

# 宜昌煤系煅烧高岭土表面改性及 在丁苯橡胶中的应用

冉松林, 沈上越, 张健, 程先忠

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要** 以硅烷为改性剂, 利用高速混合搅拌机对湖北宜昌煤系煅烧高岭土进行表面改性处理, 然后将其添加到丁苯橡胶中进行应用试验, 通过充填橡胶的硬度、伸长率、扯断强度、撕断强度以及永久变形等机械性能的测定, 表明煅烧高岭土完全可用于丁苯橡胶做补强剂。

**关键词** 宜昌; 煤系煅烧高岭土; 表面改性; 丁苯橡胶

**中图分类号** :TD97 TQ330.38 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2004)02-0011-04

我国的煤系高岭土储量大, 质量好, 分布广, 几乎大型煤矿都伴有或共生高岭土, 据不完全统计, 已探明储量 16.73 亿吨(远景储量达 100 多亿吨), 占世界高岭土已探明储量的 10% 左右, 且原矿质量好, 产出率高<sup>[1]</sup>。近年来, 随着人们环保和资源意识的不断增强以及煤矿经济发展的需要, 国内已开始重视开发利用煤系高岭岩(土)资源, 并对其深加工技术进行了一系列研究, 如超细粉碎、煅烧、表面改性以及在造纸、涂料、橡胶、塑料等行业中的应用等。其中煤系高岭岩作为橡塑

填料是研究的热点和重点之一。

本文以湖北宜昌煤系高岭土经高温煅烧后所得的高岭土粉为原料, 在实验室内应用硅烷偶联剂对其进行表面改性, 应用沉降体积、润湿接触角、红外光谱对改性效果进行初步评价, 同时将其填充于丁苯橡胶进行成胶实验, 而后通过测试丁苯橡胶的物理机械性能, 对改性煅烧高岭土作为橡胶填料作了较深入研究。

## 1 实验部分

## Experimental Study on Direct Flotation of a Copper-Nickel Sulfide Ore

YE Xue-jun, YU Rui-shan

(Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou, Jiangxi, China)

**Abstract** :The experimental study on flotation separation of a sulfide ore containing high sulfur and low nickel was carried out by using the technological flowsheet of selective flotation of copper - bulk flotation of copper and nickel - separation of copper and nickel. The results showed that the BY - 5 is an effective depressant of gangue minerals containing magnesium in the carbonate medium. A new-type mixed depressant YD can realize separation of copper and mickel in the weak alkaline medium and obtain satisfactory separating efficiency.

**Key words** :Flotation ; Sulfide ore ; Separation of copper and nickel ; Depressant

### 1.1 原料与设备

煅烧高岭土,由湖北宜昌煤系高岭土经高温煅烧所得,其化学组成见表 1,粒度为

1250 目。硅烷 WD - 550 (分子式:  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) 武汉大学化工厂生产。实验设备为 GH - 100Y 型高速混合搅拌

表 1 样品的化学组成/%

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	Lost
50.20	45.82	0.66	0.12	0.36	0.35	0.10	0.27	1.65	0.04	0.01	0.11

分析单位 地矿部武汉综合岩矿测试中心。

机 X(S)K - 16 双辊型开炼机, YX - 25 型 0.25MPa 半自动压力成型机, XL - 250A 型拉力机, 邵氏 A 型硬度仪, JC - 2 型接触角测量仪等。

### 1.2 矿物的表面化学改性<sup>[2]</sup>

煅烧高岭土表面改性工艺一般有三种: 湿法、半干法和干法, 本实验采用的是干法改性。将偶联剂及其助剂用微量的稀释剂稀释后, 在高速搅拌机搅拌粉体时以滴加的方式加入, 同时加热到一定温度完成偶联作用。到一定时间将料排出, 即得到改性后的产品。图 1 为干法改性的工艺流程图。

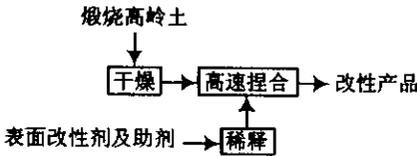


图 1 煤系煅烧高岭土表面改性工艺流程

### 1.3 沉降体积与润湿接触角的测定<sup>[3]</sup>

沉降体积 称取改性后的煅烧高岭土样品 2g, 加入装有 10mL 煤油的量筒中, 用玻璃棒搅拌几分钟(务必使样品与煤油充分混合) 然后静置 24h, 读取沉积层的高度。该数值越小, 说明改性粉体在煤油中的分散性越好, 改性效果越好。

润湿接触角: 称取 3g 样品粉料压片, 利用 JC - 2 型接触角测量仪测量其接触角大小。接触角小, 样品的湿润性强; 接触角大, 湿润性弱。因此接触角大的改性样品其改性效果比接触角小的好。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性剂用量

分别加入质量分数为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% 的硅烷改性剂(助剂用量均为 2%), 温度保持在 50 ~ 90℃ 之间, 在高速混合搅拌机中对煤系高岭土改性 5min。用沉降体积对改性试样进行评价, 结果如图 2 所示。

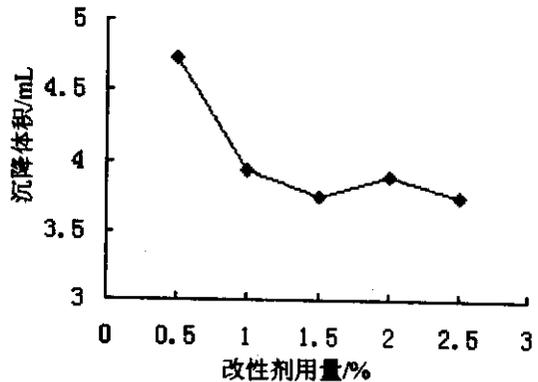


图 2 改性剂用量与改性效果的关系

从图 2 中可以看出, 当改性剂用量达到 1.5% 以后, 沉降高度变化幅度很小, 同时考虑到硅烷的价格较高, 因此改性剂的最佳用量应为 1.5%。

### 2.2 改性时间

改性剂用量取 1.5%, 保持其他条件不变, 将煤系煅烧高岭土在高速混合搅拌机中分别改性 2, 4, 6, 8, 10min。测量该组试样与水的润湿接触角, 结果如图 3 所示。

当改性时间超过 6min 后, 接触角迅速变

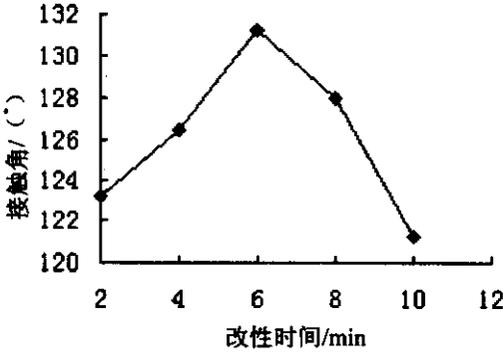


图3 改性时间与改性效果的关系

小,主要原因是:高速混合搅拌机由于摩擦生热,温度上升,使得已经包覆的颗粒在高速中被打散。因此最佳的改性时间应为6min。

### 2.3 改性温度

改性剂用量取1.5%,改性时间取6min,分别在50,60,70,80,90℃时加入改性剂,其余条件不变,用润湿接触角对改性试样进行评价,结果如图4所示。

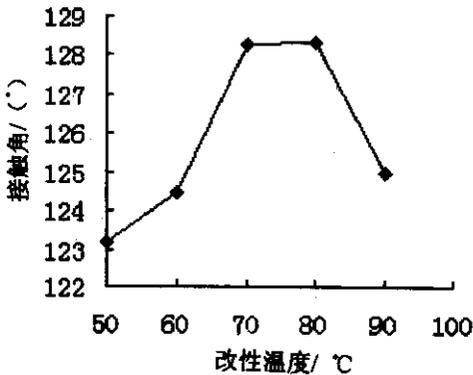


图4 改性温度与改性效果的关系

随着温度的升高,润湿接触角迅速增大,然后增幅趋于平缓,至80℃时,润湿接触角又急剧下降,这主要是高温高速使已经包覆的颗粒被打散所致。最佳改性温度为70~80℃。

### 2.4 改性试样的红外光谱分析

为进一步评价表面改性的效果,对未改性的原矿和改性过的试样进行了红外光谱分

析(见图5),观察煤系煅烧高岭土粉体的改性情况。

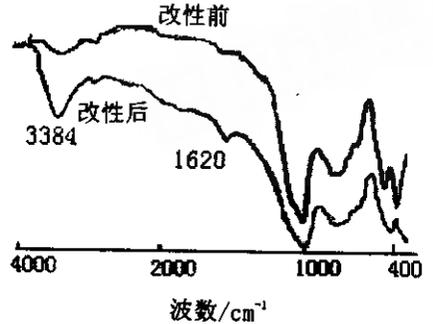


图5 煤系煅烧高岭土改性前后红外光谱分析图

从图5中可以发现,与煤系煅烧高岭土原样相比,改性煤系煅烧高岭土的红外光谱图中 $1620\text{cm}^{-1}$ 与 $3384\text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{NH}_2$ -的伸缩振动和弯曲振动,这说明硅烷分子已经与煤系煅烧高岭土的表面发生了物理化学作用,使填料表面有机化,改变了复合填料表面性质<sup>[4]</sup>。

### 2.5 煅烧高岭土在丁苯橡胶中的应用实验

对高岭土进行表面改性的目的之一就是用作橡胶填料,提高填料与有机聚合物基质之间的相容性,提高填充量,降低橡胶制品的成本,同时提高制品的机械物理性能<sup>[5]</sup>。作者根据国家GB3780.18-88标准,利用改性煅烧高岭土样品(改性条件:改性剂用量1.5%,改性时间6min,温度保持在70~80℃之间)作为填料进行了丁苯橡胶成胶试验及橡胶的机械物理性能测试,并与未改性样品相比较,其结果如表2所示。

从表2可以看出,以改性煅烧高岭土为填料的丁苯橡胶的扯断强度,撕裂强度,伸长率都得到了不同程度的改善,而永久变形却变小,这说明改性煤系煅烧高岭土充填丁苯橡胶后,其物理机械性能可得到较大的提高<sup>[6]</sup>。

表 2 改性前后煤系煅烧高岭土填充丁苯橡胶机械物理性能

填 料	邵氏硬度	伸长率/%	扯断强度/MPa	永久变形/%	撕裂强度/kN · m <sup>-1</sup>
30% 未改性粉体	51.67	341	2.21	3.24	15.02
30% 改性粉体	56.17	385	2.90	1.57	17.72

注 :硫化胶制备配方为丁苯橡胶 ,100 硬脂酸 2 ,促进剂 D 2 ,促进剂 TMTD 0.3 硫磺 2 防老剂 1 ZnO 5。

### 3 结 论

1. 以硅烷为改性剂 ,利用高速混合搅拌机对湖北宜昌煅烧高岭土进行表面改性处理的最佳改性工艺条件为 :硅烷用量 1.5%( 助剂 2%) ,改性时间 6min ,改性温度 70 ~ 80℃。

2. 改性煅烧高岭土充填丁苯橡胶 ,其邵氏硬度、伸长率、扯断强度、撕裂强度均有所提高 ,而永久变形变小 ,综合性能表明改性煅烧高岭土完全可用于丁苯橡胶做补强剂。

### 参考文献 :

[ 1 ] 许霞 ,郑水林 . 我国煤系煅烧高岭土研究现状

[ J ] . 中国非金属矿工业导刊 2000( 5 ) :12 ~ 15.

[ 2 ] 郑水林 . 粉体表面改性[ M ] . 北京 :中国建材工业出版社 ,1995.

[ 3 ] 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 ) [ J ] . 矿产保护与利用 , 1997( 1 ) 21 ~ 23.

[ 4 ] 苏克曼 ,潘铁英 ,张玉兰 . 波谱解析法[ M ] . 上海 :华东理工大学出版社 ,2002 94 ~ 103.

[ 5 ] 刘钦甫 ,朱在兴 ,许红亮 ,等 . 煤系煅烧高岭土表面改性研究[ J ] . 中国矿业大学学报 ,1999( 1 ) : 87 ~ 88.

[ 6 ] 沈上越 ,李珍 ,张德 ,等 . 硅灰石表面改性及其在丁苯橡胶中的应用[ J ] . 合成橡胶工业 2003 26 ( 1 ) 28 ~ 31.

## Surface Modification of Calcined Coal-measures Kaolin in Yichang and Its Application in SBR

RAN Song-lin , SHEN Shang-yue , ZHANG Jian , CHENG Xian-zhang  
( China University of Geosciences , Wuhan , Hubei , China )

**Abstract** : Calcined coal-measures kaolin is modified with silane as a modifying agent , and the optimal technological conditions are found in this research. When the modified calcined coal-measures kaolin is added to SBR , the mechanical performances of the filled SBR , such as hardness , elongation rate , tensile strength and permanent set can fulfil quality requirements as an intensifier of SBR.

**Key words** : Yichang ; Calcined coal-measures kaolin ; Surface modification ; SBR ( styrene butadiene rubber )