

方解石型重质碳酸钙的表面改性 及其在橡胶中的应用研究

杨眉 沈上越 谭晓军 池波

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

主题词 重钙 表面改性 橡胶填料

摘要 作者对方解石型重质碳酸钙进行了表面改性及其在橡胶中的应用试验研究, 研究表明, 重质碳酸钙的粒度组成、矿浆浓度、改性药剂种类及用量和改性时间等均对改性效果有重要的影响。通过对改性效果的预先评价, 确定了最佳的改性工艺条件。在橡胶中的应用试验显示, 改性重质碳酸钙充填橡胶制品的性能良好, 其应用前景广阔。

1 引言

重质碳酸钙(简称重钙)作为一种天然矿物填料在橡胶工业中占有越来越重要的地位。据统计^[1], 1996年橡胶工业中重钙的消费量占国内市场总消费量的15.49%。重钙充填橡胶制品不仅能增量、增强及降低成本, 而且能赋予橡胶制品一些特殊的功能。但是, 未经改性的重钙为亲水性的无机物质, 而橡胶的基料有机高聚物分子为疏水性物质, 二者界面性质截然不同。若将未经改性的重钙填充橡胶制品, 其与橡胶基料的相容性差且在基料中分散不均匀。这不仅给橡胶的成型加工带来困难, 还会劣化橡胶制品的性能, 同时充填量也较小。因此, 必须对重钙进行表面改性处理, 改善其与橡胶基料的相容性, 提高橡胶制品的综合性能。世界上碳酸钙资源丰富。重钙与轻质碳酸钙(简称轻钙)相比具有工艺简单及生产成本低等优点。发达国家生产使用重钙和轻钙(在填料中)的比例是(14~18):1^[2], 重钙需求量远远超过轻钙。由于我国非金属矿开发利用起步较晚, 非金属矿的深加工技术还比较落后, 碳酸钙粉体的生产和消费仍以轻钙为主, 重钙产品的品种较少, 橡胶等工业适用的超细改性重钙产量很低。1996年国内重钙产品中表面改性的活性重钙仅占3%左右。因此, 亟需扩大重钙在工业中的应用研究。生产重钙的原料主要有大理石和石灰石等。作者利用质地纯净的方解石型重钙进行了表面改性及在橡胶中的应用研究, 取得了比较满意的成果, 开发利用前景良好。

2 试验部分

2.1 样品

样品为鄂西方解石矿石加工而成的细粒重钙和超细重钙干粉。鄂西方解石矿储量大、

第一作者简介 杨眉, 女, 1963年生, 讲师, 岩石矿物学专业。

收稿日期 1998-11-30, 改回日期 1999-01-25

成分纯^[3]。由矿石的系统化学分析结果(表 1)可见: CaCO_3 含量变化范围为 98.44% ~ 99.17%。重钙样品的 X 射线粉晶衍射结果显示, 方解石含量大于 99%, 杂质组份石英含量低于 1%。经白度仪测定, 样品的白度为 90% ~ 93%。用激光粒度分布测试仪对样品进行了测试, 细粒样品的粒度分布(μm , %)为: - 1.53, 10; - 17.06, 50; - 41.42, 90; - 52.88, 97。超细样品的粒度分布(μm , %)为: - 0.10, 10; - 0.62, 50; - 1.77, 90; - 2.60, 97。

表 1 鄂西方解石矿石的化学成分(%)^{*}

Table 1 Chemical composition of calcite from west Hubei (%)

样品编号	CaCO_3	MgCO_3	MnCO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	FeO	灼失
1-2	98.93	0.50	0.010	0.01	0.02	0.01	0.004	0.01	43.67
1-2	99.17	0.46	0.016	0.03	0.02	0.01	0.005	0.01	43.71
2-1	98.68	0.71	0.008	0.01	0.08	0.06	0.004	0.02	43.85
2-2	99.17	0.65	0.002	0.01	0.02	0.07	0.002	0.01	43.84
3-1	98.44	0.77	0.008	0.01	0.01	0.03	0.007	0.01	43.93
4-1	98.80	0.72	0.010	0.06	0.07	0.14	0.080	0.03	43.90
4-2	99.17	0.46	0.006	0.01	0.04	0.01	0.008	0.01	43.71
4-3	98.68	0.73	0.006	0.01	0.02	0.01	0.004	0.01	43.86
5-1	98.93	0.46	0.010	0.01	0.05	0.02	0.007	0.02	43.75
5-2	98.80	0.73	0.003	0.01	0.02	0.03	0.007	0.01	43.89
6-1	98.80	0.73	0.08	0.01	0.02	0.06	0.007	0.01	43.76

* 此表引自参考文献[3]。

2.2 改性工艺

笔者采用表面化学改性方法对样品实施了改性对比试验。其中改性处理又分干法和湿法两种类型。

干法表面化学改性采用的主要设备为 GH-100Y 型高速混合机, 该机具有加热装置及温度控制系统。改性工艺过程是先将样品在高速混合机中或干燥箱中充分干燥, 然后将改性药剂均匀加入到样品中, 加入改性药剂的样品在高速混合机中强烈搅拌。温度升至 90 ~ 120℃ 后, 再继续搅拌一定时间, 即可得改性产品。其工艺流程如图 1 所示。

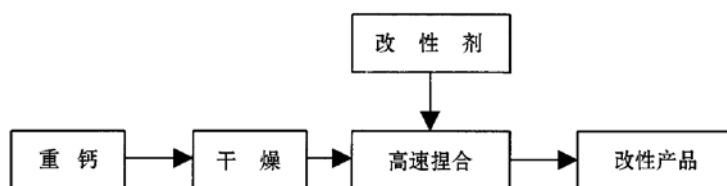


图 1 干法表面化学改性工艺流程图

Fig.1 Technological process of dry chemical surface modification

湿法表面化学改性的主要设备为强力电动搅拌机。改性工艺过程是将重钙与水在强力搅拌机中搅拌配成一定浓度的矿浆, 向矿浆中加入一定量的改性药剂, 然后强力搅拌 0.5 ~ 2 小时, 改性矿浆充分干燥后得改性产品。其工艺流程见图 2。

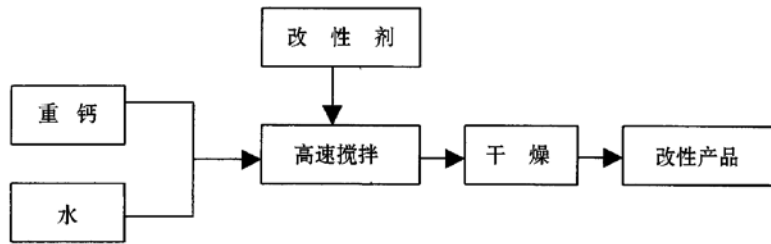


图2 湿法表面化学改性工艺流程图

Fig.2 Technological process of wet chemical surface modification

2.3 改性效果的评价

改性效果的评价是粉体表面改性领域的重要研究内容。笔者通过考察改性重钙填充橡胶制品的性能(特别是力学性能)和测试改性重钙的表面特征及若干物理化学性质(即预先评价)对改性效果进行了评价。由于预先评价方法耗资小,简单易行,因此,是笔者评价工作的重点。现将采用的预先评价方法简介如下:

(1) 活化指数评价法

前已述及,重钙分子为极性无机物质,亲水性强,而橡胶的基料为非极性的有机高聚物分子,疏水性强。必须对重钙进行表面有机改性,增加二者的亲和性。经表面改性处理的重钙表面由极性变为非极性,对水呈现较强的非浸润性。这种非浸润性的小颗粒,在水中由于巨大的表面张力,使其如同油膜一样漂浮不沉。故在大气条件下,将一定量的改性粉体加入水中充分搅拌后,溶液静止澄清时,漂浮物的重量与样品总量的比值,称为活化指数。其数学表达式为:

$$\text{活化指数 } H = \frac{\text{样品中漂浮部分的重量}}{\text{样品总重量}}$$

活化指数可表征粉体表面活化程度。 H 由0→1.0,粉体表面活化程度由小至大,改性效果由差变好。

(2) 沉降体积评价法

表面呈极性的无机粉体经有机改性处理后,表面非极性程度增强,由亲水疏油变为疏水亲油。在溶剂中的分散与聚团行为也发生变化。在水中,粉体由分散变为聚团;在非极性溶剂中,由聚团变为分散。基于疏水聚团粉体沉降体积大于相同颗粒非聚团粉体沉降体积的原理^[4],粉体表面疏水化改性效果越好,其在非极性溶剂中分散性越好,沉降体积越小;而在水中情况则相反。故可据相同颗粒粉体在相同溶剂中的沉降体积来评价改性效果。笔者将粒度相同的一组改性产品称取相同的量,然后加到量筒中,再加入正己烷,充分搅拌后静置,溶液澄清时,读出改性产品在正己烷中的沉降体积。改性产品疏水化改性效果越好,其在正己烷中的沉降体积越小。

3 试验结果与讨论

3.1 湿法表面改性的影响因素

(1) 重钙粒度和改性剂用量

利用 JZ 偶联剂对重钙实施了湿法表面化学改性处理。在其它条件相同的情况下,重钙粒度、改性剂的用量对改性效果的影响见图 3 和图 4。

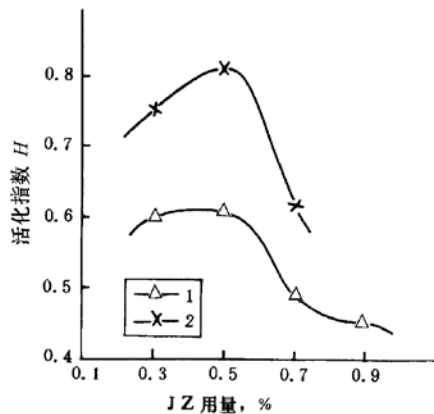


图3 JZ用量、重钙粒度与活化指数的关系

Fig.3 The relationship of JZ amount and heavy calcium carbonate grain size to active indices

1—改性细粒重钙; 2—改性超细重钙

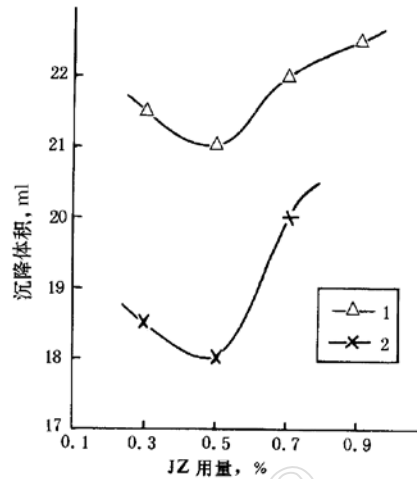


图4 JZ用量、重钙粒度与沉降体积的关系

Fig.4 The relationship of JZ amount and heavy calcium carbonate grain size to sedimentary volumes

1—改性细粒重钙; 2—改性超细重钙

粉体粒度对改性效果有较大的影响,在改性条件相同的情况下,改性超细重钙的活化指数明显高于改性细粒重钙,而在正己烷中的沉降体积明显低于改性细粒重钙,故超细重钙的改性效果好于细粒重钙。这说明粉体粒径越小,其表面活性越强,越利于改性药剂与表面的作用。JZ 改性剂用量对改性效果的影响也很明显,当 JZ 改性剂用量在 0~0.5% 范围内变化时,随用量增加,改性产品的活化指数增加,在正己烷中的沉降体积降低,即改性效果变好。用量为 0.5% 时,改性效果最佳。用量高于 0.5% 时,改性产品的活化指数呈下降趋势,而沉降体积呈上升趋势,即改性效果变差。

(2) 矿浆浓度

在 JZ 改性剂用量为 0.5% 的最佳条件下,对不同矿浆浓度的重钙实施了表面改性处理。由图 5 可见,矿浆浓度低于 40% 时,随浓度增加,活化指数逐渐增加,沉降体积持平,改性效果总的来看变好;矿浆浓度高于 40% 时,随浓度增加,活化指数逐渐降低,沉降体积增大,故改性效果变差。当矿浆浓度为 40% 时,活化指数达最高点,沉降体积为最低点,即改性效果最好。

(3) 改性时间

在 JZ 改性剂用量为 0.5% 及矿浆浓度为 40% 的条件下,改性时间不同的细粒重钙湿法表面改性结果如图 6 所示。当改性时间在 1 小时范围内时,随改性时间的增加,活化指数明显增大,沉降体积明显减小,即改性效果变好。改性时间超过 1 小时时,随时间增加,活化指数增加趋势和沉降体积减小趋势不明显。从经济角度考虑,改性时间为 1 小时左右较经济、合理。

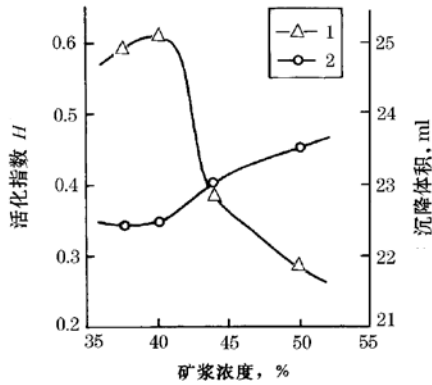


图5 矿浆浓度对改性效果的影响

Fig.5 The influence of pulp concentration on the modification effect

1—改性产品的活化指数; 2—改性产品的沉降体积

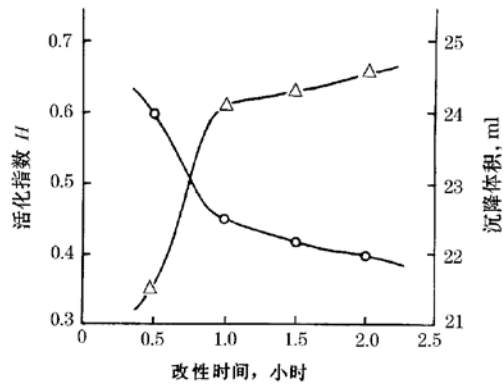


图6 改性时间对改性效果的影响

Fig.6 The influence of modification time on the modification effect

图例同图5

3.2 干法表面化学改性的影响因素

笔者采用表面活性剂和偶联剂对重钙样品实施了干法表面化学改性。改性药剂用量为0.5%~3%,改性温度为90~120℃。试验研究表明,改性药剂种类及用量、改性温度及改性时间对改性效果均有影响。其中改性药剂种类及用量是影响改性效果的关键因素。它们对改性效果的影响见表2。

由表2可见,2[#]改性剂和2[#]与3[#]联合用药的改性效果最好,活化指数达0.98。1[#]改性剂及1[#]和2[#]联合用药的改性效果均较差。改性剂用量与改性药剂种类有关,应根据改性药剂种类选择合适的药剂用量,才能达到满意的改性效果。

3.3 改性药剂与重钙表面的作用

改性药剂与粉体表面结合的牢固程度是衡量粉体改性效果的重要方面。经表面化学改性的产品,其改性剂与粉体表面的作用主要表现为吸附。吸附分物理吸附和化学吸附两大类。物理吸附结合强度低,为可逆的,吸附物质容易脱附;化学吸附结合强度高,为不可逆的,吸附物质很难脱附^[5]。笔者将活化指数为0.98的干法改性重钙在溶剂中强烈搅拌洗涤多次,充分干燥后,测得其活化指数大于0.95。说明改性重钙虽经多次搅拌洗涤,大部分药剂仍吸附于粉体表面,二者结合牢固。由重钙原粉、改性重钙和洗涤后改性重钙的红外光谱图(图7)可见,改性重钙和洗涤后改性重钙在波数为3000~2800cm⁻¹范围内均出现了明显的CH₃和CH₂吸收峰,且未经洗涤的改性重钙和洗涤后的改性重钙在波数为2910cm⁻¹处的有机吸收峰强度与710cm⁻¹处吸收峰强度的比值接近,分别为0.16和0.15,说明二者有机药剂吸附量相近,经多次搅拌洗涤大部分改性剂仍吸附于重钙的表面,二者结合牢固。上

表2 改性药剂的种类及用量对改性效果的影响

Table 2 The influence of the type and amount of modification agent on the modification effect

改性药剂种类	1 [#] 、2 [#]	1 [#]	2 [#]	2 [#] 、3 [#]
改性药剂用量	m ₄	m ₁	m ₃	m ₂
改性产品的活化指数	0.20	0.30	0.98	0.98

注:改性药剂用量 m₁→m₄ 增加。

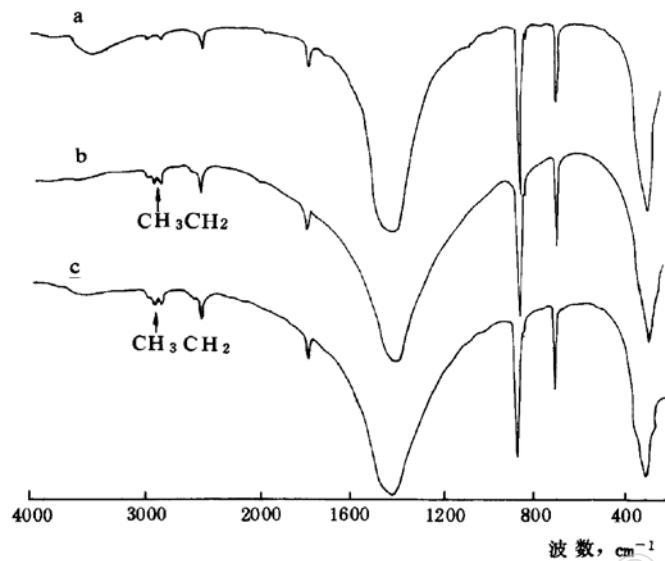


图 7 改性前后重钙的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of both unmodified heavy calcium carbonate and modified one
a—重钙原粉; b—改性重钙; c—洗涤后改性重钙

述试验及检测结果表明,改性药剂在重钙表面主要为化学吸附。

4 改性重钙在橡胶中的应用

在本次试验研究中,重钙的干法改性效果优于湿法改性。笔者将改性效果较好的干法改性超细重钙送武汉橡胶厂进行试验研究。武汉橡胶厂给予了大力支持。该厂目前使用的碳酸钙填料为未经改性的轻钙,其粒度范围为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。笔者进行了改性重钙和轻钙充填自行车内胎的对比试验。两者原料配方及工艺条件一致,重钙和轻钙充填量均为 30 分。炼胶过程显示,胶料对改性重钙的吃粉速度快于轻钙,宏观上反映了改性重钙与橡胶基料有更好的相容性。二者充填橡胶制品的机械性能见表 3。改性超细重钙填充橡胶制品的伸长率及扯断强度明显高于轻钙,硬度及定伸强度二者基本一致,仅改性超细重钙填充橡胶制品的扯断永久变形大于轻钙。总的来看,改性超细重钙填充橡胶的机械性能良好,且其应用性能优于该厂使用的轻钙填料,具有广阔的开发利用前景。

5 结束语

本次研究表明,改性药剂种类及用量、重钙的粒度、矿浆浓度及改性时间对方解石型重钙的表面化学改性有着重要的影响。通过对改性产品的预先评价,确定了最佳改性条件。改性超细重钙填充橡胶制品的机械性能良好。

表3 不同填料填充橡胶制品的机械性能

Table 3 The mechanical performance of the rubber products filled with different fillers

机械性能 填 料	硬度	伸长率	扯断强度	300%定伸强度	扯断永久变形
	邵尔 A 型(度)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)
改性超细重钙	56	720	22.3	2.8	60
某地轻钙	54	660	16.7	2.9	38

测试仪器型号: XLL-250 型橡胶拉力机、XHS 型邵尔橡胶硬度计 A 型; 测试条件: 试验室温度 25.8℃, 湿度 84.4%; 测试单位及测试者: 武汉橡胶厂 张瑞霞、陈章志。

此次应用研究, 限于试验条件和规模, 所获改性重钙成本偏高。从现已掌握的试验情况分析, 通过今后扩大试验和进一步优化改性工艺流程, 产品成本可望降低, 因此, 其开发利用前景良好。在本文结束之际, 作者对武汉橡胶厂给予的帮助和合作, 诚致感谢。

参 考 文 献

- 1 郑水林. 我国重质碳酸钙生产与应用现状. 非金属矿, 1997, 增刊: 107~110.
- 2 阙焯兰, 徐星佩, 潘琳. 国内外碳酸钙的生产应用及发展趋势. 非金属矿, 1997, 增刊: 111~115.
- 3 沈上越, 潘铁虹, 张德等. 鄂西超细重质碳酸钙产品开发应用研究. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(3): 204~206.
- 4 丁浩, 卢寿慈, 张克仁等. 矿物表面改性研究的现状与前景展望(Ⅲ)——改性效果的预先评价. 矿产保护与利用, 1997, (1): 21~26.
- 5 川北公夫, 小石真纯. 粉体工程学. 罗秉江, 郭新有译. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991, 143~144.

A Study of the Surface Modification of Calcite-Type Heavy Calcium Carbonate (HCC) and Its Application to Rubber

Yang Mei Shen Shangyue Tan Xiaojun Chi Bo

(College of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words: heavy calcium carbonate; surface modification; filler for rubber

Abstract

The surface modification of inorganic powder is one of the important techniques for the utilization of natural mineral resources. The paper studied the surface modification of calcite type heavy calcium carbonate (HCC) as well as its application to rubber. The samples used in the research were collected from western Hubei and have a high purity of calcium carbonate. The techniques of both dry and wet chemical surface modification were employed in the research. The modification effects of the samples were assessed by determining their active indices and sedimentary volumes. The research shows that such factors as grain sizes of the samples, pulp concentrations, types and amounts of modification agents and modification time will greatly affect the results of modification. The determination of the best conditions for the tests

depended on appraising modification results of the products. The action of modification agent upon the surface of HCC was also studied. The result shows that the main action mode between the modification agent and the surface of HCC is chemical adsorption, and the modification effects is excellent.

The experiments of putting both modified ultra-fine HCC and light calcium carbonate as a filler into rubber products were carried out in Wuhan Factory of Rubber Products. The results show that the former is more compatible with rubber. The extensometer and pull-apart strength of the products filled with modified HCC are obviously higher than the products filled with light calcium carbonate, while the hardness and modulus (at a definite elongation) of the products filled with the former filler are nearly the same as those filled with the latter filler. Nevertheless, pull-apart permanent deformation of the products filled with modified HCC is larger than that of the products filled with light calcium carbonate. In short, modified ultra-fine HCC, with which the rubber products show good properties, has a bright application prospects.



广东发现含锡自然铜

自然铜在自然界并不少见,产出条件也多样化,但含锡自然铜却不多见。国外于1965年在加里曼丹金铂矿床的精矿中发现 Cu_3Sn 及 Cu_6Sn_5 ,并作为资料不全的矿物提出;国内徐泽仙等(1987)曾在河南浙川毛堂金矿中发现含锡自然铜。最近,笔者在广东长坑-富湾矿田也发现了含锡自然铜,但与以往发现的含锡自然铜有着较大的区别。

广东长坑-富湾矿田是我国90年代以来在地质找矿方面连续取得重大突破的贵金属-多金属矿田,长坑金矿达到大型规模,而富湾银矿则是我国目前以银为主的最大的独立银矿。含锡自然铜发现于其中的茶山-凤尾矿区。在茶山-凤尾矿区,寒武系地层逆冲推覆在白垩系地层之上,含铜铅锌硫化物的石英脉穿插产于推覆构造及其上下的寒武系和白垩系地层中。寒武系地层为石英片岩,片理化构造发育。经薄片鉴定,石英片岩的原岩为含石英晶屑的凝灰岩或熔结凝灰岩,火山玻璃没有完全彻底脱玻化,因此,推测地层年代可能晚于寒武纪。在石英脉穿插处,石英片岩普遍硅化,并且石英粒度常常达到1mm以上,凝灰岩呈残留状产出,含锡自然铜就产在残留体中。

因此,含锡自然铜具有以下特点:(1)含锡自然铜产于地层被交代的残留体中,而不是产于含硫化物的石英脉中;(2)与含锡自然铜共生的有呈三角形状的石英晶屑和细粒黄铁矿,电子探针还发现有粒度极细的自然锡。基质为没有完全脱玻化的火山玻璃质。石英脉中的矿物组合包括黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黄铁矿,未见自然铜;(3)自然铜呈肾状,长0.2mm,宽0.04mm。此外,还有几十颗粒度 $<0.01\text{mm}$ 的自然铜,同样产于火山物质的残留体中;(4)电子探针分析表明,含锡自然铜中还含有银和锌,三个点的分析结果平均:Fe 0.19%,Ni 0.15%,Cu 83.18%,Zn 1.64%,Ag 3.12%,Sn 11.08%,Pb 0.00%,S 0.00%。

可见,广东的含锡自然铜比河南的含锡自然铜(Cu 90.38%,Sn 9.38%)含Cu低得多,而含Sn高,并且含Ag、Zn、Fe和Ni。在成因上应属于原生,而不是次生,并可能与火山喷发有关。深入的研究工作尚在进行,但含锡自然铜的发现无疑为进一步扩大长坑-富湾矿田的找矿远景提供了新的信息,也丰富了矿物学的研究内容。