

# 矿物的深加工及硅橡胶增强填料的制备\*

吴季怀<sup>1,2</sup> 黄金陵<sup>2</sup> 陈耐生<sup>2</sup> 赵煌<sup>1</sup> 陈亦可<sup>1</sup>

(1. 华侨大学材料物理化学研究所, 福建泉州 362011;

2. 福州大学功能材料研究所, 福建福州 350002)

**主题词** 超细粉碎 表面化学改性 机械力化学改性 硅橡胶增强填料

**提 要** 以天然矿物滑石、石英、粒状硅灰石和针状硅灰石为原料, 经超细粉碎、表面化学改性和机械力化学改性等三种工艺方法进行深加工, 制备出具有优良性能的超细粉体材料——硅橡胶增强填料, 其性能接近气相白炭黑, 可部分代替白炭黑用于硅橡胶。

## 1 引 言

矿物的深加工可使矿物由一般的体积填料转变为具有功能性质的功能性填料。使用这些功能性填料能降低工业制品的加工成本, 改善制品的性能, 更好地发挥矿物材料的作用, 提高矿产资源的综合利用价值。超细粉碎和表面改性是使矿物从一般填料转变为功能性填料的重要途径, 也是矿物原料最重要的深加工方法之一。

矿物粉体作为橡胶填料使用已比较普遍, 但天然矿物作为硅橡胶增强填料来使用尚不多见。传统的硅橡胶增强填料是气相白炭黑, 它的粒度细、比表面积大、聚集态结构优良、增强效果佳<sup>[1]</sup>, 而一般的矿物和加工手段难以达到这些要求。但气相白炭黑生产能耗大、成本高、价格昂贵(4~6万元/吨), 这限制了具有优良性能的硅橡胶制品的广泛使用。通过某些物理化学处理, 把价格低廉的天然矿物加工成硅橡胶增强剂, 这不仅将促进硅橡胶工业的发展, 而且将为矿物的高增值开发利用寻找一条新的途径<sup>[2]</sup>。本文便是以天然矿物为原料, 通过超细粉碎、表面化学改性和机械力化学改性制备硅橡胶增强填料的研究成果。

## 2 超细粉的制备

矿物经粉碎, 尤其是细粉碎后, 可加强填料与基体的作用。矿物的粉碎有多种方法, 根据原料的纯度、硬度和粒度要求, 笔者主要采用气流粉碎方式对矿物进行超细粉碎。在对粉碎条件进行了系统研究并获较佳工艺条件后, 按以下方法制取矿物超细粉: 首先, 将天然矿物粉碎至325目, 必要时进行提纯、分级、烘干, 得到纯度较高的、含水率 $\leq 5\%$ 、粒度 $< 352$ 目的初级产品, 再用QS-50型超音速气流粉碎机进行超细粉碎。一般控制进料速度约为12 g/min, 物料的进口压力为0.4MPa, 工质压力为0.7MPa, 可获得平均粒度 $< 2 \mu\text{m}$ 的超细

\* 本课题为国家自然科学基金项目(编号为59572033)

第一作者简介 吴季怀, 男, 1959年生, 博士, 研究员, 物理化学专业, 主要从事无机非金属材料研究。

收稿日期 1998-11-10, 改回日期 1999-01-14

矿物粉体。

矿物粉体的粒度和比表面积测定结果如表 1 所示。由表 1 可见, 各种矿物经过超细粉碎后, 其粒度明显变小, 表面积明显增大。值得注意的是, 尽管采用相同的工艺条件, 但由于矿物的硬度、解理性、大小、形状等的不同, 粉碎效果并不相同。

表 1 矿物粉体的粒度(%) 和比表面积

Table 1 Sizes (%) and surface areas of mineral powders

粒度( $\mu\text{m}$ )	矿物粉体*									
	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>
< 2	46.3	55.2	87.0	55.7	66.4	16.8	21.0	34.2	15.2	21.3
2~ 5	36.7	41.1	13.0	29.8	24.6	5.6	48.8	55.3	19.5	25.5
5~ 10	14.5	3.7		12.7	9.0	10.6	21.8	9.7	9.0	23.8
> 10	2.5			1.8		67.0	8.4	0.8	56.3	29.4
比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	80.2	99.8	120.4	25.2	38.7	46.5	54.6	62.5	33.5	53.3

\* A、B、C、D 分别代表滑石、石英、粒状硅灰石、针状硅灰石; 下标 0 为未超细矿粉, 下标 1 为一次超细粉, 下标 2 为二次超细粉。下同

粒度测定 测定方法: 沉降法; 测试仪器型号: TZC- 2 沉降天平; 测试条件: 一般条件; 测试单位及测试者: 华侨大学 吴季怀

比表面积 测定方法: BET 法; 测试仪器型号: ST- 03A 型比表面积测定仪; 测试条件: 一般条件; 测试单位及测试者: 华侨大学 吴季怀

### 3 表面化学改性

表面化学改性是最常用的改性方法。它是利用偶联剂在矿物表面的化学反应或吸附使偶联剂覆盖在矿物的表面, 使无机矿物表面的亲水性降低, 亲油性提高, 从而加强填料与有机基体的相互作用。

#### 3.1 表面化学改性机理研究

本次矿物粉体的表面化学改性是这样进行的: 将一份石英粉置于控温高速混合器中, 于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 直接用偶联剂 A- 151 改性; 而另一份石英粉则先在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧, 然后在相同条件下用偶联剂 A- 151 改性。测定各种状态石英粉的红外光谱(图 1) 可以发现: 石英粉有一个  $\nu=3413\text{cm}^{-1}$  与羟基有关的振动峰<sup>[1,3]</sup>, 用偶联剂 A- 151 改性后, 该振动峰移至  $3445\text{cm}^{-1}$ ; 石英粉煅烧后,  $\nu=3413\text{cm}^{-1}$  的羟基振动峰移至  $3453\text{cm}^{-1}$ , 且振动峰变小, 再用 A- 151 改性后,  $\nu=3453\text{cm}^{-1}$  振动峰的峰位和大小均没有发生变化。这说明煅烧使石英的表面羟基浓度变小, 偶联剂对煅烧后的石英不起作用。测定未煅烧和煅烧石英改性粉对硅橡胶的增强效果(表 2) 表明, 未煅烧石英改性粉的增强作用明显高于煅烧石英改性粉。这是由于煅烧后石英粉的表面羟基浓度变小, 难以进行有效的表面改性, 因而增强效果差。对高岭土、硅灰石粉体等的表面化学改性<sup>[2,4,5]</sup>, 结果与石英粉体类似。

根据上述各种矿物的煅烧实验、红外光谱实验和增强性能实验等项研究, 结合有关文献<sup>[6,7]</sup>, 可以认为矿物干法表面化学改性的过程大致是: 首先, 偶联剂的亲水性基团在微量水份的作用下水解, 形成带有羟基的偶联剂; 接着, 在一定的温度下, 偶联剂上的羟基与矿物上的羟基相互作用, 脱水键合, 使偶联剂上尚未反应的亲油性基团覆盖在矿物的表面。

### 3.2 表面化学改性粉制备

前面分析的表面改性过程涉及到水解和脱水等化学反应, 这些反应需要一定的时间和一定的温度。经过认真的研究和比较, 确定了较适宜的改性工艺条件。

表 2 改性石英粉对硅橡胶的增强性能

Table 2 Reinforcing effect of modified quartz powders in silicon rubber

填 料	抗拉强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	抗撕强度 (kg/cm)	100% 弹性模量 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸长率 (%)	硬度 (Shore A)
A- 151 改性煅烧石英粉	49.5	13.0	33.4	144	73
A- 151 改性石英粉	57.1	14.3	41.1	161	73

测试仪器型号: SL- 1000N 材料测试机; 测试条件: 一般条件; 测试单位及测试者: 华桥大学 魏从容

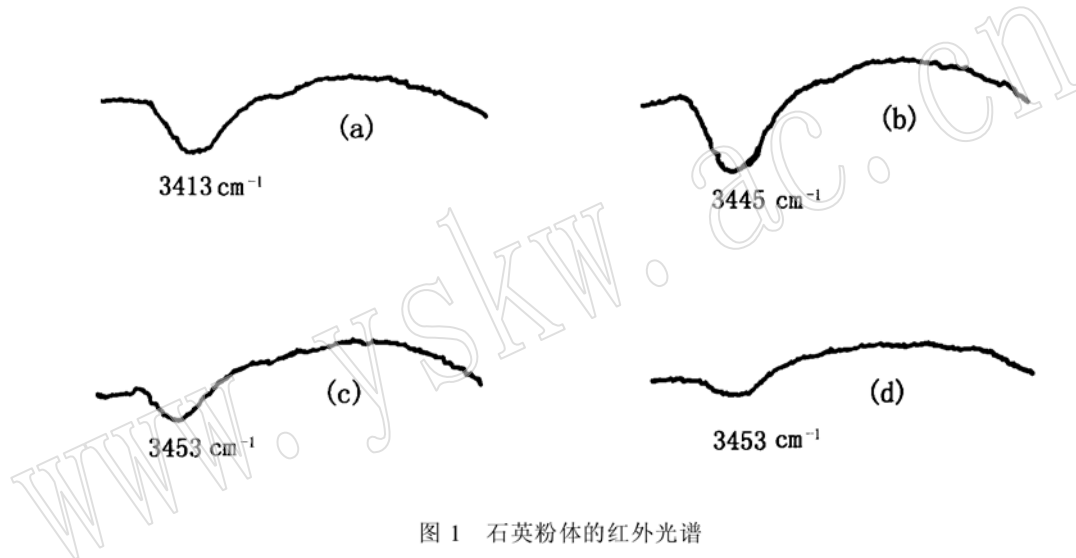


图 1 石英粉体的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of quartz powders

(a) 一石英粉; (b) 一改性石英粉; (c) 一煅烧石英粉; (d) 一煅烧改性石英粉

测试仪器型号: PE983 红外分光光度计; 测试条件: KBr 压片, 一般条件;

测试单位及测试者: 华桥大学 兰心仁

称取一定量的天然矿物粉料, 置于 GH- 10 型电热控温高速混合器中, 加热至 120 ℃, 加入定量的所选用的偶联剂, 恒温搅拌 10 分钟后, 缓慢降至室温, 得到干法改性微粉。测定改性前后矿物粉体的表面能(见表 3)<sup>[8,9]</sup>, 可以发现改性后粉体的表面能均有较大的下降。表明偶联剂已经有效地覆盖在矿物粉体表面。

从表 3 可看出一些有意义的现象: (1) 在相同的改性工艺条件下, 同一矿物, 采用同量的不同偶联剂改性, 其表面能下降程度不同。如用 A- 151 改性滑石粉, 表面能下降了 68.56%, 而用 KR- 38S 改性, 表面能下降 7.97%; (2) 不同的矿物用同量同一偶联剂改性, 效果不同。如用 2% 的 A- 151 改性滑石, 表面能下降 68.56%, 改性石英, 表面能下降 56.54%, 改性硅灰石粉, 表面能下降 38.46%; (3) 偶联剂用量不同, 改性效果也不同, 如用 A- 151 改性硅灰石粉, 偶联剂量 1% 时, 表面能下降 28.53%, 偶联剂 2% 时, 表面能下降 38.46%, 偶联剂 4% 时, 表面能下降 50.64%。上述现象是由于矿物的表面状态不同, 偶联

剂的选择性不同所致<sup>[2]</sup>。

表3 改性矿物粉体的表面能  
Table 3 Surface energy of modified mineral powders

编号	矿物粉体	表面能(mJ/m <sup>2</sup> )	表面能下降(%)
1	滑石粉	43.9	
2	滑石粉+ A- 151(2%)	13.8	68.56
3	滑石粉+ KR- 38S(2%)	40.4	7.97
4	石英粉	73.4	
5	石英粉+ A- 151(2%)	31.9	56.54
6	硅灰石粉	31.3	
7	硅灰石粉+ A- 151(1%)	22.3	28.53
8	硅灰石粉+ A- 151(2%)	19.3	38.46
9	硅灰石粉+ A- 151(4%)	15.4	50.64

测试方法: 接触角法; 测试仪器型号: JY- 82型接触角测定仪; 测试条件: 一般条件;  
测试者: 吴季怀

#### 4 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也会发生变化, 这就是所谓的机械力化学。矿物的机械力化学改性是在粉磨过程中, 加入合适的表面改性剂, 利用粉磨时内能升高, 物料缺陷增多, 产生游离基或电荷不平衡, 矿物和改性剂均具有较高的反应活性, 使它们瞬时地相互作用, 从而使改性剂覆盖在矿物的表面, 达到表面改性的目的。

机械力表面化学改性把超细粉碎和表面改性结合在一起, 省时、省工、省能耗、操作方便。对一些用常规方法难以进行改性的矿物和偶联剂, 机械力化学改性是一种可以考虑的方法<sup>[2]</sup>。另外, 采用机械力化学改性对进一步提高粉体的细度也很有益处, 这是因为矿物被粉碎时, 随着粉体表面积的提高, 粉体的表面能增加, 易于发生集聚。而如果矿物在粉碎时立即被表面改性, 矿物的表面能下降, 矿物粉碎过程中的再集聚现象就可减少, 从而提高粉碎的效率。

选用 QS- 50 型超音速气流粉碎机作为机械力化学改性设备, 固体偶联剂硼酸酯 B- 5 作为表面改性剂。与超细粉碎一样, 物料的硬度、湿度、进料速度、粉碎系统的进出口压力等仍然是影响粉碎和改性效果及产率的重要因素。此外, 影响表面改性效果的另一个重要因素是表面改性剂与矿物的均匀混合, 这一点对固体偶联剂尤其重要。因此, 必须在机械力改性前, 把矿物与表面改性剂在高速混合器中混合均匀。

实验是这样进行的: 称取一定量的矿物粉体, 掺入 2% 的硼酸酯偶联剂(B- 5), 置于 GH- 10 型高速混合器中混合均匀, 然后把混合料加入 QS- 50 型超音速气流粉碎机进行超细改性, 条件与超细粉制备的条件相同, 得到机械力化学改性矿物微粉。

测定机械力表面化学改性前后矿物粉体的表面积和表面能<sup>[8,9]</sup>(如表 4), 可以发现矿物粉体经机械力改性后, 表面积提高, 表面能下降。表明矿物在被超细化的同时又被表面改

性,从而达到了预期的目的。

表 4 机械力表面改性矿物粉体的表面积和表面能

Table 4 Surface area and surface energy of mineral powders with mechanical modification

矿物微粉	表面能(mJ/m <sup>2</sup> )	表面能下降(%)	表面积(m <sup>2</sup> /g)	表面积提高(%)
滑石粉	43.9		99.8	
滑石粉+ B- 5(1%)	19.0	56.72	155.4	55.71
滑石粉+ B- 5(2%)	17.4	60.36	161.3	61.62
滑石粉+ B- 5(4%)	9.11	79.25	168.7	68.96
石英粉	73.4		25.2	
石英粉+ B- 5(2%)	31.5	57.08	38.3	50.79
硅灰石粉	31.3		46.5	
硅灰石粉+ B- 5(2%)	12.0	61.54	59.6	28.17

从表 4 可以发现一些现象: (1) 同样的偶联剂及用量, 同样的工艺条件, 不同的矿物, 机械力改性的效果不一样。如用 2wt% 的 B- 5 偶联剂改性后, 滑石粉的表面能下降 60.36%, 表面积提高 61.62%; 石英粉表面能下降 57.08%, 表面积提高 50.79%; 硅灰石粉表面能下降 61.54%, 表面积提高 28.17%。这主要是由于矿物不同, 其硬度、形状、大小各异, 偶联剂对它们的作用不同造成的。(2) 偶联剂用量愈大, 粉碎效果愈佳, 表面能下降也愈多。对滑石粉改性, 当偶联剂用量分别为 1wt%、2wt% 和 4wt% 时, 其表面积分别提高 55.71%、61.62% 和 68.96%, 表面能分别下降 56.72%、60.36% 和 79.25%。表面能的下降是由于偶联剂用量愈大, 矿物的表面覆盖愈多, 表面能下降更多; 而表面积提高是由于偶联剂用量愈大, 更能减少粉体的集聚, 使表面积提高。

通过上述研究, 获得超细改性矿物粉体制备的较佳的工艺条件及与之有关的影响因素。以此为基础成功地研制出硅橡胶增强填料, 其增强性能已接近气相白炭黑水平, 可部分替代白炭黑使用<sup>[2,10]</sup>。

#### 参 考 文 献

- 1 Warrick E L, Pierce O R, Polmanteer K E. Rubb. Silicone elastomer developments 1967~ 1977. Chem. and Tech, 1979, 52: 437~ 525.
- 2 Jihuai Wu, Jinling Huang, Naisheng Cheng et al. Chemical modification of minerals and its application as silicone rubber reinforcing filler. Chemistry Letters, 1998, (6): 509~ 510.
- 3 Dannenberg E M. Bound rubber and carbon black reinforcement. Rubber Chemistry and Technology, 1986, 59: 512~ 523.
- 4 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~ 538.
- 5 沈 振, 吴季怀, 魏从容等. 表面改性在橡胶补强剂制备中的应用. 中国矿业, 1998, 7(1): 73~ 77.
- 6 Wolff S. Chemical aspects of rubber reinforcement by filler. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69: 325~ 338.
- 7 Danneberg E M. Filler choices in the rubber industry. Rubber Chemistry and Technology, 1982, 55: 860~ 878.
- 8 Jihuai Wu, Jinling Huang, Naisheng Cheng et al. Study on bound rubber in silicone rubber filled with modified ultrafine mineral powder. Rubber Chemistry and Technology (in press).
- 9 胡东红, 吴季怀, 沈 振等. 矿物粉体的表面能及对硅橡胶增强作用的影响. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(2): 173~ 178.
- 10 吴季怀, 魏从容, 沈 振等. 天然矿物作为硅橡胶补强剂的研究. 中国学术期刊文摘(科技快报), 1997, 3(10): 1296.

## Deep Processing of Minerals and Preparation of Silicone Rubber Reinforcement Filler

Wu Jihuai<sup>1,2</sup> Huang Jinling<sup>2</sup> Chen Naisheng<sup>2</sup> Zhao Huang<sup>1</sup> Chen Yike<sup>1</sup>

(1. Institute of Material Physical Chemistry, Huaqiao University, Fujian Quanzhou 362011;

2. Institute for Functional Materials, Fuzhou University, Fujian Fuzhou 350002)

**Key words:** ultrafine crashing; surface chemical modification; mechanical chemical modification; silicone rubber reinforcement filler

### Abstract

With natural minerals as raw materials, silicone rubber reinforcement fillers, namely the modified ultrafine powders with excellent properties, are prepared through ultrafine crashing, surface chemical modification and mechanical chemical modification. The reinforcement properties of the products are close to those of fumed silica, and can be used in silicone rubber to replace part of fumed silica.

#### 1. Preparation of ultrafine powders

Four kinds of natural minerals, viz. talc, quartz, needle wollastonite and grained wollastonite, are crashed into powder and, if necessary, purification, fractionation and demisting should be carried out to obtain powders finer than  $43\ \mu\text{m}$  (325 mesh) with moisture content lower than 5%. Then, these powders are processed in a QS\_50 micronizer, where they become ultrafine powders with the average particle size smaller than  $2\ \mu\text{m}$ . The particle size distribution and specific area are presented in Table 1. It is obvious that under the same processing condition, the change of particle size and specific area of a mineral powder differs from that of other kinds of mineral powder.

#### 2. Preparation of surface chemical modifying filler

The mixture of mineral powder and coupling agent is treated in the GH\_10 high speed mixer to prepare surface modified powder, with the temperature controlled at  $120\ ^\circ\text{C}$ . The mechanism of surface chemical modification is studied by means of IR spectra of quartz powders and the determination of reinforcement effect of modified quartz powder in silicone rubber. It is pointed out that OH group concentration on the surface of sintered quartz becomes so small that the surface modification can not take place effectively. The surface energy of mineral powders before and after chemical modification is also determined and approached.

#### 3. Mechanical chemical modification

Mechanical force makes mineral particles crashed, with the new surface having larger surface activity. This makes mineral powder easy to react with the coupling agent and to be modified.

(下转第 94 页)

---

(上接第79页)

In the experiment, the coupling agent (B\_5) is mixed with mineral powders and thneral products are determined and presented in Table 4. It is pointed out that under the same processing condition, different kinds of minerals obtain different effects of modification. The larger the quantity of coupling agent used, the greater the decrease of surface energy and the increase of specific area.

---

www.yskw.ac.cn