

高岭土表面改性研究进展

叶舒展,周彦豪,陈福林

(广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510090)

摘要:介绍高岭土表面改性方法、改性机理及改性效果的表征,并简介偶联剂改性高岭土在橡胶中的应用。常用的高岭土表面改性方法有煅烧改性和偶联剂改性,表面改性提高了高岭土与有机物基体的相容性和结合力,并改善了其在有机物基体中的分散性;高岭土表面改性效果表征方法主要有沉浮法、活化指数法、有效活化指数法、浊度法、表面润湿法、特征系数法、吸附性法、材料性能测定法。研究表明,表面改性高岭土可部分或全部替代炭黑或白炭黑用作橡胶补强剂。

关键词:高岭土;表面改性;偶联剂;橡胶

中图分类号:TQ330.1+5;TQ330.38+3/7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)12-0759-07

高岭土是一种所含高岭石矿物达到有用量的多成因岩石,它是花岗石和长石风化的最终产物,主要成分是含水硅酸铝,一般认为其化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[1,2]}$ (结晶水以羟基的形式存在),为 1:1 型(即高岭土重复结构单元中包含的铝氧八面体和硅氧四面体的个数比为 1:1)二面体层状结构。高岭土表面的结构官能团有:—Si(Al)—OH,—Si—O—Al—和—Si(Al)—O,这些活性点是对高岭土进行表面改性的基础^[3]。

我国高岭土资源极其丰富,已探明储量为 30 亿 t(其中含煤高岭土约 16.7 亿 t),资源总量居世界前列^[4]。长期以来,绝大部分高岭土仅用作陶瓷的原料或作为体积型非功能性填充材料,这种低层次的利用无疑是对高岭土矿产资源的一种浪费。为此,许多学者和研究人员在深度开发高岭土资源方面做了大量的研究工作,并取得可喜成果。目前,高岭土已在造纸、耐火材料、橡胶、塑料、油漆和搪瓷等工业中广泛应用^[5,6]。高岭土粒子细微化是高岭土改性方向之一,目的是利用研磨细化后的“超小粒径效应”获得对橡胶、塑料等的良好补强效果。据报道^[7],使用 10 份平均粒径为 2 μm 的高岭土补强的 NR 硫化胶的拉伸强

度比使用相同份数平均粒径为 20 nm 的白炭黑补强的 NR 硫化胶要高。但高岭土超细颗粒具有表面能高、表面亲水疏油、极易团聚的特点,难以在非极性或弱极性的橡胶和塑料中均匀分散,因此必须对高岭土超细粉体进行表面改性,使高岭土粒子表面包覆上一层有机物(如偶联剂、表面活性剂等),使其由疏油亲水变为疏水亲油,这样不仅增强了高岭土与橡胶、塑料基体的相容性和结合力,还提高了高岭土的分散性、增大了其填充量,从而达到改善橡胶和塑料物理性能、降低成本的目的^[8]。这对扩展高岭土的应用领域,充分、合理利用我国高岭土资源,加快我国经济发展有着重要的意义。

1 高岭土表面改性方法

高岭土表面改性是指根据需要用物理、化学或机械方法对高岭土粉体表面进行处理,以改变其表面的物理化学性质(如表面晶体结构、官能团、表面能、表面电性、表面浸润性、表面吸附性和反应特性等)^[9]。

1.1 煅烧改性

煅烧改性是通过物理方法对高岭土进行热处理,把表面的部分或全部羟基脱掉,从而获得特殊的理化性能,如在适当的温度下对高岭土进行煅烧,使其结构中的羟基全部脱出,而新的稳定相(莫来石、方石英等)又尚未形成,此时硅和铝的

作者简介:叶舒展(1979-),男,广东南海人,广东工业大学在读硕士研究生,主要从事聚合物改性及聚合物基复合材料的研究工作。

溶出量最大,高岭土具有很大的活性^[10]。

煅烧还可以使高岭土的晶体结构发生改变(主要由层间的氢键断裂及结晶水脱除引起),由原来有序的片层晶体结构的高岭石变成无序结构的偏高岭石,使得原晶体内层的部分基团外露,且由于结晶水的脱去,表面活性点的种类和数量都增多(种类从—OH变为Si—O、Al—O和部分剩余的—OH),使其反应活性增大。Davidovits^[11,12]认为,活化的实质就是高岭土脱去其铝氧八面体中的羟基,使高岭土铝原子的配位数由6变成4或5。

煅烧还会导致高岭土粒径增大,虽然比表面积减小,吸附性有所下降,但表面能降低,使高岭土分散性提高,且无定型化使结构变得松散,也可以提高分散性。煅烧脱羟后的高岭土通常经研磨细化或化学表面改性后作为橡胶、塑料等的补强填料而部分替代白炭黑。Shvarzman等^[13]研究发现,当高岭土中的非晶相超过55%时,按ASTM 618标准就可作为活性填料使用了。程先忠等^[14]以煤系硬质高岭土为原料研制出了超细煅烧高岭土,并将其作为医用IIR瓶塞胶料的补强剂,结果表明,超细煅烧高岭土对橡胶有很好的补强作用,同时还改善了橡胶的硫化特性和加工性能。

煅烧还会使高岭土产生如下变化:硬度增大导致耐磨性提高;酸性增强,未煅烧高岭土的pH值为6~7,煅烧后为5.6~6.1;电性能提高;白度增大。煅烧后的高岭土性质稳定,具有白度高、磨耗小和不透明等特点,适合用于合成分子筛、铝盐化工制品、水玻璃等^[10,15]。

煅烧高岭土时应注意温度的选择,在较低温度煅烧,高岭土的活性较大;在较高温度煅烧,可形成铝尖晶石,并在一定温度下有莫来石产生,此时高岭土的活性较小,不能满足一些高分子材料制品的需要。因此,在不同的制品中应用应选择不同的煅烧温度,例如填充电缆胶料时就需要低温煅烧高岭土,其表面活性较大;当用作涂料的填料时,煅烧温度可以偏高,因为它主要是替代部分颜料,但也不能过高,以免产生莫来石化^[16]。

1.2 偶联剂改性

偶联剂改性是通过化学方法使高岭土微细颗

粒表面包覆一层有机偶联剂,从而使高岭土表面性质由亲水疏油变成亲油疏水,增强高岭土与有机物基体之间的相容性^[9]。其作用机理是偶联剂经水解变成一种同时具有亲水基团(通常为Si—OH)和疏水基团的两性物质,亲水基团可与高岭土颗粒表面基团产生化学反应,形成共价键,而疏水基团则可与聚合物相容结合,或同时进行反应生成更稳固的化学键,从而达到改性目的。

常用的偶联剂有硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂,此外还有铝酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、叠氮偶联剂、有机铬类偶联剂、锆类偶联剂及高级脂肪酸、醇、酯等。目前只有硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂的作用机理比较清楚^[17]。

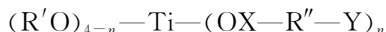
(1) 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂是一种水解后同时含有疏水基团和亲水基团的两性化合物,通式为 $RSiX_3$,其中X为可水解基团,如烷氧基(三甲氧基、三乙氧基等),R为有机官能团(巯基、氨基、乙烯基、甲基丙烯酰氧基等)。水解后的硅烷偶联剂的通式为 $RSi(OH)_3$,其中的羟基与高岭土表面活性基团反应形成氢键,进而缩合成共价键,使得硅烷偶联剂与高岭土稳固结合,氢键的相继产生并包覆在高岭土表面,使得处于偶联剂另一端外露的具有反应性的疏水基团R在硫化过程中很容易与有机母体材料中的活性基团反应,形成很强的化学键,使硅烷偶联剂与母体材料稳定结合。主要反应如下:①与橡胶分子链上的双键发生加成反应;②与因机械力作用而生成的橡胶分子链自由基发生反应;③发生氢离子转移反应;④与异氰酸酯缩合;⑤与饱和聚合物反应。整体来看,硅烷偶联剂充当了“桥梁”的作用,使得有机母体与无机粉体以化学键的方式牢固地结合在一起。

硅烷偶联剂的种类很多,常用的有乙烯基硅烷,如乙烯基三乙氧基硅烷(A-151);氨基硅烷,如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(A-1100);环氧基硅烷,如 β -(3,4-环氧己基)乙基三甲氧基硅烷(A-186);甲基硅烷,如二甲基二乙氧基硅烷(DM-DES)^[16]。应该注意的是,三烷氧基硅烷水解形成的三硅醇除与填料反应外,还可与邻近的硅醇反应,从而降低了偶联效率,这还是一个有待解决的问题^[17]。

(2) 钛酸酯偶联剂^[18,19]

钛酸酯偶联剂的结构通式为:



其作用机理如下: $R'O-$ 为可水解的短碳链烷氧基, 能与无机填料表面的羟基发生反应形成单分子层的化学结构; $OX-$ 为羧基、烷氧基、磺酸基等, 是决定钛酸酯偶联剂特征的重要基团; R'' 为柔性长碳链, 可与聚合物分子链缠绕结合; $-Y$ 为羟基、氨基、环氧基等, 可与聚合物母体发生反应, 形成化学结合^[20]。钛酸酯偶联剂的作用机理与硅烷偶联剂类似, 不同的是钛酸酯偶联剂在填料表面上形成均匀的单分子层, 而硅烷偶联剂则是形成多层分子膜。此外, 钛酸酯偶联剂比硅烷偶联剂含有更多的可变官能团。

钛酸酯偶联剂可分为单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯基型、螯合型和配位型四大类, 迄今已发展到 60 多种, 其中适合于高岭土表面改性的类型是单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯基型和配位型。单烷氧基型钛酸酯偶联剂的特点是具有多种功能, 适用范围广, 主要适用于处理干燥的煅烧高岭土粉体; 单烷氧基焦磷酸酯基型钛酸酯偶联剂含有乙醇螯合基, 适用于含水较多的高岭土粉体表面改性; 配位型钛酸酯偶联剂耐水性好, 多数不溶解于水, 不发生酯交换反应, 适用于多种类型的煅烧高岭土改性^[16]。

与硅烷偶联剂相比, 钛酸酯偶联剂对于补强聚烯烃塑料的无机填料改性作用更明显, 且价格低廉。一般来说, 在煅烧高岭土的表面改性中钛酸酯偶联剂不单独使用, 主要与硅烷偶联剂配合使用, 改性效果较好。因此, 钛酸酯偶联剂可作为高岭土的辅助偶联剂。

(3) 铝酸酯偶联剂^[20]

铝酸酯偶联剂是近几年发展较快的偶联剂之一, 原因是采用了能部分满足铝酸酯中心铝原子配位数的合成方法, 解决了其易水解的问题, 使其得到更好的应用^[11]。目前, 铝酸酯偶联剂的作用机理仍不十分清楚, 一般认为铝酸酯偶联剂分子水解后共存着两种不同性质的基团, 一种亲水, 能与高岭土表面的活性点作用, 以某种形式键合; 另一种亲油, 可与有机母体发生缠结, 从而起到偶联作用。福州师范大学提出铝酸酯的结构式为

$(C_3H_7O)_xAl(OCOR')_m(OCOR'')_n$, 其中 Al 为中心原子。铝酸酯的特点是合成原料无腐蚀或腐蚀性较小, 可由相应的酸如油酸、硬脂酸等合成。

(4) 叠氮偶联剂^[17]

叠氮偶联剂通常指叠氮硅烷偶联剂, 而磺酰叠氮硅烷偶联剂 $[(CH_3O)_3SiR-SO_2N_3]$ 是其中最常用的一种。其作用机理如下: 烷氧基在潮气的存在下水解形成硅醇, 再与高岭土表面的活性基团反应形成键联, 另一端的磺酰叠氮基在熔融加工的过程中被热活化, 生成活性化合物蔡春 $[-OSi(OH)_2RSO_2N:]$, 蔡春是一种强的路易斯碱, 能与聚合物母体碳(包括伯、仲和叔碳)上的氢原子结合, 从而起到偶联作用。叠氮偶联剂是聚烯烃等热塑性树脂的高效偶联剂, 但它也可作为橡胶的辅助偶联剂。

(5) 锆类偶联剂^[17]

锆类偶联剂也适合于高岭土的改性。锆类偶联剂含有铝酸锆低相对分子质量无机聚合物, 其分子主链上有两种配位基, 一种具有良好的羟基稳定性和水解稳定性; 另一种则具有良好的有机反应性, 从而能够在高岭土和聚合物之间起到良好的“桥梁”作用。

煅烧改性和偶联剂改性是高岭土表面改性的常用方法, 通常采用两种方法配合(特别是煤系高岭土)改性效果较好。例如先将高岭土煅烧脱羟活化(变成非晶相、获得所需的基团), 然后研磨细化(解团聚, 增加活性基团数量), 最后再用偶联剂改性(提高分散性、相容性和反应性)。

1.3 其它

(1) 表面反应法^[21~27]

表面反应法是指改性剂通过与高岭土表面的活性基团(主要是一OH)发生化学反应, 引入疏水或可进一步反应的疏水基团从而改变表面性质的方法, 在降低了表面能的同时改善了亲油性和反应性。改性剂可以直接对高岭土进行表面改性, 也可以通过表面反应先形成可交换的离子, 然后再通过离子交换最终达到改性目的。

(2) 表面包覆法^[28,29]

表面包覆改性是通过物理吸附或化学吸附的形式在高岭土粉体表面包覆上一层聚合物而达到表面改性的目的。

除了上述方法外,高岭土表面改性方法还有表面接枝、粒子表面离子交换、等离子体改性和辐照改性等^[18,30~37]。

2 改性效果表征

为了对高岭土改性效果进行准确的评价,人们试图建立一套简单、可行、实用的方法来对其进行表征。遗憾的是,到目前为止国内外还没有找到一套统一的鉴定标准,尽管如此,专家、学者们还是取得了不少可喜的成果。高岭土改性效果的表征方法如下。

(1) 沉浮法与活化指数法^[38]

沉浮法是对高岭土表面改性效果的一种简单评价方法,其机理是未改性的高岭土密度比水大,表面为极性,在水中会自然下沉,经表面改性的高岭土由亲水疏油变为亲油疏水,在水中因水强大的表面张力迫使其上浮,因此可以观察其在水中的沉浮情况而对改性效果进行评价。具体方法为把改性高岭土粉末静置于水面观察,迅速下沉的改性效果最差,静置于水面的效果居中,任意搅拌也不沉的改性效果最好^[18]。

活化指数法也是基于这一原理,它是用漂浮在水面的改性高岭土的质量分数 H 来表示。 $H = \text{漂浮部分的质量} / \text{样品总质量}$, H 值为 $0 \sim 1$, H 值越大改性效果越好。

(2) 有效活化指数法

“沉浮法”与“活化指数法”等评价方法均不能反映出有机化合物分子与高岭土颗粒表面化学结合的程度,而只能反映颗粒表面的亲油性和表面被改性剂包覆的程度。刘钦甫等^[9]提出用“有效活化指数”来反映改性剂与高岭土颗粒表面之间的结合情况。有效活化指数值是通过两次测定活化指数的方法获得,第1次测出改性高岭土的活化指数 H_1 ,第2次则先用有机溶剂(如甲苯)对待测试样进行洗涤,目的是洗涤掉与高岭土以弱键(如物理键和弱的化学键)结合的那部分改性剂,然后再测定其活化指数 H_2 , $H_2/H_1 \times 100\%$ 就是有效活化指数。实践证明,当有效活化指数值达到 70% 以上时,改性高岭土对聚合物有明显的补强作用。

(3) 浊度法^[39]

浊度法的机理是当光线通过分散体系时入射光强度会减小,用通过单位厚度体系后入射光强度的变化即浊度 τ 来表示, $\tau = 1/L \ln(I_0/I)$ (L 为含有散射质点体系的厚度, I_0 为入射光强度, I 为透射光强度)^[40]。这样就可以用 X 射线透过法测定因高岭土粉体浓度变化而引起的浊度变化来表征高岭土表面改性的效果,浊度越大,说明高岭土粉体的分散越好;沉降越少,改性效果越好。

(4) 表面润湿法^[41]

表面润湿法的机理是利用高岭土改性前后表面性质的变化而导致的表面润湿性的变化(主要是接触角的变化)来对改性效果进行表征。通常,接触角变化越大(由小变大),改性效果越好。

(5) 吸附性法

高岭土对橡胶具有补强作用主要是因为其对橡胶有吸附性,吸附性反映形成界面层的能力,吸附性越大,改性效果越好。可以通过测定吸附热或利用反气相色谱法来判定改性高岭土吸附性的大小,从而评价其改性效果的好坏。放出的吸附热越多、反气相色谱柱中气体的保留体积越大,高岭土的吸附性越大,改性效果越好。

(6) 材料性能测定法

高岭土表面改性的最终目的是使其能够对橡胶产生补强作用,部分或全部替代炭黑。因此必须通过测定材料性能的方法来鉴定最终的补强效果,测试橡胶样品的拉伸强度、撕裂强度、耐磨性等物理性能都是对补强效果最准确、直接的表征。

此外,还可以通过红外光谱、核磁共振、差热分析等现代手段来对高岭土的改性效果进行评价和表征。其机理都是根据高岭土改性前后表面基团的组成及键能的不同而引起的特征曲线的变化来确定改性效果^[8,38]。

3 偶联剂改性高岭土在橡胶中的应用

经过多年的研发,高岭土表面改性已取得了丰硕的成果,特别是在用偶联剂表面改性高岭土补强橡胶方面成果尤为显著。

(1) 硅烷偶联剂改性

郭荣华等^[42]对高岭土进行了不同方法的表

面处理,并用作 NR、BR 和 SBR 的补强填料进行试验,结果表明,经硅烷偶联剂和季铵盐改性的高岭土对橡胶的补强效果都较好,即对橡胶的拉伸强度和撕裂强度的提高效果较好,而改性高岭土/NR 体系的改善程度最大。有机季铵盐的改性作用更有利于提高胶料拉伸强度,而硅烷偶联剂则更有利于提高胶料撕裂强度。分析原因认为,硅烷偶联剂水解后与高岭土表面形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 化学键,而另一端的活性官能团(如 $-\text{NH}_2$ 等)与橡胶发生交联反应,从而形成稳定的高岭土-橡胶界面结合层;而有机季铵盐与高岭土的表面作用只是一种离子交联吸附,长碳链仅起到改善相容性的作用。

郭润德等^[43]研究了分别用乙烯基硅烷和氨基硅烷改性的高岭土补强 NBR/PVC 热塑性弹性体,结果表明,两种偶联剂均能有效地提高热塑性弹性体的物理性能,但当改性剂过量时,弹性体拉伸强度和拉伸伸长率都会下降,这可能是由于乙烯基硅烷在表面处理过程中自身发生聚合反应或氨基硅烷自身水解缩聚的缘故,改性剂用量以高岭土质量的 3% 为宜。研究还表明,通过适当增加填料用量,NBR 与 PVC 的共混比在很宽的范围内热塑性弹性体都具有较好的物理性能,这是由于改性高岭土与 NBR 相容性很好的缘故。

黄国强等^[44]采用高温煅烧和硅烷偶联剂改性的方法获得活性高岭土,并将改性高岭土与 NBR、PVC 和氯化聚乙烯(CPE)进行共混试验,分别对不同配方复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度和熔体粘度及加工塑化时间进行了测定,结果表明,适量的活性高岭土不仅具有填充性能,而且能与 NBR 复合增韧增强 PVC/CPE 体系,并改善其加工性能,当活性高岭土/NBR/CPE/PVC 用量比为 16/8/4/100 时,复合材料综合性能良好,且成本较低。

刘钦甫等^[38]用硅烷偶联剂对高岭土进行了表面改性并填充 NR,结果表明,NR 的拉伸强度、定伸应力和硬度均明显提高,达到了补强目的,但拉伸伸长率有所降低、拉伸永久变形增大,他认为这是由于填料改性后与橡胶的相容性提高,橡胶分子的交联密度增大导致拉伸伸长率降低,从而使拉伸永久变形增大。

(2)非硅烷偶联剂改性

唐冬秀等^[45]研究了用钛酸酯偶联剂改性高岭土对橡胶的补强作用,结果表明,表面改性后的高岭土对橡胶具有较好的补强作用,可完全替代碳酸钙,也可部分替代炭黑,以降低生产成本。研究还表明,改性剂的用量为高岭土质量的 3% 时效果最好,原因是偶联剂用量过大,高岭土表面的反应中心被完全占据,过量的偶联剂不能再与高岭土发生反应,而是与占据高岭土表面的偶联剂活性基团以范德华力相互结合,结果导致高岭土表面的活性基团减少,与橡胶分子的结合力减弱,从而使补强性能下降。

张镭等^[46]用经钛酸酯偶联剂处理过的超细活性高岭土 MH-210 作为填料应用于耐热输送带覆盖胶,取得了满意的效果,在物理性能稍有下降的情况下改善了胶料的加工性能,对非结晶性的 SBR 补强效果良好,并降低了生热。由于胶料挤出顺利,表面平整光滑,焦烧时间较长,大大减少了成品硫化后缺胶、明疤、水波纹等外观质量缺陷,提高了耐热输送带的合格率和一级品率。

许红亮等^[8]以钛酸酯偶联剂 NDZ130 为主要改性剂,辅以其它助剂,利用高速搅拌改性机,采用干法改性工艺对高岭土进行表面改性,并以改性高岭土替代部分炭黑填充 NR 与 BR 的并用胶,结果表明,改性高岭土对并用胶的补强效果很好,胶料拉伸强度、撕裂强度、磨耗量等指标均接近炭黑补强的胶料。

(3)偶联剂并用改性

刘新海等^[47]以单烷氧基焦磷酸酯型和单烷氧基不饱和脂肪酸钛酯类偶联剂为主改性剂,以表面活性剂脂肪酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n=14$ 或 16) 为辅助改性剂,对旋风样和收尘样高岭土粉体进行表面处理,并填充 NR,结果表明,虽然胶料的硬度和 300% 定伸应力无明显变化,但衡量胶料性能最重要的指标拉伸强度却有明显的提高,特别是收尘改性样品综合补强效果达到半补强炭黑的水平,这也说明了粉体颗粒细度对胶料的物理性能也有一定影响。

Freeman G^[48]用 3 种偶联剂 $(\text{RO})_2\text{R}'\text{SiX}$, $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{RO})_3$ 和 $(\text{RO})_2\text{R}'\text{SiY}$ (其中 R 代表甲基或乙基;R' 代表甲基、乙基、甲

氧基或乙氧基;X代表3-巯基丙基或3-氰硫基丙基;Y代表3-氨基丙基或3-氨基丙基-2-氨基乙基)组成的多元体系对高岭土进行表面改性,并对NR和SBR进行填充试验,结果表明,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、模量、生热等性能均显著提高。

4 结语

许多研究人员已在理论和试验两方面都证实了改性高岭土替代炭黑或白炭黑填充塑料和橡胶的可行性,找到了多种高岭土表面改性剂和改性方法,并进行了大量应用性尝试,取得了可喜成果。这些成果对扩展高岭土资源的应用领域,充分和合理利用高岭土资源,加快我国经济发展有着重要的意义,同时也为高岭土改性的进一步研究指明了方向。

随着高岭土超微细化(纳米化)和表面改性剂的不断研发、改性方法的不断更新、加工设备的不断改良,高岭土将会更大量、广泛地应用于涂料、造纸、橡胶、塑料等行业,不仅可以作为填料以降低成本,更重要的是能够部分或全部替代炭黑和白炭黑,提高材料的刚性、拉伸强度、冲击强度等性能,并赋予材料耐腐蚀、阻燃、绝缘等特殊的物化性能。

参考文献:

- [1] 苏家齐. 塑料工业辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 352.
- [2] 曾泽新, 汪岳新, 叶可舒, 等. 橡胶工业辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 506-507.
- [3] 吴云海. 高岭土矿物表面改性与应用[J]. 桂林工学院学报, 1996(7): 318-321.
- [4] 亓春英, 刘 星, 周跃飞. 高岭土的综合利用与开发前景[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003(2): 4-7.
- [5] Murray H H. Traditional and new applications of kaolin, smectite and palygorskite: a general overview[J]. Applied Clay Science, 2000, 17(5): 207-221.
- [6] Vacari A. Clay and catalysis: a promising future[J]. Applied Clay Science, 2000, 14(4): 161-198.
- [7] Monhanadas K S, Kuriakose B. Studies on the effect of fillers on air permeability of natural rubber vulcanizates[J]. Kautsch. Gummi. Kunstst., 1997, 50(7-8): 545-548.
- [8] 许红亮, 刘钦甫, 张 锐, 等. 煤系高岭土表面改性及在橡胶中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002(5): 18-20.
- [9] 刘钦甫, 孙庆峰, 杨晓杰, 等. 煤系高岭土表面改性若干问题与对策[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000(3): 8-11.
- [10] 贾宝华, 刘高武, 贾 杰. 利用煤矸石制备结晶氯化铝、聚合氯化铝、水玻璃、白炭黑和钛白粉[J]. 化学世界, 1998(12): 632-634.
- [11] Davidovits. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process[P]. USA: USP 4 472 199, 1984-09-18.
- [12] Davidovits. Early high-strength mineral polymer[P]. USA: USP 4 509 985, 1985-04-09.
- [13] Shvarzman A, Kovler K, Grader G S, *et al.* The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33: 405-416.
- [14] 程先忠, 沈上越, 徐德明, 等. 硬质高岭土在药用橡胶中的应用研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(3): 13-22.
- [15] 任大伟. 利用煤系优质高岭岩生产高白度煅烧高岭土工艺研究[J]. 非金属矿, 1997, 20(2): 50-53.
- [16] 李宝智, 刘晓生. 煤系煅烧高岭土的表面改性和应用效果及应注意的问题[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(3): 15-18.
- [17] 肖卫东, 何本桥, 何培新, 等. 聚合物材料用化学助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 197-202.
- [18] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 222-223.
- [19] 陈占勋. 废旧高分子材料资源及综合利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 74-75.
- [20] 黄玉东. 聚合物表面与界面技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 62.
- [21] 黄继泰. 粘土矿物的结构表征与应用研究[J]. 结构化学, 1996, 15(6): 438-443.
- [22] 戴劲草, 黄继泰, 萧子敬. 粘土的结构、活化改性、交联和应用[J]. 矿产综合利用, 1995(4): 42-46.
- [23] 刘从华, 马燕青, 张忠东, 等. 酸碱改性高岭土性能的研究 II 比表面积和孔结构[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(5): 30-33.
- [24] 马建强, 谢跃生, 樊秀梅. 酸改性高岭土催化合成乳酸正丁酯的研究[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2002, 19(4): 30-33.
- [25] 刘立新. 磷酸化处理高岭土作为催化裂化脱硫添加剂基质的研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(4): 19-21.
- [26] 刘从华, 邓友全, 庞新梅, 等. 含碱改性高岭土裂化催化剂的表征和反应性能[J]. 工业催化, 2003, 11(7): 41-44.
- [27] 曹秀华. 高岭石的改性与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [28] 刘伯元, 李宝智, 刘钦甫. 煤系高岭土在橡胶、塑料等高分子材料中的应用[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(1): 33-38.
- [29] 欧玉春, 方晓萍, 施怀球, 等. 界面改性剂在聚丙烯/高岭土二相复合体系中的作用[J]. 高分子学报, 1996(1): 59-63.
- [30] Hindryckx F, Dubois Ph, Patin M, *et al.* Interfacial adhesion in polyethylene-kaolin composites: improvement by maleic

- anhydride-grafted polyethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56(9): 1 093-1 105.
- [31] Gonzalez L, Marti P, Ilarra L. Reinforcing effect of kaolin surface-treated with diallyldimethylammonium in SBR vulcanizates[J]. *British Polym. J.*, 1989(21): 327-332.
- [32] 王 箴. 化工辞典(第 4 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 131.
- [33] Godard P, Bomal Y, Biebuyck J J. Influence of interactions on the tensile behaviour of polystyrene filled with calcium carbonate[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(24): 6 605-6 610.
- [34] Ming Hui, Spark Kaye M. Radio frequency plasma-induced hydrogen bonding on kaolinite[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3): 694-702.
- [35] Ming Hui, Spark Kaye M, Smart Roger St C. Comparison of radio-frequency-plasma and ion-beam-induced surface modification of kaolinite[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(16): 3 196-3 203.
- [36] 吴季兰, 戚生初. 辐射化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1993.
- [37] Pushkareva R, Kalinichenko E, Lytovchenko A, *et al.* Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2002, 21(1-2): 117-123.
- [38] 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.
- [39] 曹光明, 罗廉明, 叶 菁. 一种评价塑料填料粉体改性效果的新方法[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(4): 5-7.
- [40] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 270-332.
- [41] 郑冰林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995. 13-24.
- [42] 郭荣华, 赵 煌. 表面改性高岭土作为橡胶补强填料的研究[J]. 非金属矿, 1995, 18(3): 42-44.
- [43] 郭润德, 董筱莉, 黄国波. 高岭土补强硫化橡胶/PVC 热塑性弹性体[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(3): 5-7.
- [44] 黄国强, 李 凌, 姜 军, 等. 活性高岭土和 NBR 复合增韧 PVC/CPE 体系的性能研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(10): 51-53.
- [45] 唐冬秀, 李晓湘. 高岭土作橡胶填料的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 1998, 13(4): 36-40.
- [46] 张 镭, 苏 岩, 姬学亮, 等. 超细活性高岭土在耐热输送带覆盖胶中的应用[J]. 精细化工, 2002, 19(4): 221-223.
- [47] 刘新海, 李一波. 大同高岭土表面改性及效果评价[J]. 矿产综合利用, 2003(6): 11-13.
- [48] Freeman G. Treated clay product-methods of making and using and products therefrom[P]. EP 0 875 532, 1998-10-03.

收稿日期: 2004-07-11

固特异致力开发新型 SR

中图分类号: TQ333; TQ336.1 文献标识码: D

印度《印度橡胶杂志》2004 年 83 卷 28 页报道: 固特异正在推出已开发的几种专利 SR 产品。与米其林一样, 固特异长期以来一直想充当 SR 开发方面的强者。它希望这些新聚合物能使该公司在未来几年对 NR 的依赖程度降低 15%。

固特异的这些新聚合物已开发出了一段时间, 由于最近 NR 价格居高不下, 而且高价格仍将保持一段时间, 增加了公司研发专家将这些产品投产的紧迫感。

除了降低成本外, 新开发的聚合物将使这家轮胎公司有更大的灵活性应对未来 NR 价格反复无常地波动, 提高公司的竞争力。固特异将能够在载重轮胎中使用更多的 SR, 同时达到或超过其产品质量标准。

由于需求增长, 过去两年 NR 价格不断攀升。大多数业内人士认为, 2004 年全年 NR 价格将持

续走高。

(涂学忠摘译)

一种铝钙胶装饰材料板及其制做方法

中图分类号: TQ336.4+1 文献标识码: D

由烟台市兴达铸钢有限公司申请的专利(专利号 01115164.1, 公开日期 2003-02-26)“一种铝钙胶装饰材料板及其制做方法”, 主要由 47.8%~74.8% 的胶粉、23%~50% 的碳酸钙粉、1.6% 的铝粉和 0.6% 的羟甲基纤维素(CMC)加工而成。其制做方法是首先将废旧轮胎加工制成 120 目以上的冷冻胶粉, 再向搅拌机内按比例加入冷冻胶粉、碳酸钙粉、铝粉和 CMC 进行高速搅拌, 然后由输送机送入瓷电热锅内, 经电控加热后挤出铝钙胶板, 再进行加喷处理、烤干和修整等工艺。该材料板具有防潮、阻燃、不变形、使用寿命长等优点, 是一种理想的装饰材料。

(杭州市科技情报研究所 王元荪供稿)