

作者简介:见本刊 1999, 5(5):24。

煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性研究

郑水林¹, 钱柏太², 卢寿慈³

(1. 武汉工业大学北京研究生部, 北京 100024; 2. 国家建材局玻璃研究设计院, 北京 102101; 3. 北京科技大学资源工程学院, 北京 100083)

摘要 研究了表面改性剂配方、用量、改性时间等对煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性效果的影响以及表面改性剂与煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面的作用机理。

关键词 煅烧高岭土; 硅藻土; 填料; 表面改性

煅烧高岭土、硅藻土等非金属矿物广泛用作塑料、橡胶等高聚物基复合材料的填料。这些无机矿物填料的化学组成、晶体结构、粒度、颗粒形状、表面性质等决定其填充性能。现代新型高聚物基复合材料不仅要求非金属矿物填料具有增量和降低材料成本的功效, 更重要的是能够改善填充材料的性能或具有补强或增强等功能。填料复合和表面改性是提高无机非金属矿物填料填充性能的重要手段。但是, 以往大多研究的是单一非金属矿物填料的表面改性工艺^[1~8]。本研究采用研磨加工后的煅烧高岭土/硅藻土复合填料为原料研究了表面改性剂配方、用量、改性时间等工艺条件对这种复合填料活化指数的影响, 并借助红外光谱研究了表面改性剂与复合填料表面的作用机理。

1 实验

1.1 原料和设备

实验用的煅烧高岭土, 取自陕西榆林高岭土厂, $d_{50}=3.3\mu\text{m}$, $d_{97}=9.8\mu\text{m}$; 硅藻土, 取自内蒙古包头助剂厂, $d_{50}=3.8\mu\text{m}$, $d_{97}=10.3\mu\text{m}$ 。将这两种填料预先以 $m(\text{高岭土}):m(\text{硅藻土})=0.618:0.382$ 的比例混合并在实验室搅拌球磨机中研磨复合一定时间后用作表面改性试验的填料。这种复合填料的中位粒径为 $3.4\mu\text{m}$ 。其主要化学成分: $w(\text{SiO}_2)=$

65.14% ; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=28.67\%$; $w(\text{烧失量})=1.75\%$ 。

实验用的硬脂酸, 取自北京市化学试剂公司; 硅烷 A174, 取自美国威科公司。溶剂无水乙醇取自北京化工厂; 蒸馏水, 自制。

实验用的表面改性设备(自装), 主要由物料罐、搅拌机、水浴加热装置等部分组成。983G 型红外光谱分析仪, 德国 PERKIN-ELMER 公司产。

1.2 研究方法

接通电源, 将水加热并恒定某一温度。将待改性样品加入物料罐中, 搅拌(转速为 $450\text{r}/\text{min}$), 开始记时。用注射器通过料罐盖上的加药口缓慢注入调配好的改性剂, 搅拌至一定时间后关机, 取出样品。测定样品的活化指数, 以确定最佳的改性工艺参数或条件。同时, 分别对改性后的复合填料样品进行红外光谱分析, 研究改性剂与煅烧高岭土/硅藻土复合填料的作用机理。

2 表面改性试验结果及讨论

煅烧高岭土和硅藻土都属于酸性矿物, 用于填充高聚物基复合材料时一般选用硅烷偶联剂。但是, 考虑到硅烷偶联剂价格较贵, 从降低改性剂成本和提高填料的活化指数综合考察, 本研究选用硬脂酸和硅烷(A174)作为改性剂, 分别研究了两种表面改性剂的配比、用量、改性时间对复合填料活化指数的影响。

2.1 改性剂配方

固定实验条件为: 改性温度为 80°C , 改性时间为 15min , 改性剂硬脂酸和硅烷偶联剂的合计用量为填料质量的 1.0% 。硬脂酸和硅烷偶联剂配比不同时, 煅烧高岭土和硅藻土复合填料的活化指数如图 1 所示。

收稿日期: 1999-06-28

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助(97000805)

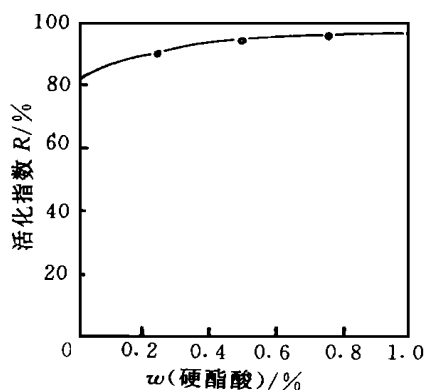


图 1 改性剂对比对煅烧高岭土/硅藻土复合填料活化指标的影响

由图 1 可见,单独使用硅烷偶联剂时,煅烧高岭土和硅藻土复合填料的活化指数约为 80%,随着硬脂酸/硅烷改性剂中硬脂酸质量分数的增加,煅烧高岭土和硅藻土复合填料的活化指数逐渐增大,当硬脂酸的比例达到 0.5 左右时,复合填料的活化指数即已达到 95% 以上并基本上趋于稳定。因此,改性剂的配比以 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{硅烷})=1:1$ 为宜。

2.2 改性剂用量

固定实验条件为:改性剂配比为 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{硅烷})=1:1$,改性温度为 80°C ,改性时间为 15min。当改性剂用量 $w=0\%, 0.5\%, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%$ 时,煅烧高岭土/硅藻土复合填料的活化指数如图 2 所示。由图 2 可见,随着改性剂用量的增加,煅烧高岭土和硅藻土复合填料的活化指数先逐渐增大,当改性剂用量达一定值(约 1.5%)后,煅烧高岭土和硅藻土复合填料的活化指数不再增大,而是趋于一个定值(约 98%)。因此,硬脂酸硅烷合计用量以 1.5% 左右为宜。

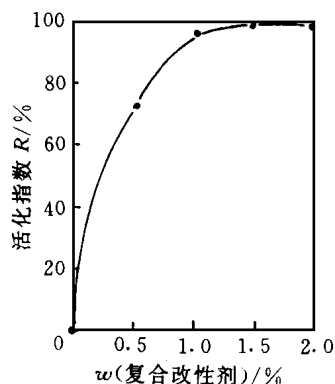


图 2 改性剂用量对煅烧高岭土/硅藻土复合填料活化指标的影响

2.3 改性时间

固定实验条件料:改性剂配比为 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{硅烷})=1:1$,用量为填料质量的 1.5%,改性温度为 80°C 。当改性作用时间 $t=0, 10, 15, 20, 30\text{min}$ 时,煅烧高岭土/硅藻土复合填料的活化指数如图 3

所示。由图 3 可见,随着改性作用时间的延长,煅烧高岭土/硅藻土复合填料的活化指数先逐渐增大,至 15min 左右活化指数即达到最大,表明在此实验条件下,改性作用 15min 后复合填料与改性剂已经接触、作用完全。因此,改性时间以 15min 左右为宜。

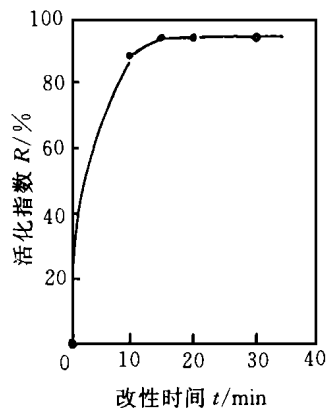
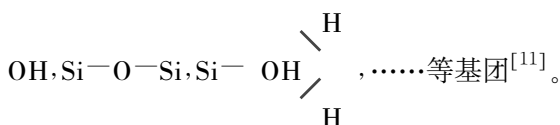


图 3 改性作用时间对煅烧高岭土/硅藻土复合填料活化指标的影响

3 煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性机理

高岭土是含水铝硅酸盐矿物的集合体,基本组成为高岭石和多水高岭石组。高岭石理论化学组成为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$,具有 1:1 型层状结构,其结构特点是:由 Si—O 四面体层和 Al—(O, OH) 八面体层连接而成。在由硅氧四面体和铝氧八面体组成的高岭石的单元层中,四面体的边缘是氧原子,八面体的边缘是氢氧基团,硅氧四面体平面层与铝氧八面体平面层之间形成氢键。高岭土煅烧后的物相变化取决于煅烧温度和煅烧时间,在 925°C 以下主要形成偏高岭石,超过这一温度开始形成尖晶石^[9]。本试验用的煅烧高岭土是在 950°C 左右煅烧的,其物相主要是偏高岭石,有少量尖晶石相。煅烧高岭土粉碎后表面具有 OH^- 、Si—O、Al—OH 等活性基团^[10]。

硅藻土是以硅藻遗骸(壳体)为主的生物沉积岩。主要化学成分为非晶质 SiO_2 ,其表面有 Si—



用硬脂酸改性煅烧高岭土/硅藻土复合填料时,硬脂酸分子以物理吸附和机械粘附的形式吸附粘着于复合填料表面^[12]。硅烷偶联剂改性煅烧高岭土/硅藻土复合填料时,首先是硅烷分子水解形成硅醇,然后硅醇分子与复合填料的表面羟基形成氢键或缩合成—SiO—M 共价键(M 为填料表面),同时,硅烷

各分子间的硅醇又相互缩合、齐聚形成网状结构的膜,覆盖在复合填料的表面,如图4所示^[13]。

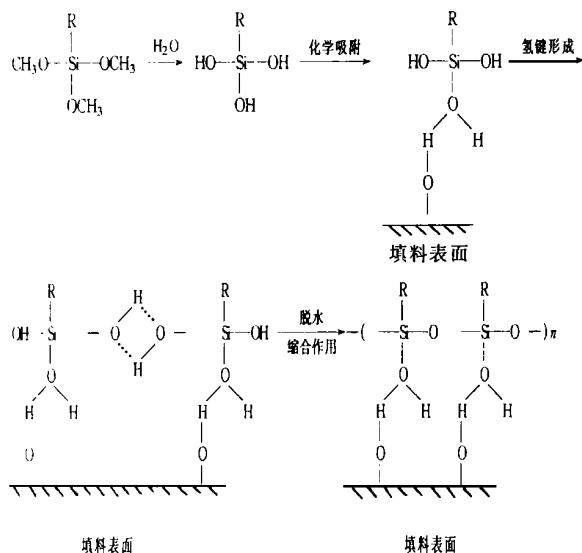
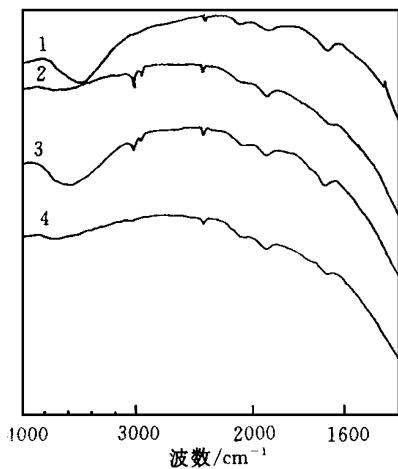


图4 硅烷A174改性煅烧高岭土/硅藻土复合填料的作用机理

上述硬脂酸/硅烷偶联剂复合表面改性剂与煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面之间的物理化学作用可由煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性前后的红外光谱图来证实。

图5是煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性前后的红外光谱。其中改性剂合计用量为复合填料重量的1.0%。图6是改性剂用量 $w=0\%$, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%时,煅烧高岭土/硅藻土复合填料的红外光谱,其中改性剂配方为 m (硬脂酸): m (硅烷偶联剂)=1:1。

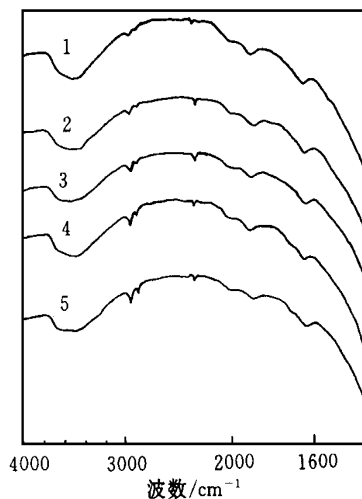


1. 未改性;2. 仅用硅烷;

3. m (硬脂酸): m (硅烷)=1:1;4. 仅用硬脂酸

图5 表面改性前后煅烧高岭土/硅藻土复合填料的红外光谱

由图5可见,单独用硬脂酸和硅烷偶联剂改性后,煅烧高岭土/硅藻土复合填料红外光谱中反映填料表面 $\text{O}-\text{H}$ 振动的 3443 、 1630cm^{-1} 峰几乎消失;单独用硅烷偶联剂或以质量分数为1:1的比例复合使用硬脂酸和硅烷偶联剂时,在 2923 、 2851cm^{-1} 处出现有机亚甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 的振动峰。表明用硬脂酸和硅烷偶联剂改性后,硬脂酸和硅烷偶联剂在煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面发生了吸附键合。而且,如图6所示,随着改性剂用量逐渐增加,2923、 2851cm^{-1} 峰逐渐增强。这些现象充分证明,用硬脂酸/硅烷偶联剂复合改性剂改性煅烧高岭土/硅藻土复合填料后,硬脂酸、硅烷偶联剂都已经与填料表面发生如前所述的物理化学作用,吸附键合于复合填料表面,使复合填料表面有机化,从而改变了煅烧高岭土/硅藻土复合填料的表面性质。



1. $w=0$;2. $w=0.5\%$;3. $w=1.0\%$;4. $w=1.5\%$;5. $w=2.0\%$

图6 改性剂用量对煅烧高岭土/硅藻土复合填料红外光谱的影响

综上所述,经硬脂酸/硅烷偶联剂复合改性剂改性后,高岭土/硅藻土填料的表面层结构可用图7表示。

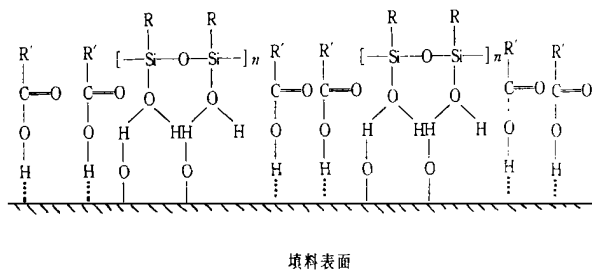


图7 表面改性后煅烧高岭土/硅藻土复合填料的表面层结构示意图

5 结论

煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性的工艺条件是:改性剂配方为 m (硬脂酸): m (硅烷偶联

剂) = 1 : 1; 改性剂用量 1.5%; 温度 80℃, 时间 15min。改性剂与煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面的作用机理是: 硬脂酸和硅烷偶联剂分子分别以物理吸附和与复合填料表面的羟基形成氢键并缩合成 Si—O—M 键(M 为填料表面)的形式包覆于煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面。

〔参考文献〕

〔1〕Richard W. Haskin, Carl Eckert. Minerals in plastics〔J〕. Industrial Minerals, 1987, (3): 54~59.
〔2〕Joyce Griffith. Surface modified minerals〔J〕. Industrial Minerals, 1987, (10): 23~45.
〔3〕Roy Goodman. Surface modification of minerals fillers〔J〕. Industrial Minerals, 1995, (2): 49~55.
〔4〕郑水林, 卢寿慈. 非金属矿物填料表面改性技术现状与发展〔J〕. 非金属矿, 1997(增刊): 1.
〔5〕郑水林, 钱柏太. 非金属矿物填料的表面改性研究进展〔J〕. 粉体技术, 1998, 4(2): 24.
〔6〕郑水林, 卢寿慈. 表面活性非金属矿物填料在塑料制品中的应用现状与发展前景〔J〕. 中国非金属矿工业导刊, 1999, (1): 7.
〔7〕吴季怀, 魏从容. 一种橡胶补强剂——改性粘土超细微粉〔J〕. 材料研究学报, 1997, 11, (5): 535.
〔8〕欧玉春, 方晓萍. 界面改性剂在聚丙烯/高岭土二相复合体系中的作用〔J〕. 高分子学报, 1996, (1): 59.
〔9〕李英堂, 田淑艳, 汪美凤. 应用矿物〔M〕. 北京: 科学出版社,

1995.
〔10〕郑水林. 粉体表面改性〔M〕. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
〔11〕黄成彦. 中国硅藻土及其应用〔M〕. 北京: 科学出版社, 1993.
〔12〕钱逢麟, 竺玉书. 涂料助剂——品种和性能手册〔M〕. 北京: 化学工业出版社, 1990.
〔13〕宋焕成, 赵时熙. 聚合物基复合材料〔M〕. 北京: 国防工业出版社, 1986.

Study on Surface Modification
of Calcined Kaolinite/Diatomite
Composite Fillers

Zheng Shuilin¹, Qian Baitai², Lu Shouci³

(1. Beijing Graduate Branch of Wuhan University of
Technology, Beijing 100024; 2. Beijing Institute of Plastics
Reinforced Glass, Beijing 102101; 3. Beijing University of
Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The surface modification technical conditions of calcined kaolinite and diatomite composite fillers as well as the activation mechanism of surface modification agents on the surface of composite fillers are studied.

Key words calcined kaolinite; diatomite; filler; surface modification

信息之窗

信 息 三 则

△据英国《新科学家》1998 年 9~10 月报道: 碳纳米管比其他纤维的强度高 200 倍。用转基因山羊生产蜘蛛蛋白质(山羊乳汁), 然后模仿蜘蛛独特的拉丝技术, 制成纳米丝的强度比钢丝大。上述两种纳米纤维可制作超强材料, 如防弹背心等。

△北京光电量仪研究中心研制成功纳米级光电综合测长仪, 测量分辨率达 0.1nm, 最大可测 100mm。
△日本研制一种新人造骨材料, 它是由 5~10μm 的磷酸三钙颗粒与聚交脂酸共聚物混合并固化, 其弹性模量与人骨一样, 没有免疫原性和毒性。该材料至少有 3 种临床应用: 一是植入骨骼中有缺陷的部位; 二是制成牙齿材料; 三是与药物混合, 能激活细胞, 供治病给药系统。