

沉积型煅烧高岭土表面改性与应用研究*

刘新海^{1,2} 沈上越¹ 李一波²

(1 中国地质大学研究生院,武汉 430074;2 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,郑州 450006)

摘要 应用试验证明,沉积型高岭土经超细粉碎、煅烧、超细磨矿和硅烷偶联剂表面处理后,作为高性能电缆胶料的填料,其填充性能得到明显的改善。

Abstract After ultrafine crush, calcined, superfine milled and surface modification by silane coupling agents, the calcined kaolin powder of surface modification can be the functional filler for high quality cable rubber material. The filling properties of the modified one are greatly improved, which has been confirmed by the application experiment.

关键词 沉积型高岭土 偶联剂 表面改性 应用试验

Key words sedimentary kaolin coupling agents surface modification application experiment

煅烧高岭土是一种性能独特、应用范围和用量不断增大的新型非金属矿物粉体材料。用沉积型高岭土为原料加工的煅烧高岭土,因其白度高、晶态好、孔隙率大、容重小、化学稳定性和绝缘性好、遮盖率强等特性,广泛用于油漆涂料、造纸、橡胶、塑料、电缆、陶瓷等领域,在现代高新技术产业发展和传统产业产品升级进步中起着重要作用^[1]。

高岭土表面改性是指根据应用的需要,用物理的、化学的或机械的方法对其粉体表面进行处理,以改变其表面的理化性质,如表面晶体结构和官能团、表面能、表面电性、表面浸润性、表面吸附和反应特性等,以满足现代新材料、新工艺和新技术的需要。通常的高岭土表面改性研究,是通过化学方法,使高岭土微粒表面包覆一层有机偶联剂化合物,从而使其表面性质发生变化,目的是当其用作橡胶或塑料填料时,增强其与有机基质间的相容性^[2]。

1 高岭土物化性能

1.1 样品化学多项分析 试样为大同沉积型高岭土。高岭石是典型的 1 1 型二八面体层状硅酸盐矿物,其化学式是 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 或 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$;理论含量以质量 % 表示: SiO_2 , 46.5; Al_2O_3 , 39.5; H_2O , 13.96; SiO_2/Al_2O_3 的摩尔比值等于 2^[2]。试验原矿样品和煅烧细磨产品化学多项分析结果,见表 1。

分析结果表明,原矿 SiO_2 与 Al_2O_3 的物质摩尔比约为 2,且 Fe、Ti、K、Na 等杂质含量较低,说明高岭石含量高,接近矿物理论含量。

1.2 样品 X-射线衍射分析 见图 1。

表 1 原矿/煅烧细磨产品化学多项分析结果(%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	烧失	合计
原矿样	43.75	38.82	0.22	0.30	0.05	0.05	16.32	99.51
煅烧样	52.83	45.13	0.31	0.40	0.04	0.04	0.50	99.25

测试单位:中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所测试中心。

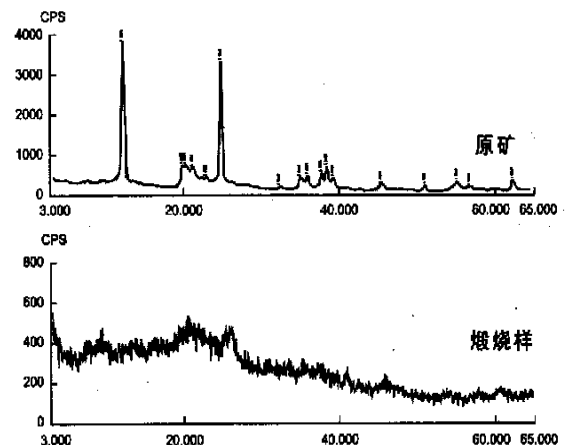


图 1 样品 X-射线衍射分析图谱

从高岭土原矿的 X-射线衍射粉晶图谱看,结晶完好的高岭石衍射峰数目多,峰形狭窄,尖锐对称。随结晶度下降,某些衍射峰合并,出现宽而平缓的丘状峰。结晶完好的高岭石可见 $d = 7.20170$ 、 3.58143 两峰。进一步说明了高岭石含量高,结晶有序,它和化学多项分析结果一致。

煅烧样图谱显示,其曲线形态与未煅烧的有很大差异,高岭土所有衍射峰消失,说明此时处于一种无序的非晶质相。

2 表面改性煅烧高岭土样品制备

沉积型高岭土由于其特殊的成因条件,常含一些有机质,致使矿石呈灰色或黑色,这是影响沉积型高岭土自然白度的主要原因。通过煅烧,可释放出

*国土资源部地调项目(项目编号:F7.2.2;科研编号:D K9902091)

机质,提高产品白度;影响沉积型高岭土自然白度的其它原因是:矿石中铁、钛等染色物质的赋存,在煅烧过程中添加助剂,改变煅烧反应气氛,使铁、钛等染色物质挥发或转变为新的无色相物质。

郑州矿产综合利用研究所从“七五”开始就对我 国沉积型高岭土矿的综合利用进行了深入研究,研究 的范围涉及河南、山西、陕西、辽宁、山东、江苏、内 蒙古、新疆和广西等省与自治区的约三十个矿区。研究 的目的主要以提高产品的白度和细度为主,即“双 90”:白度大于 90%、 $2\mu\text{m}$ 含量大于 90%,以 满足油漆涂料、造纸涂料刮刀涂布的要求。

试验样品的制备工艺流程,见图 2。

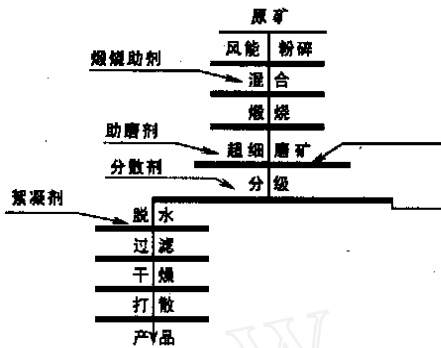


图 2 表面改性煅烧高岭土原料制备工艺流程图

产品粒度分析结果: D_{10} , $0.53\mu\text{m}$; D_{50} , $1.43\mu\text{m}$; D_{90} , $5.46\mu\text{m}$; SMD , $1.11\mu\text{m}$; VMD , $2.33\mu\text{m}$ 。 SMD ,按颗粒面积统计的平均粒径; VMD ,按颗粒体积统计的平均粒径。德国 Sympa- tec 公司 Helos/BF 型仪器测定。

3 煅烧高岭土表面改性

3.1 偶联剂选择 高岭土煅烧前后,其表面官能团和活性反应点已发生变化。煅烧前表面官能团和反应活性点主要为羟基,其表面改性机理主要是通过高岭石表面的羟基与偶联剂分子的水解基团形成氢键缩合。煅烧后高岭石表面官能团和活性反应点则主要为 Si - O、Al - O 和吸附水的 - OH 键,因此应选择易与它们形成化学配位的偶联剂。

用于煅烧高岭土表面改性的偶联剂,根据应用 目的,一般选择硅烷类偶联剂为主,可复配其它有协 同作用的偶联剂或助剂。试验采用的是丙烯酰氧基 (KH - 570) 硅烷偶联剂,稀释剂为乙醇,协同采用的 表活剂为脂肪酸 $\text{CH}_3(\text{CH})_n\text{COOH}$ ($n = 14$ 或 16)。

3.2 硅烷偶联剂的作用机理

3.2.1 硅烷偶联剂分子结构:硅烷分子由 Y - R - Si (OR)₃ 等部分组成。

各部分的作用为:有机官能团部分和树脂、橡胶

等聚合物反应形成化学键;亚烷基将有机官能团部 分和硅酯基部分连接起来;硅酯基与水起水解反应 后形成硅醇基,硅醇基与无机填料的表面化合物反 应形成化学键。

3.2.2 硅烷偶联剂的反应形式:在用硅烷偶联剂进 行矿物表面改性时,其反应过程通常按以下三个步 骤进行。第一步为聚合反应:聚合物单体 + Y - R - Si - (OR)₃ —— 聚合物 - R - Si - (OR)₃;第二步为 水解反应:聚合物 - R - Si - (OR)₃ + H₂O —— 聚合 物 - R - Si - (OH)₃ + ROH;第三步为与无机填料的 反应:聚合物 - R - Si - (OH)₃ + 无机填料 —— 聚合 物 - R - Si - O - 无机填料。

3.3 硅烷偶联剂使用 在用硅烷偶联剂进行矿物 表面改性时,首先将硅烷偶联剂溶解在 90% 醇(乙 醇、甲醇或乙二醇)和 10% 水配成的溶液中,根据矿 物填料的颗粒粒径确定硅烷偶联剂的用量。

硅烷偶联剂的用量 (%) 和颗粒粒径 (μm) 的关 系: > 1.50 , < 1.00 ; ± 1.00 , $1.00 \sim 10.00$; $0.75 \sim 1.00$, $10.00 \sim 20.00$; > 0.10 , 其它粒径。

表 2 胶料的补强性能和电气绝缘性能测试结果

序 号	试验项目 (GB7594.8-87)	标准 规定	煅烧 产品	改性 产品
1	老化前试验			
	抗张强度/MPa	4.2	10.0	10.6
2	断裂伸长率/%	200	580	510
	空气烘箱老化试验			
	老化条件: 温度/ 时间/h	135 ±2 72 ×24		
	老化后抗张强度变化率/%	±30	5.0	19.8
3	老化后断裂伸长率变化率/%	±30	-44.0	-19.8
	空气弹老化试验			
	老化条件: 温度/ 时间/h	127 ±1 40		
	老化后抗张强度变化率/%	±30	3.8	15.0
4	老化后断裂伸长率变化率/%	±30	-40.0	-30.0
	热延伸试验			
	空气温度/ 试验条件: 载荷时间/min	250 ±3 15		
	机械应力/(N/cm ²)	20		
5	载荷下伸长率/%	175	10.0	15.0
	冷却后永久变形/%	15	0.0	5.0
	电气绝缘性能			
体积电阻系数/($\Omega\cdot\text{m}$) ×10 ¹³	2.0	1.92	2.1	
击穿电压强度/(kV/mm)	20	23.4	24.1	
介质损耗	0.05	0.04	0.04	
介电常数	4.5	3.8	4.0	

测试单位: 郑州电缆集团股份有限公司技术中心。

3.4 表面改性试验 煅烧高岭土表面改性试验采用的是高速混合机。实验室试验采用 GH-10DY 型,中间试验采用 GH-200DY 型。首先,将煅烧高岭土粉体加入到高速混合机中,在搅拌叶片的高速旋转(850~950r/min)运动下,高速旋转的料流撞击到折流板上,改变物料流动的方向,物料可旋转式地上下转动,强化了物料的混合与分散效果。当物料磨擦升温后,以雾化或滴加的方式加入稀释后的硅烷偶联剂,然后再经高速搅拌等工艺,完成煅烧高岭土表面改性试验。其工艺示意,见图 3。

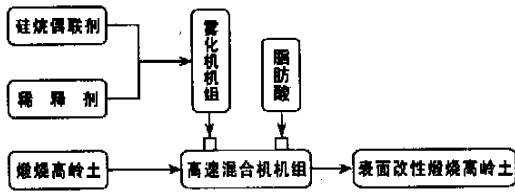


图 3 煅烧高岭土表面改性工艺示意图

4 改性产品应用试验

表面改性煅烧高岭土应用试验,按 GB7594.8-87 标准进行。将表面改性煅烧高岭土添加到 XI-30A 乙丙电缆绝缘胶中,检测胶料的补强性能和电

气绝缘性能。试验结果见表 2。

试验结果表明,表面改性煅烧高岭土用于 XI-30A 乙丙电缆绝缘胶中,补强性能和电气绝缘性能完全满足 GB7594.8-87 标准要求,而煅烧产品老化后断裂伸长率变化率和体积电阻系数没达到 GB7594.8-87 标准技术指标。说明煅烧高岭土经表面改性,在以上电缆胶料中的物理力学性能和电气绝缘性能均得到改善,材料性能符合国家标准。

5 结语

目前,我国沉积型高岭土产业不同煅烧条件、超细磨矿条件、表面处理条件下的深加工产品,与应用市场需求的不协调因素仍然存在,如何充分合理地利用沉积型煅烧高岭土深加工产品的诸多优异物化特性,还需进一步的研究。

参考文献

- 1 郑水林,等. 入料原料细度对煅烧高岭土物化性能的影响研究[J]. 中国粉体技术,2002(6):13~15
- 2 刘钦甫,等. 煤系高岭土表面改性若干问题与对策[J]. 中国非金属矿工业导刊,2000(3):8~11

收稿日期:2003-10-11

新书及资料证订

《非金属矿与环保专集资料选编》(57.5 元)、《碳酸钙加工及应用技术专利文摘汇编》(69 元)、《破碎、分级设备制造及应用专利文摘选编》(1997~2000 年)(80.5 元)、《膨润土开发利用最新专利文摘汇编》(1997~2000 年)(57.5 元)、《超细粉碎》(27.5 元)、《中国非金属矿工业丛书》(共计 12 册,每册暂定价 50 元)、《非金属矿工业手册》(98 元)、《非金属矿行业指南》(78.2 元)、《非金属矿加工技术与设备》(55.2 元)、《浅色非金属矿物超细效应及应用研究论文集》(10 元)、《英汉-汉英建材工业大辞典》(110 元)、《中国石材》(50 元)、《石材厂商名录》(50 元)、《非金属矿产品标准汇编(1、2 册)》(138 元)、《碳酸钙加工及应用技术专利文摘汇编》(69 元)、《矿物材料与非金属矿市场论文集(2001 年)》(57 元)、《装饰石材实用大全》(380 元)、《超细粉碎分级技术——理论研究·工艺设计·生产应用》(57.50 元)、《中国矿业企事业单位通讯大全》

(350 元)、《世界非金属矿深加工及制品实用专利技术》(350 元)。以上价格含邮费。

《2001(上海)国际摩擦与密封材料信息交流暨产品展示会论文集》(48 元)、《99 中国摩擦与密封材料工业技术交流暨发展战略研讨会论文集》(68 元)、《2000 国际摩擦与密封材料技术交流暨贸易洽谈会论文集》(52 元)、《1995~1999 摩擦密封材料国内外专利文摘汇编》(30 元)。以上价格含邮费。

《超细粉碎工艺设计与设备手册》(42.0 元);近期资料(含煅烧高岭土、重钙、长石和石英分选、沸石、膨润土、瓷石、石榴石等)。

《我国造纸工业原料结构调整战略研究》(300 元):全书由总论篇、重点原料篇、技术经济篇、省(区)市篇和企业篇组成,共 419 页。

欲购者请汇款至本刊读者服务部(电话:0512-68265454-2306),款到发书。

会议

中国西部国际矿产勘探开发暨矿业技术装备展览会

The International Mining Technology & Equipments Exhibiton In West China

时间:2004 年 6 月 2~5 日

地点:中国西安 陕西国际展览中心

主办单位:中国重型机械工业协会矿山机械分会

支持单位:中国地质学会探矿工程委员会,冶金部西北地勘局,陕西省国土资源厅,陕西省有色金属工业协会,长沙矿山研究院,马鞍山矿山研究院

宣传媒体:《矿山机械》、《探矿工程》、《非金属矿》、《矿业快报》、《矿山测量》、《化工矿物与加工》、中国矿业网、《矿业安全与环保》、中国矿山信息港,中国冶金矿山信息网

组织机构:陕西振威展览有限公司

展品范围:地矿勘测设备与探矿机械,采矿设备,选矿设备,井巷施

工设备,运输设备,其他矿山设备,矿产品加工设备,辅助设备,各类矿业科研院所、学院高新技术、最新专利、成果,安全防护及环保设备,发电机设备,宿营及生活设施

西部国际矿产勘探开发暨矿业技术装备展览会组委会

地址:西安市长安北路 91 号富城大厦 8 层

邮编:710061

电话:029-87818002 87818005

传真:029-87812358

http: china-zhenwei.com.cn

E-mail: xazhenwei@vop.sina.com

联系人:丁小姐