、平均孔半径的变化。研究了它们的吸附性质和润湿性质, 结果表明: 比表面和比孔容随浓度的增加而减少, 孔分布有所变化。对水和环己烷的润湿热呈递减趋势, 改性样呈疏水性。

关键词: 硫酸钡; 硫化锌; 立德粉; 表面改性; 吸附; 润湿热
中图分类号: O 648 **文献标识码:** A

立德粉是一种填料, 它由硫酸钡和硫化锌所组成, 比例为 7:3。立德粉广泛用于涂料、橡胶或塑料中, 由于其表面的亲水性能, 使其在有机体系中的应用受到一定程度的限制。本文用价格低廉的阴离子表面活性剂油酸钠对立德粉、硫酸钡和硫化锌进行处理, 以实现其表面有机化改性, 并对改性后的立德粉、硫酸钡和硫化锌进行表面性质的研究, 测定了吸附等温线、润湿热、接触角及比表面。希望对立德粉、硫酸钡、硫化锌三者进行改性而得的数据可以互相联系, 对其所作的理论解释互相支撑。

1 实验部分

1.1 试剂

硫酸钡、硫化锌、油酸钠、正丙醇、环己烷均为 AR 级, 立德粉(自配)。

1.2 吸附等温线测定

于数个磨口锥形瓶分别称取硫酸钡(或硫化锌、立德粉), 加入油酸钠溶液, 其初浓度 C_0 , pH 为 11, 在 25℃ 下的恒温箱中震荡 1 h, 然后离心分离, 用溴甲酚绿碱性分相滴定法^[1]分析溶液

的平衡浓度 C , 吸附量按公式 $\Gamma = V(C_0 - C)/m$ 计算。

1.3 润湿性质的测定

润湿热的测定方法见文献[2], 接触角用 PC01 型粉末接触角测定仪测定^[3], 并按 Washburn 公式计算。其中硫酸钡、硫化锌和立德粉原样对水和环己烷的接触角以零作为计算基准。

1.4 物理结构的测定

由 ASAP 2010 吸附仪静态容量法测得, 处理温度 120℃。

2 结果和讨论

2.1 油酸钠在立德粉、硫酸钡和硫化锌表面上的吸附

硫酸钡和硫化锌、立德粉对油酸钠的吸附等温线示于图 1、图 2 和图 3。因为油酸钠溶液在 pH < 9 时易水解, 因此实验控制溶液 pH 为 11。

由图 1 可见, 硫酸钡对油酸钠的吸附等温线类似于气体吸附中的 BET 二型等温线, 是多层吸附, 吸附量不断增加, 无极限饱和值。在平衡浓度较低

* 收稿日期: 1999-11-26

时就有较高的吸附量, 如平衡浓度为 $6.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫酸钡吸附的油酸钠分子为 $4.19 \text{ 个}/\text{nm}^2$, 相当于 1.25 层吸附, 是化学吸附, 该浓度以上则为物理吸附。如平衡浓度为 $33.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 每平方纳米容纳了 20.68 个油酸钠分子, 相当于 6.18 层吸附。

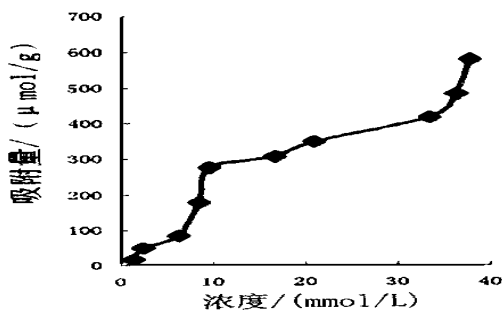


图 1 改性硫酸钡对油酸钠的吸附等温线

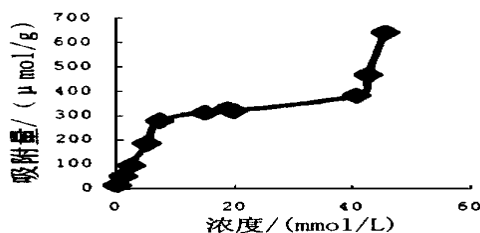


图 2 改性硫化锌对油酸钠的吸附等温线

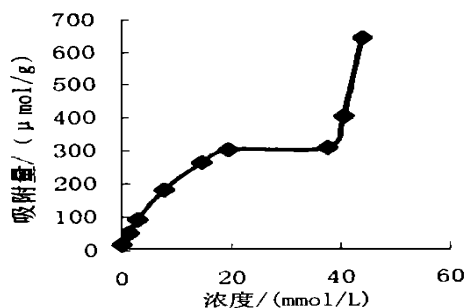


图 3 改性立德粉对油酸钠的吸附等温线

已知油酸钠的 CMC 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4], 所配制的油酸钠溶液除 1 个 7 倍于 CMC 外, 其他的均在 10 倍以上 (大约为 20 倍至 300 倍)。在这样浓的溶液中, 油酸钠形成的胶团有球状的, 也有棒状的和层状的。当加入固体粉末时, 首先发生化学吸附, 油酸钠结合在固体表面, 然后球状胶团和聚集数较大的棒状胶团和聚集数巨大的层状胶团^[5]通过碳氢链之间的相互疏水作用覆盖在硫酸钡表面, 吸附量越大, 覆盖的层状胶团越多, 因而无极限饱和值。胶团在表面的覆盖不是一层一层整齐有序的, 不是先覆盖球状胶团, 后覆盖棒状胶团, 最后覆盖层状胶团, 而是几类胶团同时参差不齐地覆盖

在表面上, 这一点可由表面润湿性得到证明。

由图 2 可见, 硫化锌的吸附等温线和硫酸钡的一样, 也相似于气体吸附中的 BET 二型等温线, 当在平衡浓度较低时就有较高的吸附量, 为化学吸附; 当 $C > 31.95 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 表面吸附量也急剧上升, 此时同硫酸钡一样, 也认为是高浓度溶液中的球状、棒状、层状胶团覆盖于固体表面, 形成多层吸附, 不具饱和值。

由图 3 可见, 立德粉的吸附等温线和硫酸钡的一样, 也相似于气体吸附中的 BET 二型等温线, 吸附没有极限饱和值, 而是随着平衡浓度的增加吸附量不断增加。除了浓度 $(16-31) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这一段外, 其他浓度段的吸附量呈急剧上升趋势。根据立德粉的比表面值 $13.3557 \text{ m}^2/\text{g}$ 和油酸钠分子截面 0.3 nm^2 ^[3] 计算, 浓度小于 $4.44 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为化学吸附。该浓度值以上为物理吸附, 假设吸附是一层一层进行, 最大吸附层可达 8.7。

2.2 有机化改性对硫酸钡、硫化锌和立德粉表面润湿性质的影响

2.2.1 改性硫酸钡对水和环己烷的接触角

改性硫酸钡对水和环己烷的接触角关系示于图 4。

4。

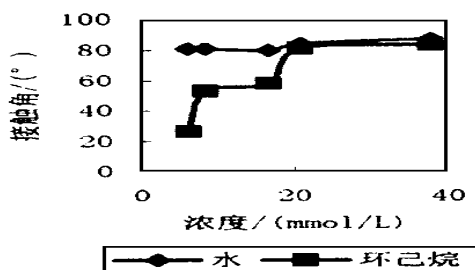


图 4 改性硫酸钡接触角与浓度的关系

由图 4 可知, 改性硫酸钡/水/空气的接触角基本上在 82° 左右, 说明它的疏水性接近, 都比较大, 这是因为表面吸附的胶团为疏水性油酸根; 而改性硫酸钡/环己烷/空气的接触角也随着浓度的增加而增加。由吸附等温线知吸附量随浓度递增, 照理, 吸附量大, 疏水性应该大, 但是, 由接触角显示的疏水性反而呈现递减的趋势。这一点也许可以这样来解释: 油酸钠吸附量增加, 表面胶团的数量及体积都增加。吸附量小时, 以球状胶团吸附为主。吸附量增加, 不但棒状胶团和层状胶团的吸附量增加, 而且胶团的排列也不齐, 彼此拥挤。吸附量大到一定程度, 外层以层状胶团的吸附为主, 胶团排列不齐及拥挤的结果是使胶团变形, 特别是层

状胶团最容易变形。胶团变形的结果是使某些亲水基朝外，因而减少了疏水性。随着吸附量的增加，不整齐及拥挤现象越严重，层状胶团也越多，胶团的变形也越多，朝外的亲水基也越多，疏水性递减。

2.2.2 改性硫化锌对水和环己烷的接触角

改性硫化锌对水和环己烷的接触角关系见表1。

表 1 改性硫化锌接触角与浓度的关系

C/ (mmol·L ⁻¹)	0	0.335	1.51	2.785	33.95	42.44
水	0°	0°	0°	90°	90°	90°
环己烷	0°	0°	0°	0°	23°4′	50°12′

由表1可知硫化锌/水/空气的接触角只有两个极端值：0°和90°。当 $C \leq 1.51 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，接触角为零。这表明硫化锌的表面尚有离子或极性分子存在。

我们假设硫化锌表面虽然不是单层吸附，但吸附在表面的胶束未必完全包复硫化锌表面，使得表面依旧存在较多的极性基团，从而接触角与硫化锌原样一样为零。当 $C \geq 2.785 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，接触角为90°。说明硫化锌完全憎水，其表面已完全为油酸钠胶团所覆盖，没有极性基团存在。因此，油酸钠胶团必定是疏水基团在外。这一点与我们在水中作的改性硫化锌的沉浮实验（表2）所得结果相合。

表 2 改性硫化锌的沉浮

C/ mmol·L ⁻¹	原样	0.335	1.51	2.87	3.95
不搅拌	全沉	全沉	1/3 浮	全浮	全浮
搅拌	全沉	全沉	1/5 浮	全浮	全浮

硫化锌/环己烷/空气的接触角只有3个数值：0°，23°4′，50°12′。对于 $C < 31.95 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的改性样品，接触角为零，表现出亲油性。而 $C \geq 33.95 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，接触角为23°4′，50°12′。呈现出亲油性递减，这一点与硫酸钡/环己烷/空气的接触角的数据相似，其理论解释相应一致：表面所吸附的油酸钠胶团大到一定程度后，胶团就不能有序排列，使疏水基团一律朝外，而是互相挤着，很不整齐有序，有的地方就变得亲水基团朝外了。

2.2.3 改性立德粉对水和环己烷的接触角

改性立德粉对水和环己烷的接触角示于图5。由图5可知，改性立德粉/水/空气的接触角基本上都是80°左右，说明改性立德粉表面为油酸钠所覆盖，呈现疏水性。

改性立德粉/环己烷/空气的接触角随着浓度的增加而增加，这似乎表明其疏水性随着浓度的增加

而递减。由吸附等温线知吸附量随浓度递增。照理，吸附量大，疏水性也应该大，但是，由接触角显示的疏水性反而呈现递减的趋势。其理论解释相应一致：表面所吸附的油酸钠胶团大到一定程度后，胶团就不能有序排列，使疏水基团一律朝外，而是互相挤着，很不整齐有序，有的地方就变得亲水基团朝外了。

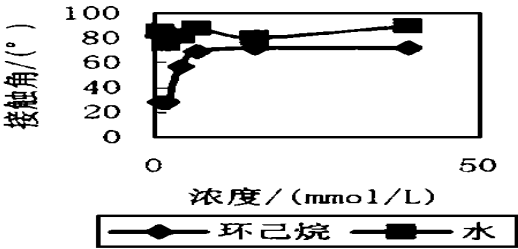


图 5 改性立德粉接触角与浓度的关系

2.2.4 改性硫酸钡和硫化锌、立德粉的润湿热

改性硫酸钡和硫化锌、立德粉的润湿热见于表3、表4和表5。

表 3 改性硫酸钡的润湿热 J·g⁻¹

C/ (mmol·L ⁻¹)	原样	8.49	16.7	33.45	37.94
水	6.27	4.86	4.53	1.80	1.59
环己烷	2.75	5.18	6.18	6.01	5.9

表 4 改性硫化锌的润湿热 J·g⁻¹

C/ (mmol·L ⁻¹)	原样	0.324	2.785	5.49	15.23	40.9	42.44
水	8.6	5.43	0.95	-0.03	-2.56	-0.03	-5.31
环己烷	5.81	7.64	6.84	7.95	6.11	4.95	0.05

表 5 改性立德粉的润湿热 J·g⁻¹

C/ (mmol·L ⁻¹)	0	1.27	4.44	7.04	13.9	16.41
水	17.32	15.88	9.57	9.86	6.97	1.75
环己烷	7.65	19.32	12.79	24.28	10.21	6.31

由表可见，改性后的硫酸钡和硫化锌、立德粉在环己烷中的润湿热大于在水中的润湿热，说明改性后的硫酸钡和硫化锌、立德粉由极性变为非极性，由亲水变为疏水。这符合：极性固体在极性液体中的润湿热比在非极性液体中的大，而非极性固体的润湿热与此相反的规律。

改性硫酸钡、硫化锌、立德粉对水的润湿热都小于原样对水的润湿热，这也说明通过改性，硫酸钡和硫化锌、立德粉由极性变为非极性，由亲水变成疏水。

改性硫酸钡和硫化锌、立德粉对水的润湿热呈现出随浓度的增大而递减的趋势，说明疏水性随着浓度的增加而增加，这一点与其对水的接触角为82°或90°比较一致。

改性后的硫酸钡及硫化锌、立德粉对环己烷的

润湿热基本上大于原样, 也说明通过改性亲水变疏水, 所以润湿热变大。

立德粉原样对水的润湿热远大于对环己烷的润湿热。这符合极性固体在极性液体中的润湿热比在非极性液体中的大, 而非极性固体的润湿热则与此相反的规律, 与我们在改性硫酸钡和改性硫化锌的研究结果一致。

由表 4 可知, 硫化锌对水的润湿热出现负值。我们可以有如下解释: 测定的相对润湿热由两部分组成, 一是硫化锌放热, 一是吸附在表面上的油酸钠胶团溶解时吸热, 经过定量实验测出油酸钠在水中的相对润湿热为 $-6.24 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 则得出润湿热的正负取决于两部分热量的相对大小。当浓度为 $5.49 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附量已达 $84 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 表面胶团的数量已相当大, 所以油酸钠的吸热效应大于硫化锌的放热效应, 润湿热呈现负值。

对于改性硫化锌与环己烷的润湿热, 由表 4 可知, 当 $C < 15.23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 基本相同, 大于此浓度时, 润湿热数据有明显的下降, 这个规律与改性硫化锌/环己烷/空气的接触角数据比较一致, 说明: 表面吸附量达到一定程度时, 疏水性反而下降。

改性硫酸钡和硫化锌对环己烷的润湿热随浓度的增加有着递减的趋势, 这可表明改性硫酸钡及硫化锌的疏水性基本上随浓度的增加而递减, 这与它们对环己烷的接触角递增一致。

2.3 物理结构的测定及讨论

改性硫酸钡和硫化锌、立德粉的物理结构示于表 6、表 7 及表 8。

表 6 改性硫酸钡的物理结构

$C/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	原样	2.40	8.49	20.97	37.94
$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	12.12	0.74	0.63	2.89	0.80
$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.0177	0.0018	0.0017	0.0061	0.0017
R/nm	5.85	9.52	10.77	8.45	8.39

表 7 改性硫化锌的物理结构

$C/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	原样	1.51	5.49	33.95	45.93
$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	47.37	46.59	27.94	21.04	16.03
$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.1441	0.1154	0.0882	0.0712	0.0511
R/nm	12.16	9.91	12.63	13.54	12.76

表 8 改性立德粉的物理结构

$C/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	2.96	7.04	15.98	39.44
$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	13.36	14.40	10.47	5.58	4.86
$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.03892	0.03852	0.03004	0.0209	0.01524
R/nm	11.6574	10.7039	11.4800	14.9876	12.5310

由表可见, 改性硫酸钡的比表面比原样的急剧

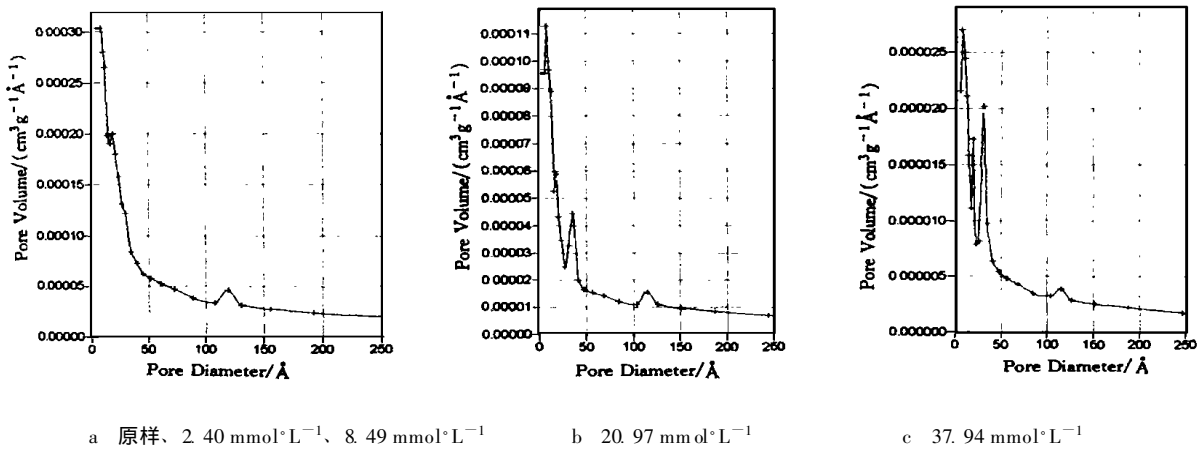
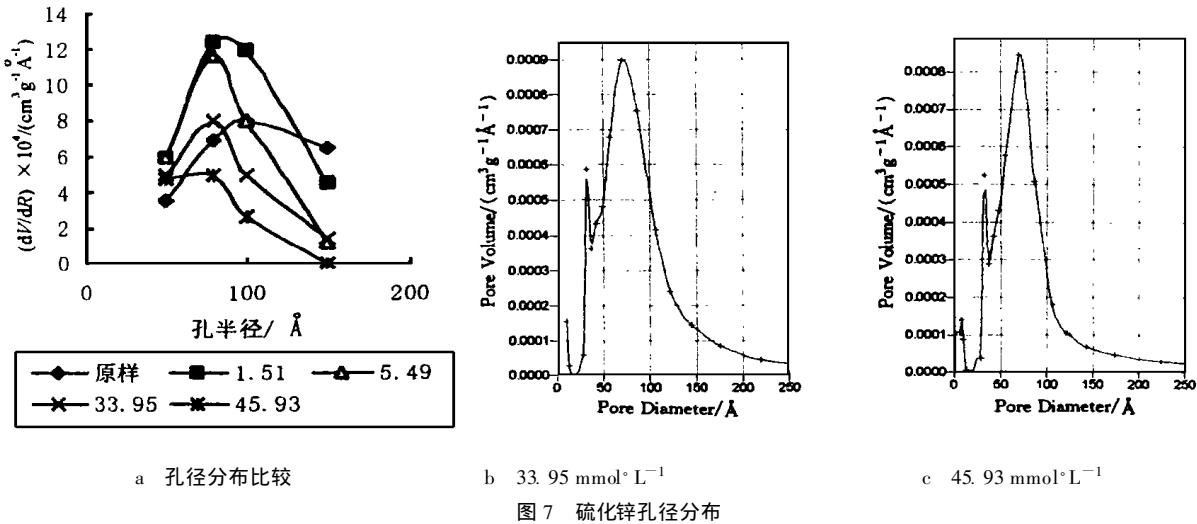
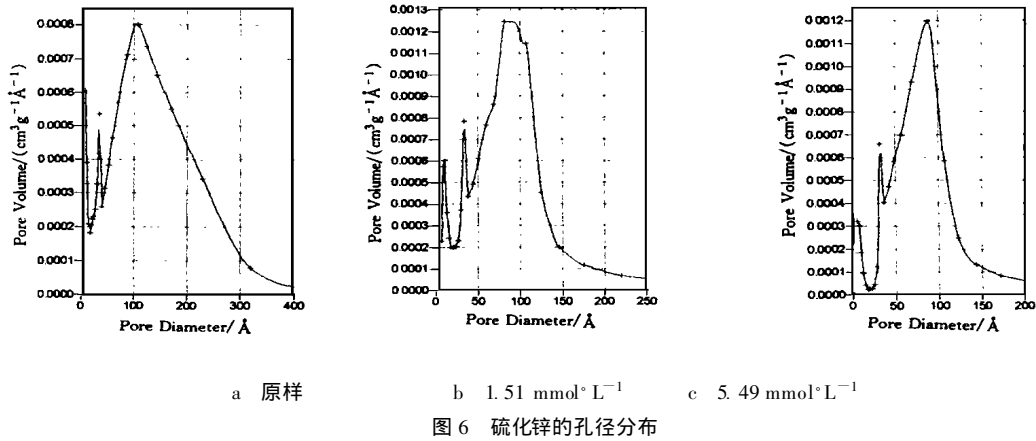
减小, 且比表面和孔体积在浓度 $20.97 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 都出现极大值。而改性硫化锌和改性立德粉无此现象, 它们的比表面随平衡浓度递减。三种改性样的孔体积都随平衡浓度的增加而递减, 这是由于油酸钠对微孔产生堵塞, 所以使比表面和孔体积减小, 平衡浓度越大, 吸附量越高, 堵塞越严重, 比表面和孔体积下降越多。对于改性硫化锌和改性立德粉, 在平衡浓度较小时, 由于比表面和孔体积同步下降, 所以平均孔半径变化不大。

对于改性立德粉, 当平衡浓度较大时, 平均孔半径反而较大, 这是因为比表面的下降率高于孔体积的下降率, 如浓度为 $15.98 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $39.44 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品。

硫化锌的孔径分布如图 6 和图 7, 硫酸钡的孔径分布如图 8。由图 6 至图 8 可知, 硫化锌原样孔分布比较松散, 而改性样的孔分布比较集中在 $(4-15) \text{ nm}$ 之间, $R > 15 \text{ nm}$ 的大孔已经很少, 说明改性之后, 大孔减少, 孔分布变窄。也说明油酸钠比较容易堵塞大孔, 对小孔几乎没有多少堵塞, 这可能与油酸钠本身的分子大小有关。 $5.49 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 样的大孔减少率更甚于 $1.51 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 样, 所以 $1.51 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 样的比表面和比孔容与原样相差不多, 而浓度 $5.49 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上样品的比表面和比孔容都急剧下降。另外, 改性样的孔分布峰形一致, 但比孔容数值递减, 如极大值都在 $(7-8) \text{ nm}$ 之间, 但极大值的数值不同, 分别为 $(12.5 \times 10^{-4}, 11.7 \times 10^{-4}, 9.0 \times 10^{-4}, 8.5 \times 10^{-4}) \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$, 呈递减趋势。说明油酸钠浓度增加, 堵塞也增加。

硫酸钡原样的孔径分布是改性样的十倍, 说明油酸钠对硫酸钡有相当大量的堵塞, 所以比表面和比孔容只有原样的 5% 和 10%。无论原样或是改性样, 他们的孔分布都集中在 $R = 5 \text{ nm}$ 以内, 几乎没有 $R > 5 \text{ nm}$ 的孔。但是浓度 $20.97 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品例外, 它的比孔容远远超过其他样, 这一点与表 6 的数据相合, 无论比表面还是比孔容都大于其他样, 现尚不能解释, 有待进一步工作。

立德粉原样的孔径分布为图 9, 其他改性立德粉孔径分布如图 10、图 11、图 12 是立德粉孔径分布比较。由图 9 至图 12 可知, 原样的孔径分布与改性样品的孔径分布不一致, 说明立德粉改性后孔径分布发生了变化。改性样孔径最大分布位于 8 nm , 原样位于 11 nm 。由图可见, 原样和改性样的孔径分布在 $R < 5 \text{ nm}$ 相差不多, 都有两个极大



值：在 R 为 3 nm 及 1 nm 附近。由图 12 可知，在 $R > 5 \text{ nm}$ 时，原样和改性样的孔径分布有很大的不同。如 $R = 15 \text{ nm}$ 处，原样比孔容为 $1.65 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ，改性样只有原样的 $1/3$ 左右；而 $R = 20 \text{ nm}$ 时，原样比孔容尚有 $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ，改性样则分别为 $(0.25 \times 10^{-4}, 0.46 \times 10^{-4}, 0.1 \times 10^{-4}) \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。也即是说，立德粉经过改性后，大孔减少，几乎没有 15 nm 以上

的大孔，孔分布变窄，这说明油酸钠能有效地堵塞大孔，不大能够堵塞小孔，这可能与油酸钠分子本身的大小有关。

改性硫酸钡的平均孔半径比原样大许多，而改性硫化锌和改性立德粉的平均孔半径与原样差不多。立德粉改性前后的孔径分布规律与硫化锌改性前后的孔径分布规律相同，与硫酸钡的不同。

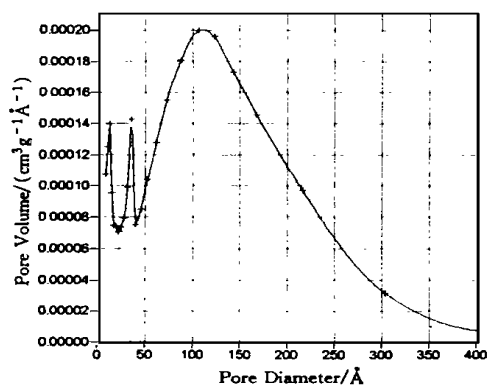


图9 立德粉的孔径分布

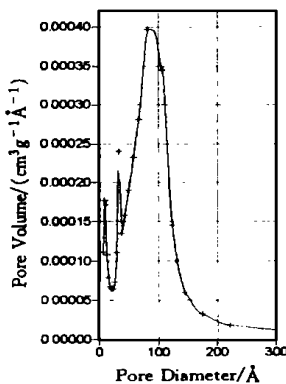
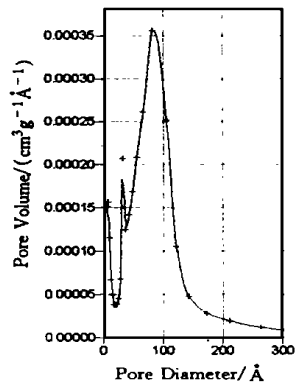
a 2.096 mmol·L⁻¹b 7.04 mmol·L⁻¹

图10 改性立德粉孔径分布

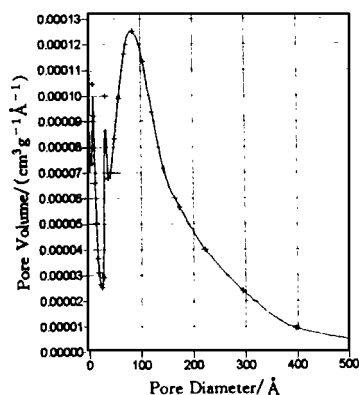
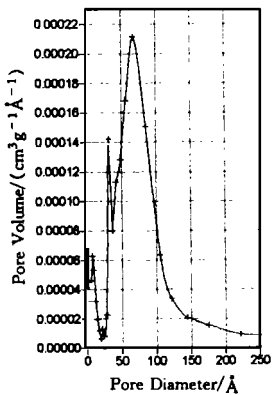
a 15.98 mmol·L⁻¹b 39.44 mmol·L⁻¹

图11 改性立德粉孔径分布

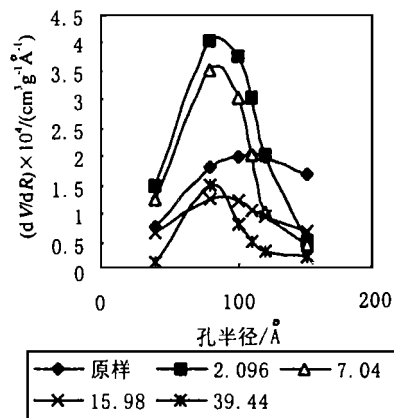


图12 改性立德粉孔径分布比较

参 考 文 献

- [1] 钟雷, 丁悠单. 表面活性基及其助剂分析 [M]. 杭州: 浙江科技出版社, 1991. 98—100.
- [2] 沈钟. 憎水性硅胶的制备及其吸附性能的研究 [J]. 化学通

报, 1961, 4: 51.

- [3] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 165—167.
- [4] 天津大学物理化学教研组. 物理化学 (下) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1983. 180.
- [5] 赵国玺. 表面活性剂物理化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1984. 156.

The Surface Character of Organic Barium Sulfate, Zinc Sulfide and Lithopone

ZHANG Yun—wen¹, DU Liang—yan, LU Xiao—feng

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: In this article, sodium oleate with different concentration is used to modify Barium Sulfate, Zinc Sulfide and lithopone. The specific surface area, specific pore volume and the average pore radius of the same samples were determined. The wetting and adsorption properties of the same samples were studied. The results indicate: with increasing concentration, 1 the specific surface area and specific pore volume decreased, pore size distribution is changed. 2 the heat of wetting in the water and cyclohexane decreased.

Key words: barium sulfate; zinc sulfide; lithopone; surface modify; wetting; adsorption