

天然矿物的深加工及其在 橡塑弹性体中的应用^{*}

吴季怀 张敬阳 魏从容 赵 煌 沈 振

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 介绍矿物的超细粉碎、表面改性和机械力化学改性等方面的进展, 并以研究结果说明深加工在橡塑弹性体中的应用.

关键词 天然矿物, 深加工, 橡塑填料

分类号 TQ 170.2

无机填料在橡胶工业中的使用可追溯到19世纪初^[1], 人们发现这些填料的加入不仅降低了橡胶制品的成本, 而且提高了强度, 从而产生了补强的概念. 1927年后, 炭黑取代 ZnO 作补强剂, 它具有最优秀的补强性能, 是目前使用量最大的补强剂, 这一状况可持续至下一世纪^[2]. 后来发现, 无色或白色的 SiO_2 also 具有很好的补强性能, 被称之为白炭黑, 它在浅色橡塑制品中得到广泛应用.

本世纪六十年代, 由于石油价格上涨和能源短缺, 人们开始在储量丰富的天然矿物中寻找橡塑填料. 粘土、石灰石、云母、硅灰石等天然矿物尽管必须经过采矿、磨泡干燥、粉碎等工序后方能成为填料. 尽管其补强性能比炭黑、白炭黑差, 但生产能耗和成本比炭黑、白炭黑低很多, 因而被大量使用.

1 超细粉碎

一般而言, 影响填料-聚合物相互作用的主要因素^[3]包括: (1) 填料粒子的大小和比表面, 它决定填料粒子与聚合物基体的有效接触面积; (2) 填料的结构和不规则程度, 它在应力下阻碍聚合物链的运动方面起主要作用; (3) 表面活性, 它在填料-填料、填料-聚合物相互作用方面起主要作用. 前两个因素又称为填料的几何因素. 随着原料和制法的不同, 填料粒子的尺寸、结构、长径比、孔隙度和比表面等会有很大的差异. 一般天然产品不及化学产品好. 填料的粒度在 $1\ \mu\text{m}$ 以下或比表面 $20\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ 以上时可表现出明显补强性能^[4], 而且随着粒度的减小和比表面积的增加, 补强性能将增强. 我们比较了不同粒度的粉体对橡胶增强作用^[5], 其结果(表1)充分说明填料的粒度对橡胶的增强的作用. 表中抗拉强度为 P_1 , 抗撕强度为 P_2 , 伸长率为 n , 300%模量为 M 和硬度 τ .

表1 不同粒度的粉体对橡胶增强作用比较

材 料	P_1 / MPa	$P_2 / \text{kg cm}^{-1}$	$n / (\%)$	M / MPa	$\pi / \text{邵尔 A}$
超细粉碎前粘土粉体	9.6	28.8	375	47	62
超细粉碎后粘土粉体	14.6	31.9	465	43	63

现代粉体工程的发展、粉体加工技术水平的提高,为改善矿物填料的粒度提供了强有力的手段.通过喷雾干燥、超音速气流粉碎、搅拌磨和剥片机等机械方法容易把天然矿物加工成超细粉体($< 10 \mu\text{m}$);而采用溶胶-凝胶法、燃烧法和气相化学沉积法等不仅容易制备出超微粉体($< 0.1 \mu\text{m}$),而且其结构会更优良.粒度范围在 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的超微细粉,它们的一些性能,如光学性能、补强性能、堆积密度、表面性能与细粉($> 10 \mu\text{m}$)相比发生了显著变化,显示出特有的性质.

超细粉碎有干法和湿法两种方式,它们各有自己的特点和使用领域.各类超细粉碎设备、原理、方式和适用范围如表2^[6]表中给料粒度为 d .对原料纯度高、硬度适当、难于在水或其它溶剂中分散、产品纯度要求不是太高的矿物可采用干法粉碎.我们以绢云母为原料生产橡胶补强剂就是采用干法超细粉碎,其产品粒度(D)可达 $-2 \mu\text{m}$ ^[6].湿法粉碎是在水或其它溶剂介质中进行的,结合分离、分散、沉淀、溶解、淋洗和剥片等工艺过程可获得粒径较小、粒度分布较窄、纯度较高的粉体.

表2 各类超细粉碎对比表

设备类型	粉碎原理	d / mm	$D / \mu\text{m}$	适用范围	粉碎方式
冲击式磨机	冲击、磨擦、剪切	< 8.0	$3 \sim 74$	中硬、软	干
各类气流磨	冲击、碰撞	< 2.0	$1 \sim 30$	中硬、软	干
搅 拌 磨	冲击、剪切、磨擦	< 1.0	$1 \sim 74$	硬、中硬、软	湿、干
振 动 磨	冲击、磨擦、剪切	< 6.0	$1 \sim 74$	硬、中硬、软	湿、干
胶 体 磨	磨擦、剪切、分散	< 0.2	$1 \sim 20$	中硬、软	湿
雷 蒙 磨	研磨、冲击、挤压	< 30.0	$40 \sim 125$	中硬、软	干
高 压 辊 磨	挤压	-	$5 \sim 125$	硬、中硬	干

湿法粉碎由于溶剂的缓冲作用可有效地保护矿物的晶形,这对某些产品是非常重要的,如云母粉只有用湿法加工才能保护矿物的晶形.为了获得合格的填料产品,特别是超微、超细且粒度分布窄的粉体,超细粉碎经常和超细分极联合进行,以获得了的效果.

2 表面改性

填料的表面性质将在很大程度上影响橡塑制品中填料-聚合物,填料-填料的相互作用^[7],影响补强效果.矿物填料亲水性强,与聚合物基体的相容性差,其亲水性顺序为^[8]

白炭黑> 高岭土> 滑石> 碳酸钙> 氧化锌> 炭黑

矿物粉碎后,粒度变细,表面能升高,颗粒间有相互结合以减小表面能的趋势,更不利于填料在有机基体中的分散.存在几点缺点:(1)和橡胶相互作用减弱;(2)分散困难;(3)酸性表面延迟硫化;(4)形成二次结构;(5)容易在橡胶中形成空洞.这些不足限制了天然矿物填料的广泛使用,通过表面活性剂对粉体进行改性,可使上述不足得到改善.常用的表面改性剂包括:硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、有机铬、有机锆、有机硼、聚乙烯酸、脂肪酸、氨基酸及一些阴、阳离子表面活性剂等等.常用的硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂如表3所示.

表3 常用的硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂

类 型	化 学 名 称	牌号(国外)	牌号(国内)
乙烯基	乙烯基三甲氧基硅烷	A-151	KH-921
	乙烯基-(β -甲氧基)乙氧基硅烷	A-172	KH-840
环氧基	γ -缩水甘油氧基丙基三氧基硅烷	A-187	KH-560
硫 基	γ -硫丙基三甲氧基硅烷	A-189	KH-570
四硫化物	双(γ -三乙氧基硅丙烷)-四硫化物	Si-69	KH-845
伯胺基	γ -胺丙基三乙氧基硅烷	A-1100	KH-550
单烷氧基	三(二辛基磷酰氧基)钛酸异丙酯	KR-12	NDZ-102
	异丙基三(二辛基焦磷酰氧基)钛酸酯	KR-385	NDZ-201
螯合型	二(二辛磷酸酯)乙撑钛酸酯	KR-212	TC-117
	二(硬脂酸酰酯)乙撑钛酸酯	KR-201	TC-201

在各种偶联剂分子中都含有亲水性基团和亲油性基团^[8]。改性时,亲水性基团与矿物表面相互作用,把亲油性基团留在表面,改性后的填料表面呈现出亲油性,使之可与有机基体相溶及相互作用。偶联剂在这里起到了“桥梁”作用,使矿物填料与有机基体偶联起来。

表面改性的方法^[6]包括化学改性法、表面涂覆法、机械力改性法和沉淀改性法等等。化学改性法是最常用的方法,它是利用改性剂和矿物表面某些官能团的反应和吸附进行的。表面涂覆法是借助粘附力将有机物或无机物复盖于矿物粒子表面的方法。沉淀改性法是在矿物表面上沉积出一层或多层“改性层”以改变矿物表面的性质。

我们分别采用硅烷偶联剂(KH-845)和钛酸酯偶联剂(KR-38S)对高岭土微粉进行表面改性,并测定它们对橡胶的补强效应,其结果(表4)充分说明表面改性的作用^[8]。

表4 表面改性的超细粘土微粉对橡胶增强作用

材 料	P_1/MPa	$P_2/\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$	$n/(\%)$	M/MPa	$\pi/\text{邵尔 A}$
未改性粘土微粉	11.7	28.4	456	6.3	64.0
KR-38S 改性粘土微粉	17.7	33.5	553	6.6	64.5
KR-845改性粘土微粉	16.5	34.2	457	8.5	65.0

3 机械力化学改性

对固体材料的超细粉碎不能简单地看作颗粒的几何尺寸变化,而是一个复杂的过程。实际上,在超细粉碎机械力的作用下,颗粒的结构、物理性质、化学性质和化学反应性等方面也会发生很大变化,这就是所谓的机械力化学。近几年来,机械力化学已经引起广泛的兴趣和深入研究,并在九十年代初成为一门新兴的边缘交叉学科。在粉碎过程中,所施加的机械能除了使颗粒细化外,还有相当一部分能量作用在颗粒体系内部,引起晶格的畸变和缺陷、颗粒的非晶化、晶型转变等颗粒性质的改变。同时,会引起颗粒的溶解度、溶解速度、密度、电性能、表面吸附能力、表面自由能、离子交换和置换能力等物理化学性能的改变。在细化过程中,将产生大量新生表面,破坏原颗粒表面电平衡状态,产生许多不饱和键,提高物料的化学活性和反应能力。

机械力化学改性是在粉碎过程中加入改性剂,利用粉碎过程中的机械力使体系的内能升

高,物料缺陷增多,产生游离基或电荷不平衡,使物料瞬时地与改性剂相互作用而达到表面改性的目的.利用这一方法已对塑料王——聚四氟乙烯进行了表面改性^[9].再如,研磨硅灰石时,加入适量的硬脂酸,不仅可防止团聚现象,起到助磨剂的作用,还可使硅灰石的表面由亲水性变为疏水性,将表面改性后的硅灰石粉作为树脂填料,可大大提高复合材料的强度^[10].

机械力化学改性将超细粉碎与表面改性结合在一起,工艺简单、操作方便、省时省工,在填料的加工方面比传统方法有很大优越性,它已在橡塑填料中得到应用.

参 考 文 献

- 1 Dannenberg E M. Filler choices in the rubber industry. *Rubb. Chem. Tech.*, 1982, 55: 860~880
- 2 Wang M J, Wolff S. Filler-elastomer interactions part . *Rubb. Chem. Tech.*, 1991, 64: 714~736
- 3 龚怀耀. 橡胶用填料的应用与开发. *炭黑工业*, 1990, (2): 38~45
- 4 龚怀耀. 橡胶用填料的应用与开发. *炭黑工业*, 1990, (3): 32~37
- 5 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): 550~554
- 6 曾 凡,胡永平. 矿物加工颗粒学. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995. 273; 481~483
- 7 吴季怀. 高增值粘土精加工产品. *中国矿业*, 1993, 2(6): 78~80
- 8 Wang M J, Wolff S. Filler-elastomer interactions part . *Rubb. Chem. Tech.*, 1991, 64: 559~576
- 9 魏从容,吴季怀. 超细改性粘土粉料对橡胶的补强作用. *华侨大学学报(自然科学版)*, 1994, 17(4): 365~369
- 10 Vakula V L. Mechanochemical bonding of hard-to-bond materials. *Advance in Polymer Tech.*, 1993, 12(1): 91~98
- 11 李 冷. 微粉碎技术与硅灰石表面改性的研究. *非金属矿*, 1993, (5): 13~16

Intensive Processing of Natural Minerals and Its Application to Elastomer

Wu Jihuai Zhang Jinyan Wei Congrong

Zhao Huang Shen Zhen

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Intensive of natural minerals will greatly promote their added value. The prospect of their extrafining crush, surface modification and chemical modification by mechanical force is descibed; and the application of their intensive processing to elastomer is exemplified by the authors' results.

Keywords natural minerals, intensive processing, rubbers and plastic filler