

## 煤系高岭土在橡胶、塑料等高分子材料中的应用

刘伯元<sup>1</sup>, 李宝智<sup>2</sup>, 刘钦甫<sup>3</sup>

(1. 冶金部华东地勘局矿研所, 安徽 合肥 230022; 2. 核工业包头助剂厂, 内蒙古 包头 014010;

3. 中国矿业大学北京校区, 北京 100083)

**摘要:**煤系高岭土是中国独特的高岭土资源, 经过煅烧后的高岭土是一种独特的优质原料。只有经过超细粉碎和表面改性等深加工技术处理才能成为橡、塑等高分子材料的填料。本文中综述了10年来该产品在橡胶、塑料中应用的技术进展。

**关键词:**煤系高岭土; 橡胶; 塑料; 填料

**中图分类号:**TD873<sup>+</sup>.2, TD985 **文献标识码:**A

**文章编号:**1008-5548(2002)01-0033-06

## Application of Coal Gangue to Rubber and Plastics

LIU Bo-yuan<sup>1</sup>, LI Bao-zhi<sup>2</sup>,  
LIU Qin-fu<sup>3</sup>

(1. Institute of Mineral Utilization of East China, Hefei 230023;

2. Baotou Agent Factory of Nuclear Industry, Baotou 014010;

3. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Coal gangue is a unique kaoline source in China. The sintered coal gangue is a distinctive high grade raw materials. After ultrafine ground and surface modified, it can be the filler of rubber and plastics etc. The technical progress of this product applied to rubber and plastics in the past 10 years is reviewed.

**Key words:** coal gangue; rubber; plastics; filler

煤系高岭土主要由高岭石及炭质等组成, 是我国北方石炭、二叠纪煤层伴生的高岭石矿, 也称为煤矸石。矿石呈灰色—黑色, 块状结构, 壳状断口, 隐晶质结构, 蠕虫状晶体, 结晶有序度高。这种高岭石与煤层具有一定的成因关系, 一般厚度可达0.3~1.5m, 且有的矿段可出现数层, 已成为我国的一种独特的高岭土资源, 并在高岭土工业中占有后来居上, 举足轻重的地位。

煤系高岭土和其他来源的高岭土不同, 成分单一且稳定。如山西大同产的煤系高岭土其主要成分为:  $w(\text{SiO}_2) > 45\%$ ,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 37\%$ ,  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}) < 0.4\%$ ,  $w(\text{TiO}_2) < 0.4\%$ ,  $w(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) < 0.5\%$ , 其原矿化学组分均优于国内外其他高岭土矿, 已近似单矿物高岭石标准。由于原矿纯度高, 煅烧后的硅、铝氧化物含量稳定, 变化范围小,  $\text{SiO}_2$  的质量分数介于 52.45%~53.10% 之间,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数介于 44.19%~45.39% 之间。经煅烧后白度可达 90% 以上, 最高可达 95%, 高于美国、英国的煅烧高岭土。

## 1 煤系高岭土的超细和煅烧加工

煤系高岭土经粉碎、超细粉碎及不同条件的煅烧除去了炭质, 白度大大提高, 可以得到不同用途的煅烧高岭土。按煅烧条件的不同, 可将煅烧土分为不完全煅烧和完全煅烧两大类, 前者煅烧温度为 650~700℃, 后者为不超过 950℃。

高岭土煅烧会引起理化性质极大改变, 这些性质是指导煅烧土深加工产品的关键。目前煤系高岭土煅烧工艺和设备主要有两种: 一种是采用静态或半动态煅烧工艺倒焰窑、隧道窑、回转窑、立窑等; 二是采用动态流化床煅烧工艺的畅氏-5 型煅烧窑。这两种炉窑的产品, 化学纯度都很高。但二者的物相很不相同, 动态流化床炉窑产品物相均匀, 除 0.5% 以下的石英外, 其余全部为偏高岭石相, 没有莫来石相(煅烧温度 850℃)。而普通炉窑产品中莫来石相高达 20%, 物相极不均匀。

## 1.1 高岭土的差热分析

在 110℃ 时, 排出吸附水, 110~400℃ 时排出层间水, 500~600℃ 时发生分解, 从 600℃ 开始形成偏高岭石, 930~1 050℃ 时形成铝硅尖晶石, 1 300℃ 时, 形成莫来石。

## 1.2 煅烧高岭石的特性

高岭土是 1:1 型层状二八面体硅酸盐矿物, 结

收稿日期: 2001-01-19 修回日期: 2001-04-28

(作者简介: 刘伯元(1944-), 男, 高级工程师)

构式为  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , 其晶体结构中的羟基是主要的官能团和活性反应点。煅烧高岭土不管是不完全煅烧还是完全煅烧土, 已经从层状结构的高岭石变为无定形状结构的偏高岭石。两者理化性质发生了很大的变化。

(1) 层状晶体结构变为无定形状晶体结构, 表面羟基消失, 变成多孔蓬松孔隙结构的粉体;

(2) 由于水的脱去, 表面官能团和活性点从羟基变为  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{Al}-\text{O}$  键。

(3) 酸碱度变化, 一般高岭土的 pH 值在 6~7 之间, 煅烧土降低为 5.6~6.1 之间, 表示为酸度增加。

(4) 电性能变化。煅烧高岭土可以提高其绝缘性能, 其中以低温煅烧( $700^\circ\text{C}$ ) 绝缘性能提高幅度最大。

## 2 煅烧高岭土的表面改性

高岭土不仅可以用于陶瓷和造纸工业, 煅烧高岭土的深加工产品还能广泛应用于塑料、橡胶、纤维等有机高分子材料和复合材料以及涂料、胶粘剂等领域。据 1980 年统计, 全世界用于高分子材料的高岭土总量已超过 300 万 t。但是不经过表面改性, 很难在高分子材料中得到应用。

### 2.1 煅烧高岭土的表面改性工艺

#### 2.1.1 表面包覆

填料的表面包覆或称为表面涂覆, 是常用的表面改性手段。能够改善无机填料在聚合物基体中的分散性, 但对高分子材料和无机物之间的界面粘结帮助不大, 对复合材料的韧性提高帮助不大。处理剂可以是液体、溶剂、乳液和低熔点固体, 常用的处理剂是硬脂酸、三甲基丙烯酸甘油酯、三甲氧基丙烷三缩水甘油醚、低分子聚乙烯蜡等。典型的例子是以三甲基丙烯酸甘油酯(0.3 份), 三甲氧基丙烷三缩水甘油醚(0.5 份) 和乙撑二硬脂酰胺(0.5 份) 为处理剂对碳酸钙改性使用在 PVC 硬制品之中。值得指出的是四川大学高分子研究所两年来开发的高碳醇式磷酸酯表面处理剂是一种新型的填料表面涂覆处理剂。它具有处理工艺简单(处理剂用量为 1.5%~2%), 价格便宜和处理后不仅使填料在聚合物中分散效果非常好, 还可以使填料与聚合物之间的界面作用明显增加, 可以得到力学性能和加工性能均优的填充改性材料。其中高碳醇包括碳十八醇、碳二十醇和碳二十二醇。

#### 2.1.2 表面改性

填料的表面改性包括表面取代、水解、聚合等化学反应。最常用的处理剂是偶联剂, 常用的偶联剂

有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂等。下面分别叙述。

#### (1) 硅烷偶联剂

在煅烧高岭土表面改性中, 最早使用和最重要的处理剂就是硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的基本结构如下:  $\text{R}-\text{SiX}_3$ , 其中 R 为有机疏水基, 如乙烯基、环氧基、氨基、甲基丙烯酸酯、硫酸基等; X 为能水解的烷氧基, 如甲氧基、乙氧基及氯基等。当应用在高岭土表面时, 硅烷偶联剂分子中 X 部分首先在水中水解形成反应性活泼的多羟基硅醇, 然后与填料表面的羟基缩合而牢固结合, 而偶联剂的另一端, 即有机疏水基 R-, 或与树脂高分子长链缠结, 或发生化学反应。

硅烷偶联剂一般要用水、丙酮、醇或其混合物作为溶剂配成一定浓度(0.5%~2%) 的溶液来处理填料。如填料为粉体, 则可直接浸泡或在高速搅拌机中有一定的温度条件下直接加入或喷雾加入定量的硅烷偶联剂溶液。因为硅烷偶联剂对填料进行表面处理首先要水解成相应的多羟基硅醇, 因此要注意以下几点:

① 添加适量的酸、碱或缓冲剂调节处理液维持一定的 pH 值, 以控制水解速度和处理液的稳定时间。

② 控制会影响缩合, 交联的杂质或添加适量催化剂, 调节缩合或交联反应性。

③ 控制表面处理时间和烘干温度, 保证表面处理完全。

④ 对煅烧高岭土这一特点的填料, 要选择适合的硅烷偶联剂品种来处理。具体使用何种硅烷偶联剂, 我们所考虑的问题分为两个方面: 一是用于何种塑料高分子材料; 二是煅烧高岭土本身的特性, 如酸性, 煅烧后不含水表面羟基消失转变为  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{Al}-\text{O}$  键等。

一般使用硅烷偶联剂处理无机填料制成的不饱和和聚酯复合材料中可以明显降低体系粘度和增加挠曲强度和抗弯强度。而含叠氮基的硅烷偶联剂处理填料后应用于聚烯烃类树脂中, 效果更加明显, 尤以云母、硅酸钙、高岭土等填料各项指标均有上升。例如使用磺酰叠氮硅烷偶联剂 S-3046 在填充聚丙烯中。多数硅烷偶联剂由于结构中反应性基团多, 与填料表面反应点多, 而另一端的有机疏水基含碳原子数少, 链短, 因而在热塑性树脂中使用会给加工流动性带来不利影响。加上其价格昂贵, 目前硅烷偶联剂常用于环氧或不饱和和聚酯等热固性塑料中, 而

以白炭黑、玻纤使用硅烷偶联剂最为成功,用有机硅油处理高岭土也很成功。

### (2) 钛酸酯偶联剂

1972年美国肯尼奇公司(Kenrich Inc)研制出TTC(三异硬酯酰基钛酸异丙酯),两年后以TTS为代表的钛酸酯体系偶联剂投入生产,10年来迅猛发展,现已发展到近百个品种。与硅烷偶联剂相比,钛酸酯偶联剂对无机填料在聚烯烃塑料中的填充改性作用更强,且价格低廉。

钛酸酯偶联剂3个类型中最适合于高岭土表面改性的是单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯基型和配位型。

钛酸酯偶联剂可用来处理各种无机填料如碳酸钙、滑石、高岭土等。经过处理的填料主要用于聚乙烯、聚丙烯、聚氧乙烯和聚苯乙烯等热塑性塑料之中,较之不加表面处理的填料,有改善填充体系加工流动性和提高物理力学性能的效果。但要注意,由于各种填料的理化性质不同,基体树脂类型不同,必需选用适当的品牌的钛酸酯偶联剂才能得到最佳效果。例如用异丙基三(十二烷基苯磺酰基)钛酸酯(国内商品名称OL-T951)或NDZ101分别处理碳酸钙和滑石粉(或高岭土),经处理的填料与HDPE以20:80比例混合后,其填充体系的平衡热矩分别比未经处理填料的填充体系的平衡热矩下降29%和31%(HDPE牌号是2200J,偶联剂用量是0.5%)。同一试验的结果还表明填充HDPE体系的拉伸强度、弯曲弹性模量在经偶联剂处理后均高于未经处理的体系。

### (3) 铝酸酯偶联剂

由福建师范大学章文贡等人研制的铝酸酯偶联剂性能优良,可与钛酸酯偶联剂媲美。其主要特点是:与无机填料表面反应活性大、色浅、无毒、味小、热分解温度较高、适用范围广、使用时无需稀释包装运输和使用方便以及价格较低等。

铝酸酯偶联剂可以处理各种无机填料、无机颜料、无机阻燃剂,如轻钙、重钙、滑石粉、高岭土、云母、钛白粉、氢氧化镁的表面处理,可以应用于聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚脂、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚、聚酰胺及ABS等各类软硬塑料制品和橡胶、涂料、粘结剂、油墨、复合阻燃剂之中。经铝酸酯偶联剂处理的各种改性填料,其表面因化学或物理化学作用生成一有机长链分子层,因而亲水性变为亲有机性;具有热稳定性、防沉降性和防静电性;可以显著降低填充体系的粘度,因而可以加大填充

量,可以改善加工性能;更重要的是提高产品的各项理化指标。

铝酸酯偶联剂的使用方法同于钛酸酯偶联剂,可以直接在高速搅拌机中加入,其添加量为填料质量的0.3%~1%,但对于高比表面积的填料,如氢氧化铝、氢氧化镁、白炭黑、煅烧黑滑石、煅烧高岭土,用量为1%~1.3%。

铝酸酯偶联剂应用于无机填料的品种,目前已开发出的系列产品有:AC系列活性碳酸钙、AK系列活性高岭土、AY系列活性叶腊石粉和AW系列活性硅灰石粉。

此外还有美国开发的锆类偶联剂也适合于高岭土的改性。

## 2.2 煅烧高岭土表面改性的特殊性

(1)高岭土煅烧后酸性提高,表面羟基消失,表面官能团和反应活性点主要为Si-O、Al-O键,因而改性过程中有目的地选择呈弱碱性的表面改性剂。另一方面选择易与Al-O或Si-O键形成化学配位的表面改性剂。通常的做法是选择0.5%硅烷偶联剂和0.5%钛酸酯偶联剂混合使用,可以达到较好的效果。

(2)提高煅烧高岭土粉体比表面积。比表面积是衡量矿物粉体应用性能的一个重要指标,一般说比表面积大,其各项应用指标就好。白炭黑具有明显的补强效果就是因为具有很大的比表面积。而通常的高岭土比表面积不大,既使通过超细粉碎达到微米水平,其表面积的提高也是有限的。煅烧高岭土粉体是特殊的多孔蓬松孔隙结构材料,不仅具有外比表面积,还有许多内通道。提高比表面积的做法:一是提高外比表面积,即通过超细粉碎来实现;二是通过扩大内通道的做法。目前已经开发出的工艺有酸洗法和核磁共振方法。通过这种处理,可使煅烧高岭土比表面积有极大的提高。表1是高岭土比表面积的比较。

通过特殊处理的煅烧高岭土,比表面积大大提高,同时其表面电荷也大大增加,因而可以显著提高

表1 煅烧高岭土比表面积的比较

原 料	比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
325目煅烧高岭土	5.542 0
600目煅烧高岭土	7.983 2
800目煅烧高岭土	10.231 0
碳 黑	19~163
气相白炭黑	100~500
沉降白炭黑	40~250
经过特殊处理的煅烧高岭土	212

煅烧高岭土的应用性能。

### 3 煅烧高岭土的应用

#### 3.1 煅烧高岭土在橡胶中的应用

在橡胶制品中,提高各种配合剂在胶料中的分散程度,是确保胶料质地均匀和制品性能优越的关键。改性煅烧高岭土与胶料的表面极性相近,易被胶料湿润,吃粉较快,可提高其分散效果,起到一定的补强效果,并且改善了生产工艺和产品的力学性能。从多次试验结果来看,普通的改性煅烧高岭土在橡胶中的应用,一般都能起到半补强以上的效果,并有利于分散和交联。硫化效率有明显的改善,对其加工性能也有一定的提高,且可增大填充量,有利于降低成本,具体指标见表2。

表2 煅烧高岭土与半补强碳黑填充性能比较

填料	300%定伸 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	硬 度
改性煅烧高岭土 (1250目)	6.1	25.9	670	60
改性煅烧高岭土 (400目)	5.2	25.1	620	59
半补强碳黑	5.5~6.2	24	600	60

通过特殊方法处理后的煅烧高岭土大大提高比表面积,然后再进行表面处理,可以提高其在橡胶中的补强效果,从试验结果来看,某些方面甚至可以达到气相白碳黑或沉降白碳黑的效果。目前使用不同配方,可以分别用在汽车轮胎胎面,缓冲层,自行车车胎,低压绝缘橡胶等产品中,具体指标见表3、表4。

表3 汽车胎面胶中替代炭黑试验结果

补强剂类型	硬度	100%定伸 /MPa	300%定伸 /MPa	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	断后变形 /%	抗撕裂 /kN·m <sup>-1</sup>	弹性 /%	密度 /g·cm <sup>-3</sup>	1.61km磨 耗/cm <sup>3</sup>	挠曲 (30万次)
老化前	62	1.2	6.1	15.9	590	16	86	45.7	1.1	0.06	无形变
炭黑	老化后	64	1.6	7.7	12.8	480	14	—	—	0.175	无形变
改性煅烧	老化前	62	1.4	6.3	15.5	580	19	82	1.17	0.094	无形变
高岭土	老化后	68	2.1	7.8	12.8	450	16	—	—	0.185	D型
改性煅烧	老化前	63	1.4	5.9	15.0	600	20	81	1.168	0.089	B型
高岭土	老化后	66	2.0	7.9	13.5	490	16	—	—	0.394	C型

表4 汽车轮胎缓冲层中替代白碳黑试验结果

试验编号	补强剂类型	硬度	伸长率	扯断强度	300%定伸 /MPa	500%定伸 /MPa	永久变形/%
K-3	白碳黑	58	590	24.9	8.9	19.4	22
K-4	改性煅烧高岭土	58	596	26.3	8.2	20.7	27
K-5	改性煅烧高岭土	59	580	25.0	8.3	19.7	23
K-6	改性煅烧高岭土	59	559	24.8	8.5	20.2	22
K-7	改性煅烧高岭土	58	568	24.2	8.2	19.6	25

#### 3.2 煅烧高岭土在塑料中的应用

高岭土在塑料中的应用,可提高玻璃化温度,提高拉伸强度和模量。高岭土在聚丙烯中起到成核剂作用,可以提高聚丙烯的刚性和强度。高岭土在塑料薄膜中可以起阻隔红外线的作用,煅烧高岭土可以提高塑料的绝缘强度。

##### 3.2.1 PVC 高压电缆

煅烧高岭土有良好的绝缘性能,见表5。

表5 电性能比较

材料	介电常数	介电强度	介电损耗
滑石	5.5~7.5	200~400	0.01
云母	2~2.6	50~60	0.01
聚氯乙烯	2.9	700~1300	0.01
煅烧高岭土 1 <sup>#</sup>	1.25	80~120	0.05
煅烧高岭土 2 <sup>#</sup>	1.9	50~180	0.03

由此可见煅烧高岭土 1<sup>#</sup> 产品(在隔焰炉煅烧)和 2<sup>#</sup> 产品(普通窑)具有良好、稳定的电绝缘综合性能。这是煅烧高岭土粉在电缆的护套料中得到应用的根本原因。

我们在 PVC 高压电缆塑料护套料中加入 5~8 份改性煅烧高岭土,就可以提高电缆的体积电阻率,煅烧改性高岭土是 PVC 电缆中不可缺少的一种功能性填料。添加改性煅烧高岭土提高电缆护套料体积电阻实测数据见表6。

##### 3.2.2 在 PE 农膜中的应用

①煅烧高岭土添加到 PE 农用塑料大棚膜中去,可以起到阻隔远红外线的作用,且效果好于其他非矿材料,见表7。可使棚内夜间的温度提高 2~3℃,同时农膜的无雾滴效果也有增强,光照均匀性有所改善,是 PE 农膜理想的保温助剂。

表6 实测数据

测试项目	体积电阻率	抗张强度/MPa	老化后拉伸/MPa	断裂伸长率/%	老化后断裂伸长率/%
技术要求	$\geq 1 \times 10^9$	$\geq 15$	$\geq 15$	$\geq 150$	$\geq 150$
实测数据	$7.5 \times 10^9$	23	23.2	$\geq 300$	$\geq 300$

表7 阻隔远红外线效果

项目	不加填料	碳酸钙	滑石	远红外陶瓷粉	煅烧高岭土
远红外线阻隔率/%	50	61	68	70	86.6

②高岭土呈片状晶体结构,经过煅烧后的高岭土呈无定形状晶体结构。在双螺杆挤出过程中,流动性较差,一般要经过有机表面处理并添加适量增塑助剂,由此获得较好的分散状态和流动性。

③高岭土对PE薄膜力学性能的影响。在吹塑薄膜中加入高岭土母料,高岭土分别在膜中占到3~10份时,其薄膜的物理机械性能指标都能达到和超过国家标准。并且能明显高于加入滑石粉,碳酸钙等无机填料的薄膜,见表8。

表8 薄膜力学性能对比

项目	国标	滑石	碳酸钙	高岭土
拉伸强度,纵横向/MPa	$\geq 14$	14~16	12~14	16~20
断裂伸长率/%	纵 $\geq 300$ 横 $\geq 350$	280~320	260~300	280~320
直角撕裂强度/%	纵 $> 60$ 横 $> 60$	60~62	56~60	61~64

注:各填料的加入量均为5%(质量分数)

#### ④高岭土对PE薄膜透光率的影响

煅烧高岭土白度高,其折光率与PE薄膜相近。因而加入3~10份高岭土的薄膜,其透光率要比加入其他无机填料高2%~6%。

#### ⑤高岭土对PE薄膜保温性能的影响

由于高岭土的主要成分是 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,可使薄膜对白天照射波长为 $0.3 \sim 3\mu\text{m}$ 的光线有所吸收,使农作物能够得到 $0.4 \sim 0.7\mu\text{m}$ 的波长的有效光合吸收,同时经过高岭土晶体的折射可以减少阳光的直射,可使棚内植物光照均匀。更重要的是高岭土在夜间可以抑制和减少棚室内的远红外线(即地温)向大气层透失,提高保温性能,棚内日平均温度,比普通膜高 $2 \sim 3^\circ\text{C}$ 。

### 3.3 在涂料工业中的应用

用高岭土作为涂料工业的添加剂,其功能作用不断体现,主要是可降低涂料的粘稠度,提高流平性,减慢沉降速度,提高附着性。因而可以改善涂料

贮存稳定性、涂刷性、涂层的抗浮色和发花性等。总的看来,使用高岭土作添加剂,有助于满足对涂料提出的日益严格的性能和耐久性方面的许多要求。当要求制备VOC,高固体涂料时尤为如此。

高岭土添加剂的规格品种,将不断增加。它可以适应任何类型的涂料体系,从底漆到面漆,任何固体成分、任何光泽和任何厚度的涂层。随着人们对环境的重视,涂料工业正在开发替代产品,许多新型涂料,如粉末涂料、水性涂料、高固涂料和辐射涂料问世,更加需要高岭土。据统计,英国ICI公司在中国使用水洗高岭土,年用量达6000t。立邦公司已采用国产煅烧土,广东、重庆、苏州等地油漆厂已采用高岭土作添加剂。现在叙述煅烧高岭土在快干氨基醇酸烘漆中的应用。制漆配方采用583<sup>#</sup>氨基树脂,803<sup>#</sup>醇酸树脂为基料,改变颜料的配比及含量来配制快干氨基烘漆。设计配方见表9。

表9 实验设计配方及制漆性能测定

类别	原材料	实 验 号 <sup>#</sup>					
		1	2	3	4	5	6
配 方 设 计  成 漆 性 能 研 磨 分 数	钛白粉	51	48	45	42	29.6	51
	煅烧高岭土	9	12	15	18	18.4	11.1
	52%803 <sup>#</sup> 树脂	149.5	149.5	149.5	149.5	119.6	147.5
	56%583 <sup>#</sup> 树脂	40.5	40.5	40.5	40.5	32.4	40
	消泡剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	1.0
	二甲苯	15	10	9	15.5	4.5	8.5
	增白剂	适量	适量	适量	适量	适量	适量
	粘度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	82	99	64	96	74	60
	遮盖力/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$	75~80	105~110	110~115	120~130	150~175	100~105
	时间/h	4:20	3:35	4:20	4:10	3:00	3:30
细度/ $\mu\text{m}$	<20	20	<20	<20	30	<25	

从表9可以看出,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>配方遮盖力较好,此两个配方高岭土含量分别为颜料总量的15%和20%,超过20%时,遮盖力数值明显上升。3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>配方遮盖力不能令人满意。一般说来,非钛白系颜料和填料都有一定的沉淀倾向,但实现用高岭土和钛白粉混合制快干氨基烘漆,贮存3个月后观察,无明显的沉淀、发胀现象,说明贮存稳定性良好,轻度浮色。

对达到制漆性能指标的1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>配方进行制膜,并测定其漆膜性能,结果发现2<sup>#</sup>配方漆光泽明显下降,由此可见高岭土用量对光泽的影响较为敏感,但

其他指标无明显变化。为强化考察漆膜性能,将制成的漆膜于 35W、距离 40cm 的紫外灯下照射 8h,结果其颜色、光泽、粉化结果均与对照样(R930)相同,可见高岭土制漆具有较好的耐候性。

### 3.4 煅烧高岭土在绝缘电子材料中的应用

绝缘电子材料大多数为有机高分子,过去使用的阻燃剂常为有机阻燃剂,因为对环境有害已逐步被无机阻燃剂所取代。绝缘电子材料还要求能提高它的绝缘电阻。恰恰是改性煅烧高岭土同时具备这两个方面的性能,因而被运用到绝缘电子材料中去。现在已被运用在阻燃覆铜板及其层压绝缘板上,主要是酚醛环氧树脂型的。现在叙述 22F 型阻燃覆铜板(彩电板)中试情况(350 张)。

22F 型阻燃覆铜板(彩电板)由玻璃布、绝缘纸浸高聚物胶粘剂,经干燥、热压而成。改性煅烧高岭土混于高聚物胶粘剂中。高聚物胶粘剂体系为:酚醛环氧树脂、甲苯、甲醇、改性煅烧高岭土、无机阻燃剂。

生产工艺为:

①高聚物胶粘剂体系→反应釜加热搅拌→压入胶槽

②玻璃布、绝缘纸→胶槽浸胶→干燥→剪切→热压→产品

改性高岭土的加入,起到了防沉降、阻燃、提高电阻率、降低成本的作用。中试结果的检测,按 GB4724-92 标准进行,检测结果见表 10。

表 10 中试检测结果

试验项目	单位	技术要求	检测结果
10S 热冲击试验		无分层,起泡	合格
抗剥强度	N/mm		
5s 浸焊后		1.2	1.9
100℃ 干热后		1.2	1.4
三氯乙烯蒸气后		1.2	1.96
模拟电镀后		0.8	1.6
100℃ 高温时		0.6	1.9
抗脱强度	N		
可焊性		可	可焊
吸水性		40	20
冲孔性	mg	供需协商	4-4-5 合格
弯曲强度	MPa	110	176
燃烧性(垂直法)	级	FV <sub>0</sub> 或 FV <sub>1</sub>	FV <sub>1</sub>
铜泊电阻	mΩm	3.5	3.5
表面电阻			
恒定湿热处理后		2000	1.1×10 <sup>5</sup>
在 100℃ 时	mΩ·m	100	4.0×10 <sup>5</sup>
体积电阻率			
恒定湿热处理		2000	1.3×10 <sup>4</sup>
在 100℃ 时		100	7.3×10 <sup>3</sup>
恒定湿热处理后介电常数		5.0	3.0
恒定湿热处理后损耗角正切		0.05	0.02

从表 10 可以看出,经 13 大项的全面检测,结果全部达到或超过国家标准。不仅如此,还基本上解决了阻燃覆铜板生产工艺中长期存在的阻燃剂沉淀问题,这是因为煅烧高岭土具有:

①防沉降作用,过去在生产阻燃覆铜板工艺中一般使用三氧化二锑粉作阻燃剂,由于三氧化二锑密度大,在胶料中易沉淀,使其不能按量浸入玻璃布和绝缘纸,结果出现阻燃指标不稳定。加入高岭土后,起到防沉降作用,提高了分散性,胶槽中基本无沉淀物,且产品质量得到提高。

②部分取代三氧化二锑,加入一定比例的高岭土后,覆铜板的阻燃自熄时间达到 FV<sub>1</sub> 级,起到部分取代和降低阻燃剂的成本。

③提高了表面电阻和体积电阻率,检测结果大大高出技术要求。

## 4 结 论

(1)煅烧煤系高岭土具有一系列优点,有“万能土”之称,可以广泛运用于各个工业部门。尤其是作为高档产品运用在橡胶、塑料、涂料等高分子材料中具有广阔的前景。

(2)本文叙述了近 10 年来煅烧高岭土在橡胶、塑料、涂料、绝缘电子材料工业中作为填料的开发应用成果。因为工作不够,使煅烧高岭土在塑料中的应用还不多,相信随着技术工作的深入,将会推动塑料、橡胶等高分子材料工业大量使用煅烧高岭土。

## 【参考文献】

- [1]刘伯元,刘英俊·塑料填充改性[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2]李宝智·煤系煅烧高岭土的改性及应用[A].2000 年全国粉体设备技术—产品交流会会议文集[C],2000.160.
- [3]刘钦甫·煤系高岭土表面改性若干问题与对策[J].中国非金属工业导刊,2000,(3):8.
- [4]吴铁轮·我国高岭土行业现状及发展前景[J].非金属矿,2000,(3):5.
- [5]徐同考·新型煅烧高岭土在 PE 农膜中的应用研究[A].塑料改性技术与应用百篇优秀论文集[C],2000.397.
- [6]杨晓杰·煅烧高岭土代替白碳黑的成型加工技术[A].塑料改性技术与应用百篇优秀论文集[C].2000.373.
- [7]吴裕军·煅烧高岭土在快干氨基醇酸烘漆中的应用[J].非金属矿,1994(6):49.
- [8]李宝智·煤系煅烧改性高岭土在绝缘材料中的应用[J].非金属矿,1997,(增刊):93.