

硅烷偶联剂改性高岭土在复合材料中的应用

陈丽昆 李 勇 张忠飞
(中国高岭土公司, 苏州 215151)

摘 要 硅烷偶联剂具有品种多, 使用时用量少, 工艺简单, 效果显著, 用途广泛等特点。用它改性的高岭土是高级复合材料的理想填料, 用不同的原料和不同的偶联剂改性, 用于相应的工程塑料和橡胶中作功能性填料, 具有增韧、增强、增塑的功效, 材料具有良好的性能。

关键词 硅烷偶联剂 改性 高岭土 复合材料

高岭土是橡胶、塑料工业的重要填料。在橡胶、塑料基体中加入高岭土等非金属矿填料后形成的复合材料, 其力学性能在很大程度上受填料和橡胶、塑料基体两相间应力传递的控制。这种传递要通过两相的界面, 因而界面性质会影响复合材料的性质。复合材料的破坏往往是从弱的界面处开始的, 提高界面间粘结强度是提高复合材料强度的关键。无机非金属矿填料与橡胶、塑料基本上是两种性质上完全不同的材料, 它们之间存在着很大程度上的不相容性。直接使用这些矿粉作填料, 其界面间容易产生剪切应力, 最终影响复合材料的性能。因此, 作橡胶、塑料填料的各种非金属矿粉体, 通常需要对其进行表面改性处理。目前, 国内外应用得最好的改性剂是偶联剂。这类偶联剂分子结构的一端亲无机物, 另一端亲有机物, 在无机物和有机物之间的界面间架起“分子桥”, 把两种性质各异的材料连接在一起, 能起到提高复合材料的性能和增加粘结强度的作用。

英国 ECC 公司最早用偶联剂对高岭土进行表面改性, 用于增强尼龙, 材料具有优越的表面特性, 如抗扭曲性、低吸湿性和对设备有低的磨损性, 比未改性土有较大的弯曲模量和热变形温度。美国恩戈

哈德公司用偶联剂改性的高岭土, 用在聚乙烯和电子复合材料及高压电绝缘材料中的乙丙橡胶内, 能降低水的传递能力, 特别适用于升温条件下要求严格控制最大压力和耐水性的领域。据我们了解, 国内许多公司每年都从 ECC 和恩戈哈德公司进口近千 t 的煅烧改性高岭土, 到上海港价 9000 ~ 14000 元/t。与此同时, 这些公司也在国内寻找同类产品。山西朔州恩格公司的产品, 是用户较为满意的产品之一。

1 国外改性产品技术指标

国外进口偶联剂改性高岭土产品的技术指标, 见表 1; 我们测试其化学指标, 结果见表 2。

表 1 国外进口改性产品的技术指标

指 标	ECC 1 [#]	ECC 2 [#]	ENGHARD 3 [#]
亮度	89.0 ± 1.5	90.0 ± 1.5	91 ~ 92
+300 目/ % (max)	0.05	0.05	0.01
+10 μm/ % (max)	10	10	
- 2 μm/ %	50 ± 5	50 ± 5	70 ~ 80
水分/ % (max)	0.5	0.5	
pH	10	10	
密度/ (g/cm ³)	2.6	2.6	2.6
比表面积 (Bet.)/ (m ² /g)	8.5	8.5	8.5

表 2 国外进口改性产品指标测试结果

指标 样品	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	SO ₃ %	TiO ₂ %	白度 %	- 2 μm %	+ 325 目 %	水分 %	pH	活化
1 [#]	53.61	0.56	40.19	0.04	1.15	88.1	78.93	0.01	0.24	9.4	亲水
2 [#]	53.12	0.66	43.75	0.02	0.6	90	83.42	0.01	/	6.21	亲水
3 [#]	50.95	0.33	46.53	0.01	1.63	87.6	/	0	0.1	/	疏水

表 3 原料超细粉碎结果

指标 产品	分级机 r/min	产量 kg/h	- 2 μm %	+ 10 μm %	d ₅₀ μm	d ₉₇ μm	d _{max} μm	白度 %	水分 %	+ 325 目 %	比表面积 cm ² /g
A	1740	111	72.64	4.67	0.91	11.67	13.41	91.7	0.2	0.05	39517
B	2800	52.5	83.02	0.65	0.86	7.69	10.53	93	0.21	0	43003

2 试验部分

2.1 试验器材 中国高岭土公司 A1 粉,宁夏煤系煨烧高岭土、安徽煤系煨烧高岭土、硅烷偶联剂 R1、R2,煨烧窑,昆山密友 Q YF-600 型气流粉碎机,阜新 GRH-500 高速加热混合机。

2.2 试验方法

2.2.1 原料:选用中国高岭土公司优质原料 A1 粉 3t,煨烧,保温 5h,所获理化指标(%) :SiO₂,53.64; Fe₂O₃,0.24;Al₂O₃,44.35;SO₃,0.02;白度,93.8;-2μm,86.27;+325 目,0.02;水分,0.2。pH,5.0。

2.2.2 超细粉碎:设备选用昆山密友 Q YF-600 型气流粉碎机,结果见表 3。

2.2.3 改性试验:改性试验在阜新 GRH-500 高速加热混合机上进行。将偶联剂 R1 号、R2 号配成溶液,以喷雾形式分别加入产品 A、B 及煨烧高岭土中,高速混合 30min,测定产品活化指数,分别达到 92%和 98%。用乙醇洗涤样品,测定其晶形晶貌,可见大部分晶体已没有明显的棱角,改性后原高岭土六角片晶形的周围有一层雾状物,这就是偶联剂,它们之间已架成“分子桥”,一般的溶剂不能将其破坏,这有别于有机硅油改性的高岭土产品。

3 应用结果

在 PADM 中应用,添加量 60 份。测定结果,见表 4。

表 4 在 PADM 中的应用效果对比

性能	产品	进口 Translink 改性土	苏州改性土		
			1	2	3
拉伸强度/MPa		6.5	>7	10	7
断裂伸长率/%		270	350	240	700
撕裂强度/(kN/m)		20	18	18	26
硬度		67	60		
扯断永久变形/%		6	<10		

采用苏州改性土后的各项指标与进口土的相似,说明产品性能已达到进口土的水平。

在 PA66 工程塑料中应用,添加量为质量的 30%,与进口高岭土、改性硅灰石应用情况作对比,结果见表 5。

由表 5 可看出,我们的改性高岭土与进口高岭

土、硅灰石相比,应用效果基本接近,符合用户的要求。

以 15 份苏州 CMP-2 高岭土加入高压橡胶附件中,材料性能:拉伸强度,10MPa;断裂伸长率,300%;撕裂强度,20kN/m;硬度,67;扯断永久变形,6%。

表 5 在 PA66 中应用效果对比

性能	单位	苏州 CMP-1 高岭土	进口 ECC102A 高岭土	改性硅灰石
拉伸强度	MPa	87.6	89.6	93.4
伸长率	%	23.5	23.4	3.9
弯曲强度	MPa	136.7	136.8	139.8
弯曲模量	MPa	4168	4720	4889
冲击强度	J/m	46.6	45.3	47.7
HDT		73	70	74

以 30 份高岭土用于橡胶电缆中,分别用硅油和硅烷改性的高岭土,都达到行业标准的要求。它们的性能有所不同,结果见表 6。

表 6 在橡胶电缆中的应用效果对比

性能	产品	苏州土 CMP-2		宁夏煤系土		安徽煤系土	
		硅油改性	硅烷改性	硅油改性	硅烷改性	硅油改性	硅烷改性
抗张强度/MPa		7.2	8.1	6.0	6.9	7.0	9.3
断裂伸长率/%		238	208	244	212	224	200
体积电阻率/ ×10 ¹³ Ω·m		4.2	3.7	3.3	3.7	1.9	5.1

4 结论

硅烷偶联剂具有品种多,使用时用量少、工艺简单,效果显著,用途广泛等特点。用硅烷偶联剂改性的高岭土是高级复合材料的理想填料,具有优异的性能。我们用不同的原料,试用不同的偶联剂改性,用于相应的工程塑料和橡胶中,取得了良好的效果。在 PA、PP、PC、EVA、PVC、PE、HDPE、EPDM、EPK 等材料中,均可作为功能性填料,具有增韧、增强、增塑、阻燃的功效。

参考文献

1 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京:建材工业出版社,1995
2 陈丽昆. 偶联剂改性高岭土的应用研究[Z]. 苏州:中国高岭土公司,2001