

超细硅微粉在塑料、橡胶及涂料中的应用

苏宪君

(蚌埠华洋超细粉体新技术有限责任公司, 安徽 蚌埠 233018)

摘 要: 简述了硅微粉在塑料、橡胶、涂料中的应用, 介绍了硅微粉超细粉碎、提纯、改性方面的研究状况。

关键词: 硅微粉; 塑料; 橡胶; 涂料; 应用

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2003)05-0043-04

Applications of Silica Micro-powders in Plastics, Rubbers and Coatings

SU Xianjun

(Bengbu Huayang Superfine Powder New Technology CO. Ltd.,
Bengbu 233018, China)

Abstract: The applications of silica micro-powders in plastic, rubber and coating are described, and the developing states of grinding, purification, modification of silica micro-powders are introduced.

Key words: silica micro-powder; plastic; rubber; coating; application

在塑料、橡胶、涂料等现代高分子材料中, 非金属矿物填料占有很重要的地位。在高聚物基料中添加非金属矿物填料, 不仅可以降低高分子材料的成本, 更重要的是能提高材料的性能、尺寸稳定性, 并赋予材料某些特殊的物理化学性能, 如抗压、抗冲击、耐腐蚀、阻燃、绝缘性等^[1]。天然的石英石、石英砂和粉石英是重要的工业矿物原料, 被广泛用于玻璃、铸造、建筑材料、陶瓷、化工、冶金、耐火材料、磨料、填料等领域。由石英砂及其尾矿、粉石英等加工而成的硅微粉, 作为塑料、橡胶、涂料等高分子材料的填料, 在超细粉碎、提纯、改性及其应用方面越来越受到人们的重视。近年来, 随着超细粉碎技术的不断进步, 超细、超纯、改性非金属矿物填料应用越来越广泛。本文就硅微粉在塑料、橡胶、涂料中的应用与进展做一简述。

收稿日期: 2003-01-06, 修回日期: 2003-06-16

第一作者简介: 苏宪君(1964-), 男, 高级工程师。

1 硅微粉的超细粉碎、提纯和改性

为了更好地使非金属矿物填料与高分子聚合物融合, 必须对非金属矿物进行粉碎、提纯与改性。一般来说, 填料的粒径越小, 分散越均匀, 则制品的力学性能越好。就粉碎而言, 石英砂和粉石英的超细加工可采用的设备有干/湿球磨机、雷蒙磨、干/湿搅拌磨、气流磨、干/湿振动磨等, 传统的球磨机存在能耗大、产品粒径大、对产品污染大等缺点, 但经过改良的球磨机和大型分级机配套已成功地应用于超细重质碳酸钙的生产。雷蒙磨因其工作稳定, 产量大, 已被普遍应用于非金属矿深加工, 但用该设备加工的产品细度一般在 300~400 目之间, 且产品的收集系统分离效果差, 大量的细粉在系统内部循环而造成动力的浪费, 对于 600 目以上的微粉, 其除尘器的能力很差; 气流磨的细度调整灵活, 但能耗指标较高, 系统投资费用高; 湿法搅拌磨产品细度小, 但细度调整欠灵活; 球磨机和振动磨加分级机系统, 产品粒径小、系统调整灵活, 可形成大规模生产。

对于硅微粉超细粉碎、提纯和改性, 国内已做了大量的研究工作。张晓钟^[2]等对石英砂超细粉碎粒度控制进行了试验, 对利用振动磨加工超细石英粉进行了干湿工艺对比, 认为入料给料量及其均匀性、入料粒度对比对超细石英砂产品的粒度分布及成品率影响最大; 湿式磨矿工艺比干式效率高, 但介质消耗大, 因需烘干使总能耗升高; 采用钢性介质, 干磨除铁困难, 湿式则有优越性; 调节振动磨的介质激振力、介质配比、介质填充量等, 可以改变产品粒形。

郝保红^[3]对粉石英的超细粉碎进行了研究, 试验表明, 粉石英在干磨条件下的粉碎极限为 1.28 μm , 在湿磨条件下粉碎极限为 1.01 μm 。

李化建^[4]等对用优质石英制备高纯超细硅微粉进行了工艺研究, 采用振动磨加分级机系统, 配合提纯工艺, 生产出了满足电子电工级和涂料行业要求的硅微粉。

为了满足制品的要求, 超细后的硅微粉还要进行

综 述

提纯,尤其是用于电子塑封料中的硅微粉,对杂质要求较为严格,必须经过提纯才能达到要求。

在提纯方面,孙成林^[5]等对利用硅石提纯生产高纯石英砂及硅微粉进行了探讨,对高纯石英砂及硅微粉的生产提出了很好的建议。

汤亚飞^[6]对二氧化硅粉末浮选除铁进行了研究,实验表明,微细石英粉也可通过浮选进行提纯,采用六偏磷酸钠作分散剂和浮选调整剂,十二胺作捕收剂,可从石英微细粉中除去铁杂质, Fe_2O_3 含量由0.09%下降到0.02%,产率达85%。充填式浮选柱操作简单,单柱一次浮选即可获得理想指标,适用于微细粉浮选。

由于非金属矿物填料与高分子聚合物基质的界面不同,相容性差,在基料中难以均匀分散,直接填充往往容易造成材料的某些力学性能下降,对于功能性无机非金属矿物填料,除了粒度及粒度分布的要求外,还要与高分子聚合物的基料相容性好,填充后除降低成本外,还能增强材料的力学性能,提高材料的综合性能和可加工性,因此必须对非金属矿物填料进行表面改性。

硅微粉表面改性主要使用硅烷偶联剂,其通式为 $\text{R}-\text{SiX}_3$,R为有机疏水基,如乙烯基、环氧基、氨基、甲基丙烯酸酯、硫酸基,X为能水解的烷氧基,如甲氧基、乙氧基及氯等。当用于硅微粉表面处理时,硅烷偶联剂分子中的X部分首先分解形成反应性活泼的多羟基硅醇,然后与石英表面的羟基缩合而牢固结合,偶联剂的另一端,即有机疏水基R与聚合物高分子长链缠结,合为一体,从而改善了硅微粉与高分子材料间的相容性。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。

余志伟^[7,8]对粉石英表面改性进行了研究,实验证明,经过硅烷改性的粉石英在环氧树脂混合体系中粘度明显降低,不仅改善填料与聚合物混合体系的加工工艺性能,获得均匀混合料,而且可以增加填充量,降低生产成本,对于环氧树脂绝缘封装电器产品来说,显著提高电器产品的热机械性能。通过测定改性粉石英对水滴的浸润角、渗透时间和浸润点与未改性粉石英对比,显示了改性粉石英与有机聚合物有较好的相容性和亲合性。

2 硅微粉在塑料中的应用

硅微粉在塑料中可用于聚氯乙烯(PVC)地板、聚乙烯和聚丙烯薄膜、电绝缘材料等产品中。

填充硅微粉的聚氯乙烯地板砖可增强制品的耐磨性,在PVC地板中,细度320目的石英粉,填充量为160~180份时制得的地板完全符合GB4085-83标准的要求,地板表面光滑度好,耐刻划度好。

在PVC耐酸板管中,400目石英粉的填充量为10%~15%时,与其它填充料比,粘度低,流动性好,改善了加工性能,有利于制品的挤出和成型,制得的耐酸板管的耐酸性有显著提高。

比表面积大(600目以上)和活性高的硅微粉填充聚乙烯(PE)农用薄膜能改善制品的物理化学性能和光学性能,填充聚丙烯可改善制品的力学性能。余志伟对粉石英在PE薄膜中的应用进行了研究,将粉石英矿经过超细、分级、提纯、表面改性后填充于PE薄膜中,利用石英具有阻隔红外线的功能,减缓塑料大棚的热散失,提高其保温性能。通过研究,当超细粉石英在PE薄膜中添加8%~12%时,其加工性能良好,填料在树脂中分散流动性好,分布均匀,制得的PE薄膜力学性能接近纯树脂膜,超过国标要求。

在环氧模塑封料中,高纯硅微粉是其主要原料,由于 SiO_2 具有稳定的物理化学性能、良好的透光性及线膨胀性能和优良的高温性能,因此 SiO_2 是目前最理想的环氧塑封料的填充材料,也是半导体集成电路最理想的基板材料。随着微电子工业的迅速发展,我国电子塑封行业也得到迅速发展,国内已有7家外国独资企业、16家中外合资企业、36家国营企业及上百家中小企业建立了封装生产线,环氧塑封料年用量上万吨,填充料二氧化硅粉含量占70%~90%,因此仅塑封行业,硅微粉的用量就达7000~9000t/年。另外,硅微粉用作电子基板材料是其它材料无法替代的,这一领域的前景比塑封行业更广阔。

在用于绝缘材料方面,王学东^[9]在环氧模塑料中用硅微粉作填料,研制出了具有优异电性能、耐高压、耐电弧性能优、表面电阻率高、耐候性好的SIEC特种耐高压环氧模塑料,该塑料是高压绝缘子、高压开关的首选材料。

环氧膜塑料的制备中^[10],硅微粉的用量占模塑料的50%~70%,该塑料是封装阀用电磁铁等低压电器良好的新型封装材料。

3 硅微粉在橡胶中的应用

为了提高橡胶制品的物理机械性能,延长橡胶制品的使用寿命,一般采用两条途径:一种是在橡胶制品中埋入骨架材料,如纤维纺织材料或金属材料;另

一种是在橡胶中添加各种填料。

硅微粉作为橡胶补强材料有以下几种形式：

(1)粉石英。主要以天然硅藻土为原料，经粉碎、高温煅烧、除去有机杂质而成，用于橡胶中能使橡胶坚挺，并可降低胶料密度，增加绝热性能，适用于制造绝缘胶料、模型制品和泡沫制品，用于硬质橡胶可提高软化温度。

(2)硅土粉。二氧化硅含量 75%~79%，天然矿物经开采、烘干、粉碎、筛分而成，可用于胶管、胶带和其它橡胶制品，填充胶料混练容易，分散性好，可高用量填充，其压延制品表面光滑，其硫化胶强伸性能近于陶土，和轻钙相当；粘附强度和扯断永久变形优于陶土，耐磨性和弹性优于陶土和轻钙；老化性能好，价格低于陶土和轻钙。

(3)石英粉。石英粉有无定形、微晶状等不同类型，由天然矿物粉碎加工而成。几种国外典型产品简介见表 1。

表 1 几种国外典型产品简介

商品名称	生产厂家	物化性质	应 用
Harwick Silica S	Harwick Chem (美国)	无定形灰色粉末，相对密度 2.1, $w(\text{SiO}_2) > 93\%$, $D_{50} = 0.1 \mu\text{m}$, 加热减量 $\leq 1\%$	表面活性高，补强作用近于热裂法炭黑，和硅烷并用可增进补强作用。和聚乙烯乙醇并用可保持硫化性能。和其它含硅填料不同的是本品不会增加胶料的粘度和硬度。
IMSILA-10, 15, 25, 108	Unimin Special Minerals (美国)	微晶二氧化硅，二氧化硅 99.0 $\pm$ 0.5%，无毒、无味、白色粉末，相对密度 2.65；粒径 A-10 98% $\leq$ 10 μm , A-15 98% $\leq$ 15 μm , A-25 98% $\leq$ 25 μm , A-108 98% $\leq$ 8 μm 。	硅橡胶、乳胶和塑料的惰性填充剂、增量剂，可大量填充，粘度随填充量增加不多，适用于鞋类、胶管、胶带、橡胶地毯、模压制品和压出制品。
Min-U-Sil 5, 10, 15, 30	Summit Chem (美国)	二氧化硅，相对密度 2.65, pH7, 折射率 1.547, 粒径和比表面积分别为： Min-U-Sil 5: 1.5 μm , 2.06 m^2/g Min-U-Sil 10: 3.2 μm , 1.1 m^2/g Min-U-Sil 15: 4.5 μm , 0.84 m^2/g Min-U-Sil 30: 9.0 μm , 0.54 m^2/g	天然橡胶、各种合成橡胶和塑料的填充剂。
PV-S 35, 45	Polymer Valley Chem (美国)	二氧化硅，相对密度 2.1, 白度 89%，高纯结晶二氧化硅，除去了金属杂质，PV-S 45: 比表面积 0.5 m^2/g , pH 值 7。	PV-S 35 为硅橡胶的填充和增量剂；PV-S 45 适用于轮胎、工业橡胶制品、胶管、鞋类等，具有低粉尘、低生热特点，可用于连续硫化。

具体应用方面，在蓄电池胶壳中，加入粉石英替代陶土和轻质碳酸钙，填充量由原来的 55% 增加到 65%，而且工艺性能优良，胶料吃粉快，无喷粉和飞扬现象，易混练，硫化性能好，制得蓄电池胶壳的耐酸、耐电压、热变形和落球冲击等物理机械性能均可达到要求，且胶壳外表平整光滑，成品率提高^[11]。

在擦贴橡胶制品中，填充粉石英的混练胶，胶料稀，渗透性好，粘连性强，有利于混练胶在帆布上的擦涂，增强了胶片与帆布之间的粘着强度，制品的扯断强度、永久变形等机械性能均有明显改善。

许美^[12]在专利电器绝缘密封胶片中，以丁基橡胶为基料，加入硅微粉，制得的胶片具有绝缘强度高、防水、耐热、耐寒、抗化学腐蚀、抗老化、可塑性好、绝缘性好等特点，适用于 0.4~10 kV 的电线母排及各类电器裸露接头的绝缘密封。

4 在涂料行业中的应用

在涂料行业中，硅微粉的粒度、白度、硬度、悬浮性、分散性、吸油率低、电阻率高等特性均能提高涂料的抗腐蚀性、耐磨性、绝缘性、耐高温性能。用于涂料中硅微粉，由于具有良好的稳定性，一直在涂料填料中扮演重要的角色。特别对外墙涂料来说，SiO₂ 原料对耐候性起着举足轻重的作用。随着建筑市场的日益繁荣，涂料工业也得到了迅速发展，2000 年我国涂料产量达 183.94 万 t，比 1999 年增长了 7.42%，建筑涂料产量达 56.32 万 t，增长了 9.95%^[13]。因此，硅微粉的用量也随之增长，同时对硅微粉的超细、改性提出了更高的要求。白文奎^[14]在专利超级外墙雨刷漆中加入硅微粉，用于外墙装饰效果好，耐冲刷，成本低。同时纳米级 SiO₂ 的研究与应用越来越受到人们的重视，如浙江明日纳米工程研究中心进行了纳米 SiO₂ 在涂料中提高耐老化性能的应用。

在特种涂料中的应用方面，杨华明^[15]等用 1 250 目硅微粉，应用化学共沉淀技术表面包覆掺杂 SnO₂，制得复合导电粉，广泛用于电子电器、航空航天、军事和电磁屏蔽等领域。用该导电粉末制得的导电涂料，体积电阻率仅为 12.6 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，各项指标均达到国家标准。

韩永海^[16]在阻燃绝缘涂料专利中通过加入硅微粉，提高了涂料的触变性能，该涂料具有涂敷均匀、不会出现裂纹而且具有固化时间短、成本低的特点。

冯晓荣^[17]在专利道路标识涂料中利用废旧塑料为原料，加入硅微粉、石英砂、玻璃微珠等填料，生产成本低，因其流动性及流平性较高，施工成本低。

综 述

刘友^[18]在专利无毒环氧增韧涂料中,在环氧树脂中加入硅微粉,研制出了具有防腐功能的无毒环氧增韧涂料,克服了已有涂料在低温下刷涂和喷涂的缺陷和不足。

随着塑料、橡胶、涂料工业的不断发展,硅微粉等非金属矿物填料不仅要在超细、提纯、改性技术等方面进行不断的研究,更重要的是要进行超细粉体在这些高分子聚合物中的应用研究,从而推动整个工业技术的进步。

参考文献:

[1] 郑水林·表面活性非金属矿物填料在塑料制品中的应用现状及发展前景[J]. 中国非金属矿导刊, 1999, (1): 7-12.
[2] 张晓钟,王秀莲·石英砂超细粉磨时产品粒度控制试验[J]. 粉体技术, 1997, (特刊): 144-148.
[3] 郝保红·粉石英超细粉碎中的逆粉碎现象[J]. 武汉工业大学学报, 1998, 20(1): 70-74.
[4] 李化建,盖国盛,黄佳木·用优质石英矿制备高纯超细硅微粉工艺[J]. 中国粉体技术, 2002, (专辑)28-31.
[5] 孙成林,蔡 玲·硅石提纯生产高纯石英砂及硅微粉的几个问题[J]. 粉体技术, 1997, (特刊): 356-359.
[6] 汤亚飞,王玉林,丁一刚·SiO₂粉末浮选除铁研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(8): 8-9.
[7] 余志伟·改性粉石英在 PE 薄膜中的应用[J]. 非金属矿, 2000, (4): 22-23.
[8] 余志伟·粉石英表面改性研究[J]. 无机盐工业, 1999, 31

(1): 15-16.
[9] 王学东·SIEC 特种耐高压环氧膜塑料的研制[J]. 环氧论坛, 2002.
[10] 丁建良,周煜明,叶重明·玻璃纤维增强环氧塑料的制备方法[P]. 中国专利: 88105532, 1996—05—22.
[11] 寥巨浪·粉石英在蓄电池胶壳中的应用[J]. 华东地质学院报, 1998, 21(1): 63-68.
[12] 许 美,王芬林,王兴绪·电气绝缘密封胶片[P]. 中国专利: 94111223, 1994—09—28.
[13] 黄天源·涂料工业现状与超细颜、填料粉体的应用[A]. 第七届全国粉体工程学术大会会议文集[C], 2001. 14-17.
[14] 白文奎,范玉杰·超级外墙雨刷漆[P]. 中国专利: 00107122, 2001—10—24.
[15] 杨华明,谭定桥,陈德良,等·石英基复合导电粉末的制备与应用[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(4): 13-15.
[16] 韩永海·阻燃绝缘涂料[P]. 中国专利: 93162265, 1994—09—14.
[17] 冯晓荣,刘孝波,陈素玉·道路标示涂料的制作方法[P]. 中国专利: 93111939, 1995—03—01.
[18] 刘 友,史 杰,郭玉昌·无毒环氧增韧涂料[P]. 中国专利: 93102850, 1997—04—23.
[19] 刘英俊·塑料填充改性[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000.
[20] [德]R. 根赫特·塑料填充剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
[21] 中国化学会橡胶专业委员会·橡胶助剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.

信息之窗

《矿产综合利用》(双月刊)

2004 年征订启事

《矿产综合利用》杂志是经原国家科委批准,由中国地质科学院成都矿产综合利用研究所主办的矿业科技刊物,1980 年创刊,国内外公开发行,连续三届评为全国中文核心期刊。主要报道国内矿产综合利用科研成果与技术进展,矿产资源分析与地质评价,二次资源的回收利用以及选冶新工艺、新技术、新药剂、新设备等。设有选冶试验、工艺矿物、综合评述、资源开发、利废工艺、设备研制、问题讨论和试验简讯等栏目。

本刊兼营广告业务,欢迎各单位利用。

征订办法:《矿产综合利用》全年 6 期,每期定价 4.00 元(含邮费),全年 24.00 元。邮汇订刊款请寄四川省成都市二环路南三段五号中国地质科学院成都矿产综合利用研究所编辑部(邮政编码 610041)。银行信汇:四川省成都市工商行跳伞塔分理处,帐号:4402248009024909735。信汇款请写明“订阅期刊款”。如未收到订单者可向编辑部索取或径行邮汇款向编辑部订阅。尚有少量 2004 年以前的过刊也可补购。

46 中国粉体技术 2003 年第 5 期

欢迎订阅 2004 年《中国矿业》杂志

(邮发代号 2—566)

《中国矿业》杂志是经国家科委和新闻出版总署批准,由国土资源部主管、中国矿业联合会主办的中央级全国矿业核心期刊。该刊为月刊,国际标准大 16 开,激光照排、印刷精美。

《中国矿业》杂志融政策、技术、信息于一体,主要报道我国矿业产业政策,矿产资源开发利用与保护方针;推广交流矿山生产建设经验,展示矿业企业风采;反映地质找矿、采矿及加工业的科研成果和新技术、新方法、新工艺在生产实践中的应用;介绍国内外最新管理科学,促进提高我国矿业开发管理水平。该刊的主要读者对象为:全国矿业企事业单位和矿业行政管理部门的领导、经理、厂长、工程技术人员、管理人员以及矿业科研院所和高等院校的广大读者。

《中国矿业》杂志订阅办法:

1、全国各地邮局均可订阅,邮发代号 2—566;

2、亦可直接向编辑部索取订单办理订阅。

通讯地址:北京市西城区北礼士路 70 号《中国矿业》杂志社(100037)

联系电话:010—88374940 010—68332570

传真:010—88374941