利用接触角筛选粉体磷酸一铵包裹型防潮剂

罗焕虎[1]，郭妤[1]，李云[2]，敖先全[1]，曾祥钦[1]，王海荣[1]
（1.贵州大学，贵阳 550025；2.贵州省环境工程评估中心，贵阳 550002）

摘要：目的 研究有机试剂包裹粉体磷酸一铵的接触角和防潮效果之间的关系，探索利用接触角筛选粉体磷酸一铵包裹型防潮剂的可行性。**方法** 使用油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、固体石蜡、硬脂酸和十六醇对磷酸一铵粉体进行包裹，采用 Washburn 动态法测量接触角，用吸湿速率间接表征防潮效果。**结果** 随着包裹后粉体接触角的增大，其吸湿速度会减小。**结论** 可以通过测试包裹后粉体接触角的大小来优选包裹剂，使粉体表面改性，提高了粉体的防潮效果。

关键词：接触角；吸湿速度；包裹剂；磷酸一铵；粉体
中图分类号：TB485.5；TS206 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2017)17-0087-04

Screening of Moisture-proof Inclusion Agent with Mono-ammonium Phosphate Powder by Contact Angle

LUO Huan-hu[1], *GUO Yu*[1], *LI Yun*[2], *AO Xian-quan*[1], *ZENG Xiang-qin*[1], *WANG Hai-rong*[1]
(1.Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2.Guizhou Environmental Engineering Assessment Center, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the feasibility of screening the moisture-proof inclusion agent with mono-ammonium phosphate powder by contact angle, through the study on the relationship between the contact angle and the moisture-proof effect with mono-ammonium phosphate powder coated with the organic reagent. Oleic acid, glycerol monostearate, lauryl amine, paraffin wax, stearic acid and cetyl alcohol were used as the wrapping agent of mono-ammonium phosphate powder. Washburn dynamic method was used to measure the contact angle. The moisture-proof effect was indirectly characterized by the moisture absorption rate. It was found that the moisture absorption rate of the coated powder would be decreased with the increase in its contact angle. The wrapping agent can be preferably selected by testing the size of the contact angle of the coated powder to modify the powder surface and improve the moisture-proof effect of the powder.

KEY WORDS: contact angle; moisture absorption rate; wrapping agent; mono-ammonium phosphate; powder

粉状磷酸一铵产品主要作为复混肥料生产的基础原料，因含有杂质而容易吸湿，吸湿后常使其表面部分溶解，当温度和湿度变化后将重结晶而导致产品结块[1—2]，不能满足用户需求。粉状磷酸一铵表面吸附水分子的润湿和毛细管凝结都可从表面化学中的杨氏方程得到解释，它们都涉及接触角 θ 这个概念。接触角 θ 是过固、液、气三相交界点所作的气液界面的切线与液固界面之间的夹角。当液体能完全润湿固体表面时，θ=0°；当液体完全不能润湿固体表面时，$\theta \geqslant 90°$。提高粉状磷酸一铵表面对水的润湿角，成为阻断粉体表面吸附水分子的关键[3—4]。采用某些有机化合物以分子膜的形态包裹无机粉体，可以令无机粉体表面改性，由于这些有机化合物具有疏水性，大大降低了无机粉体表面对水分子的吸附，从而缓解了无机粉体的吸潮现象[5—6]。

防潮效果的表征一般通过在一定的湿度条件下将样品存放一定的时间，根据其吸附水分的速率来评价防潮效果，往往需要较长的时间，效率较差，因而

收稿日期：2016-11-01
基金项目：贵州省科学技术基金（黔科合 J 字[2011]2065 号）
作者简介：罗焕虎（1978—），男，硕士，贵州大学讲师，主要研究方向为界面化学工程。

目前还没有一种较好的包裹型防潮剂的筛选方法。研究通过检测包裹防潮剂后粉体的接触角和粉体吸潮效果之间的关系，探索筛选防潮剂的方法。

1　实验

1.1　试剂与仪器

仪器：万分之一天平（BSM-220.4，上海卓精）、恒温恒湿试验箱（WHTH-1000-0-880，东莞市伟煌试验设备有限公司）。试剂：油酸、单硬脂酸甘油脂、固体石蜡(48 ~ 50 ℃)、硬脂酸、十六醇、十二胺，均为市售 AR；磷酸一铵（10-50-0 市购肥料）。

1.2　接触角的测定方法

固体粉体可以先压制成片状后再测定其接触角[7—9]。为保持粉体的特性，实验的接触角测定采用 Washburn 动态法[10—11]：固态粉体间的空隙相当于一束毛细管，由于毛细作用，液体能自发渗透进入粉体柱中，毛细作用与液体的表面张力和固体的接触角有关。它们之间的关系为：

$$h^2=(\gamma R\cos\theta/2\eta)t \tag{1}$$

式中：h 为液体上升高度；γ 为液体的表面张力；R 为粉体柱的有效毛细管半径；θ 为接触角；η 为液体的粘度；t 为时间。

由于测试管的润湿性[12]、粉体的形状[13]、孔径[14—15]和粒径[16]会对接触角的测定产生影响，试验中选取内径约 1 cm 的有刻度的同一根玻璃管进行实验，使用同一生产批次的磷酸一铵选取粒径在 100 ~ 80 目(0.15 ~ 0.2 mm)范围的粉体作为样品，使样品粒径和形状尽可能一致。

装填 4.0 g 样品粉体，振动玻璃管，使粉体紧密充填，装填高度为(93±1) mm，底部填装 2 mm 的棉花层。将填充好粉体的玻璃管垂直插入磷酸一铵饱和水溶液中，记录不同时间 t 液面的上升高度 h。以时间 t 与 h^2 作图，得到一条直线。原则上，时间 t 与 h^2 作图得到的直线应通过原点，但由于填装粉体的玻璃管底部有棉花层，以及实验误差等原因，直线略偏离原点。对于不同的上升高度 h，滞后的时间间距是相等的，因此并不会改变直线的斜率。

将磷酸一铵压片，用液滴法测其与磷酸一铵饱和水溶液的接触角，未包裹样品粉体表面对磷酸一铵饱和水溶液的润湿角 θ_0 为 0，即磷酸一铵饱和水溶液能完全润湿未包裹磷酸一铵样品粉体表面，因此 $\cos\theta_0$=1。用液滴法测定包裹后样品的接触角极度没有规律。在同一测试系统中进行被有机物包裹改性后的样品粉体对磷酸一铵饱和水溶液的接触角实验，由于粉体多孔塞毛细管平均半径、毛细管因子、液体的表面张力及粘度为定值，因此有机物包裹改性粉体的 t 与 h^2 关系直线的斜率与未包裹样品粉体的 t 与 h^2 关系直线的斜率之比即为其接触角的余弦值之比。已知未包裹样品粉体对待测液的接触角，就可计算出有机物包裹改性粉体对待测液的接触角，不必测定粉体多孔塞毛细管平均半径、毛细管因子、液体的表面张力及粘度。

1.3　防潮效果的测定方法

称取一定量样品，置于温度为 20 ℃、相对湿度为 70%的恒定环境中，测定样品存放一定时间后的质量变化，样品增加的质量即为吸收的水分质量。相同时间段内质量增加较小的样品，吸湿速度较小，包裹剂的防潮效果较好。相同时间段内质量增加较大的样品，吸湿速度较大，包裹剂的防潮效果较差。

2　结果与讨论

2.1　包裹剂对接触角的影响

分别以油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、固体石蜡、硬脂酸和十六醇为包裹剂，采用烟气包裹方法[17]，用量均为样品粉体质量的 0.1%，实验温度为 20 ℃。各物质包裹后样品粉体 h^2 与 t 的关系见图 1。

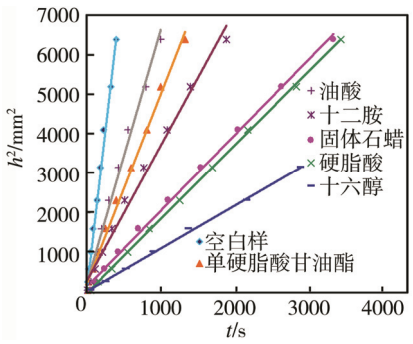

图 1　各物质包裹磷酸一铵粉体的 h^2 与 t 关系

Fig.1 Relationship between h^2 and t of each substance coated with mono-ammonium phosphate powder

计算得到各物质包裹样品粉体后与磷酸一铵饱和水溶液的接触角，结果见表 1。由表 1 可知，相同用量的油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、固体石蜡、

表 1　各物质包裹磷酸一铵粉体的接触角测定数据

Tab.1 The contact angle measurement data of each substance coated with mono-ammonium phosphate powder

序号	包裹剂	斜率 K	$\cos\theta/\cos\theta_0$	θ/(°)
1	无	16.130	1.0	0
2	油酸	6.418	0.398	66.5
3	单硬脂酸甘油脂	4.813	0.2984	72.6
4	十二胺	3.424	0.212	77.7
5	固体石蜡	1.929	0.120	83.1
6	硬脂酸	1.874	0.116	83.3
7	十六醇	1.087	0.067	86.1

硬脂酸、十六醇作为包裹剂，包裹后磷酸一铵粉体的接触角依次增大。

2.2　包裹剂用量对接触角的影响

包裹时，油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、固体石蜡、硬脂酸、十六醇按质量分数 0 ~ 0.2%分别包裹到样品粉体上，实验温度为 20 ℃。包裹剂用量与接触角的关系见图 2。

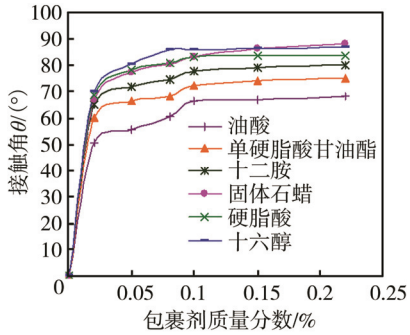

图 2　包裹剂质量分数与接触角的关系曲线

Fig.2 The relationship between the mass fraction of wrapping agent and the contact angle

由图 2 可知，包裹剂质量分数为 0.1%以后，被包裹的样品粉体对磷酸一铵饱和水溶液的接触角随包裹用量的变化趋于平缓。油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、硬脂酸和十六醇因含有极性基团，在磷酸一铵表面会占有一定比例，当质量分数增加到 0.1%以后，包裹后样品的表面极性基团的比例趋于定值，因此接触角也趋于定值。固体石蜡没有极性基团，接触角随包裹用量的增加而增加，但当质量分数增加到 0.1%以后，接触角随包裹质量分数的增加幅度已经很小。

2.3　防潮效果

1）不同包裹剂的防潮效果。取包裹剂质量分数均为 0.1%的试验样品，在 80 ℃条件下干燥 2 h 至质量不变。分别称取各试验样品 1 g，置于温度 20 ℃，相对湿度为 70%的恒温恒湿试验箱中，测定不同时间各试验样品的质量变化，结果见表 2。

表 2　样品在不同时间的累计吸水量

Tab.2 The total amount of water absorption of sample at different time　　g

包裹剂	累计时间/h					
	0.5	1	2	3	4	48
无	0.0180	0.0193	0.0219	0.0315	0.0417	0.0603
油酸	0.0164	0.0180	0.0196	0.0275	0.0386	0.0547
单硬脂酸甘油脂	0.0146	0.0173	0.0185	0.0220	0.0258	0.0485
十二胺	0.0128	0.0161	0.0166	0.0167	0.0170	0.0410
固体石蜡	0.0121	0.0134	0.0143	0.0163	0.0176	0.0399
硬脂酸	0.0116	0.0117	0.0143	0.0157	0.0169	0.0388
十六醇	0.0023	0.0041	0.0043	0.0042	0.0044	0.0289

由表 2 可知，累计时间相同时，油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、固体石蜡、硬脂酸、十六醇包裹样品的累积吸水量依次减少，包裹剂抑制了磷酸一铵粉体吸附水蒸气的速度。未包裹样品 48 h 的累积吸水量为 0.0603 g，接触角数据最小的油酸包裹样品的累积吸水量为 0.0547 g，为未包裹样品累积吸水量的 90.7%。接触角数据最大的十六醇包裹样品的累积吸水量为 0.0289 g，只有未包裹样品累积吸水量的 47.9%。相同质量分数的油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、固体石蜡、硬脂酸、十六醇作为包裹剂，吸湿速度依次逐渐下降，而这些试剂包裹后磷酸一铵粉体的接触角是依次增大的。

2）不同用量包裹剂的防潮效果。以防潮效果较好的十六醇包裹剂为例，取不同质量分数包裹剂的试验样品，在 80 ℃条件下干燥 2 h 至质量不变。分别称 1 g 试验样品，置于温度为 20 ℃，相对湿度为 70%的恒温恒湿试验箱中，测定不同时间各试验样品的质量变化，结果见表 3。

由表 3 可知，累计时间相同时，样品的累积吸水量随十六醇用量的增加而减小，而接触角随十六醇用量的增加而增大，即随着包裹后接触角的增大，磷酸一铵粉体的吸湿速度逐渐降低，防潮效果依次增加。

表 3　十六醇包裹样品在不同时间的累计吸水量

Tab.3 The total amount of water absorption of sample coated with cetyl alcohol at different time　　g

包裹剂质量分数/%	接触角 θ/(°)	累计时间/h					
		0.5	1	2	3	4	48
0	0	0.0180	0.0193	0.0219	0.0315	0.0417	0.0603
0.2	70.3	0.0152	0.0164	0.0182	0.0246	0.0354	0.0485
0.5	80.5	0.0101	0.0125	0.0164	0.0202	0.0232	0.0445
0.8	85.8	0.0036	0.0044	0.0048	0.0051	0.0056	0.0296
1	86.1	0.0023	0.0041	0.0043	0.0042	0.0044	0.0289
1.5	86.5	0.0016	0.0019	0.0023	0.0038	0.0039	0.0230
2	86.9	0.0013	0.0016	0.0023	0.0025	0.0035	0.0207

3　结语

当油酸、单硬脂酸甘油脂、十二胺、固体石蜡、硬脂酸、十六醇的质量分数均为粉状磷酸一铵的 0.1%时，其防潮效果依次增加。有机物包裹粉状磷酸一铵后，接触角增加，吸湿速度降低，可以用接触角的大小来筛选防潮包裹剂。使用接触角测试技术筛选包裹剂是一个非常经济、简便、快速有效的方法。

参考文献：

[1] 王仁宗, 阮自斌, 刘裕, 等. 复合肥泛白、粉化、长毛现象的原因分析[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(1): 51—54.
WANG Ren-zong, RUAN Zi-bin, LIU Yu, et al. Cause Analysis of Salting Out, Pulverization, Getting Mildew on Compound Fertilizer[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(1): 51—54.

[2] 刘志春, 罗焕虎, 谢燕. 喷雾包裹化肥粉体防结块的模型试验[J]. 贵州化工, 2008, 33(6): 1—2.
LIU Zhi-chun, LUO Huan-hu, XIE Yan. Anti-caking Model Test of Spray Packed Powdery Fertilizer[J]. Guizhou Chemical Industry, 2008, 33(6): 1—2.

[3] 刘奇龙, 袁志庆, 吴若梅, 等. 包装用白铁皮超疏水表面构建[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 31—34.
LIU Qi-long, YUAN Zhi-qing, WU Ruo-mei, et al. Fabrication of Super-hydrophobic Surface on Packaging Galvanized Sheet Steel[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 31—34.

[4] 高伟, 罗建举, 李荣册, 等. 西南桦木包装材料在热处理后的润湿性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(13): 66—70.
GAO Wei, LUO Jian-ju, LI Rong-ce, et al. Wettability of Betula Alnoides Packaging Materials after Heat Treatment[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 66—70.

[5] 叶志文. 表面活性剂改善硝酸铵吸湿性研究[J]. 精细化工, 2001, 18(2): 70—71.
YE Zhi-wen. Research on Improvement in Hydroscopicity of Ammonium Nitrate with Surfactants[J]. Fine Chemicals, 2001, 18(2): 70—71.

[6] 郝喜海, 陶芳香, 何维. 完全醇解型 PVA 包装薄膜的耐水性研究[J]. 包装工程, 2016, 37(3): 40—45.
HAO Xi-hai, TAO Fang-xiang, HE Wei. Water Resistance of Complete Alcoholysis PVA Packaging Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(3): 40—45.

[7] 王婕, 付晓恒, 赵静, 等. 超细粉碎对煤颗粒润湿性及表面张力的影响[J]. 中国粉体技术, 2016, 22(2): 32—36.
WANG Jie, FU Xiao-heng, ZHAO Jing, et al. Effect of Ultra-fine Grinding on Wettability and Surface Tension of Coal Particles[J]. China Powder Science and Technology, 2016, 22(2): 32—36.

[8] 温禄淳, 刘邱祖. 粒径对矿井粉尘表面润湿性影响的实验研究[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(4): 99—102.
WEN Lu-chun, LIU Qiu-zu. Experimental Research on Effect of Particle Size on Wettability of Mine Dust Surface[J]. China Powder Science and Technology, 2015, 21(4): 99—102.

[9] 范鹏飞, 刘邱祖. 液滴表面张力对煤尘润湿影响的数值模拟和实验研究[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(2): 86—89.
FAN Peng-fei, LIU Qiu-zu. Numerical Simulation and Experiments for Effect of Droplet Surface Tension on Wettability of Dusts[J]. China Powder Science and Technology, 2015, 21(2): 86—89.

[10] DEPALO A, SANTOMASO A C.Wetting Dynamics and Contact Angles of Powders Studied Through Capillary Rise Experiments[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 436: 371—379.

[11] 北京大学化学系胶体化学教研室. 胶体与界面化学实验[M]. 北京: 北京大学出版社, 1993.
Department of Colloid Chemistry, Department of Chemistry, Peking University. Colloid and Interfacial Chemistry Experiment[M]. Beijing: Peking University Publishing House, 1993.

[12] ALGHUNAIM A, ZHANG B M. Influence of Tube Wettability on Water Contact Angle of Powders Determined by Capillary Rise[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 492: 79—87.

[13] KIRCHBERG S, ABDIN Y, ZIEGMANN G. Influence of Particle Shape and Size on the Wetting Behavior of Soft Magnetic Micropowders[J]. Powder Technology, 2011, 207: 311—317.

[14] LI Xing-xun, FAN Xian-feng, BRANDANI S. Difference in Pore Contact Angle and the Contact Angle Measured on a flat Surface and in an Open Space[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 117: 137—145.

[15] NOWAK E, COMBES G, STITT E H, et al. A Comparison of Contact Angle Measurement Techniques Applied to Highly Porous Catalyst Supports[J]. Powder Technology, 2013, 233: 52—64.

[16] KIRDPONPATTARA S, PHISALAPHONG M, ZHANG B N. Applicability of Washburn Capillary Rise for Determining Contact Angles of Powders/porous Materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 397: 169—176.

[17] 曾祥钦, 谢燕, 李焱, 等. 粉体表面的烟气包裹技术: 中国, 101485967A[P]. 2009-07-22.
ZENG Xiang-qin, XIE Yan, LI Yan, et al. Flue Gas Coating Technology of Powder Surface: China, 101485967A[P]. 2009-07-22.