

文章编号:1007-967X(2004)S1-0117-04

珍珠岩超细粉体橡胶助剂的初步研究

姜水军,任瑞晨,张文军

(辽宁工程技术大学 资源与环境学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:根据白碳黑的物理化学性质及在橡胶中的补强性能,用行星式球磨机将珍珠岩超细粉碎至微米级粉体,并将粉体用GHR-10捏合机进行改性处理。研发成功白炭黑等量的替代产品,解决了传统橡胶填料颜色深密度高的问题。

关键词:膨胀珍珠岩;超细粉碎;真密度;白炭黑;橡胶助剂

中图分类号:TQ330.15 **文献标识码:**A

0 引言

无机非金属矿物经过人工改型、改性作为填料和助剂是橡胶工业生产必备的原料^[15]。国内外传统的橡胶助剂主要是沉淀白炭黑和气相白炭黑。白炭黑系指轻质二氧化硅其分子式为SiO₂·nH₂O,它的粒度细、比表面积大、呈白色、聚集结构优良、补强性能好,但有生产工艺复杂、能耗大、成本高、分散性差等缺点,研究白炭黑等量替代品,一直是攻关的课题之一。通过物理化学处理,把天然的价格低廉的矿物加工成制品,作为橡胶助剂,在保证填充橡胶力学性能不变或提高的前提下,提高矿物的使用价值,促进橡胶工业的发展。已研制的产品^[1]密度略高,颜色较深,影响了其在浅色橡胶制品中的应用。

珍珠岩是一种火山喷出的酸性岩急速冷却形成的玻璃质岩石,膨胀珍珠岩具有密度低、分散性好、价格低廉、电绝缘性高、导热性低等性质,浅白色或浅灰为主而且资源丰富,具备橡胶填料的要求。因为开发低密度同时粒度要细的橡胶助剂,为此,对膨胀珍珠岩粉进行超细粉碎后密度变化情况的研究。

1 实验材料与仪器设备

1.1 实验样品及其性质

膨胀珍珠岩来自辽宁阜新。样品颜色以浅白为主。珍珠岩的主要化学组成见表1。

表1 阜新珍珠岩的主要化学组成(%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	H ₂ O
含量	6.8~7.4	±12.0	5~3.6	0.7~1.0	2~3	4~5	0.3	2.3~6.4

珍珠岩、松脂岩、黑曜岩三种类型的岩石均具有在瞬时尚高温条件下膨胀的性能^[3]。珍珠岩的矿石类型如下

珍珠岩:主要成分为块状、多孔状、浮石状珍珠岩,含少量透长石、石英的斑晶、微晶及各种形态的雏晶、隐晶质矿物、角闪石等;矿石特征为圆弧状裂纹,断口成参差状,珍珠光泽,风化后油脂光泽,条痕白色;构造特征为流动构造发育;含水量2%~6%。

松脂岩:主要成分为松脂岩,水解岩和水化松脂岩,含少量透长石和白色凝灰物质,呈不规则分布;矿石特征为断口呈贝壳状,松脂光泽,条痕白色;构造特征为流动构造发育;含水量6%~10%

黑曜岩:主要成分为黑曜岩,黑曜岩斑岩和水化黑曜岩含少量石英、长石斑晶,极少量不透明的磁铁矿、刚玉等;矿石特

征为断口平坦或贝壳状,部分参差状,玻璃光泽,风化后为油脂光泽,条痕白色;构造特征为流动构造发育;含水量<2%珍珠岩矿石类型、品级、划分见表2。

表2 珍珠岩的矿石类型、品级划分

类型	蒙脱石含量(%)	膨胀倍数	矿石品级
珍珠岩	<10	≥15	一级品
脱玻化珍珠岩	10~40	15~≥7	二、三级品
强脱玻化珍珠岩	>40~65	<7	夹石

影响珍珠岩膨胀性能的因素如下:

玻璃质透明度和结构发育程度:玻璃质由透明、半透明至不透明,珍珠岩构造由极发育、较发育至不发育,膨胀倍数相应的由大到小。

透长石及石英斑晶含量:玻璃质中透长石及石英斑晶的存在,不利矿石的膨胀。具有斑晶珍珠岩膨胀后,其气孔相互联通,造成空隙过大,影响绝热系数。含铁量:矿石含铁量过高,影响产品的颜色,具有降低膨胀的趋势。含水量:矿石含水量是影响产品质量的因素之一。

1.2 试验设备

膨胀珍珠岩超细粉碎:LQM-1BP(1×4l)、LQM-2BP(5×4l)行星球磨机(南京大学);原料筛分:XSB-88标准振动筛(浙江上虞);粒度分析:BT9000激光粒度分析仪(丹东百特);振实密度与松散密度:粉体综合测试仪(丹东百特)。

2 研究方法及试验结果

2.1 膨胀珍珠岩粒度分析

对市场销售膨胀珍珠岩粒度分析,以考察入磨原料基准,分析对磨粉时间的影响。标准振动筛摇动次数221次/min,振幅5mm,回转半径12.5mm。室内温度:20℃,室内干燥程度较好。筛分试验结果见表3。

表3 筛分结果数据表

筛孔(mm)	>2.00	2.00~1.00	1.00~0.50	0.50~0.30	<0.30
产率(%)	19.00	37.00	26.00	9.90	8.10
正累积(%)	19.00	56.00	82.00	91.90	100.00

2.2 膨胀珍珠岩粒度特性测定

①松散密度ρ_a的测定及结果

$$M_{\text{平均}} = (M_1 + M_2 + M_3) / 3; M_{\text{平均}} = 9.23; \rho_a = M_{\text{平均}} / 108; \rho_a = 0.09 \text{ g/cm}^3。$$

②振实密度ρ_p的测定及结果

• 收稿日期:2004-09-30

作者简介:姜水军,辽宁工程技术大学资源与环境工程学院矿物加工工程专业2004届毕业生。

$M_{\text{平均}} = (M_1 + M_2 + M_3)/3$; $M_{\text{平均}} = 12.8$; $\rho_p = M_{\text{平均}}/108$; $\rho_p = 0.12 \text{ g/cm}^3$ 。

2.3 膨胀珍珠岩超细粉碎试验

用 10LQM-BP 行星磨 (11×4) 进行超细粉碎探索性试验, 确定要求粒度的最佳工艺参数; 然后用 20LQM-BP 行星磨 (51×4) 进行条件放大试验; 分别对探索性和条件试验超细粉碎样品作松散密度和振实密度及不同粒度真密度分析研究, 确定粒度变化与相应密度之间的关系, 为进一步改性作橡胶助剂提供合适的材料。

2.3.1 膨胀珍珠岩磨矿工艺技术参数确定

为研究要求粉体粒度的超细粉碎的磨矿时间、料球比以及它们之间的相互作用, 设计试验条件如下: 磨矿时间分别为 15 min、30 min、45 min 和 60 min, 磨矿介质为直径为 $\Phi 5 \text{ mm}$ 、 $\Phi 17 \text{ mm}$ 的刚玉球, 膨胀珍珠岩与刚玉球的料球比为 1:6.3^[4]。探索性及条件试验行星磨运行参数设定见表 4。

表 4 行星磨运行参数设定

QM-1BP 行星磨运行 (探索性试验) 参数设定			QM-2BP 行星磨运行 (条件试验) 参数设定		
指令	项目	设定值	指令	项目	设定值
Cd01	电动级数	4	F0	电动密码	8
Cd02	运行方式设定	1(交替)	F1	运行方式设定	1(交替)
Cd03	定时控制方式	0(连续)	F2	交替运行时间(min)	20
Cd04	交替运行时间(min)	5	F3	上限频率(Hz)	42
Cd05	上限频率(Hz)	42	F4	下限频率(Hz)	1
Cd06	下限频率(Hz)	1	F5	加速时间(s)	10
Cd07	加速时间(s)	10	F6	减速时间(s)	15
Cd08	减速时间(s)	15	F7	被拖动系统 传动比设定	0.43
Cd09	被拖动系统 传动比设定	0.43	F8	显示方式	1(转数)
Cd10	显示方式	1(转数)	F9	运行方式	0(正转)
Cd11	运行方式	0(正转)	F11	定时运行时间(min)	60、90、 120、180
Cd12	定时运行时间(min)	15	F12	是否恢复出厂设定	1
Cd13	电流显示校正(A)	7.5			

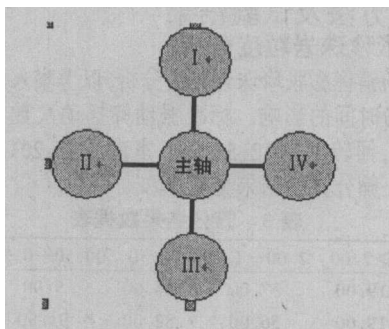


图 1 行星磨示意图

2.3.2 步骤如下

①取粒径为 1~0.125 mm 膨胀珍珠岩粉 30 g, 同直径为 $\Phi 5 \text{ mm}$ 600 粒(126 g)、 $\Phi 17 \text{ mm}$ 100 粒(63 g)的刚玉球四份分别放进 I、II、III、IV 四个罐中, 见图 1。行星磨转机转速 400 r/min。

②开始记录磨矿时间并再次准备好同样规格的四份实验样品。

③磨矿 15 min 后取出 I、III 罐中样品放好并规定为 1 号样品, 同时再加入两份已经准备好的样品, 从新计时。

④再 15 min 取出 II、IV 罐中样品放好并规定为 2 号样品(磨矿时间为 30 min), 同时再加入两份已经准备好的样品, 从新计时。

⑤45 min 之后取出 II、IV 罐中样品放好并规定为 3 号样品(磨矿时间为 45 min)。

⑥同时取出 I、III 罐中样品放好并规定为 4 号样品(磨矿时间为 60 min)。

说明: 当珍珠岩粉体磨到 30 min 左右时, 颗粒多数沉底或黏附在罐壁, 但随着磨矿时间的增加, 磨矿粒度仍不断的减小。

2.5 粒度测试及磨矿结果

用 BT-9300 型激光粒度分析仪和 BT-3000 圆盘式粒度分析仪, 对 1、2、3、4 号样品进行粒度测试分析。测试结果由膨胀珍珠岩粉体的中位径及 $<2 \mu\text{m}$ 含量与时间关系表示, 分别见图 2、图 3。

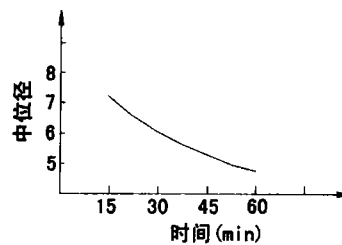


图 2 中位径与时间的关系坐标

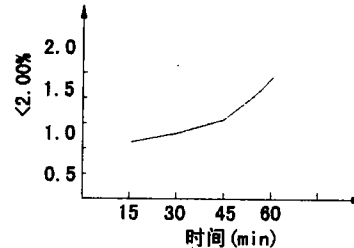


图 3 小于 $2 \mu\text{m}$ 的区间百分含量与磨矿时间关系

根据图 2、图 3 分析推测, 若珍珠岩粉体达到 $D_{20} < 2 \mu\text{m}$ 要求时, 磨矿时间约 3 h。

2.6 膨胀珍珠岩磨矿工艺技术参数确定

根据探索性试验结果, 确定条件磨矿试验时间分别为 60 min、90 min、120 min 和 180 min; 磨矿介质直径为 $\Phi 5 \text{ mm}$ 、 $\Phi 17 \text{ mm}$ 、 $\Phi 20$ 的刚玉球, 膨胀珍珠岩与刚玉球的料球比为 1:6.3^[4], 转速是 262 r/min。

2.7 膨胀珍珠岩超细粉体真密度试验^[7]

粉体质量与其体积之比值称为真密度, 其真体积不包括存在于颗粒内外部的表面和封闭孔隙。真密度是粉体的基本物理性质之一, 是粒度与空隙率等测试中不可缺少的基本物理性质参数。

本试验的目的是用浸液法(比重瓶法)测定各种磨矿工艺参数条件下粉体与其真密度的关系, 考察膨胀珍珠岩粉体达到要求粒度时, 其密度是否变化。

2.7.1 测定方法概述

真密度的测定方法主要有浸液法和气体容积法。

浸液法是将粉末浸入在易润湿颗粒表面的浸液中,测定其所排除液体的体积.此法必须完全排除气泡,一般用真空脱气或加热(煮沸)法,也可用两种方法同时并用.浸液法测定颗粒密度的方法主要有比重瓶法和悬吊法。

气体容积法是以气体取代液体测定试样所排出的体积.此法排除了浸液法对试样溶解的可能性,具有不损坏样的优点.但测定时易受温度的影响,还须注意漏气问题.气体容积法也分为定容积法与不定容积法。

用比重瓶法测粉体真密度具有仪器简单,操作方便,结果可靠等优点,已成为目前应用较多的测定真密度的方法之一。

2.7.2 比重瓶法测试原理

将粉末试样浸入能对其润湿而不溶解的液体中,排除颗粒内气体,求出粉末试样从已知容量的容器中排除已知密度的液体,则试样的质量与所排出的同温度同体积液体质量之比即为该粉末的真密度。

2.7.3 测试装置与仪器设备

真空抽器装置:真空干燥箱(或用真空干燥器、真空泵、真空压力表、三通阀组装);密度瓶:50 mL;分析天平:感量0.1 mg;烧杯:300 mL;普通干燥箱;温度计:0~100℃,精度0.1℃;恒温水浴。

2.7.4 测定步骤及方法

①将比重瓶清洗干净,放入烘箱中于110℃烘干,然后将密度瓶快速地放入干燥器中冷却,编号(1~5)后称其质量(m_0)

②每次测定所需试样约为比重瓶容量的1/3,要预先用四分法缩分试样。

③取约300 mL浸液倒入烧杯,再放入真空干燥预先脱气(等浸液可以省略该项操作)

④测定浸液的密度,一般用比重瓶进行测定(蒸馏水可从密度校正系数表中查出)

⑤在干燥已称质量为 m_0 的比重瓶内,装入约为比重瓶容量1/3的粉样,精确称量,比重瓶和试样质量为 m_s 。

⑥将浸液注入装有试样的比重瓶内至容量的2/3处,放入真空干燥箱内。

⑦真空干燥箱温度设置到110℃,将试样煮沸5 min后启动真空泵,真空度约100 kPa,抽气15~20 min,停止抽真空。

⑧取出比重瓶,加满浸液并称其质量 m_{s1} 。

⑨洗净比重瓶,装满浸液,称其质量 m_1 。

2.7.5 真密度计算公式

$\rho = (m_s - m_0) \rho_l / (m_1 - m_0) - (m_{s1} - m_s)$ 式中 m_0 ——比重瓶质量(g);

m_s ——(比重瓶+粉体)的质量(g);

m_{s1} ——(比重瓶+粉体+液体)的质量(g);

m_1 ——(比重瓶+液体)的质量(g);

ρ_l ——测定温度下浸液密度(g/cm³);

ρ ——粉体的密度 g/cm³。

测试中就掌握的要点:浸液法中,选择不溶解试样而易润湿试样颗粒表面的液体是十分重要的,对于陶瓷原料如长石,石英和陶瓷制品一般可用蒸馏水作为液体介质,对可能与水起作用的材料如水泥,则可用煤油或二甲苯等有机液体介质.对无机粉体一般多选用有机溶剂类.此外,当粉末完全进入液体中后,必须完全排除其中的气泡,才能准确确定其所需排除的体积。

3 实验结果及讨论

用行星式球磨机完成超细粉碎膨胀珍珠岩探索性试验,据结果进行条件试验,结果见表7。

真密度的数据计算到小数点后三位.计算平均值的数据,其计算的最大值与最小值之差应 $\leq \pm 0.008$.每个试样需平行测定3次,数据超过上述误差范围时,重新进行测定.经过修约规则处理的计算数据见表5。

表5 超细粉碎膨胀珍珠岩探索性与条件试验及其对应真密度研究结果

试验条件及结果 磨粉时间(min)	超细粉碎膨胀珍珠岩探索性实验结果				超细粉碎膨胀珍珠岩条件实验结果			
	15	30	45	60	60	90	120	180
中位径(μm)	7.18	6.00	5.57	5.33	5.79	6.17	5.89	5.83
比表面积(m^2/kg)	559.64	633.27	696.13	833.02	648.28	643.03	650.22	652.95
D90(μm)	15.46	12.26	11.77	10.75	12.56	13.22	12.23	12.07
-2 μm 累积分布(%)	8.12	9.50	11.55	15.82	11.80	10.18	10.14	10.18
真密度(g/cm ³)	2.188	2.379	2.435	2.430	2.263	2.420	2.453	2.465

探索性磨矿试验中,随着磨矿时间的延长,物料粒度变小,在60 min时达到要求,即 $D_{15} < -2 \mu\text{m}$,在磨矿时间超过30 min其真密度微增,取其均值2.415 g/cm³。

条件磨矿试验中,随着磨矿时间的延长,物料粒度变化很小,基本上 $D_{10} < -2 \mu\text{m}$,其真密度亦微增,取其均值2.534 g/cm³。

比较上述结果可见,总体趋势是:膨胀珍珠岩磨矿在较短时间内即可达到要求,但其真密度随磨矿时间延长,有增高趋势.因此分析之有初步结论,对膨胀珍珠岩这类粉体,磨矿时间不益较长,初步判定磨矿时间60 min较为合适.若时间延长,在球磨的过程中,由于粉体原料密度比较小,膨胀珍珠岩粉体在罐中发生了沉底和粘附在罐壁的现象,同时,随着磨矿

时间增加,有可能发生“粉体压缩”现象,提高了粉体密度,影响了磨矿的效率和磨粉粒度.同时分析认为,采用振动磨机、冲击磨或气流磨较为合适。

4 结论

本研究中,膨胀珍珠岩经过超细粉碎1 h,粉体中位径达到5.33 μm 、比表面积833.02 m^2/kg 、 $D_{90} = 10.75 \mu\text{m}$ 、小于2 μm 的累积分布为15.82%,粉体密度为2.263 g/cm³。而且从膨胀珍珠岩真密度测试试验中发现,随着粉体粒度不断变细,真密度的变化曲线几乎是一条直线,没有明显的波动,因此达到了本研究所要求的低密度橡胶助剂的要求,提供了进一步研究膨胀珍珠岩粉体作为橡胶填料可能性。

可以进一步通过实验室扩大连续性实验,对膨胀珍珠岩

的表面改性,通过选用合适改性药剂,对矿物粉体表面进行设计^[6],实施化学改性,使粉体表面的物理化学性质接近于常规的橡胶补强材料性质,即可以对橡胶补强发挥直接作用,这将是研制生产廉价高附加值而高效矿物粉体补强材料的主要技术方向之一^[1]。

采用振动磨机、冲击磨或气流磨可能是制备膨胀珍珠岩粉体较为合适的设备。

参考文献:

[1] 任瑞晨,王鸿治,李平.活性矿物粉体橡胶补强剂的研究[J].

辽宁工程技术大学学报,2003(增刊)

- [2] 冉松林,沈上越,宋旭波.绢云母的超细粉碎与表面改性及其应用研究[J].2003.04.12.
- [3] 《非金属矿工业手册》编辑委员会.非金属工业手册[M].北京:冶金工业出版社,1992.
- [4] 荣葵一,宋秀敏.金属矿物与岩石材料工艺学[M].武汉:武汉工业大学出版社,1996.
- [5] 卢寿慈.粉体加工技术[M].中国轻工业出版社,2002.
- [6] 沈钟,王国挺.胶体与表面化学[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [7] 张文军.粉体加工技术实验指导书[M]2003.10.

Preliminary Sesearch of Assistant Reagent of Ultra-fine Pearlite Powder in Rubber

JIANG Shui-jun, REN Rui-chen, ZHANG Wen-jun

(College of Resource and Environment Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, china)

Abstract: According to the physics and chemical property of the silica and strong performance of benefit in the rubber, pearlite powders are grinded to micron-nanometer with the planet type ball mill, the powders are processed by GHJ-10 kneading Machine to get active treatment, an equiralent substitute for silica white managed to solve traditional rubber packing problem of color dark and density high.

Key words: inflation pearlite; ultra-fine; real density; silica white; assistant reagent used in rubber

(上接第 116 页)作者研究开发设计出一种提高 HDPE 管材环刚度的“增强料”。即使用母料生产方法,使用超细的硅酸盐无机粉体,经过改性,复合与载体树脂共熔的方法生产出增强料,当加入量达 20%~30%时,复合材料的弹性模量达到 1100 以上,做成的管材环刚度达到 8 以上。但第一代产品在提高环刚度的同时其韧性指标下降太大,为此作者又开发出第三代“增强料”。

第三代增强料不仅用热塑性弹性体改性,更重要的是使用稀土偶联剂改性达到了既提高材料的弹性模量又不降低(或降低幅度在 5%以内)材料韧性的目的。试验数据见表 5。

表 5 管材增强料性能对比表(标准:G13)

	纯 HDPE 树脂(上海金山 TR480FS)	HDPE:增强料=70:30	变化率(%)
拉伸强度(Mpa)	19.2	19.2	0
断裂伸长率(%)	162.8	162.8	0
抗弯强度(MPa)	10.55	18.27	+73
抗变模量(MPa)	632	1180	+86
缺口冲击强度(kJ/m ²)	40.62	38	-5

近来作者发现在使用新型稀土偶联剂时,可以考虑使用复合偶联剂。即稀土偶联剂+铝酸酯偶联剂+硬脂酸,其推荐比例为“1%+0.5%+1%”,不仅达到改性增韧的目的还可以适当降低成本。

8 结论

(1) 新型稀土偶联剂产品是一种新型无机粒子增韧剂,它由具多功能特性的稀土有机化合物组成,它与微细化无机粉体粒子通过包裹复合形成核-壳结构,具首创性、实用性和经济性。(2) 新型稀土偶联剂产品与树脂的相容性及其混合料各组分的协效性好,在提高材料刚性、尺寸稳定性的同时,

提高材料韧性,加入改性剂 10 份可使 PVC 抗冲击性能提高近 1 倍,兼具润滑加工性能。可降低复合物的熔融粘度,改善加工流动性,提高生产效率。用量范围宽,使用方便,经济实用。稀土偶联剂改性产品可应用于 PVC/CaCO₃ 复合体系实现增量、增效改性,进一步减少树脂用量,保持制品性能不变或改善性能,降低生产成本。(3) 利用轻稀土混合物合成的稀土有机化学物对无机粉体具有强的偶联作用,克服了传统偶联剂与基体界面作用弱的特点。对树脂具增韧、促进凝胶化作用,兼具润滑性,与 PVC 混合料各组分协同效应好。属国内外首创。(4) 在制备改性无机粉体的合成工艺和包裹复合技术具先进性。工艺流程短,设备利用率高,易操作控制。生产过程中产生的粉尘通过旋风集尘,无三废产生,符合环保要求。可实现工业化稳定生产。(5) 本项目产品的投产成功,充分利用我国稀土资源中的低附加值原料—轻稀土混合物,对发展我国稀土工业,推动山区经济建设有意义;利用我国丰富的碳酸钙资源为原料,使 CaCO₃ 由传统意义的无机填料变成新型功能材料,这对提升传统产品附加值带动传统产业作出了贡献。该产品的使用,改善了以往填充改性塑料必须以牺牲某种力学性能和加工性能为代价,且随填料量增加而下降的状况,相对于偶联活化填料可实现高填充,进一步减少树脂用量,同时也是对塑料改性理论的发展和新贡献。

参考文献:

- [1] 刘英俊,刘伯元.塑料填充改性[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 刘伯元.粉体的表面改性[M].中国非金属矿开发与应用.北京:中国冶金出版社,2003.
- [3] 刘伯元.超细重钙在塑料中的应用.中国非金属矿开发与应用.北京:中国冶金出版社,2003.
- [4] 刘伯元.中国改性设备的最新进展—中国粉体技术[M].2003,3.