

## 重晶石超细粉体的表面改性与应用

林琳<sup>1</sup>, 李艺<sup>2</sup>, 王红强<sup>1</sup>

(1. 广西师范大学化工化学学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004)

**【摘要】** 重晶石粉体属于一种重要的含钡无机矿物原料, 与高分子材料的性质存在较大差异, 缺少亲和性, 使其在分子材料领域的应用受到限制。为进一步改善其性能并拓宽其应用领域, 必须对重晶石粉体表面进行改性处理。着重论述了重晶石超细粉体表面改性的方法以及应用, 以期促进重晶石粉体的应用开发。

**【关键词】** 重晶石粉体; 表面改性; 材料应用

**【中图分类号】** TQ623.1 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1003-2673(2008)03-19-03

### 1 引言

粉体表面改性技术在我国是在廿世纪 80 年代才发展起来的技术。目前, 国内对非金属超细粉体的需求和开发日趋增加, 其中对高岭土、重质碳酸钙、滑石、石墨等粉体的改性研究和应用开发较多, 但对重晶石的改性研究和应用开发相对较少。国外对重晶石粉体表面改性的研究始于廿世纪 70 年代, 但在我国的起步时间较晚。重晶石具有较广泛的工业用途和较高的深加工附加值, 因此, 应加强重晶石粉体的改性和应用开发研究, 扩大重晶石的应用领域。

重晶石是一种重要的含钡矿物, 具有密度大、化学性质和热学性质稳定等特点, 其主要的工业应用领域是石油工业和化学工业<sup>[1]</sup>。在石油工业中主要用于石油和天然气钻井泥浆加重剂; 在化学工业上, 以重晶石为原料, 用于制造各种含钡化工产品, 如碳酸钡、硫酸钡、氧化钡、锌钡白(立德粉)<sup>[2]</sup>。在油漆工业中, 重晶石粉填料可以增加漆膜厚度、强度及耐久性。锌钡白颜料也用于制造白色油漆, 在室内使用比锌白、铅白具有更多的优点。油漆工业用的重晶石要求粒度  $2\mu\text{m}$  的含量和白度都大于 90%; 在橡胶和塑料工业, 用重晶石作填料, 能提高橡胶和塑料的硬度、耐磨性及耐老化性。

由于重晶石具有特殊的性质和廉价的开发成本, 正日益受到人们的关注。现代工业的发展, 对重晶石的纯度、白度和粒度都提出了更高的要求。因此, 随着科学技术的不断发展和研究的深入, 重晶石的更多性能将被揭示出来。对重晶石进行深加工如超细粉碎、提纯、表面改性, 不仅可拓宽应用领域, 而且具有更好的经济效益, 在国内外市场上有较大的需求。

但是, 无机矿物粉体材料与有机聚合物在化学结构和物理形态上存在着显著的差异, 两者的表面性质不同, 导致其相容性和亲和性有较大的差异。重晶石用作填料时, 很难均匀分散于有机聚合物中而影响复合材料的机械性能, 并难以发挥无机填料的功能性、表面活性和小尺寸等优良特性。

因此, 要对重晶石粉体进行表面改性处理, 可以选用适宜的改性剂作用于重晶石表面, 提高改性材料的物理力学性能, 使重晶石粉体有更广泛的应用。

### 2 改性机理、方法概述

#### 2.1 改性机理

无机矿物粉体表面改性, 主要是利用通过化学改性剂在矿

物粉体表面吸附、包覆来实现。通过某些带有两性基团亲油和亲水基团的小分子或者高分子化合物对进行符合的两种物质中的一种或两种进行表面改性, 通过化学反应或物理包覆使矿物表面由亲水性变为疏水性, 增强与有机高聚物的相容性、亲和力和, 并提高分散性, 从而使得有机物与无机物两种物质更好地结合在一起。

#### 2.2 改性方法

表面改性的方法有物理作用吸附法、包覆法或物理-化学法等。一般来讲, 矿物颗粒表面改性的方法主要有以下几种。

##### 2.2.1 表面涂覆改性

利用无机物或有机物对矿物粉体表面进行包覆, 赋予粒子表面新的性质。这种方法是将表面活性剂或偶联剂以吸附或化学键的方式与粒子表面结合, 使粒子表面由亲水变为疏水, 使粒子与高聚物的相容性得到改善。此方法是目前最普遍采用的方法。

##### 2.2.2 沉淀反应改性

利用化学沉淀反应并将生成物沉积在矿物粉体表面形成一层或多层“改性层”, 从而达到改性的效果。

##### 2.2.3 机械化学改性

利用机械应力对表面激活为手段在矿物研磨粉碎时, 比较大的粒子通过粉碎、摩擦等方法使其变得较小<sup>[3]</sup>, 在这个过程中粒子的表面活性变大, 亦即表面吸附能力增强, 易于吸附其它物质, 即对表面的激活和由此产生的离子和游离基, 同时加入改性剂, 引发单体烯烃类有机物聚合, 或使偶联剂等表面改性剂高效反应附着而实现改性。由于此方法为改性过程提供更有利的条件, 因此效率高, 同时可使产品的质量易于控制。

##### 2.2.4 接枝改性

利用化学反应在粒子表面接枝上一些可与聚合物相容的基团或官能团, 使无机粒子与聚合物有更好的相容性, 从而达到无机粒子与聚合物复合的目的。

##### 2.2.5 表面化学改性

该改性方法是目前生产中应用最广泛的一种方法, 是利用表面改性剂与矿物表面的某些官能团进行化学反应或化学吸附, 达到化学改性的目的。

##### 2.2.6 高能量表面改性

利用高能放电、紫外线、等离子射线等所产生的巨大能量对粒子表面改性<sup>[4]</sup>, 使其表面具有活性, 提高粒子与聚合物的相

**【作者简介】** 林琳, 女, 硕士研究生, 研究方向: 化工材料开发。

**【基金项目】** 广西师范大学基金资助项目

容性。

综合以上几种方法,在重晶石粉体的表面改性中应用较广的有表面涂覆改性、沉淀反应改性、机械化学改性和表面化学改性,其中表面化学改性和表面涂覆改性是最广泛和常用的改性方法。

### 2.3 表面化学改性剂

改性粉体的表面改性剂也称作活化剂,它能与重晶石表面起作用。其一端通过化学键力、极性与极性间亲和力等的综合作用结合到重晶石表面,其中主要是化学吸附作用。所选用的改性剂应该是一类具有一个以上能与矿物粉体表面作用的官能团和一个以上能与有机聚合物基结合的基团。活化剂对矿物的表面改性处理具有决定性作用,它往往都有其特定的应用背景或应用领域。因此,选用表面改性剂必须考虑被处理物料的应用对象,由于矿物粉体表面改性后涉及的应用领域广泛,表面改性剂的种类也多种多样。

表面改性剂可以分为无机改性剂和有机改性剂两大类。无机改性剂主要指一些无机颜料,通过一些化学反应沉积或镀膜到矿物粉体表面,形成装饰性涂层。有机表面改性剂的种类很多,主要包括偶联剂、表面活性剂、聚合物类以及各种树脂类(见表1)。

表1 有机改性剂类型与种类

序号	改性剂类型	主要种类
1	偶联剂	硬脂酸偶联剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝钛复合偶联剂、铝酸酯偶联剂等
2	表面活性剂	高级脂肪酸、高级脂肪酸盐、不饱和有机酸等
3	聚合物类	聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯等
4	树脂类	环氧树脂类、热塑性树脂类等

#### 2.3.1 偶联剂

偶联剂是两性结构物质,如甲基三乙氧基硅烷偶联剂  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、铝酸酯偶联剂 DL-411-AF 等,能同时与矿物颗粒表面的各种官能团以及树脂、塑料、橡胶等有机高分子材料发生化学键和或物理吸附,从而将矿物与有机基体两种性质差异很大的材料牢固地结合在一起,它能改善材料的粘结强度、耐水性、抗老化性等。

#### 2.3.2 表面活性剂

表面活性剂类改性剂主要包括高级脂肪酸及其盐以及不饱和有机酸等,如磺酸盐  $\text{R-SO}_3\text{Na}$  表面活性剂、伯胺盐  $\text{R-NH}_2\cdot\text{HCl}$  表面活性剂等。它们的极性端与无机矿物表面发生作用,非极性端与高分子聚合物彼此相容性好,因此表面活性剂也可以发挥类似偶联剂的作用。

#### 2.3.3 聚合物改性剂

主要指低分子量聚合物,包括分子量为 1500-5000 的聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯,经部分氧化变成分子链上含羟基和羟基的化合物。这种改性剂的基本结构和聚烯烃相近,相容性好,因此,在聚烯烃类或顺丁烯橡胶类复合材料中获得广泛应用,这类改性剂的使用可以降低复合材料的熔体粘度、改善流动加工性能、改善矿物填料与聚合物间的亲和性能。

#### 2.3.4 树脂类改性剂

该类改性剂的应用目的是使矿粒表面形成覆盖层,以便在后续应用过程中使矿粒间互相粘结以便成型<sup>[6]</sup>,因此,这种树脂改性剂主要起粘结剂的作用,它与矿物之间不能产生化学键,

属于改善矿物机械加工性能的简单物理涂层。

以上几类改性剂中,偶联剂、表面活性剂和树脂类改性剂均在重晶石粉体表面改性中得到了较好的应用,能很好地包覆在重晶石粉体的表面,形成牢固的包膜,与有机质涂料具有很好的亲和性,不仅能防止重晶石粉沉底结块,而且能增加(或不影响)漆膜的光泽、柔韧度和附着力。

## 3 重晶石粉体的改性及其应用

### 3.1 硬脂酸改性重晶石超细粉体

#### 3.1.1 改性方法

将硬脂酸溶于乙醇,再加入一定量经过干燥的重晶石超细粉,搅拌加热,反应 30~60min 后<sup>[6]</sup>停止,即得到硬脂酸改性重晶石超细粉。

#### 3.1.2 硬脂酸改性重晶石超细粉体的应用

重晶石具有密度大、化学性质和热学性质稳定等特点,在油漆工业中,重晶石粉填料可以增加漆膜厚度、强度及耐久性。改性后的重晶石粉是否可作为油漆填料使用,首先,硬脂酸能均匀的包覆在重晶石超细粉表面,形成牢固的包膜,与有机质涂料具有很好的亲和性;其次,表面张力显著减小,与有机质油漆有良好的相容性,遮盖力得到改善。改性重晶石超细粉在 F03-1 红酚醛调和漆中的应用实验表明,其性能均能符合有关质量指标,部分性能指标优于试验厂家的原配方漆。

### 3.2 硅烷偶联剂 WD-60 改性重晶石超细粉体

#### 3.2.1 改性方法

硅烷偶联剂分散在乙醇水溶液中,用冰醋酸调 pH 值至 3.0~4.0,配好改性剂;调配好的改性剂加入三口烧瓶,再加入一定量经过干燥的重晶石超细粉体<sup>[7]</sup>,加热搅拌,冷凝回流;反应 30min 后停止,冷却、过滤、真空干燥,得到硅烷偶联剂改性重晶石粉体。

#### 3.2.2 改性重晶石粉体材料的应用

由硅烷偶联剂进行表面改性的重晶石超细粉体作为高分子材料的填料,与材料有良好的相容性和亲和力,均匀分布在基体中,可使填充体系的强度、模量均有明显的提高,改性效果良好,被广泛应用于塑料、橡胶、电线电缆、医药、涂料、油漆、日用化工等行业中。

### 3.3 铝酸酯偶联剂和硬脂酸改性重晶石超细粉体

铝酸酯具有与无机填料表面反应活性大、色浅、无毒、无味、热分解温度较高,适用范围广,使用时无需稀释以及包装运输和使用方便等特点,而且铝酸酯的价格较低廉,来源广泛。硬脂酸则能均匀的包覆在重晶石超细粉表面,形成牢固的包膜,与有机质涂料具有很好的亲和性。将二者结合改性重晶石粉体能使其表面的疏水性和分散性能均得到提高。

用铝酸酯和硬脂酸改性试验结果见表 2。由表 2 看出,用铝酸酯和硬脂酸改性重晶石粉体<sup>[8]</sup>,可使其粉体亲水性变为疏水性。活化指数可反映出粉体表面活化的程度,也即表面处理效果的好坏。重晶石粉密度较大,改性前表面呈极性状态,在水中自然沉降,  $H=0$ ; 改性后重晶石粉由极性转变成非极性,  $H>0$ ,不被水润湿,像油膜一样漂浮于水面上,说明改性后表面疏水性好。

另外,其分散性也好,用  $43\mu\text{m}$  筛进行筛分,改性重晶石

粉几乎全部通过,而未改性时则不能通过。一般粉体粒子容易团聚,粒子越细,团聚越严重。而改性重晶石粉不团聚易分散。因此在使用时便于和其它物料混合,在聚合物中易分散。

表2 铝酸酯和硬脂酸改性试验结果<sup>[9]</sup>

样号	铝酸酯用量 (%)	活化指数 (H)	硬脂酸用量 (%)	活化指数 (H)
1	0.1	0.05	0.1	0.1
2	0.5	0.1	0.5	0.2
3	1	0.15	1	0.25
4	5	0.20	5	0.3

### 3.4 SA—101 树脂改性剂改性重晶石超细粉体

重晶石超细粉体的表面官能团呈极性状态,SA—101 改性剂<sup>[9]</sup>是几种有机物的复合物,在改性过程中,SA—101 的极性基团如 -COOH、-OH、-SO<sub>3</sub> 等牢固地吸附在重晶石粉体表面,非极性基团排列在外,形成均匀致密的包膜,使重晶石粉体表面结构和状态发生变化,引起表面性能的改变。用 SA—101 树脂改性重晶石超细粉体,应用效果很好,符合 CO<sub>3</sub>—1 红醇酸调合漆指标,可作为油漆填料使用。

### 3.5 硬脂酸钠改性纳米重晶石粉体

#### 3.5.1 改性方法

纳米重晶石是一种新型的无机材料,它既具有普通重晶石的特点,又具有纳米材料所特有的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等特殊性质。其制备方法是采用新型湿法研磨技术<sup>[10]</sup>,即将微米级天然重晶石粉体加到载体、球磨珠和分散剂的研磨机中进行研磨处理,将所得产物进行过滤、洗涤、干燥,即可获得纳米级重晶石粉体。用现代分析仪器对其表征分析的结果表明,纳米重晶石粉体为简单斜方型晶体,粒径大多在 40~50nm 之间,粒子外貌规则,一般均呈球形。从粉体表面结构来看,纳米重晶石具有大的比表面积,大的孔径和孔容。

将纳米重晶石粉体进行活化处理,将其浆料加入三口烧瓶中,控制搅拌速率及处理温度,加入改性剂硬脂酸钠,处理一定时间后趁热过滤,用热的无水乙醇洗涤滤饼,除去未反应的改性剂并置换出其中水分,滤饼自然干燥一定时间后,再置于真空干燥箱中干燥(温度不超过 100 )。采用硬脂酸钠对纳米重晶石粉体活化处理,不仅可以使纳米重晶石粉体表面由亲水性变为疏水性,而且还可提高纳米粒子的分散性,硬脂酸钠的适宜用量为 5%<sup>[11]</sup>。

#### 3.5.2 改性纳米重晶石粉体的应用

研究表明,纳米粉体的加入对开发高性能或功能性涂层有利,开发的涂层材料包括抗紫外、抗静电抗菌、吸波、净化空气等涂层材料。

纳米重晶石粉体的加入,在改善涂层柔韧性和应变性能的

同时,不会影响到涂层的硬度,达到硬度和柔韧性的良好平衡。通过扫描电镜 (SEM) 显示,颜料填料均匀地嵌布在基体树脂中,起到了改善涂层柔韧性和提高涂层耐腐蚀的作用。

## 4 展望

重晶石产品广泛应用于石油工业、化学工业、油漆工业以及金属铸造工业。另外,重晶石也可部分用于制造运输设备的摩擦片。改性重晶石超细粉和有机高聚物具有良好的相容性、亲和力,可均匀分散在基体中;在单面铜版纸、涂料、油漆中可以代替价格昂贵的沉淀硫酸钡,降低生产成本。采用其它改性剂对重晶石粉体改性仍有很大的前景,仍需运用更高技术手段和方法不断探索开发。

我国重晶石产品在世界重晶石市场中占有重要地位,目前的国内市场对重晶石粉体的需求也不断增大。为此,对资源有限的重晶石,我国应加强超细重晶石粉体的改性深加工研究和开发,提高产品的技术含量和扩大其应用领域,增强外贸出口的竞争力。

## 参考文献

- [1]郑水林. 非金属矿加工技术与设备[M]. 北京:中国建材工业出版社, 1998.
- [2]李占远. 我国重晶石资源分布与开发前景 J. 中国非金属矿工业导刊, 2004, 5: 86- 88.
- [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 J. 矿产保护与利用, 1996, 3: 27- 30.
- [4]黄丽婕, 李艺. 超细滑石粉的表面改性及应用特性 J. 广西轻工业, 2007, 9( 1): 29- 30.
- [5]林海, 松全元. 矿物表面改性研究的现状与发展 J. 矿产综合利用, 1997, 5: 29- 32.
- [6]欧阳兆辉, 伍林, 曹淑超等. 重晶石矿粉表面改性研究 J. 矿产保护与利用, 2005, 10( 5): 17- 20.
- [7]王威, 欧阳兆辉. 重晶石矿粉表面改性研究与应用 J. 中国非金属矿工业导刊, 2005, 51( 6) .
- [8]雷绍民, 龚文琪, 宋安强等. 重晶石提纯及表面改性研究 J. 矿产保护与利用, 2004, 8( 4): 21- 27.
- [9]张凤仙, 郭翠梨. 重晶石粉的表面改性 J. 无机盐工业, 1999, 31( 1): 31- 32.
- [10]杭建忠, 施利毅. 纳米重晶石粉体的结构分析 [C]. 上海市颗粒学会年会论文集, 2005: 96- 99.
- [11]杭建忠, 施利毅, 姜燕燕等. 纳米重晶石 / 环氧复合钢板涂层材料机械及耐腐蚀性能的研究 J. 功能材料, 2006, 12( 37): 2003- 2006.