文章编号:1000-2278(2010)02-0283-04

高岭土的改性研究

周曦亚 姚莉莉 刘卫东 胡 俊
(华南理工大学材料学院教育部功能材料重点实验室,广州 510640)

摘 要

高岭土在我国储量丰富,应用广泛,但在陶瓷生产中以高岭土为主的坯体强度和分散性并不是很好。本实验结合陶瓷工艺生产中的特点,选用了四种水溶性高分子改性剂对高岭土进行了表面改性,对改性高岭土进行干燥强度和粘度的测定,并对其进行红外光谱分析和扫描电镜分析。结果表明:经改性后的高岭土相比未改性高岭土干燥强度都有所提高,经 B、C、D 改性后的高岭土分散性也都得到了改善。

关键词 高岭土,表面改性,水溶性高分子
中图分类号:TQ175.4 文献标识码:A

1 引 言

高岭土是以高岭石和多水高岭石为主要矿物成分的粘土矿,其结构为二八面体,由 1∶1 的硅氧四面体和铝氧八面体组成,硅氧四面体和铝氧八面体共用氧原子,属三斜晶系,其理论化学组成为 SiO_2 46.54%、Al_2O_3 39.5%、H_2O 13.96%。在该矿物的晶格中,存在少量离子的相互置换[1]。高岭土表面存在羟基,亲水性较强,具有粘结性、可塑性等重要性能,是陶瓷生产中的主要原料之一。我国是世界上最早发现和利用高岭土的国家,并且高岭土资源以成因类型齐全、储量丰富闻名于世,资源总量位于世界前列。但是多数高岭土生产企业的现状是:规模较小、产量不大、产品质量不高,与美国、英国、巴西等国相比,存在较大的差距,甚至全国高岭土总产量不及国外一家高岭土大公司的产量[2]。因此对于高岭土的改性研究十分必要。

高岭土表面改性是指根据需要,用物理、化学或机械方法对高岭土粉体表面进行处理,以改变其表面的物理化学性质[3]。高岭土表面的 Si-O 键和 Al-(O,OH)键等活性基团,是表面改性的基础。因此,凡是能改变高岭土表面 Si-O 键和 Al-(O,OH)键合形式的物理或化学方法均能实现对高岭土的表面改性[4-9]。目前我国对于高岭土改性已经有了大量的研究,但是针对在陶瓷生产上使用的高岭土的改性研究还很少。本文主要针对改性高岭土的干燥强度和分散性进行了研究,结合陶瓷工艺生产中的特点,选用了四种水溶性高分子改性剂对高岭土进行了改性。

2 实验部分

2.1 实验材料

实验原料:高岭土原矿,佛山新明珠陶瓷公司;改性剂,市购。

实验设备:单头快速球磨机、电子分析天平、电热恒温鼓风干燥箱、小型压机、5567 万能材料试验机、NDJ-1 旋转粘度计、Nexus Por Euro 型傅立叶变换红外光谱仪、S-3700N 型扫描电子显微镜。

2.2 实验过程

对高岭土原料进行湿法球磨过程中加入 0.5% 的改性剂,90min 后出料在 105℃烘箱内烘干,之后研磨过筛,得到改性后高岭土粉料。用干燥强度、粘度、FT-IR、扫描电子显微镜等手段对改性效果进行表征。

2.3 性能测试

收稿日期:2010-02-05

通讯联系人 姚莉莉,E-mail:yllsly1213@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

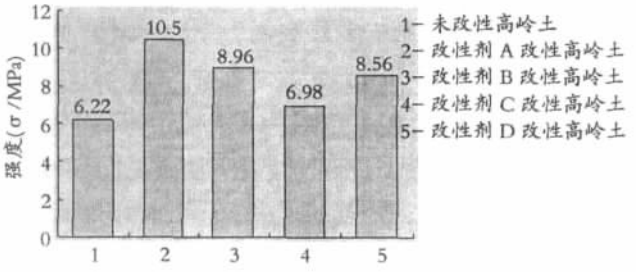

图 1 改性前后高岭土的干燥强度对比

Fig.1 The dry green strength of kaolin and modified kaolin

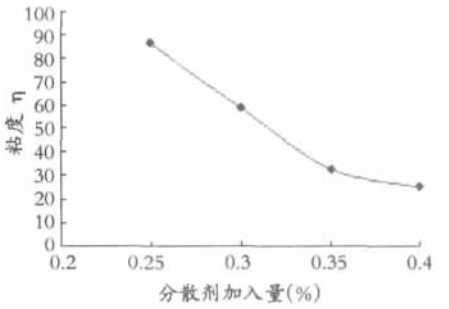

图 2 未改性高岭土粘度与分散剂加入量的关系

Fig.2 Viscosity of kaolin with different amounts of dispersant

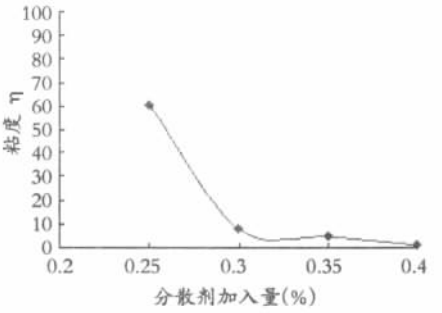

图 3 D 改性高岭土粘度与分散剂加入量的关系

Fig.3 Viscosity of kaolin modified by D with different amounts of dispersant

2.3.1 干燥强度测试

本实验的试验试样是由小型压机压制而得。将经过陈腐、造粒之后的改性高岭土在适当的压力制度下压制成长条形试样。其中加压速度和保压时间对坯体性能如致密度、强度有很大的影响，若加压过快，保压时间过短，气体就不易排出。同样，当压力还未传递到适当的深度时，外力就卸掉，也难以得到较好质量的坯体。因此选择适当的压力制度对成型后试样的性能有很大的作用。

之后采用 5567 万能材料试验机采用三点抗弯测试其抗弯强度，抗弯强度计算公式如下：

$$\sigma_f=\frac{3PL}{2bh^2}$$

式中：σ_f 为试样的抗弯强度 (MPa)；P 为试样的弯曲破坏载荷 (N)；L 为两支架间的距离 (mm)；b 为试样断口处的宽度 (mm)；h 为试样断口处的高度 (mm)。

2.3.2 粘度测试

高岭土的泥浆粘度有两种表示方法，一是以某一固含量时的粘度值表示，另一是以某一粘度值时的固含量即粘浓度表示。本实验选择前一种，使用 NDJ- 1 旋转式粘度计测试 65%固含量高岭土的粘度。

1.3.3 红外测试

对改性前后的高岭土样品进行红外光谱分析，其中，红外光谱(FT- IR) 分析采用美国尼高力公司生产的 Nexus Por Euro 型傅立叶变换红外光谱仪，KBr 压片法制样。

2.3.4 扫描电子显微镜分析

对条状试样断面进行扫描电子显微镜分析。试样采用自然新鲜断面，断面镀金，采用日本日立公司 S- 3700N 型 SEM 扫描电子显微镜进行微观结构的分析。

3 结果与讨论

3.1 干燥强度

分别对改性前后的高岭土进行干燥强度的测定，每组测试选择 5 个相同的试样进行测试，然后以平均干燥强度表示。结果发现改性后的高岭土平均干燥强度相比改性前有了明显的提高。其中 2 号样品的增强效果最为明显。

3.2 粘度

采用 NDJ- 1 旋转粘度计分别对改性前后的高岭土的泥浆粘度进行测定，其中以水玻璃为分散剂。结果发现，在固定的固含量时，高岭土原矿的泥浆粘度随分散剂加入量的增加逐渐降低，从 86.5Pa·s 降低到 25.3Pa·s，如图 2 所示。除了改性剂 A，另外三种改

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

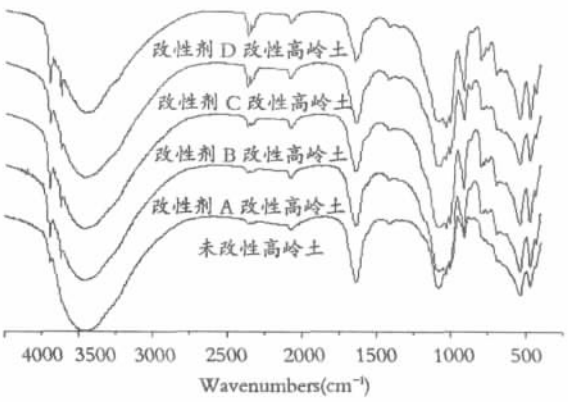

图 4 改性前后高岭土的红外光谱图

Fig.4 FT–IR spectra of untreated and treated kaolin

性剂都有明显的降黏作用，以 B 和 C 最为明显 经 A 改性的高岭土加入低分散剂含量均测不出其黏度值，直至加入 0.4%的分散剂，其黏度值为 49Pa·s；经 D 改性的高岭土粘度随着分散剂加入量的增加从 60.5Pa·s 降低到了 1.4Pa·s，如图 3 所示 经 B 改性的高岭土在分散剂加入量为 0.2%时粘度为 8.4Pa·s ;而经过 D 改性后的高岭土在最少分散剂加入量时粘度已低于 0.5Pa·s。这说明 B、C、D 三种改性剂都有效的改善了高岭土的分散性，使得高岭土浆料有良好的流动性，在日用的陶瓷生产应用中起着重要的作用。

3.3 红外测试

为了定性的分析改性剂对高岭土的改性作用，分别对改性前后的高岭土进行了红外吸收光谱分析，分析结果如图 4 所示。3700cm^{-1}～3600cm^{-1} 范围内的吸收谱带是高岭石 OH 伸缩振动引起的，一般认为，3620cm^{-1} 附近的吸收带是由内部 OH 引起，3700cm^{-1} 附近的吸收带是由内表层 OH 引起，而 Si- O 伸缩振动主要位于 1120cm^{-1}～1000cm^{-1} 之间，OH 的弯曲振动主要在 950cm^{-1}～780cm^{-1} 之间。由图可以看出，经改性后高岭土红外光谱的基本骨架没有发生变化，大致分为三个部分，即高波数的 H_2O 振动，1200cm^{-1}～800cm^{-1} 的 Si- O 键伸缩振动和 800cm^{-1} 以下的 Al- O 和 Si- O 弯曲振动。且四种改性剂改性后的高岭土结构上比较相似。经改性后的高岭土红外光谱在 1637cm^{-1} 处吸收峰的强度有所增强，这是由 C=C 的伸展振动引起的，表明改性剂已经吸附于高岭土颗粒表面；1084cm^{-1} 处的 Si- O 和 Si- O- Si 振动吸收区吸收峰明显变宽，这是由于改性剂与高岭土表面的 R- Si- O- Si 和高岭土的 Si- O- Si 振动吸收带重合所致；912cm^{-1} 处 OH 弯曲振动吸收峰位置的移动以及 3600cm^{-1}～3700cm^{-1} 范围内高岭土 OH 伸缩振动吸收峰强度的变化，说明改性剂与高岭土表面的羟基发生了化学作用，在一定程度上影响了高岭土的晶体结构。

3.4 扫描电子显微镜分析

图 5 为各产品断面的扫描电子显微图片。由 SEM 图可以看出，高岭土原矿中大量存在层状、片状结构，有一部分为叠片状，并有少量的棒状结构存在，结晶良好，大小比较均匀，横向尺寸约为 2μ m，纵向尺寸不超过 0.5μ m。经 A 改性后的高岭土形貌片状、层状结构已不明显，多数以较大的块状结构存在，部分厚度约为 3μ m,大的块状结构上还粘附有小颗粒。经 B 改性后的高岭土主要是以板状结构存在，且板状结构尺寸较大，长度将近 5μ m，薄的片状、层状结构已不存在，板状结构无序排列，互相交叉，有部分小颗粒存在，但相对前者较少。经 C 改性后的高岭土大量的以小的鳞片状结构存在，几乎呈定向排列，有序度较高，且没有大尺寸的结构存在。经 D 改性后的高

图 5 高岭土和改性后高岭土的 SEM 图：

(a)高岭土原矿；(b)改性剂 A 改性高岭土；(c)改性剂 B 改性高岭土；(d)改性剂 C 改性高岭土；(e)改性剂 D 改性高岭土

Fig.5 The SEM microphotographs of untreated and treated kaolin: (a) untreated kaolin; (b)modified kaolin by A; (c)modified kaolin by B; (d)modified kaolin by C; (e)modified kaolin by D

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

岭土层状、板状、棒状结构都有存在，各种结构的存在使得其粘度较高。

4 结 论

高岭土经过水溶性高分子改性剂的改性处理之后，与改性剂发生相互作用，高岭土坯体的干燥强度都有所提高，其中以 A 的增强效果最为明显；经 B、C、D 改性后的高岭土分散性都得到了改善；经红外光谱的分析，得出改性剂与高岭土之间存在着化学吸附作用；另外，通过扫描电镜可以看出，经改性后高岭土结构的基本框架改变不大，颗粒尺寸大小有所改变。

参 考 文 献

1 邵绪新,杜泽学.煤系高岭土除铁、钛的途径探讨.煤炭加工与综合利用,1995,(3) :40~42

2 尤振根. 国内外高岭土资源和市场现状及展望. 非金属矿, 2005,28 (增刊) :1~8

3 王绪海,卢旭晨.高岭土表面改性研究进展.化工矿物与加工, 2004,(3):1~3

4 Liu Qinfu, Spears D A and Liu Qinpu. Stud y of surface modified calcined kaolin. Applied Clay Science, 2001, 19: 89~94

5 Badogiannis E, Kakali G and Tsivilis S. Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81: 457~462

6 Sathy Chandrasekhar and Pramada P N. Kaolin- based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics. Applied Clay Science, 2004, 27: 187~198

7 吴铁轮. 我国高岭土开发应用现状及前景预测. 非金属矿, 1994,(2):46~48

8 陶 克,刘进荣,崔秀兰等.我国高岭土发展现状及我区煤系高岭土开发应用.内蒙古大学学报,1998,29(3):366~372

9 叶舒展,周彦豪,陈福林.高岭土表面改性研究进展.橡胶工业, 2004,51(12):759~765

RESEARCH ON THE MODIFICATION OF KAOLIN

Zhou Xiya Yao Lili Liu Weidong Hu Jun

(School of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract

Kaolin is very abundant in China and is widely used, but its green strength and dispersion are not good enough for the production of ceramics. In this study, kaolin was modified for ceramic use by four water–soluble polymer modifiers and then its dry green strength and viscosity were tested. FT–IR and SEM were applied to investigate the modification effect. Results showed that the modified kaolin has increased green strength and kaolin modified by modifiers B, C and D has better dispersion.

Keywords kaolin, surface modification, water–soluble polymer

Received on Feb. 5, 2010

Yao Lili, E–mail: yllsly1213@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net