

**作者简介** 郑水林,男,1956年7月出生,教授,博士研究生,现任武汉工业大学北京研究生部矿物工程系及试验中心主任,中国硅酸盐学会非金属矿分会理事,中国非矿协会矿物加工利用技术专委会秘书长。主要著作有《超细粉碎原理、工艺设备及应用》、《粉体表面改性》,累计公开发表论文40余篇,有发明专利2项。

## 非金属矿物填料表面改性研究进展

郑水林 钱柏太

卢寿慈

(武汉工业大学北京研究生部,北京 100024)

(北京科技大学,北京 100083)

**摘要** 综述了非金属矿物填料表面改性技术的方法、工艺设备、改性剂及其作用机理,并详细介绍了主要非金属矿物填料的表面改性及应用进展。

**关键词** 非金属矿;填料;表面改性

在塑料、橡胶、胶粘剂等现代高分子材料、高聚物基复合材料、功能材料以及造纸、涂料等工业中,无机非金属矿物填料占有很重要的地位。这些非金属矿物填料,如碳酸钙、高岭土、石灰石、滑石、云母、二氧化硅、叶腊石、白云石、透闪石、凹凸棒粘土等,不仅可降低高分子材料或高聚物基复合材料的成本,而且还能提高材料的刚性、硬度、尺寸稳定性,赋予材料某些特殊的物理化学性能,如耐腐蚀性、阻燃性、绝缘性等。然而,由于这些无机非金属矿物填料与有机高聚物基体的界面性质不同、相容性差,在基料中难以均匀分散,直接或大量填充往往容易导致材料的某些力学性能下降。因此,对于功能性非金属矿物填料,除进行细粉碎或超细粉碎等加工处理外,还要对其进行表面改性,以改善它与有机高聚物基体的相容性,提高界面结合力,从而提高填料在基料中的分散度,增强材料的机械强度,提高其综合性能,同时增大无机非金属矿物的填充量<sup>[1~2]</sup>。

在高分子材料中普遍填充非金属矿物填料始于70年代初石油危机之后,而对无机填料进行表面处理以改善其填充性能则是70年代中期以后发展起来的。我国非金属矿物填料表面改性技术的发展始于80年代中期,虽然这项技术发展的历史不长,但由于其对非金属矿工业和现代新材料技术发展具有重要作用,所以从一开始便得到迅速发展并在工业上广泛应用。本文试从改性方法及工艺设备、改性剂及改性机理等方面综述非金属矿物填料表面改性技术的研究现状,然后介绍各主要非金属矿物填料的表面改性研究及应用进展。

### 1 表面改性的方法及工艺设备

目前用于非金属矿物填料表面改性的方法主要有3种:(1)表面化学包覆改性法;(2)机械化学改性法;(3)高能改性法。

表面化学包覆改性法是目前最常用的表面改性方法。这是一种利用有机分子中的官能团

在填料表面吸附或化学反应对填料颗粒表面进行包覆使其有机化的方法。除利用表面官能团改性外,该方法还包括利用游离基反应、螯合反应、溶胶吸附以及偶联处理等进行表面处理或改性。工艺途径有两种:(1)预处理法:先对填料进行表面改性处理,然后加入到基料中去形成复合材料;(2)整体掺和法:在将填料与聚合物混炼时加入表面改性剂,经成型加工后形成复合材料。一般来说,预处理改性效果优于整体掺和法。新出现的有机单体聚合反应改性法是一种特殊的表面化学包覆改性法,它利用有机单体在填料表面进行聚合反应而使填料表面有机化。这种方法实质上是用于合成复合材料的聚合填充法的特例<sup>[3]</sup>。如蒋嘉等人用甲基丙烯酸甲酯单体对硅灰石进行聚合反应改性研究,结果表明聚合物可吸附或包覆于硅灰石表面,从而改变了硅灰石的表面性质,又不影响其粒度和白度<sup>[4]</sup>。但此法目前尚未在工业中应用。

机械化学改性法是利用超细粉碎及其它强烈机械力作用有目的地激活填料颗粒表面,使其结构复杂或无定形化,增强它与有机物或其它无机物的反应活性。例如,新生表面上产生的游离基或离子可引发苯乙烯及烯炔类聚合,形成聚合物接枝的非金属矿物填料。目前,仅仅利用机械化学激活作用进行表面处理,还难以满足应用领域对填料表面物理化学性质的要求,但机械化学作用可以增加填料表面的活性点和活性基团,增强与有机基质或有机表面改性剂的作用。以机械化学原理为基础发展起来的机械融合技术,是一种加工新型复合材料或对填料颗粒进行复合处理或表面改性,如表面涂敷、包覆与圆角、粉碎与分散的新工艺。

高能改性法是利用紫外线、红外线、电晕放电或等离子体等手段进行填料表面处理的方法。如用非聚合性气体等离子体处理填料后,填料表层的元素原子发生溅射,生成活性很高的表面结构,可与惰性很高的硅烷及其衍生物发生反应。用聚合性气体的等离子体处理填料后,填料表面形成聚合膜,且聚合膜与填料表面发生键联。等离子体处理可明显改善填料表面疏水性及介电性质、热稳定性等,从而提高填充复合材料的综合性能。但此法存在成本高、改性效果不稳定、粘性不足、生产能力小等缺点,现在尚不能在工业中应用<sup>[5]</sup>。

目前非金属矿物填料表面改性采用的设备大多是从化工、塑料、粉碎、造粒等领域中引用过来的,专用设备还较少。表 1 所列是日本产的几种表面改性装置。

国内目前用的改性设备,主要是高速加热混合搅拌(或捏合)机及其类似设备,由回转盖、混合锅、折流板、搅拌装置、排料装置、机座等构成。典型设备还有:瑞典 AG FUR MASCHINEN-UND WERKZE-UGBAU(简称 AGMW)制造的高速强烈混合机、英国 Atritor 制造的粉碎与表面处理机、德国 ALPINE 公司制造 AM 型机械融合式复合改性机、流态化床等<sup>[1]</sup>。

表 1 日本产表面改性装置

装置名称	生产企业	方法
Mechauomill	冈田精工	干式,转动涂层型
Mechauofusion 系统	细川	干式,压缩摩擦
HYBRIDIZATION 系统	奈良机械	干式,冲击式
Cosmos	川崎重工业	干式,冲击式
Dispacoal	日清制粉	湿式,液体涂层型
Coatmisel	友谊产业	湿式,喷射涂层型
Serfusing	NEWMURCH	干式,加热

## 2 表面改性剂及改性过程机理

由于表面化学包覆改性法是目前应用最广泛的非金属矿物填料表面改性方法,即使是机械化学改性法也往往是与之结合进行,因此可以说表面改性剂实际上是非金属矿物填料表面

改性技术的关键。当前,用于非金属矿物填料表面改性的改性剂主要有:偶联剂、表面活性剂、聚合物、不饱和有机酸等。

偶联剂是非金属矿物填料表面改性中应用最广、发展最快的一种表面改性剂,主要有硅烷、钛酸酯、锆铝酸盐、铝酸酯、有机络合物、磷酸酯、硼酸酯、锡酸酯、铝钛复合偶联剂等类型。其中硅烷和钛酸酯偶联剂品种较多,应用也最多。我国生产硅烷偶联剂的主要厂家有南京强生化学公司、南京曙光化工一厂、南大抗大化工厂、南京战斗化工厂、南大应化所偶联剂室、上海耀华玻璃厂、天津化工一厂、哈尔滨化工所、武汉有机实业公司、盖县化工厂、山东化工厂等。生产钛酸酯偶联剂的主要厂家有常州江南助剂厂、上海有机所、南京曙光化工一厂、南方强生化学公司、安徽天长二化工厂、太原化工所等。我国福建师大高分子实验厂生产的DL系列铝酸酯偶联剂有乳白色蜡状固态和淡黄色液态两类8种以上规格。

常用于填料表面改性的表面活性剂有:(1)高级脂肪酸及其盐,如硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸钠等;(2)高级胺盐;(3)非离子型表面活性剂,如 $RO(CH_2CH_2)_mH$ (R为 $C_{12}\sim C_{18}$ 烷基);(4)有机硅油或硅树脂,如聚二甲基硅氧烷、有机基改性硅氧烷、有机硅与有机化合物共聚物等。

用作填料改性剂的有机低聚物主要有无规聚丙烯和聚乙烯蜡、聚乙二醇、双酚A型环氧树脂等。用于填料表面改性的不饱和有机酸带有不饱和双键和羧基两种官能团。羧基可与具有活泼金属离子的非金属矿物填料如长石、陶土、红泥、氢氧化铝等很好地作用,双键部分可参与接枝、交联及聚合反应。常用品种有:丙烯酸、丁烯酸、 $\beta$ -苯丙烯酸以及山梨酸、氯丙烯酸、衣康酸、醋酸乙烯、醋酸丙烯等。

填料表面改性过程机理主要包括两个方面,即改性剂与填料表面间的作用机理和改性填料与有机基体间的作用机理。

## 2.1 关于改性剂与填料表面的相互作用

对硅烷偶联剂与非金属矿物填料间作用的解释有化学反应、物理吸附、氢键作用和可逆平衡等理论,至今尚未形成定论。综合各种观点提出的共价键吸附机理比较符合实际。该理论认为,硅烷偶联剂与填料间的作用过程是:硅烷偶联剂接触水并发生水解反应;硅烷分子间缩聚成低聚物;硅烷水解物与填料表面羟基缩合、脱水,低聚物和填料表面羟基形成氢键;脱水反应发生,氢键转化为共价键。经上述过程后,填料表面最终被 $-R$ 覆盖,形成界面区<sup>[6]</sup>。

一般认为钛酸酯偶联剂与硅烷一样,也是通过与填料表面之间形成化学键的方式进行吸附反应。但钛酸酯偶联剂的一个重要特点是:在单烷氧型钛酸酯中,只有一个异丙氧基团是能和无机填料偶联的水解基团,因此可以在无机填料表面形成单分子层<sup>[7]</sup>。

## 2.2 关于改性填料与有机基体之间的相互作用

对于改性填料与有机基体之间的作用机理,目前的解释有化学键理论、浸润效应和表面能理论、可变形层理论、拘束层理论、可逆水解理论等<sup>[8]</sup>,其中大多最初是针对硅烷偶联剂处理玻璃纤维增强聚合物材料而提出来的。

化学键理论认为偶联剂含有两种化学官能团,一种可与填料表面质子形成化学键,另一种可与聚合物分子键合。偶联剂起到在无机相与有机相间“架桥”作用,导致较强的界面结合,从而提高填充复合材料的力学性能。

浸润效应和表面能理论认为,液态树脂对被粘物的良好浸润对于复合材料的性能有重大影响,如果能将填料完全浸润,那么树脂对高能表面的物理吸附将提供高于有机树脂内聚强度

的粘接强度。

可变形层理论认为偶联剂改性填料表面可能择优吸附树脂中的某一配合剂,相间区域的不均衡固化可能导致一个比偶联剂在聚合物与填料之间的单分子层厚得多的柔性树脂层,即变形层。它能松弛界面应力,防止界面裂缝的扩展,因而改善了界面的结合强度。

拘束层理论认为,复合材料中高模量的填料和低模量的树脂之间存在界面区,偶联剂是其中一部分,如果界面区的模量介于填料与树脂之间,则可最均匀地传递应力。偶联剂一方面与填料表面粘合,一方面在界面上“紧密”聚合。若偶联剂含有可与树脂起反应的基团,则可在界面上起到增加交联密度的作用。

可逆水解理论则把化学键、刚性界面、应力松弛等理论观点结合起来。认为硅烷偶联剂与填料/聚合物体系的作用机理是:化学键;形成传递应力的界面层;改善聚合物的浸润性;改善相容性;增加表面粗糙度;形成隔水层等等。

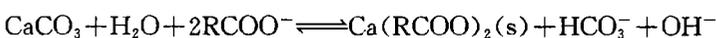
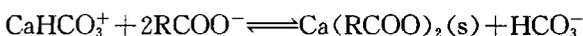
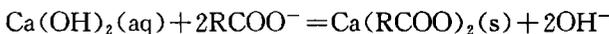
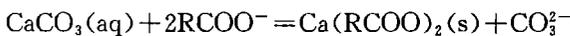
### 3 主要非金属矿物填料表面改性研究及应用进展

#### 3.1 碳酸钙(轻质、重质)

碳酸钙是目前有机高聚物基材料中用量最大的无机填料。它是一种极性无机物,表面亲水疏油,与有机高聚物基体亲和性差,直接填充容易造成在高聚物基料中分散不均匀,从而造成两相材料的界面缺陷。随着填充量的增加,这些缺点更加明显。因此需对它进行表面改性处理,以改进其应用性能。

碳酸钙填料表面改性主要用表面化学包覆法,有干法和湿法两种工艺。干法改性是把碳酸钙粉末放入改性机中,运行后再投入表面改性剂进行改性处理;湿法改性是直接把改性剂加入碳酸钙悬浮液中进行表面改性处理。干法简单易行,出料后可直接包装,适合于偶联剂对碳酸钙的表面改性;湿法具有良好的包覆效果,是传统的碳酸钙表面改性工艺<sup>[9]</sup>。常用改性剂有脂肪酸(盐)、钛酸酯、铝酸酯、磷酸酯、锆铝酸盐等偶联剂、无规聚丙烯、聚乙烯蜡等。

潘鹤林等<sup>[10]</sup>研究了用脂肪酸湿法表面处理碳酸钙的工艺过程,发现碳酸钙浆液的 pH 值对表面处理影响不大,但影响其速率,搅拌速率增加,达到反应平衡的时间缩短;选择适宜的处理温度也是必须的。脂肪酸表面处理碳酸钙的机理是:在碳酸钙浆料中有  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CaHCO}_3^+$ 、 $\text{CaOH}^+$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 $\text{CaCO}_3(\text{aq})$  等物质,引入脂肪酸后发生如下反应:



脂肪酸和各组分反应生成脂肪酸钙沉淀物,此沉淀物包敷于碳酸钙粒子表面。

上述反应过程有以下 3 步:(1)脂肪酸根  $\text{RCOO}^-$  离子从液相主体迁移到碳酸钙粒子附近

或与液相主体中  $\text{Ca}^{2+}$  离子等反应生成难溶盐前驱体；(2)脂肪酸根  $\text{RCOO}^-$  离子和裸露在碳酸钙粒子外面的  $\text{Ca}^{2+}$  离子反应生成难溶盐，同时液相主体中的难溶前驱体迁移到碳酸钙粒子表面；(3)难溶盐在碳酸钙粒子表面成核并生长，把碳酸钙粒子包敷起来，形成结合状态。

梁少俊等<sup>[11]</sup>用钛酸酯对碳酸钙进行表面处理后加入液体石蜡中，发现随着碳酸钙的增加，未改性体系比相应改性体系粘度剧增；钛酸酯对体系有明显的降粘作用，最佳用量为碳酸钙的 0.9%，最佳反应温度为 80℃；改性碳酸钙红外谱图中出现 P—O—Ti 吸收峰 ( $1200\text{cm}^{-1}$ ) 和 P—O—P 吸收峰 ( $1042\text{cm}^{-1}$ )，表明钛酸酯偶联剂与碳酸钙粒子发生了化学键合。改性碳酸钙(100份)填充丁丙橡胶，材料抗拉强度由未改性时的 16.2MPa 升到 18.8MPa，伸长率由 550% 上升到 610%。

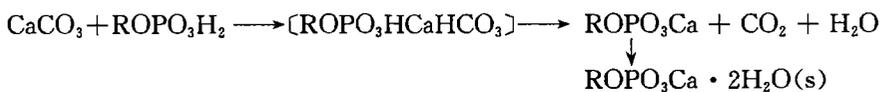
廖凯荣等<sup>[12]</sup>用异丙醇铝和相应有机酸反应合成了 4 种单核型铝酸酯偶联剂 DH-324(异丙基二异辛基磷酰铝酸酯)、DH-335(异丙基单异辛基磷酰铝酸酯)、DH-306(异丙基二油酰铝酸酯)和 DH-St(异丙基二硬酰铝酸酯)。用它们分别改性碳酸钙后加入液体石蜡中，体系粘度随铝酸酯含量增加而迅速下降。改性碳酸钙填充 PVC 时，除 DH-324 外，其余 3 种对材料力学性能均有提高；尤其是断裂伸长率增幅较大，但改性碳酸钙填充 PP 时，材料力学性能均无明显改善，甚至有所下降，由此可见偶联剂的偶联效果不但与其本身的分子结构有关，而且与偶联对象有关。

章文贡等<sup>[13]</sup>用铝酸酯偶联剂 DL-411-A 改性轻质碳酸钙，发现碳酸钙表面吸附水量对偶联剂的偶联量(C. W.)有重要影响。随着碳酸钙表面吸附水量的增加，C. W. 增大，当吸附水量为 0.16% 时，C. W. 达到最高值 0.85%，然后随吸附水量增加 C. W. 反而下降。表明碳酸钙表面的最高 C. W. 主要是通过碳酸钙表面单分子层吸附水作用而键合于碳酸钙表面。

郝子明等<sup>[14]</sup>以钛酸酯 OL-671 为主要改性剂，配以适当的交联剂(双马来酰亚胺)、表面活性剂(硬脂酸)、加工改性剂(M-80 树脂)以及氯化石蜡等多种助剂对碳酸钙综合表面处理，使各种助剂互补不足，大大提高了它们的增塑、润滑、交联、分散等多种功能。改性碳酸钙(25份)填充 PVC 后，材料弯曲强度、冲击强度、断裂伸长率都较纯 PVC 有显著提高，拉伸强度略有下降。

丁浩等<sup>[15]</sup>将表面改性 with 超细粉碎技术相结合，以硬脂酸钠为改性剂，在湿法超细磨矿的同时对碳酸钙表面改性，结果表明磨矿时机械力化学作用增强了重钙的表面改性效果，粒度、磨矿浓度、矿浆 pH 值、温度和粉碎机械力强度均对改性效果有重要影响。

“刚性填料粒子增韧聚合物材料”是近年来材料学界的热门课题。目前研究得最多的是  $\text{CaCO}_3/\text{HDPE}$  体系。研究认为  $\text{CaCO}_3/\text{HDPE}$  材料实现脆韧转变的根本原因是界面应力的应变诱导致结晶作用及其所引起的基体中伸展链晶体网络结构的形成，而界面粘结性则是最重要的影响因素之一<sup>[16]</sup>。傅强等<sup>[17-18]</sup>用磷酸酯处理碳酸钙，反应机理为：



生成的烷基磷酸钙盐沉积在碳酸钙表面，使碳酸钙由表面亲水性转变为亲油性，蓬松易分散，与 HDPE 亲和性好。共混时磷酸酯和基体发生分子链缠结形成柔性界面层，碳酸钙粒子“芯—壳”模型如图 1 所示。

于建等<sup>[19]</sup>用偶联剂 A1 处理碳酸钙后填充 HDPE ( $m(\text{CaCO}_3) : m(\text{HDPE}) = 30 : 70$ ), 试样冲击强度较基体树脂略有增加, 而用 A1 和助剂 B 处理后, 试样的韧性显著增大, 缺口冲击强度达基体树脂的 12 倍左右。原因是: 只用 A1 时, 偶联剂本身的分子链较短, 与基体树脂分子间结合较差, 不足以达到对 HDPE 有效增韧; 添加 B 后, A1 和 B 在体系中反应, 延长了偶联剂的分子链, 增加了偶联剂和基体树脂分子链的缠结作用, 从而使 HDPE 树脂发生脆韧转变。

温变英等<sup>[20]</sup>用自制界面改性剂高密度聚乙烯接枝马来酸酐处理碳酸钙后填充 HDPE, 得到 HDPE/ $\text{CaCO}_3$  强韧化材料, 增韧机理是基体屈服和界面空洞化的综合效应。

### 3.2 高岭土

高岭土是含水铝硅酸盐矿物的集合体, 基本组成是高岭石和多水高岭石组。经粉碎后的高岭土粉体为片状颗粒, 表面带有羟基和含氧基团, 呈酸性; 煅烧后的高岭土酸性更强, 因而用作填料时需进行表面改性处理。

常用表面化学包覆法对高岭土表面改性, 改性剂有硅烷偶联剂、硅油、不饱和有机酸、有机胺等。处理工艺较简单, 一般是将高岭土和配制好的

改性剂一起加入高速混合(捏合)机中进行。高岭土的粒度大小和表面特性、改性剂的种类、用量和用法、表面处理的时间和温度等是影响最终改性效果的主要因素。

一般需根据应用选择硅烷品种, 例如用作橡胶填料, 当采用过氧化物催化时, 选用带乙烯基或其它不饱和键的硅烷为好; 而采用硫或金属氧化物催化时, 则应选择胺或硫醇类硅烷。

美国专利 4671973<sup>[21]</sup>用硅烷改性高岭土时加入气态活性氢化物, 不但减少了硅烷用量(减少 1~1.5 倍), 而且获得更好的改性效果。

英国瓷土公司的研究表明, 在粘土表面吸附或反应的硅烷形态取决于粘土表面上羟基浓度。如果硅烷吸附到已加热至脱羟化温度(550℃)以上的高岭土表面, 则可获得更显著的改性效果。

魏从容、吴季怀等<sup>[22~23]</sup>用硅烷偶联剂 KH-845 干法改性高岭土制成橡胶补强剂, 其补强效果接近或达到了白炭黑水平, 与上述英国瓷土公司研究不同的是, 经煅烧失去羟基后, 改性高岭土增强效果变差。

欧玉春等<sup>[24]</sup>分别用 KH550、KH570、NDZ-201 及 Modifier  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  改性高岭土后填充 PP, 结果发现经 KH550、KH570、NDZ-201 改性的高岭土, 填充材料的弯曲模量增加, 其中 KH570 处理的增幅最大, 然而韧性都降低, 表现为拉伸断裂伸长率和缺口冲击强度下降。而经 Modifier 处理的高岭土, 填充材料的冲击强度随填料量的增加急剧升高, 当填料的质量分数为 30% 时, 材料的冲击强度高达 480J/m, 是未处理材料的 12 倍。产生这种显著增韧作用的原因与 Modifier 的分子结构有关: 其柔性分子链碳链一端可与 PP 大分子物理缠结, 硅氧烷一端可经水解反应与填料表面化学键合, 中间段为一定链长柔顺的醚键。填料经改性后, 以高岭土粒子为芯, 以改性剂包覆层为壳, 形成“芯-壳”结构, 其外壳一方面通过物理缠结和化学键合, 增强 PP/高岭土界面粘附, 另一方面通过柔顺醚键增强界面层在应力作用下的变形能力。

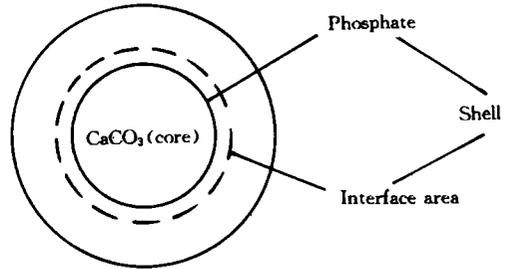


图 1 改性碳酸钙粒子的“芯-壳”模型

用作电线电缆(如PVC等)填料的高岭土常用硅油表面改性。硅油与高岭土的作用模型如图2所示。硅油改性煅烧高岭土不但可以提高橡胶电缆的机械物理性能,而且可以改善其绝缘性能,尤其是在潮湿或寒冷环境下。

美国专利4798766<sup>[25]</sup>将高岭土胺化后再用不饱和有机酸(如乙酸、癸二酸、二羧酸或胺酸等)表面改性。改性高岭土用作尼龙66的填料时,性能优于用1%氨基硅烷处理的高岭土。

董金勇等<sup>[26]</sup>将Ziegler-Natta催化剂负载于高岭土表面,用聚合填充法合成一种聚乙烯/高岭土复合材料,聚乙烯的相对分子量超过100万。该材料具有优异的力学性能,在高岭土填充量为40%时,拉伸断裂强度超过30MPa,断裂伸长率410%。形态研究表明,在此复合材料中,高岭土粒子表面被一层聚合物包覆,且粒子在聚乙烯基体中分散均匀。

### 3.3 硅灰石

硅灰石是针状矿物,广泛用作高聚物材料的增强填料。天然硅灰石表面存在亲水基团,表现出明显的亲水疏油性并显极性,因而需进行表面处理。常用改性剂为硅烷、钛酸酯或锆铝酸盐等偶联剂、表面活性剂等。

英国Blue Circle公司的4000C50和4000F75硅灰石产品分别是用胺基硅烷和甲基丙烯含氧硅烷改性,代替30%玻璃纤维填充尼龙66和聚酯团状模塑料,可显著提高制品物理力学性能。李华<sup>[27]</sup>用硅烷偶联剂A174,并加入DCP(过氧化物引发剂),对硅灰石改性后填充本体法PP粉料,制成的打包带断裂拉力明显高于钙塑打包带,甚至超出PP打包带8%~63%,伸长率接近聚酯,有较好的抗应力松弛能力,且有耐热、成本低等优点,现已投入批量生产。胡缙昌<sup>[28]</sup>用芳基硅烷 $C_6H_5Si(OR)_{4-n}$ ( $n=1,2; R=CH_3, C_2H_5$ )处理硅灰石,产品有优良的电绝缘性能。

乔放等<sup>[29]</sup>用硅烷和钛酸酯偶联剂处理硅灰石(2000目)后填充HDPE,当填料体积分数为25%时,复合材料缺口冲击强度达480J/m,成为超韧材料。

沈健等<sup>[30]</sup>用聚乙二醇包覆硅灰石后填充PP。与用钛酸酯 $R_3Ti-O-TiR_3$ ( $R=OOC(CH_2)_7CH_2CHCl(CH_2)_7CH_3$ )或锡溶胶/硅烷偶联剂 $C_6H_5NHCH_2Si(OEt)_3$ 处理比较,用聚乙二醇包覆硅灰石填充PP在维持复合材料较好的拉伸强度和弯曲强度的同时,较大幅度地提高了缺口冲击强度,并显著改善了低温性能。

袁世平等<sup>[31]</sup>用高级脂肪醇聚氧乙烯醚类 $RO(CH_2CH_2)_mH$ ( $R=C_{12}\sim C_{18}$ 烷基)对硅灰石粉活化处理。活化后硅灰石粉吸水率降低,吸油率变小,粒径变细,活化指数 $>9.0$ 。加入10份活性填料后,PVC电缆料性能良好。

李冷等<sup>[32]</sup>在微粉碎过程中,用硬脂酸对硅灰石表面改性。结果表明,硬脂酸用量为1%时粉磨效果最佳;改性硅灰石透水速率比未改性硅灰石约慢200倍;分散性测定表明硅灰石表面由亲水性转变为亲油性;红外分析证明硅灰石表面存在硬脂酸接枝物;硬脂酸覆盖率为

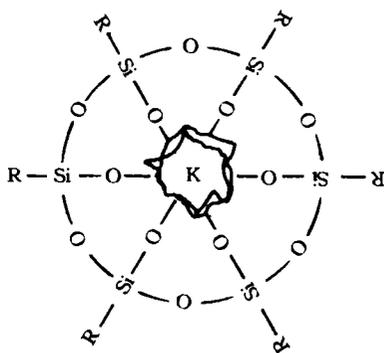


图2 硅油与高岭土粒子表面的作用  
K—煅烧高岭土;R—硅烷有机官能团

77.43%。在这一过程中,硬脂酸起着表面改性剂和助磨剂的双重作用。

蒋嘉等<sup>[4]</sup>在硅灰石粉/水悬浮液中加入甲基丙烯酸甲酯单体进行聚合反应后,聚合物可吸附于硅灰石表面,处理后硅灰石用作涂料填料时可降低涂料沉降率,增强分散性。

### 3.4 滑石

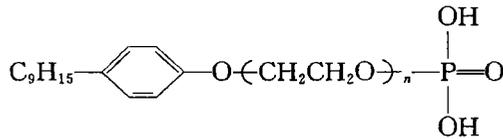
滑石是层状含水镁硅酸盐矿物,表面有一定的亲油疏水性,作为填料填充聚丙烯材料已广泛应用于汽车工业及日常用品。然而天然滑石粉与聚合物界面结合力较弱,直接加入往往导致某些力学性能和加工性能下降,因此需对其表面处理,使其表面由弱疏水变为完全疏水,改善其在聚合物中的分散性,从而提高材料物理力学性能,如抗冲击强度等。滑石表面处理用改性剂主要有:表面活性剂、石蜡及钛酸酯、锆铝酸盐、磷酸酯等偶联剂。

万惠林<sup>[33]</sup>分别用硅烷、钛酸酯、稀土偶联剂处理滑石粉得到活性滑石粉产品。该产品填充橡胶可代替炭黑 20%~40%或白炭黑 40%左右,且可克服只用炭黑造成的加工困难;填充聚烯烃(10%~20%)后,材料拉伸强度、冲击强度、硬度等明显提高,表现出优异的力学性能。

周一萍等<sup>[34]</sup>用铝酸酯改性滑石粉后填充(25%)PP,以之为原料生产的双翼风扇用于干衣机中,达到了功能要求。

用聚二甲硅氧硅烷在反射磨中改性滑石,与 80%聚烯烃树脂混合,230℃注模,复合材料抗弯模量为 3350MPa,冲击强度为 58MPa,热变形温度为 140℃<sup>[35]</sup>。

刘最芳<sup>[36]</sup>研究了磷酸酯处理滑石粉对聚丙烯/滑石粉材料结构和性能的影响。所用磷酸酯分子结构为:



DRIFTS 分析表明,磷酸酯在滑石粉表面发生有效包覆,饱和用量约为 6%(质量);DSC 结果指出滑石粉对 PP 有明显的成核作用,体系结晶度随磷酸酯用量增加先增后降;提高磷酸酯用量可改善滑石粉的分散程度,但界面并无明显的结合;0.5%磷酸酯用量可使拉伸强度达到最大,弯曲模量却显著下降;高磷酸酯包覆量可改善冲击强度。

用天然或合成胶乳表面处理滑石粉也可明显改善其填充性能。如将细粒滑石粉/水悬浮液与丁苯胶乳(固体含量为 50%)搅拌、凝聚、过滤、干燥并粉碎后与聚氨基甲酸酯—丙烯酸酯按 25:75 比例混合、固化,所得复合材料的抗弯、抗张、抗冲击强度均明显提高。

### 3.5 云母

云母是一种片状增强填料,为提高其与聚合物的相容性,改善应用性能,通常需对其进行表面改性处理,常用改性剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、丁二烯、锆铝酸盐、有机硅、氯化石蜡等,其中氯化石蜡处理时存在逸出腐蚀性气体的问题。据研究,用于表面改性处理的云母最好是湿磨云母粉,最有效的改性剂是氨基硅烷。不过混合使用两种表面改性剂往往效果更好,特别是可大大改善云母/聚丙烯的机械物理性能和耐老化特性。

用钛酸酯改性云母时,改性效果主要取决于改性剂的结构、性质、用量等,温度、溶剂、pH 值等影响很小。夏宗锐等<sup>[37]</sup>用钛酸酯偶联剂改性云母粉填充(30%)PP,改性后复合材料的拉伸模量、断裂伸长率、缺口冲击强度、弯曲强度、弯曲模量等均较纯 PP 材料有较大提高,拉伸

强度略有下降。和多数矿物与偶联剂的作用机理不同的是,云母表面与偶联剂的结合主要是吸附或氢键键合,只有少量的化学键合,因为按照云母的晶体结构,沿解理面的“洁净”表面是氧离子,并不会质子有羟基,只在断裂面上有少量羟基存在。

宫晓颐等<sup>[38]</sup>研究了用丁醛等离子体处理云母粉对云母/HDPE、云母/PP材料力学性能的影响。处理后云母粉表面形成一层等离子体聚合膜,填料与基体结合性改善,体系的密实程度提高,因而弹性模量提高;体系的拉伸断裂强度随填充量增加而下降的趋势因等离子体处理得到一定程度的缓解,拉伸断裂伸长率随填充量增加而下降的幅度也有所减小。

### 3.6 二氧化硅

石英粉及其它形式的二氧化硅粉体用作聚合物材料的填料时需进行表面改性处理,改性剂一般用硅烷偶联剂,影响改性效果的主要因素有:硅烷品种、用量及用法、处理时间、温度、pH值等。

Wolff S等<sup>[39]</sup>用双功能硅烷双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷改性二氧化硅后填充橡胶,改性后明显改善了橡胶的加工性能、拉伸模量、硫化动力学性能等,用单功能硅烷十元烷基甲氧基硅烷处理时,也能降低填料网络趋势,但聚合物与填料间键合力弱,导致高应变下的模量很低,破坏性能差。

德国专利4433542<sup>[40]</sup>用聚硅烷(摩尔质量约为10000,由 $[3-H_2N-C_6H_4SiPr]$ 重复单元组成)和石英粉混合,在紫外线照射下搅拌5h,得到活性填料,填充(75%)树脂。试样热膨胀系数为 $1.7 \times 10^{-5}/^{\circ}C$ ,抗弯强度为186.4MPa,吸湿为0.60%,电阻率为 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ ,石英粉分散状态良好。

日本专利08104514<sup>[41]</sup>用硅烷二醇衍生物处理二氧化硅粉,并在石英粉和改性剂混合加热过程中加入催化剂(HCl或碱金属氢氧化物或胺类)。此种改性二氧化硅粉特别适合于作硅橡胶填料。

### 3.7 其它

除以上矿物外,尚有多种非金属矿物用作聚合物基材料的填料,要使其由简单增量性填料变成功能性填料,一般都需经过表面改性处理。

叶腊石是常用无机矿物填料之一,可用硅烷或钛酸酯等偶联剂表面改性。杨志成等<sup>[42]</sup>用单烷氧基型钛酸酯偶联剂在高速混合机中对叶腊石改性,得到活性叶腊石粉。在硬PVC板生产中加入15%活性叶腊石粉后,成型加工性能良好,制品机械强度优于国家标准,耐化学腐蚀性和加热尺寸变化率质量有较大提高,但密度稍增,故一般加入量不宜超过15%。

白云石粉又叫钙镁粉,是碳酸钙和碳酸镁的复盐,用作填料时需表面处理,改性剂有:硅烷、钛酸酯、铝酸酯等偶联剂、硬脂酸、三乙醇胺以及混合烷醇等。杜玉成等<sup>[43]</sup>研究了用硬脂酸或钛酸酯偶联剂改性白云石粉,结果表明,经过3%硬脂酸处理的白云石粉,其填充橡胶的加工性能、硫化特性及力学性能与轻质碳酸钙填充的橡胶相当;用钛酸酯偶联剂改性后,不但可增加白云石粉在PP或PVC中的填充量,而且可降低填充体系的粘度,增加熔体流动性,并显著提高材料冲击强度和拉伸强度。

透闪石是针状硅酸盐矿物,理论长径比大于硅灰石,可作增强填料。有资料报道<sup>[44]</sup>用硅烷和钛酸酯偶联剂分别处理透闪石后填充PP,结果表明改性后材料拉伸强度、拉伸断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量、缺口冲击强度等性能明显提高,当填充的质量分数为30%时,透闪石/PP

材料的弯曲强度比原 PP 材料提高 49%,效果已接近相同填充量的短玻璃纤维增强 PP 材料。

凹凸棒粘土(凹土)是层链状结构硅酸盐矿物,作聚合物材料的填料时需经表面改性。彭书传<sup>[45]</sup>研究了用作橡胶填料的凹土的表面改性过程,发现用 KH550、KH590、硬脂酸、NDZ-101、NDZ-311w 均可提高材料力学性能,其中 KH590 效果最好,最佳用量为凹土的 1%~2%(质量分数),SEM 照片可见改性后凹土粒子团聚现象明显减少。与其它填料相比,改性凹土补强效果优于陶土和轻钙,略好于白炭黑,接近于半补强炭黑。

## 参 考 文 献

- 1 郑水林,卢寿慈. 非金属矿物填料表面改性技术现状与发展. 非金属矿. 1997. (增刊):1
- 2 郑水林编著. 粉体表面改性. 北京:中国建材工业出版社. 1995
- 3 董金勇,胡友良,漆宗能. 用聚合填充法合成聚烯烃复合材料. 高分子通报. 1996. (4):199
- 4 蒋 嘉,董莲叶. 有机单体聚合反应活化硅灰石微粒表面的研究. 化学建材. 1992. (4):147
- 5 温贵安,章文贡. 无机粉体的低温等离子表面改性. 粉体技术. 1997. 3(2):27
- 6 丁 浩,卢寿慈,张克仁等. 矿物表面改性研究的现状和前景展望(Ⅱ)——药剂与改性过程机理. 矿产保护与利用. 1997. (1):21
- 7 钱逢麟,竺玉书主编. 涂料助剂——品种和性能手册. 北京:化学工业出版社. 1990
- 8 陈宏刚,项素云,吕秉玲. 偶联剂及其应用. 塑料科技. 1996. (1):15
- 9 潘鹤林. CaCO<sub>3</sub> 粉末表面处理进展. 无机盐工业. 1996. (1):24
- 10 潘鹤林,徐志珍. 碳酸钙表面处理工艺研究及机理探讨. 无机盐工业. 1997(4):13
- 11 梁少俊,黄津梨,刘明登. 钛酸酯表面处理碳酸钙的研究. 无机盐工业. 1997. 44(5):31
- 12 廖凯荣,郑臣谋,区永倩. 铝酸酯偶联剂的合成及其对 PVC/L-CaCO<sub>3</sub> 和 PP/L-CaCO<sub>3</sub> 的改性作用. 高分子材料科学与工程. 1995. 11(6):40
- 13 章文贡,章永化,林朝阳等. 关于碳酸钙表面吸附水对偶联剂偶联量的影响研究. 碳酸钙工业. 1995. (合刊):19
- 14 郝子明,许申鸿,马顺发. 聚烯烃填充剂的研究. 青岛大学学报. 1996. 11(1):29
- 15 丁 浩,韩玉淑,卢寿慈. 湿法超细磨矿中硬脂酸钠改性重质碳酸钙研究. 非金属矿. 1997. (4):32
- 16 张云灿,陈瑞珠,潘恩黎. 刚性填料粒子增韧 HDPE 及其增韧机理. 粉体技术. 1997. 3(2):1
- 17 傅 强,沈九四,王贵恒. 碳酸钙刚性粒子增韧 HDPE 的影响因素. 高分子材料科学与工程. 1992. 8(1):107
- 18 傅 强,王贵恒,刘春晓. HDPE/CaCO<sub>3</sub> 共混合物中的“芯-壳”模型. 高分子材料科学与工程. 1993. 9(3):120
- 19 于 建,陆明亚,孙喜梅. 无机刚性粒子增韧 HDPE 研究. 塑料改性通讯. 1997. (2):29
- 20 温变英,张学东,陈 成. HDPE/CaCO<sub>3</sub> 强韧化材料研究. 非金属矿. 1997. (增刊):103
- 21 U. S. Pat 4671973
- 22 魏从容,魏永聪,吴季怀等. 改性粘土作为橡胶补强剂的研究. 橡胶工业. 1997. 44(5):268
- 23 吴季怀,魏从容,吴伟端等. 一种橡胶补强剂——改性粘土超细微粉. 材料研究学报. 1997. 11(5):535
- 24 欧玉春,方晓萍,施怀球等. 界面改性剂在聚丙烯/高岭土二相复合体系中的作用. 高分子学报. 1996. (1):59
- 25 U. S. Pat 4798766
- 26 董金勇,胡友良,漆宗能. 用聚合填充法制备聚烯烃/填料复合材料及其结构与性能的研究(1). 合成树脂及塑料. 1997. 14(2):50
- 27 李 华. 硅灰石填充本体法 PP 粉料打包带的研制. 塑料工业. 1994. (4):50
- 28 胡缙昌. 硅灰石表面改性. 武汉工业大学学报. 1996. 18(2):11
- 29 乔 放,朱晓光,关淑敏等. 硅灰石增韧聚合物的界面粘接判据. 高分子材料科学与工程. 1996. 12(6):63
- 30 沈 健,嵇根定,胡柏星等. 填充聚乙二醇包覆硅灰石对聚丙烯性能的影响. 功能材料. 1992. 23(6):367
- 31 袁世平,袁 斌,徐凜然等. 活化硅灰石粉新型填料的研制以及在 PVC 电缆料上的应用. 塑料工业. 1994. (1):46
- 32 李 冷,曾宪滨. 微粉碎技术与硅灰石表面改性的研究. 非金属矿. 1993. (5):13
- 33 万惠林. 微细滑石粉的活化与应用. 非金属矿. 1994. (3):38
- 34 周一萍,金光耀,李福刚. 滑石粉填充 PP 的研制与应用. 粉体技术. 1997. 3(2):20

- 35 李英堂,田淑艳,汪美凤编.应用矿物学.北京:科学出版社,1995.336
- 36 刘最芳.磷酸酯包覆滑石粉填充聚丙烯的结构和性能.塑料工业,1995.(1):18
- 37 夏宗锐,乔德武,金静.湿磨云母粉改性研究.非金属矿,1995.(6):22
- 38 宫晓颐,黄沃泉,黄玉惠等.等离子体处理填料填充聚烯烃力学性能的研究.高分子材料科学与工程,1992.8(3):101
- 39 Wolff S et al. Filler—elastomer interactions (X). Kautsch. Gummi Kunstst. 1994. 47 (2) : 102
- 40 Ger. Offen DE 4433542
- 41 JP 0810514
- 42 杨志成,廖晓峰,赵清明等.活性叶腊石填料在硬PVC板中应用的研究.非金属矿,1995.(2):28
- 43 杜玉成,郑水林.超细改性白云石粉的制备及应用研究.非金属矿,1997.(增刊):45
- 44 透闪石填充聚丙烯塑料.非金属矿开发与应用,1996.(2):11
- 45 彭书传.新型无机浅色橡胶填料的改性研究.非金属矿,1997.(增刊):91

## Progress of Non-Metallic Mineral Fillers Surface Modification

Zheng Shuilin Qian Baitai

(Beijing Graduate School, Wuhan University of Technology, Beijing 100024)

Lu Shouci

(Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** In this paper, the method, technology, equipment, reagent and mechanism of surface modification of non-metallic mineral fillers are reviewed and the progress of their applications to some important non-metallic mineral fillers such as  $\text{CaCO}_3$ , kaolinite, wollastonite, talc, mica,  $\text{SiO}_2$  etc, is reported.

**Key words** non-metallic mineral; filler; surface modification

## 荷兰《纳米颗粒研究》投稿须知(二)

为便于审稿,作者应向编辑部提供4份原稿(Kluwer Academic Publisher, Journals Editorial Office, Journal of Nanoparticle Research, P. O. Box 990, 3300 AZ Dordrecht. The Netherlands)。论文审查通过后,作者要向编辑部提供MS-DOS或Apple Mecintosh软盘(包括Latex),可通过邮局、传真(Fax(31)-78-639-2555)、E-mail寄送(E-mail地址:EDITDEPT@WKAP.NL)。

原稿要用英文,包括摘要和6个以内的关键词。参考文献的著录采用姓名-年系统,并按字母顺序排列。鼓励作者提供照片或介绍以便印在封面上。

本杂志栏目有:

——学术研究论文(约占70%)

——编辑对学术突破发表的评论(“短讯”栏目约占15%)

——新技术和新应用的简报(“技术与应用”栏目约占15%)

Kluwer Academic Publishers已经上网,网址是: <http://www.wkap.nl>。

对每篇论文提供50本免费的单行本。如需增加,可在寄回校样时向编辑部订购。

本杂志不向作者和单位强收版面费。本杂志可提供缩微胶片 地址是:

University Microfilm International, 300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106, U. S. A.