

矿物颜填料机械力化学改性研究^{*}

毋伟¹, 卢寿慈²

(¹ 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

(² 北京科技大学资源工程学院, 北京 100083)

摘要:本文结合作者近几年来实验室的研究成果,系统研究了几种颜填料机械力化学改性的工艺和理论,包括机械力化学干式改性、湿式改性及接枝改性,表明机械力化学改性有很大的发展和应用前景。

关键词:颜填料;机械力化学改性;接枝改性

中图分类号:TF123.1⁺⁴ **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2000)06-0022-05

1 前 言

颜填料的功能不仅与其体质性能有关,更重要的是与其表面性能密切相关。表面改性是颜填料获得有效应用的前提^[1]。表面改性的方法很多,分类方法也很多,将其按原理可分为物理法、化学法和物理化学法等三种,机械力化学法是物理化学法的一种。所谓机械力化学是研究对物质施加机械力而引起物质的结构及物理化学性质变化及一系列化学反应的学科。粉碎仅是机械力的一种,但由于粉碎特别是在矿物颜填料制备和应用过程中是一道广为应用的工序,因此矿物颜填料在粉碎时,由于机械力化学作用而产生的宏观和微观、结构和性质的变化现象即机械力化学效应,成为众多研究者的研究对象。利用矿物颜填料粉碎时产生的机械力化学效应强化或实施改性,就是机械力化学改性。它集超细粉碎和改性于一体,可简化和强化改性工艺过程。同时又是固体力学、表面化学、高分子化学、表面物理等多学科的交叉学科,因此引

起人们的广泛兴趣和关注。本文结合作者近年来实验室有关这方面的一些研究成果,系统论述了几种机械力化学改性的工艺和理论。

2 机械力化学干式改性^[2,3]

用实验室棒型搅拌磨研究了重钙干式机械力化学改性工艺。试验所用的重钙来自新疆某石灰石矿,采用硬脂酸(AS)和新型铝类偶联剂(AA)两种改性剂,在一定温度、一定速度下将介质、颜填料、改性剂一起研磨一定时间,分离介质,测试改性产品性能。考察了药剂制度、处理温度、搅拌时间、矿介比、转速等因素对改性效果的影响,实验发现这些因素是相互制约、相互影响的,AA 改性剂与 AS 改性剂相比较,AA 改性剂有活化温度低、活化反应快的特点。

经过分析并辅以现代测试手段证明:AS 药剂在碳酸钙表面可形成有化学反应的多层多种吸附。AA 药剂在碳酸钙表面则形成单层化学吸附。二者均可达到使碳酸钙表面由

^{*} 国家博士点基金项目(编号:97000805)

收稿日期:1999-11-15

升数据

作者简介:毋伟(1966—),男,北京科技大学资源工程学院矿物加工工程专业在校博士研究生,工程师

亲水变为亲油的效果。此外二者还可起到助磨剂的作用。

重钙在搅拌磨内的改性过程中,由于机械化学作用,使重钙结晶结构发生变化,粉体表面出现活化点,使表面改性剂易于发生化学吸附或化学反应。改性后的产品粒度减小,表面积增大,吸水率降低,对水的润湿性下降,由亲水变为亲油,白度基本无变化。

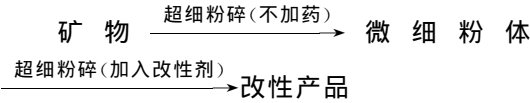
表 1 是改性产物充填聚乙烯的结果。结果表明,改性重钙填充的聚乙烯性能更优,可改善制品的加工性能,有利于成型加工,也使得体系的塑性性能提高。

干式改性后续处理简单,机械力化学作用强,但也存在粉尘大、不易磨细等问题。此外也存在有用能量利用率低等问题。研究能量利用率高的设备,研制新型的助磨药剂、助磨工艺,使产品细化、微细化,是这一工艺工业应用的关键。

表 1 不同重钙在聚乙烯中填充性能比较				
碳酸钙	配合量	熔融指数	抗张强度 /kg·cm ⁻²	硬度
空白		5.7	343	58
未处理 碳酸钙	10	4.6	339	56
	30	3.5	278	66
	50	1.8	249	74
改性 碳酸钙	10	4.5	345	61
	30	3.1	296	67
	50	1.2	267	69

3 机械力化学湿式改性^[4,5,6]

用实验室型盘式搅拌磨研究了重钙、硅灰石、滑石湿式机械力化学改性,改性过程如下:



所用的改性剂有硬脂酸钠(SS)、钛酸酯偶联剂(NT201 和 NT401)、铝酸酯偶联剂(ACA)、十八烷基胺醋酸盐(OAA)等。考察了改性剂用量与种类、矿浆条件(包括矿浆

pH 值、矿浆温度、矿浆浓度)、磨矿条件(包括加入改性剂后的磨矿时间、搅拌速度、介质物料比和改性起始时的磨矿细度等)对改性效果的影响。重钙、硅灰石和滑石经改性后,在水中和煤油中的润湿接触角分别比改性前显著增大或显著减小;紧实密度比改性前明显降低;吸水率和吸水速度大幅度下降;改性产物的粒度比未改性产物和原料粒度细。此外,改性还提高了矿物的白度。表 2 为在最佳改性条件下两种颜填料改性产物填充聚乙烯制品的性能。表 2 说明改性后既提高了颜填料在树脂中的分散程度,也使两者的亲和作用增强。

表 2 改性前后重钙和硅灰石填充 PE 的性能

样品名称		熔体流动度 /g·(10min) ⁻¹	拉伸强度 /MPa	断裂伸 率/%	弯曲屈服 强度/MPa
重钙	未改性	1.58	8.08	170	10.2
	改性	1.72	9.48	120	11.4
硅灰石	未改性	1.12	8.76	140	10.5
	改性	1.74	9.09	110	12.0

重质碳酸钙在湿法超细磨矿中除宏观上表现为颗粒细化外,还发生了矿物晶体结构及物理化学性质的变化。

矿物晶体结构的整体变形、晶格畸变和非晶化作用,导致表面形成活性点。矿物晶面上断键的不饱和程度大大高于常规解理面上的不饱和键,有很强的补偿趋势,这为相间化学反应提供了热力学的可能。

矿物表面储存能量的实质是颗粒发生塑性变形而对输入能量的消耗,颗粒表面的活性程度与磨矿的状态、持续时间及阶段有关。

引起的物化性质变化主要有:颗粒分散度增强、密度减小、吸附能力增强。超细磨导致重钙分解反应与其他相间反应的活化能降低,并由此增大反应速度,这为增强化学反应提供了动力学保障。

这种工艺增强了改性剂和物料的混合,使反应机会增多,从而强化了改性效果;改善了颗粒的分散性,颗粒团聚现象大大降低;使

药剂在颜粒表面附着均匀,改性产品质量稳定;改性产品粒度变细,扩大了应用范围。不足之处是需要的搅拌作用强,能耗大。

4 颜填料表面机械力化学高聚物接枝改性

机械力化学接枝改性是直接利用机械力化学对颜填料实施改性,这是与上两种改性的最大区别。这种工艺所用的改性剂是高聚物和能形成高聚物的单体。高聚物链在机械力作用下能够断裂,形成低分子量的自由基或正负离子,这时若遇到活性体,就可能形成接枝聚合物,否则会发生降解,生成低分子量的聚合物。颜填料在超细粉碎过程中表面自由能增大,外激电子发射,生成游离基,出现等离子区,新鲜的断裂表面上出现不饱和价键和带正电或负电的结构单元等。若将高聚物与颜填料一起研磨,则颜填料表面就可能形成接枝聚合物。同样在研磨颜填料时加入活性单体,颜填料的活性新鲜表面就可能作为引发剂,引发单体自聚或与颜填料共聚,从而使其疏水、亲油性增强,增加其应用性,这种改性工艺有干式和湿式之分,由于湿式机械力化学效应利用率低,且对反应介质有严格要求,因此作者在实验室主要采用干式工艺。这种工艺虽然出现的时间比较早,但人们大多都集中在单体在颜填料表面的接枝聚合,对高聚物在颜填料表面的接枝改性还少有研究,且大都处在实验室阶段,目前,国内还未见这方面的报道。此外,粉碎设备单调(大多使用振动磨和球磨),时间过长(多在数十小时),对其改性机理还不很清楚,这些都是影响其推广应用的因素。本文作者将高分子化学中的固相接枝法引入改性系统,使用搅拌磨作为改性设备,有效地缩短了改性时间。

将分子量 6 万左右的普通聚苯乙烯先用加拿大的 SZEGO 磨机破碎后,取定量与市售锐钛型钛白混合,控制一定温度,用实验室型棒形搅拌磨研磨一定时间,颜介比为 4.5,

转速为 700r/min,所得产品用苯在索氏抽提器抽提 6h 后,仍有 100% 的活化率,在煤油中的分散性也有很大提高。

将钛白在搅拌磨中研磨一段时间后,加入一定量苯乙烯,再磨 30min,加入少量引发剂接着研磨,总时间不超过 6h,所得产品在水中有良好的活化性,用苯抽提 4h 后仍保持较高的活化率。

图 1、图 2 为不同种类的钛白分散在醇酸清漆中形成涂料的流变性变化情况,其中:

试验样 1 颜介比 1 : 4.5,温度 70℃,转速 700r/min,120min 钛白磨后样

试验样 2 颜介比 1 : 4.5,温度 80℃,转速 700r/min,180min 钛白磨后样

试验样 3 钛白苯乙烯改性(较好条件)抽提后样

试验样 4 钛白聚苯乙烯改性(较好条件)抽提后样

试验样 5 钛白原样

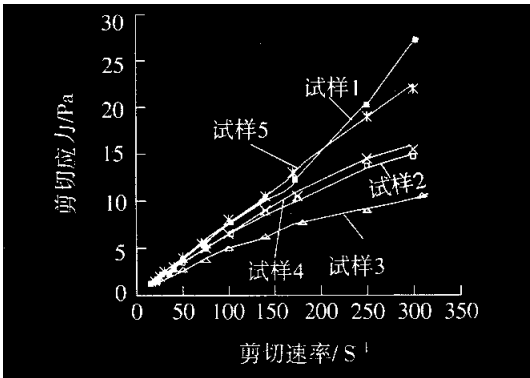


图 1 涂料分散体系的流动曲线

可见试样 3 的分散体系稳定性最好,几乎是过原点的一条直线,其粘度随剪切速率的变化也很小,接近牛顿流体。体系稳定的顺序依次是:试样 3、试样 2、试样 4、试样 1、试样 5。试样 1、试样 2 是仿照钛白改性的条件和时间直接磨的,可见超细磨对提高颜料在涂料体系的流动性和分散性有重要的作用。钛白的苯乙烯改性由于其表面的聚苯乙烯分子量小且疏水性好,与醇酸清漆相容性较好,

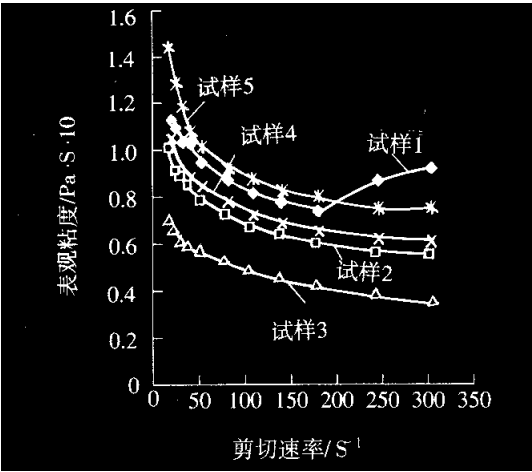


图 2 涂料分散体系的表现粘度
随剪切速度的变化

因此其分散性与流动性都最好,几乎接近牛顿流体。试样 4 经过聚苯乙烯改性后,虽然其疏水性也很好,但其分子量较大,接枝量多,聚苯乙烯与醇酸的分子结构相差较大,相容性并不好,所以其分散性和流动性要比试样 2 差。试样 5 由于是原样并未改性和细磨,因此其分散性和流动性最差。

上述是我们的一些初步实验结果,仍可看出机械力化学接枝改性工艺有很好的应用前景。首先,其工艺简单。大多数颜填料在生产和应用过程中都要经过超细磨,在超细磨时加入目的高聚物(与即将应用的体系一致的高聚物)或与目的高聚物相容的聚合物以及类似单体,一起研磨,既可磨细颜填料,又将其改性,可谓一举两得。此外高聚物或单体还起助磨剂的作用,又不危害应用环境。其次,接枝改性的颜填料的应用效果比化学改性和物理改性的应用效果都要好,有报道经聚合接枝处理的碳酸钙填充的 PVC 塑料的拉伸强度比纯 PVC 还好^[7]。最后,这种方法

的改性产品由于在树脂中分散性良好,最适合用于通用颜料浆、色母粒、填料母粒中,还有可能节省分散剂的用量,降低成本。当然,机械力化学接枝改性实现工业应用还有许多工作要做。

5 结 语

本文结合作者近几年在矿物颜填料机械力化学改性方面的一些研究成果,研究论述了几种机械力化学改性的工艺和理论,有些研究还在进行过程中,不过仍可看出这一方法的良好发展前景。对其理论和工艺进行更深入地研究,具有十分重要的意义。

[参 考 文 献]

- 1 丁浩,卢寿慈. 功能性矿物填料的作用与加工技术[C]. 第四届全国颗粒制备与处理学术会议论文集,徐州:中国颗粒学会颗粒制备与处理委员会,1995. 33339
- 2 郑桂兵. 介质搅拌磨中重钙的表面改性及应用研究[D]. 北京科技大学硕士论文,北京:北京科技大学,1995
- 3 郑桂兵,卢寿慈. 碳酸钙填料的表面改性及应用[J]. 矿产综合利用,1995(1):29
- 4 丁浩,卢寿慈. 矿物粉碎机机械力化学改性研究的理论与实践[J]. 国外金属矿选矿,1996(9):14
- 5 Hao Ding, Shouci Lu, Shuiling Zheng. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate particles in aqueous medium, Third International Particle Technology Forum & World Congress on Particle Technology-3
- 6 丁浩. 非金属矿物湿法超细化表面改性工艺与理论研究[D]. 北京科技大学博士论文,北京:北京科技大学,1997. 11
- 7 刘英俊,等. 塑料填充改性[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998