

珍珠岩粉表面改性实验研究

陈林丽, 管俊芳, 雷新荣, 陆琦

(中国地质大学测试中心, 湖北 武汉 430074)

摘要:以信阳 325 目珍珠岩粉为原料, 从表面改性角度出发, 运用大量实验数据来探讨珍珠岩改性中的有关问题, 并运用预先评价法和红外光谱分析, 对改性珍珠岩进行效果评价。

关键词:珍珠岩; 表面改性; 效果评价

中图分类号:TD985, TU55⁺1.33 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2002)06-0024-03

Study on Surface Modification of Perlite

CHEN Lin-li, GUAN Jun-fang,
LEI Xin-rong, LU Qi

(China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)

Abstract: The processing of surface modification of Henan Xinyang perlite are studied. The modified perlite is evaluated by some measurement methods such as infiltration time, surface contact angle method, infra-red spectrometry and rubber-packing test, the results show that the perlite is modified effectively and the filling performances of the modified perlite are greatly improved, which is verified by the application experiments.

Key words: perlite; surface modification; evaluation of modification effect

天然珍珠岩属流纹岩类, 是一种火山喷出的酸性玻璃质熔岩, 因广泛具有珍珠裂隙而得名。目前, 我国珍珠岩矿砂年产量在 60 万 t 左右, 河南省信阳地区大约年产 30 万 t, 占全国生产总量的 1/2, 其用途以生产保温材料为主。近年来, 随着我国发展新型轻质材料和建筑工程绝热的要求, 开始把珍珠岩直接应用在建筑上, 也仅限于由天然珍珠岩经热处理膨胀而制成的膨胀珍珠岩^[1]。但膨胀珍珠岩生产一般投入原料和产出产品量较大, 且市场价格低, 企业效益差。所以搞好产品深加工, 开拓新的市场

成为当务之急。本文旨在从矿物改性角度出发, 为珍珠岩行业的发展开辟新的途径。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

原料: 取自河南信阳 325 目珍珠岩粉。其中主要成分为 SiO_2 , 含量达到 70% 以上。在对原料用 XRD 进行定性分析时发现, 原矿中含有一定量的蒙脱石, 为避免所含蒙脱石对以后改性效果产生不良影响, 我们对原矿首先进行了提纯, 去除其中的蒙脱石。

试剂: 硅烷偶联剂系列, KH-50、KH-60、KH-70, 武汉大学化工厂生产; 配制方法, 偶联剂: 乙醇(分析纯)为 1:3。改性助剂: 氨水。

1.2 实验仪器及设备

JH-10DY 高速捏合机, 北京塑料厂产; 油浴电加热, 承德仪器厂产; JY-82 型接触角测定仪, 日立 SP-3000 红外分光光度计; 恒温烘箱。

1.3 实验方法

1.3.1 表面改性原理

由于珍珠岩主要成分为 SiO_2 , SiO_2 表面通常可被硅羟基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 所覆盖, 同时还有硅醚基 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 以及表面吸附自由水 ($\text{Si}-\text{OH}\sim\text{OH}_2$)。由于硅羟基具有各种醇类一样的性质, 极富反应性, 因此很容易接受外来官能团^[2]。

硅烷偶联剂可以用通式 $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ 表示。其中 $-\text{RO}$ 官能团可在水中(包括填料表面吸附的自由水)水解产生硅羟基, 这一基团可与 SiO_2 进行化学结合, 或与覆盖在其表面的原有硅羟基结合为一体, 成为均匀相体系。这样, 既除去了 SiO_2 表面的水分, 又与其中的氧原子形成硅醚键, 从而使偶联剂另一端携带的 $-\text{R}'$ 官能团牢固地覆盖在珍珠岩表面, 形成了具有反应活性的保护膜。

$-\text{R}'$ 官能团和高分子材料, 如橡胶等具有良好的亲和性, 它能增加珍珠岩粒子表面的张力, 增大与高分子材料的润湿角, 改善填料与高分子材料的相

收稿日期: 2002-04-08 修改日期: 2002-10-20

第一作者简介: 陈林丽(1976-), 女, 硕士研究生。

容性。这样,硅烷偶联剂就起到了填料与高分子材料之间的桥键作用。这种新的界面层的形成,在对复合材料复合过程中,由于高分子材料的硬化或固化收缩,以及由于高分子材料与填料的热膨胀系数不同引起的相当大的局部应力,具有有效缓冲作用。

1.3.2 改性方法

首先将珍珠岩粉加入到高速捏合机中,预热干燥。在预热过程中加入改性助剂,调整珍珠岩粉的表面电位,使偶联剂更好地与珍珠岩表面产生键合,然后加入偶联剂,在一定工艺条件下进行表面改性。偶联剂在使用时,需预先用酒精稀释,这样可以获得更好的改性效果。对于改性过程中产生的一些聚合颗粒,必须除去,否则将影响产品质量和使用效果。

1.3.3 改性工艺

珍珠岩粉→预热搅拌→改性助剂→加热干燥→硅烷偶联剂→表面改性→筛分除粒→改性珍珠岩粉

1.3.4 工艺条件

预热干燥后,珍珠岩粉水分含量要求小于 2%;改性温度 80~120 °C,改性时间 20~50 min;捏合速度 500~1 200 r/min;偶联剂用量,0.2%~0.8%;改性助剂用量 2%~3%。

2 改性效果预评价方法

珍珠岩粉改性,主要通过改变填料对有机聚合物的相容性,以达到降低填料—聚合物混合体的粘度,增加填充量,改善填料在聚合物中的浸润性和分散性,消除化学和机械破坏点,提高制品物理力学性能为目的。因此,本文除了把润湿性、浸润角作为评价珍珠岩粉改性效果的技术指标外^[3],还对样品进行了红外光谱分析,来进一步证实改性珍珠岩的效果。

2.1 渗透时间

称取 1 g 珍珠岩粉,放入表面皿中,用玻璃板压平,将水滴轻轻滴在其上,测定水滴渗入珍珠岩粉所需时间。水滴渗入所需时间,直接反映了表面改性的效果。水滴渗入所需时间越长,说明改性效果越好。在相同操作下,通过对比水滴完全渗透到珍珠岩粉体所需时间,对改性效果进行预评价。

2.2 界面接触角

称取定量珍珠岩粉,放入带槽玻璃板的槽内,用玻璃板小心压平,保持表面清洁,将水滴在片上形成一液滴,利用 JY-82 型接触角测定仪测量不同珍珠岩粉与水的界面接触角。界面接触角是矿物表面润湿性的直接表征方式。接触角小,润湿性强;接触

角大,润湿性差。珍珠岩原矿是典型的亲水型物质,显然,改性后的珍珠岩粉体与水的接触角越大,说明改性效果越好。

3 结果与讨论

3.1 改性剂种类的选择

以等量硅烷偶联剂 WD-50, WD-60, WD-70 为改性剂,其它条件不变,对珍珠岩原矿进行改性。改性样渗透时间为 4 s、7 s 和 4 h 以上。结果表明,以 WD-70 为改性剂的珍珠岩粉,改性效果好于其他两种改性剂改性的样品。

3.2 改性剂的用量

由于珍珠岩用作填料尚处于探索阶段,为了找出在改性剂用量、改性助剂、改性温度、改性时间 4 个因素中哪一个对改性效果影响最大,在实验开始采用正交实验法做了一组实验,发现其中改性剂是对改性效果影响最大的因素。分别加入质量分数(w)为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%和 1.2%的硅烷偶联剂 WD-70,其他条件不变,对珍珠岩进行改性。前 3 个样品渗透时间分别为 4 s、15 s、和 8 680 s,后 3 个样品均为 4 h 以上,且时间相差不大(见图 1);又用 JY-82 型接触角测定仪对改性的 6 个样品进行了接触角的测定,前两个样品界面接触角均小于 90°,分别为 15°和 47°,后 4 个样品界面接触角分别为 130°5'、123°55'、144°30'、121°00'(见图 2)。由图看出,偶联剂用量为 0.6%时,珍珠岩粉表面亲水性已发生了变化,从改性前典型的亲水型变成了疏水型,0.6%可看作一个转折点,综合成本等经济因素考虑,认为偶联剂最佳用量应在此点。

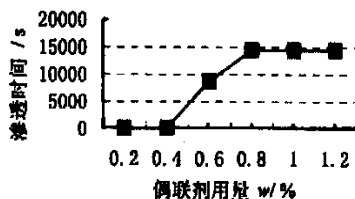


图 1 渗透时间与改性剂用量的关系

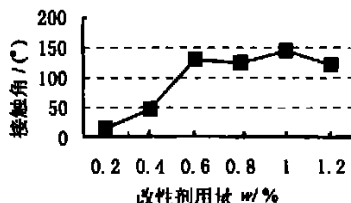


图 2 接触角与改性剂用量的关系

3.3 改性时间

用WD-70作偶联剂,保持其它条件不变,对珍珠岩进行改性。将定量珍珠岩粉放入高速捏合机中,分别改性10、20、30、40、50、60 min。用JY-82型接触角测量仪对改性样品进行效果预先评价,结果分别为120、139、126、107、112、115°(见图3)。由图发现,改性时间为20 min时,样品的接触角已达到139°,远大于90°,说明珍珠岩粉已从改性前典型的亲水型,转变为改性后的疏水型物质。由图还可以看出,对样品改性20 min后,随着改性时间的推移,改性样品的接触角反而有下降的趋势,说明当改性时间超过20 min后,改性效果并不是随着时间的延长而越来越好,综合经济等因素考虑,把改性时间定为20 min。

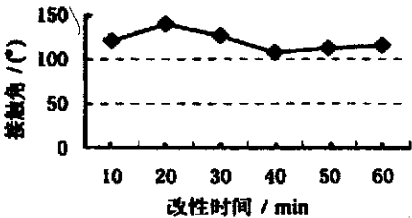


图3 改性时间与接触角的关系

3.4 改性样品的红外光谱分析

为进一步证实改性效果,我们又分别对改性样品和原样进行了红外光谱分析(见图4),其中1为经0.6%的WD-70,改性20 min的样品红外光谱图;2为原样光谱图。从图中发现,与原样相比,在改性样红外光谱图中2861 cm⁻¹和2919 cm⁻¹处出现了有机偶联剂中C-H(CH₃-和-CH₂-)的伸缩振动,说明珍珠岩粉的表面已被偶联剂所覆盖,达到预期改性目的。

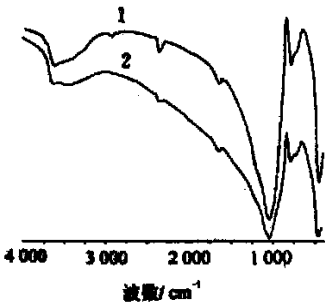


图4 改性前后珍珠岩的红外光谱图

3.5 填充橡胶实验

作为橡胶填料的珍珠岩样品,其改性效果的好坏虽然可以通过一些预先评价的方法来判断,但这只是间接的方法。判断改性效果的最直接、最有效的方法就是将改性珍珠岩填充到橡胶中,通过测定填充改性样品——橡胶的各种机械力学性能来综合评价改性效果。因此,实验选取添加未改性珍珠岩的橡胶(样品1)和添加改性珍珠岩的橡胶(样品2)以直接评价珍珠岩改性效果的好坏,结果如表1所示。

表1 实验结果

测试项目	抗拉强度 /MPa	永久变形 /%	邵氏硬度 /度	撕裂强度 /MPa
1	2.32	15	50	14.5
2	2.70	6	64	15.2

测试单位:武汉市产品质量监督检验橡胶站

实验基本配方(质量份数):天然橡胶30份,顺丁橡胶70份,填料70份,促进剂1.5份,氧化锌5份,硬脂酸1份,硫磺2.2份

从表1可以看出,以改性珍珠岩为填料的橡胶样品的抗拉强度和撕裂强度得到改善,而永久变形变小。由此可知,改性后的珍珠岩粉填充在橡胶后,橡胶的主要机械力学性能得到了改善,说明经改性后的珍珠岩粉作为橡胶填料,不仅仅能降低橡胶产业的生产成本,而且的确可以改善橡胶制品的性能。

4 结束语

综合以上分析讨论,得出如下结论:对珍珠岩粉进行改性,应选用WD-70硅烷偶联剂;偶联剂用量在0.6%;改性时间以20 min为佳。

由于本实验只是探索性工作,还未对珍珠岩的填充性能进行全面测量分析,但为下一步的工作打下了一定的基础,对珍珠岩矿的开发利用提供必要的参考。

[参考文献]

[1] 戚学祥·河南信阳珍珠岩矿床特征及应用[J].矿物岩石地球化学通报,1997,16(增刊):102-103.
[2] 丁浩,张克仁·矿物表面改性研究的现状与前景展望(3)[J].矿产保护与利用,1997,(1):21-26.
[3] 艾德生,李庆丰·超细白云石矿粉润湿接触角的测定[J].岩矿测试,2001,20(2):97-99.