溶胶处理对硅灰石表面性质的影响

沈健 嵇根定 黄艳 胡柏星 杨诚 丁龙福 黄元富

(南京大学化学系,南京 210008)

本工作用锡和锌两种溶胶对硅灰石进行表面处理。用酸碱测定、X-射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、粒度分析、比表面测定和扫描电子显微分析(SEM)等方法研究了溶胶处理对硅灰石表面化学性质和物理性质的影响情况。结果表明经过溶胶处理,锡或锌是以氧化物的形式包覆在硅灰石的表面,使得硅灰石的表面组成、形貌和酸碱性都发生了变化。

关键词: 硅灰石 溶胶改性 表面形貌 表面性质

硅灰石由于具有一定的长径比及其他独特的性能,作为聚合物基复合材料的增强填料,七十年代末首先在美国,继而在其他国家得到了迅速的发展[1]。国内近年来,用溶胶/偶联剂对硅灰石进行改性,得到了显著的效果[2,3]。深入研究溶胶处理对硅灰石表面性质的影响,对于弄清改性机理和提高改性效果有着重要意义。

本工作用锡和锌两种溶胶对硅灰石进行表面处理。用酸碱测定、XPS、FT-IR、粒度分析、比表面测定和SEM等方法研究了溶胶处理对硅灰石表面化学性质和物理性质的影响情况。

实验部分

一. 主要试剂:

硅灰石系吉林大顶山生产的工业级,200目。

四氯化锡、氯化锌和二氯化锡为化学纯。

二. 溶胶的配制和包覆处理

在保证溶胶稳定的条件下,分别于室温和80℃,按溶胶中锡或锌与硅灰石的重量比为8‰的配比,将硅灰石一次加入到溶胶中,固定搅拌速度,进行处理。经过一定处理,过滤,用70℃的水冲洗三遍,120℃烘干,待用。

三. 仪器及分析

1. X-射线光电子能谱(XPS)分析: 用ESCA LAB MK-Ⅱ电子能谱仪对硅灰石、溶胶包覆硅灰石和氧化锌与硅灰石的混合物进行分析。X-射线源为 Mg$K\alpha$ 和 Al$K\alpha$,工作电压为15kV,工作电流为20mA,通过能为20eV,真空度低于 10^{-8}mbar。

2. 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析: 用170SX型傅里叶变换红外光谱仪,对硅灰石和溶胶处理硅灰石进行红外光谱分析。

3. pH值测定: 用S-29A型酸度计测定硅灰石和溶胶处理硅灰石配成的50wt%悬浮液的

本文于1991年3月1日收到。

本工作得到中国石化总公司和南京大学现代分析中心仪器测试基金的资助。

pH 值。

4. 扫描电子显微(SEM)分析: 将硅灰石和溶胶处理硅灰石在真空中喷镀金膜，经超声分散后，用 X-650 型扫描电子显微分析仪、控制加速电压为 20 和 25kV 时，观察粒子的表面形貌，放大 500 倍摄影。

5. 粒径分布的测定: 用沉降法[4]测定硅灰石和溶胶处理硅灰石的"Stockes 直径"和粒径分布。

6. 比表面测定: 用 BET 法[5]测定硅灰石和溶胶处理硅灰石的比表面。

结 果 与 讨 论

一. 溶胶处理对硅灰石表面酸碱性的影响

表 1 溶胶对硅灰石的诸性能的影响

Table 1 Effect of Hydrosol Treatment on Properties of Wollastonite

	pH value	specific area (m^2/g)	particle size distribution (%)				
			>80 (μm)	80–60 (μm)	60–40 (μm)	40–20 (μm)	<20 (μm)
$CaSiO_3$	10.0	1.6	39.4	15.2	13.1	22.2	10.1
$Sn/CaSiO_3$	5.0	3.8	20.3	10.2	21.7	33.2	14.2
$Zn/CaSiO_3$	7.9	1.2	41.3	20.9	21.2	13.4	4.3

从表 1 所列出的硅灰石和溶胶处理硅灰石 50wt%悬浮液的 pH 值比较可以看出，两种溶胶处理都降低了硅灰石的碱性，其中以锡溶胶处理降低的幅度较大，悬浮液的 pH 值从 10.0 降到了 5.0。锌溶胶处理降低的程度较小，仅下降了 2.1。由于两种溶胶的 pH 值相差较大，包覆后的硅灰石自然也反应出酸碱性的差异。

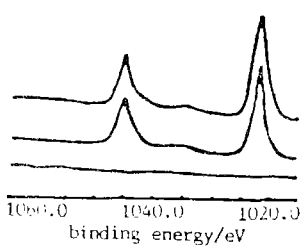

图 1 锌溶胶处理硅灰石的光电子能谱图

Fig.1 XPS spectra of untreated and zinc-hydrosol-treated wollastonite upper:$Zn/CaSiO_3$ middle:$ZnO+CaSiO_3$ down:$CaSiO_3$

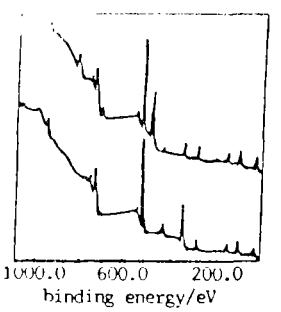

图 2 锡溶胶处理硅灰石的光电子能谱图

Fig.2 XPS spectra of unmodified and tin-hydrosol-modified wollastonite upper:$Sn/CaSiO_3$ down: $CaSiO_3$

二. 溶胶处理对硅灰石表面组成的影响

从硅灰石和溶胶处理硅灰石的 XPS 图(图 1 和图 2)可以清楚地看到，经过锡溶胶或锌溶胶处理的硅灰石，和未经处理的相比，分别在 830.0、714.0、486.6 和 1045.4、1022.2cV 多了两组峰，分别归属于锡的氧化物中锡的 MN，$3p_{1/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 特征峰[6] 和锌的 $2p_{1/2}$、$2p_{3/2}$ 特征峰[7]。说明经溶胶处理后，硅灰石表面增加了锡或锌的组分。

为了弄清楚锌在硅灰石表面的存在形式，我们将同样重量比的锌折算成氧化锌与硅灰石混合，进行 XPS 分析，结果在 1045.4 和 1022.2 处，同样出现了两个峰。这一结果证明锌溶胶是以氧化锌的形式存在于硅灰石的表面。

选择锌的 $2p_{3/2}$ 和钙的 $2p_{1/2}$ 结合能峰进行定量计算，得到锌溶胶包覆硅灰石表面的锌／钙原子比为 2.48。约为硅灰石和氧化锌混合物测得的锌／钙原子比的 10 倍，表明锌溶胶是包覆在硅灰石的表面。

从 FT-IR DR 图（图 3）可以看到，对比硅灰石的曲线，经锡溶胶处理的硅灰石在 2500cm^{-1}、1900cm^{-1} 和 1400cm^{-1} 处的三个峰都消失了，但锌溶胶处理的硅灰石在这些位置却依然存在三个峰。和标准谱图对照可以确定消失的是碳酸钙的特征峰，其中 1420cm^{-1} 附近的强吸收属于 C-O 伸缩振动[8]。由于锡溶胶处理的 pH 值较低，混杂在硅灰石中的碳酸钙发生了如下反应被除去。

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$$

而在锌溶胶处理的 pH 条件下，混在样品中的碳酸钙不发生上述反应，依然存在。

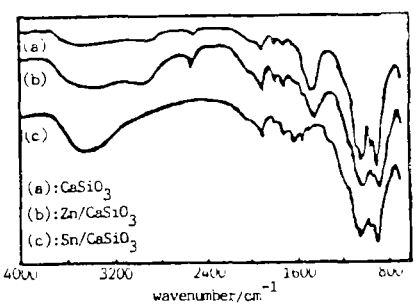

图 3　硅灰石和溶胶处理硅灰石的 FT-IR DR 图

Fig.3 FT-IR DR spectra of (a) $CaSiO_3$, (b) Zn / $CaSiO_3$, (c) Sn / $CaSiO_3$

三. 溶胶处理对硅灰石的表面形貌的影响

从图 4 硅灰石和溶胶处理硅灰石的 SEM 照片可以清楚地看出，针状硅灰石的棱角分明，表面凹凸不平。经过溶胶处理的硅灰石的表面边角，较未处理的硅灰石光滑，这是由于溶胶包覆到硅灰石的表面，嵌填了硅灰石的凹陷部位的缘故。

从表 1 比表面测定数据得到如下大小顺序:

$$\sigma_{锡/硅灰石} \approx \sigma_{盐酸/硅灰石} > \sigma_{硅灰石} > \sigma_{锌/硅灰石}$$

造成锌溶胶处理硅灰石的比表面小的原因，可能是锌溶胶包覆偏硅酸钙和碳酸钙粒子,特别是嵌填到针状偏硅酸钙的凹陷部位，减小了粒子的比表面。造成锡溶胶处理硅灰石的比表面最大的原因是由于锡溶胶包覆会略微减小硅灰石的比表面，但同时又除去了具有较小的比表面

的碳酸钙粒子，总的结果是增大了粒子的比表面。为了证实这一推断，我们用 0.01mol／L 稀盐酸溶液处理硅灰石，测得其比表面为 $3.6\times10^{-3}m^2kg^{-1}$，与锡溶胶处理硅灰石的比表面非常相近。

图 4 硅灰石和溶胶处理硅灰石的 SEM 图

Fig.4 SEM potograph of $CaSiO_3$, Sn / $CaSiO_3$ and Zn / $CaSiO_3$

left: $CaSiO_3$, middle: Sn / $CaSiO_3$, right: Zn / $CaSiO_3$

四. 溶胶处理对硅灰石粒径的影响

从表 1 可以看到，两种溶胶处理对硅灰石的粒径及其分布的影响是不同的。经过锡溶胶处理，粒径变细，小于 40μm 的粒子从未处理的 32.3%增加到 47.4%，大于 80μm 的粒子从未处理的 39.4%减少到 20.3%。而锌溶胶处理使得粒径变粗，小于 40μm 的粒子从未处理的 32.3%降至 17.7%，大于 80μm 的粒子从未处理的 39.4%增到 41.3%。从 Stockes 公式[4]可知，通过沉降法测算得到的“Stockes 直径”和粒子与介质的密度差的平方根成反比。偏硅酸钙和碳酸钙的密度分别为 2.92 和 2.71[9]，因此在同一沉降级分中，偏硅酸钙的“Stockes 直径”要小于碳酸钙的“Stockes 直径”。当锡溶胶处理硅灰石时，除去了同一级分中“Stockes 直径”较大的碳酸钙粒子，剩下都是较小的偏硅酸钙粒子，因此粒径变细。对于锌溶胶处理的硅灰石，由于较大的碳酸钙粒子依然存在，锌溶胶包覆到偏硅酸钙和碳酸钙的表面，故粒径变粗。

致谢: 感谢金永漱副研究员及光电子能谱室的同志们的帮助。

参 考 文 献

[1] Copeland, J.R., Good, S., 38th Ann. Tech. Conf. RP / C Inst. SPI, Session 13–G, 1983.

[2] 黄元富、沈　健等, 塑料工业, **27**, 60(1989).

[3] 沈　健、黄元富等，第三届全国高聚物表面与界面科学研讨会论文集，51–52 页,中国,常州, (1990).

[4] 童枯嵩, 颗粒粒度与比表面测量原理, 上海科学技术文献出版社, (1989).

[5] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).

[6] Wagner, C.D.,Gale, L.H., Raymond, R.H., *Anal. Chem.*, **51**, 466(1979).

[7] Gaarenstroom, S.W., Winograd, N.J., *Chem. Phys.*, **67**, 3500(1977).

[8] 王正熙、孙道桐等，塑料工业，**1**, 51(1987).

[9] 马世昌、杨子超等, 无机化合物辞典, 陕西科学技术出版社, (1988).

EFFECT OF HYDROSOL TREATMENT ON THE SURFACE PROPERTIES OF WOLLASTONITE

Shen Jian　　Ji Gending　　Huang Yan　　Hu Boxing
Yang Cheng　　Ding Longfu　　Huang Yunfu

(*Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing* 210008)

In this paper, wollastonite is modified with two kinds of hydrosol: Tin hydrosol and Zinc hydrosol. The effect of hydrosol treatment on the surface properties of wollastonite has been investigated with X–ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier–transform infrared (FT–IR) particle size analysis, measurement of specific surface area and scanning electron micrograph(SEM). The results suggest that tin or zinc encapsulates wollastonite in the form of oxide after the hydrosol treatment. The surface composition, surface topography and acid–base properties are changed by hydrosol treatment.

Keywords:　**wollastonite**　**hydrosol treatment**　**surface topography**　**surface property**