

文章编号 :1007-3701(2005)03-0059-05

宜昌煤系煅烧高岭土表面改性及其在电缆胶料中的应用

程先忠^{1,2}, 金灿¹, 张利国², 刘新海³

(1. 武汉工业学院, 武汉 430023; 2. 宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003; 3. 郑州矿产资源综合利用研究所, 郑州 450006)

摘要 利用硅烷/脂肪酸复配偶联剂对煤系煅烧高岭土进行表面改性实验, 通过红外光谱分析和活化率测定表明, 硅烷偶联剂接枝到煅烧高岭土表面, 改性的煅烧高岭土由亲水性变为亲油性, 实验中探讨了煅烧高岭土的粒度和填充量对电缆胶料物理机械性能的影响。表面改性的煅烧高岭土用于电缆胶料, 能明显提高其物理机械性能, 各项指标达到或超过有关技术标准。

关键词 煅烧高岭土; 偶联剂; 表面改性; 电缆胶料; 应用实验

中图分类号 :TQ327.8

文献标识码 :A

宜昌煤系高岭土是一种高钛低锰的粘土矿物^[1,2], 而且碱金属和碱土金属元素的含量也很低, 矿物中高岭石的含量大于 95%, 是南方比较独特的一种硬质高岭土, 经过煅烧后呈现出白度高、晶态好、孔隙率大、容重小、化学稳定性和绝缘性好、遮盖率强等特性, 是目前医用橡胶行业制备氯化丁基橡胶瓶塞的首选补强填料^[3]。高岭土经过高温煅烧、超细粉碎后, 表面积增加, 表面能增大, 极易团聚, 在电缆胶料中不易分散, 必须对煅烧高岭土进行表面改性处理, 使其表面由亲水性变为疏水性, 来增加矿物填料与有机高分子的相容性, 提高矿物粉体在高分子材料制品中的分散均匀程度, 改善工艺加工条件和制品的性能。

橡胶工业应用大量的煅烧高岭土作填料, 特别是高岭土表面活化处理后, 可在橡胶中起补强剂的作用^[4,5], 替代昂贵的碳黑或高补强白炭黑, 同时可使橡胶具有高模量, 改善橡胶的拉伸强度、抗折和耐磨性, 对橡胶有增强作用, 可用于强作业的橡胶, 比如汽车轮胎、各种胶鞋、军用优质橡胶制品、电缆缚层等。

1 高岭土物理性质及化学分析

实验样品采用的是湖北宜昌煤系高岭土, 矿床赋存于二叠纪下统马鞍组, 矿物成分单一, 主要为高岭石, 含量达 96% 以上, 高岭土为灰色、灰白色、浅灰黑色, 块状, 泥质结构, 较坚硬, 具胶状感, 贝壳状断口, 矿块遇水或经敲击会破碎成不规则片块。

该地区高岭土是典型的 1:1 型二八面体层状硅酸盐矿物, 其化学式是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$; 理论含量以重量百分比表示 SiO_2 占 46.5%, Al_2O_3 占 39.5%, H_2O 占 13.96%; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比值等于 2。试验原矿样品和超细煅烧高岭土化学多项分析结果见表 1。

分析结果表明, 原矿 SiO_2 与 Al_2O_3 的物质摩尔

表 1 原矿和煅烧高岭土化学分析结果

Table 1 Analysis results of the raw material and calcined kaolin

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	烧失
	$w_B/\%$						
原矿样	44.30	38.65	0.61	1.02	0.071	0.046	13.89
煅烧样	53.17	44.38	0.56	1.19	0.073	0.051	0.32

注: 宜昌地质矿产研究所测试中心测试。

收稿日期: 2005-06-08

基金项目: 宜昌市 2005 年科技计划项目(A05112)。

作者简介: 程先忠(1963—), 男, 博士研究生, 教授级高工, 从事非金属矿物新材料的研究和开发。

比约为 2 ,且 Fe ,Ti ,K ,Na 等杂质含量较低 ,说明高岭石含量高 ,接近矿物的理论含量 ,煅烧后 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量相应增加了。

2 样品 X 射线衍射分析

原矿 X 射线衍射分析结果见图 1。煅烧样 X 射线衍射分析结果见图 2。

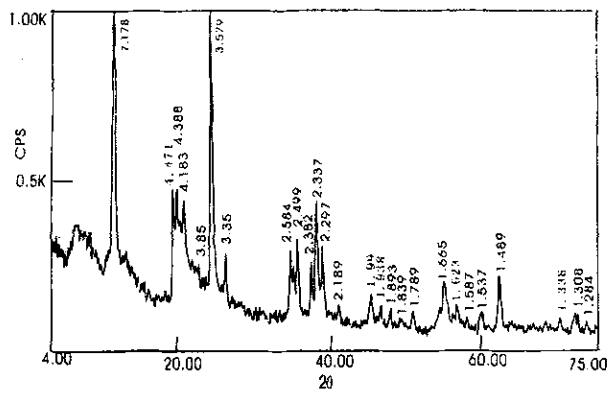


图 1 宜昌煤系高岭土 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of coal-series kaolin of Yichang

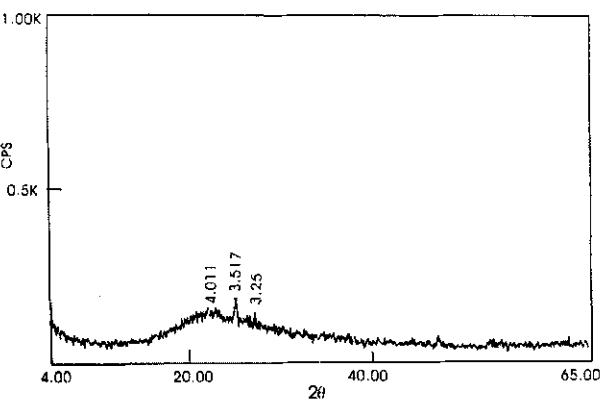


图 2 煅烧产品 X 射线衍射图谱(850℃)
Fig. 2 XRD patterns of calcined kaolin at 850℃

从高岭土原矿的 X 射线衍射粉晶图谱看 $2\theta \approx 12.5^\circ$ 是高岭石(001)的特征衍射峰 ,强而明锐 , $2\theta \approx 25^\circ \sim 40^\circ$ 处六个呈两个“ 山 ”字形的衍射峰 ,数目多 ,峰形狭窄 ,尖锐对称。随结晶度下降 ,某些衍射峰合并 ,出现宽而平缓的丘状峰。结晶完好的高岭石可见 7.178 和 3.579 两条特征衍射峰 ,进一步说明

了高岭石含量高 ,结晶有序 ,与化学多项分析结果一致。

图 2 是高岭石在 850℃ 条件下煅烧的衍射分析图 ,从图中可以看出煅烧高岭土的曲线形态与未煅烧高岭土的曲线形态有明显差异 ,高岭土衍射峰消失 ,说明此时处于一种无序的非晶质相。

3 煅烧高岭土粉体制备与表面改性

煅烧高岭土是由煤系高岭土经过超细粉碎、煅烧、打散解聚后 ,失去羟基和含氧基团 ,制备成的一种白色粉体。煅烧过程中因失去羟基和含氧基团 ,酸性变得更强 ,因此用作填料时需要进行表面改性处理 ,使高岭土由亲水性变为亲油性。高岭土表面处理 ,一般采用表面活性剂来实现。常用的有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂等。

试验样品的制备按图 3 工艺流程 ,煅烧温度为 850℃ ,粉体制备用冲击式超细粉碎机 ,产品粒度分析结果见表 2 ,粒度分布曲线见图 4。

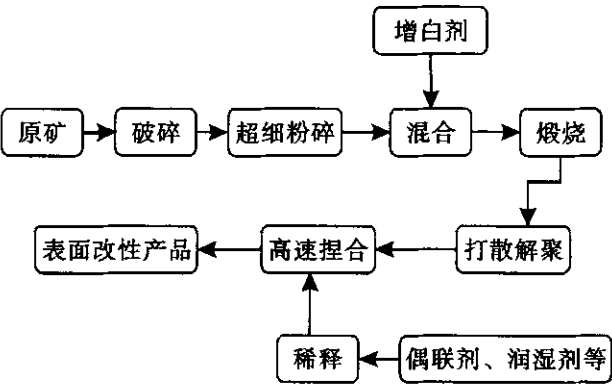


图 3 表面改性煅烧高岭土制备工艺流程示意图
Fig. 3 The flow frame of surface modification of calcined kaolin

表 2 煅烧高岭土粒度分析结果

Table 2 The results of size distribution of calcined kaolin					
$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{16}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{84}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$
0.34	0.43	0.88	2.17	2.96	5.33
VMD = 1.67 μm			$S_v = 74348\text{cm}^2/\text{cm}^3$		

注 :VMD 为按颗粒体积统计的平均粒径 ;用德国 Sympatec 公司 Helos/BF 型仪器测试。

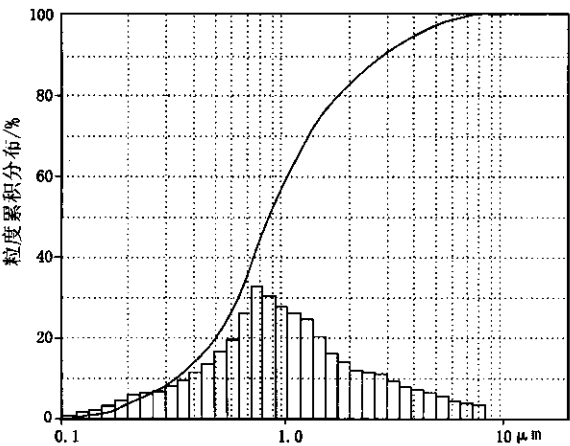


图4 表面改性煅烧高岭土粒度分布曲线

Fig.4 The size distribution of surface modification calcined kaolin

4 煅烧高岭土表面改性效果

4.1 改性煅烧高岭土活化率

根据电缆橡胶的性能,采用硅烷(KH-570)/脂肪酸复配偶联剂对超细煅烧高岭土进行处理,硅烷偶联剂的通式是RSiX₃,其中R代表与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性官能团,如氨基、巯基、乙烯基、环氧基和酰胺基等,X代表可水解的烷氧基。脂肪酸是一种表面活性剂,主要取润湿作用,处理前后高岭土表面极性变化情况见表3。

表3 改性剂处理前后煅烧高岭土的表面极性变化

Table 3 The surface polarity changes of calcined kaolin before and after modification

介质	水
未改性煅烧高岭土	亲水,完全沉入水中
改性煅烧高岭土	疏水,完全浮于水面

未经表面活性剂改性的煅烧高岭土,表面是亲水的,投入水中,很快被水浸湿,并沉入水中;当用表面活性剂处理后,表面由亲水性变为疏水性,因此悬浮于液面。

煅烧高岭土表面改性效果可以用活化率,其操作方法:称取5g试样(精确至0.01g),置于250mL分液漏斗中,加200mL蒸馏水,以120次/min的速度往返振荡1min,轻放于漏斗架上。静置20

~30min,待明显分层后一次性将下沉高岭土放入预先已干燥至恒重的坩锅式过滤器中,抽滤除去水,移入干燥箱中,在100~110℃温度下干燥至恒重,称量。

活化率(H)= $\frac{\text{样品中漂浮部分的质量/g}}{\text{样品总质量/g}}$

H是衡量煅烧高岭土疏水化改性效果的重要标志。H值越大,说明疏水化改性效果越好,改性完全H→100%,未改性时H→0。经测定未改性煅烧高岭土的活化率为0,脂肪酸/硅烷复配偶联剂改性产品的活化率为4.95/5=99%。

4.2 煅烧高岭土改性红外光谱分析

测试仪器为NICOLET 60SXB傅里叶变换红外光谱仪,检验依据为JJG-1996,检测目的为定性分析,测试条件为KBr压片法,分辨率为4cm⁻¹。图5为宜昌煤系高岭土熟料脂肪酸/硅烷改性IR图谱。

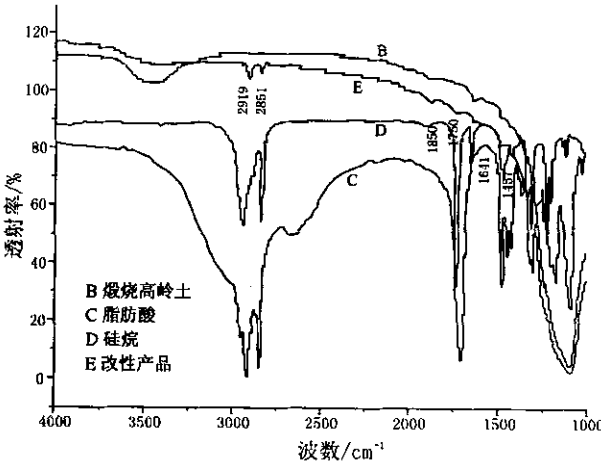


图5 煅烧高岭土改性前后的红外光谱

Fig.5 The IR spectrum of and unmodified calcined kaolin

高岭土熟料硅烷改性IR图谱曲线表明,改性产品曲线在波数2919cm⁻¹和2851cm⁻¹处出现吸收峰是脂肪酸中C—H键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动;在1850cm⁻¹、1570cm⁻¹、1641cm⁻¹和1457cm⁻¹附近出现较宽的吸收带是硅烷偶联剂有效官能团的对称伸缩振动和反对称伸缩振动;结果表明,吸收峰是脂肪酸、硅烷偶联剂和煅烧高岭土彼此间发生化学吸附或化学反应的结果,是硅烷偶联剂接枝到煅烧高岭土表面,有改性产物存在。

5 表面改性煅烧高岭土应用试验

5.1 试验条件

混炼采用 140 L 密闭式炼胶机 ,空载试车后 ,开始混炼 ,装胶容量为 200 kg/车 ,卸料时温度不超过 110℃ ,水压保持在 0.2 ~0.4 MPa。密炼机胶料应首先在开放式上通过 2 ~3 次 ,使胶料温度降到 90℃ 以下再加细料 ,加完细料后应按工艺要求翻三角包、平包各 4 次 ,并拉细薄 1 次 ,辊矩 1.54 mm ,比较容易混炼均匀 ,没有粘辊、脱辊现象 ,胶料的焦烧时间和塑性均符合要求 ,并且辗出的胶片表面光滑 ,无气泡和麻纹。

挤胶采用 ϕ115 连续硫化挤压机 ,试验样品为 XJ-00A 绝缘电缆 ,其工艺参数如下 :主机电流 15 ~17 A ;各区温度机头 60 ~65℃ ,挤出段 50 ~55℃ ,塑化段 45 ~50℃ ,加料段 30 ~40℃ ,螺杆转速 1 300 rpm/min ;蒸汽压强 1.2 ~1.3 MPa ;牵引速度 10 ~12 m/min。

5.2 改性剂和填料用量的影响

根据硅烷偶联剂对电缆橡胶硫化体系粘度的试验 ,当用量在 0.3% ~0.8% 之间 ,粘度开始下降并出现拐点 ,用量继续增加 ,粘度下降变化不大 ,因此其用量选择 0.3% ~0.8%。改性煅烧高岭土的填充量对体系机械性能影响较大 ,如表 4 所示。当改性煅烧高岭土用量小于 30 份时体系断裂伸长率大于纯电缆胶料体系的断裂伸长率 ,这是因为煅烧

高岭土填充量较大时 ,在混炼过程中 ,煅烧高岭土颗粒分散不均匀 ,部分颗粒未被电缆胶料完全包覆 ,拉伸时容易形成缺口发生断裂 ,因此煅烧高岭土用量选择 20% ~30%。

表 4 改性煅烧高岭土的填充量对电缆拉伸强度的影响

Table 4 The influence of content of calcined kaolin on tensile strength					
改性煅烧高岭土/g	0	10	20	30	40
断裂伸长率/%	435.8	554.1	537.9	518.3	401.2

煅烧高岭土粒度越细 ,橡胶的物理机械性能越好 ,但颗粒过细 ,会引起橡胶混炼困难 ,反而造成硫化胶拉伸强度下降 ,如表 5 所示。表面改性煅烧高岭土 -2μm 含量选择 70% 为佳。

5.3 检测结果

表 6 为不同配方改性产品在 XJ-00A 绝缘胶料中应用的主要技术指标(GB7594-1987)。

表 5 煅烧高岭土粒度对体系机械性能的影响

Table 5 The influence of size of calcined kaolin on mechanical performance				
粒度(-2μm)/%	55	65	70	80
拉伸强度/MPa	16.5	17.4	18.2	17.7
断裂伸长率/%	532.8	554.1	562.6	580.1

表 6 改性产品在 XJ-00A 绝缘胶料中的物理性能试验结果

Table 6 The physical performances of rubber XJ-00A filled by modified kaolin								
序号	试验项目	单位	标准要求	检测结果				
				现产品	0	1	2	3
1	老化前试验							
	抗张强度 ,最小值	N/mm ²	≥5.0	7.3	7.5	7.8	7.8	7.5
	断裂伸长率 ,最小值	%	≥250	550	556	563	565	552
2	空气箱老化试验							
	温度	℃	75 ± 2					
	时间	h	24					
	抗张强度(最小值)	N/mm ²	4.2	7.8	7.9	8.1	8.2	8.0
	变化率(最大值)	%	± 40	7	5	3	5	7
	断裂伸长率(最小值)	%	250	535	540	550	555	545
3	体积电阻率	Ω · m	≥1.0 × 10 ¹⁴	4.5 × 10 ¹⁴	3.6 × 10 ¹⁴	5.3 × 10 ¹⁴	3.2 × 10 ¹⁴	3.5 × 10 ¹⁴
	介电强度	kV/mm	≥20	29.9	29.1	30.1	30.4	27.6
5	塑性			0.48	0.46	0.45	0.45	0.46
6	焦烧时间	min		17.00	16.42	19.50	17.17	23.67

注 湖北红旗电缆股份有限公司检测。

试验结果表明,煅烧高岭土改性粉体可用作电缆护套的填料,橡胶工艺挤出容易,并且挤出电缆表面光滑,无气泡,无砂眼,无熟皮现象。试验产品用于 XJ-00A 型号电缆护套,达到或超过国家标准要求。

6 结语

(1)表面改性煅烧高岭土产品填充量在 20%~30%,其 $-2\mu\text{m}$ 粒度含量在 70% 以上时,填充电缆胶料物理机械性能最好。

(2)改性后的煅烧高岭土活化率达到 99%,经红外吸收光谱分析,其粉体表面的确存在有机物吸收峰,说明新的接枝物产生,即表面改性的产物。

(3)表面改性煅烧高岭土粉体作为电缆绝缘胶料的填充补强材料,其胶料物理机械性能的断裂伸

长率大于 535%,体积电阻率达到 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$ 以上,介电强度超过 28 kV/mm,因此电缆的性能大大得到改善。

参考文献:

- [1] 张德,李珍,沈上越,等.湖北松宜地区煤系高岭岩矿石特征及煅烧增白的试验研究[J].非金属矿,2003,26(3):13—14.
- [2] 陈开旭,刘明忠,刘国庆,等.鄂西仁和坪向斜煤系高岭岩的矿石特征及应用前景[J].中国地质,2004,31(3):315—319.
- [3] 程先忠,沈上越,徐世伦,等.煅烧高岭土在 CIIR 药用瓶塞中的应用[J].橡胶工业,2004,51(6):348—350.
- [4] 郑水林.粉体表面改性[M].北京:中国建材工业出版社,2003.
- [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,1999,28(1):86—89.

Surface modification of Yichang coal-serial calcined kaolin and its application in cable rubber

CHENG Xian-zhong^{1,2}, JIN Can¹, ZHANG Li-guo², LIU Xin-hei³

(1. Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Yichang 443003, China; 3. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: The coal-serial calcined kaolin in Yichang were modified by the coupling agent of silane/steric acid. Infrared spectrum analysis and activation rate determination indicate that the modified calcined kaolin changed from hydrophilic to oleophilic through silane coupling agent stem grafting to calcined kaolin surface. The influence of sizes and filler loading of modification calcined kaolin to the mechanical performance in cable material was discussed in this research. The filling properties of modified calcined kaolin in the cable material are greatly improved and can satisfy relative technical standard.

Key words: calcined kaolin; coupling agents; surfaces modification; cable material; application experiment