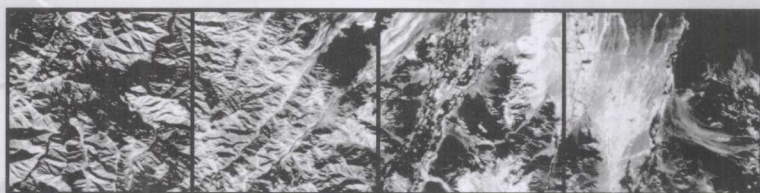


WUJI KUANGWU TIANLIAO
JIAGONG JISHU JICHU

无机矿物填料 加工技术基础

郑水林 主编



21
6



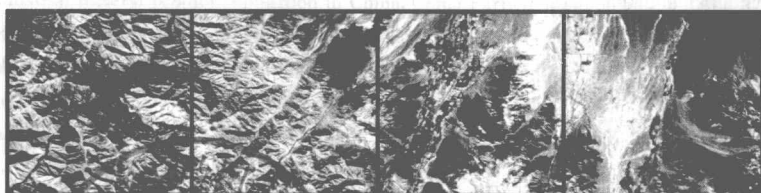
化学工业出版社

WUJI KUANGWU TIANLIAO
JIAGONG JISHU JICHU

TB321
Z446

无机矿物填料 加工技术基础

郑水林 主编



TB321
Z446



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

无机矿物填料加工技术基础/郑水林主编. —北京:
化学工业出版社, 2010.3
ISBN 978-7-122-07565-9

I. 无… II. 郑… III. ①非金属矿物-填料②非金属矿物-加工 IV. ①TB321②TD97

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 004389 号

主 编 郑水林

责任编辑: 朱 彤
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 312 千字 2010 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

无机矿物填料是一种广泛应用于塑料、橡胶、胶黏剂等高聚物基复合材料或高分子材料、涂料、油墨、造纸、日化等工业领域的重要矿物材料。无机矿物填料在上述领域的应用不仅可以降低高聚物基复合材料、纸张、涂料、油墨等材料或产品的生产成本,而且可以赋予这些材料或产品新的功能,更好地满足相关领域技术发展、产业升级以及国民经济和社会发展的需要。自从20世纪80年代以来,无机矿物填料的消费量以年均10%左右的速度增长,2008年,我国无机非金属矿物填料的消费量达到1600万吨以上,其中塑料、造纸、橡胶、涂料的消费量分别达到约700万吨、500万吨、240万吨和200万吨以上,对于节约树脂和纸浆用量、减少能源消耗、减轻环境负荷、提高产品性能、降低生产成本扮演非常重要的角色,是现代工业领域不可或缺的重要原材料。

无机矿物填料的技术指标涉及粒度大小和粒度分布、颗粒形状、化学成分、矿物组成、表面性质等方面;由矿物原料加工成能满足现代产业领域应用要求的矿物填料要涉及提纯技术、精细加工技术、粉体表面改性技术、粉体材料无机复合技术和造粒技术等现代矿物材料深加工技术。但是,至今国内还没有一本系统总结无机矿物填料加工技术基础的书籍。因此,编写并出版《无机矿物填料加工技术基础》对于无机矿物填料生产、应用以及研发具有重要作用。

本书在概述无机矿物填料分类、特性、作用以及发展趋势基础上,总结了无机矿物填料提纯、粉碎分级、表面改性、无机复合及造粒等加工技术的基础理论知识。全书包括绪论、提纯、粉碎与分级、表面有机改性、无机复合、造粒以及性能评价与检测7章。

本书的第1章绪论和第3章无机矿物填料的粉碎与分级由中国矿业大学(北京)郑水林教授撰写;第2章无机矿物填料原料的提纯由黑龙江科技学院陈俊涛博士撰写;第4章无机矿物填料的有机表面改性和第7章非金属矿物填料性能的检测与评价由中国矿业大学(北京)王彩丽博士撰写;第5章矿物填料的无机复合及第6章无机矿物填料的造粒由辽宁工程技术大学白春华博士撰写。本书最终由白春华博士统稿。

由于作者时间有限,书中难免还存在不足之处,欢迎同行专家和读者批评指正!

编 者

2010年2月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 无机矿物填料及其分类	1
1.2 无机矿物填料的特性、作用与地位	1
1.2.1 无机矿物填料的特性	1
1.2.2 无机矿物填料的作用	6
1.2.3 无机矿物填料的地位	6
1.3 无机矿物填料的应用及发展	7
1.3.1 矿物填料的应用	7
1.3.2 矿物填料的发展	8
1.4 无机矿物填料加工技术的主要内容	9
1.4.1 粉碎分级	9
1.4.2 选矿提纯	9
1.4.3 表面改性	10
1.4.4 无机复合	10
1.4.5 造粒	10
1.5 无机矿物填料加工技术的发展趋势	10
1.5.1 粉碎分级	10
1.5.2 选矿提纯	11
1.5.3 表面改性	11
1.5.4 造粒	11
第 2 章 无机矿物填料原料的提纯	13
2.1 提纯原理	13
2.1.1 物理方法提纯原理	13
2.1.2 化学方法提纯原理	19
2.2 提纯方法	20
2.2.1 物理提纯法	20
2.2.2 化学提纯法	22
2.3 提纯设备	25
2.3.1 拣选设备	25
2.3.2 重选设备	25
2.3.3 磁选设备	29
2.3.4 浮选设备	36
2.3.5 煅烧设备	42
第 3 章 无机矿物填料的粉碎与分级	47
3.1 粉碎原理	47

3.1.1	粉碎过程力学	47
3.1.2	粉碎过程机械力化学	64
3.1.3	分散与助磨	71
3.2	分级原理	78
3.2.1	重力和离心力分级原理	78
3.2.2	分级粒径	81
3.2.3	沉降分级(离)极限	84
3.2.4	分级效率与细粉提取率	85
3.3	粉碎与分级设备	86
3.3.1	破碎与筛分	86
3.3.2	磨矿分级	88
3.3.3	超细粉碎与精细分级	90
第4章	无机矿物填料的有机表面改性	95
4.1	表面改性的目的	95
4.2	表面有机改性原理与方法	95
4.2.1	表面有机改性原理	95
4.2.2	表面有机改性方法	96
4.3	表面改性工艺	99
4.3.1	干法工艺	99
4.3.2	湿法工艺	100
4.3.3	复合工艺	100
4.4	表面改性剂	101
4.4.1	偶联剂	102
4.4.2	表面活性剂	113
4.4.3	硅油	115
4.4.4	低聚物	117
4.4.5	水溶性高分子	118
4.4.6	不饱和有机酸	121
4.5	表面改性设备	122
4.5.1	干法表面改性设备	122
4.5.2	湿法表面改性设备	129
第5章	矿物填料的无机复合	131
5.1	概述	131
5.2	物理复合方法	131
5.2.1	混合法	131
5.2.2	高温蒸发法	135
5.3	化学复合方法	136
5.3.1	溶液反应法制备纳米复合粒子的机理	136
5.3.2	沉淀法	138
5.3.3	非均匀形核法	139

5.3.4	溶胶-凝胶法	143
5.3.5	水解法	146
5.3.6	溶剂蒸发法	149
5.4	机械力化学复合	150
5.4.1	机械化学法复合过程及其机理	150
5.4.2	粒子大小及配比的估算	151
5.4.3	机械化学法制备复合粒子的设备	152
5.4.4	干式冲击复合法	153
5.4.5	研磨复合法	153
5.4.6	机械化学法制备复合粒子技术的应用	154
第6章 无机矿物填料的造粒		159
6.1	概述	159
6.1.1	造粒定义	159
6.1.2	造粒的目的	159
6.1.3	造粒物的特性评价	159
6.2	造粒原理	160
6.2.1	粒子间的结合力	160
6.2.2	液体的架桥机理	161
6.2.3	颗粒的成长机理	161
6.2.4	凝聚颗粒的抗拉强度	162
6.3	造粒方法与设备	162
6.3.1	压缩造粒	162
6.3.2	挤出造粒	164
6.3.3	滚动造粒	165
6.3.4	喷浆造粒	167
6.3.5	高速搅拌造粒	169
6.3.6	流化床造粒	170
6.3.7	复合型造粒机	171
6.4	造粒方法的选择	172
第7章 无机矿物填料性能的检测与评价		175
7.1	粒度与粒度分布	175
7.2	颗粒形状(貌)	177
7.3	比表面积	178
7.4	物相与化学成分	179
7.5	吸油值	182
7.6	活化指数	182
7.7	黏度	183
7.8	分散性能	184
参考文献		185

第1章 绪论

1.1 无机矿物填料及其分类

无机矿物填料是一种主要原料为无机矿物或非金属矿物、经过加工后的具有一定化学成分、几何形状和表面特性的粉体材料。无机矿物填料广泛应用于高分子材料或高聚物基复合材料(塑料、橡胶、胶黏剂等)、无机复合材料、造纸、涂料等领域,是高聚物基复合材料中不可或缺的填充物或组分之一,用量占复合材料质量的5%~80%,除了可以减少树脂的用量、节约石油资源、降低材料的成本外,还可赋予材料一定的功能性,如强度、刚性、尺寸稳定性、热稳定性、化学稳定性、难燃性、绝缘性或导电性等,对现代材料的发展,特别是高聚物基复合材料的发展具有重要作用。

无机矿物填料的分类方法很多,一般来说,填料的化学组成决定填料的本质,尤其是赋予材料以功能时,其化学组成起决定作用。无机矿物填料按其化学组成可以分成氧化物或氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、碳质及复合矿物填料几大类(表1-1)。

表1-1 无机矿物填料按化学组成的分类

类 型	主要化学成分	实 例
氧化物/氢氧化物	氧化镁、氧化铝、氧化钙等	氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙等
碳酸盐	氧化钙、氧化镁、二氧化碳等	碳酸钙(沉淀碳酸钙和细磨碳酸钙)、碳酸镁(白云石粉)等
硅酸盐	氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化铁、氧化钙、氧化钾、氧化钠、结构水等	滑石粉、皂石粉、云母粉、高岭土和煅烧高岭土(硅酸铝)、硅灰石、硅藻土、石英粉、长石粉、膨润土、海泡石、凹凸棒石、石棉、叶蜡石粉、绿泥石、透辉石、透闪石、电气石、蛭石等
硫酸盐	硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶等	石膏粉、重晶石粉、沉淀硫酸钡、明矾石等
碳质		晶质(鳞片状)石墨和非晶质(土状)石墨
复合矿物填料	氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化钛、氧化锌等	碳酸钙/硅灰石复合填料、氢氧化镁/氢氧化铝复合填料、滑石/透辉石复合填料等

此外,无机矿物填料按其几何形状还可以分为球状、立方状、片状、纤维状、针状、纺锤状等。

1.2 无机矿物填料的特性、作用与地位

1.2.1 无机矿物填料的特性

与无机矿物填料填充效果有关的主要性能是化学组成、粒度大小和粒度分布、比表面积、颗粒形状、密度与堆砌密度、吸油值、白度、硬度以及表面性质、热性能、光性能、电性能、磁性能等。

1.2.1.1 化学成分

化学组成是无机矿物填料的基本性质之一。无机矿物填料的化学活性、表面性质(效应)

以及热性能、光性能、电性能、磁性能等在很大程度上取决于化学组成。无机矿物填料的化学组成可以分为以下几类。

(1) 碳酸盐 如碳酸钙、碳酸镁, 主要化学成分为 CaO 、 MgO 、 CO_2 。

(2) 硅酸盐 如滑石、高岭土、云母、叶蜡石、硅灰石、透闪石、透辉石、石英、长石、海泡石、凹凸棒石、膨润土、伊利石、沸石、硅藻土等, 主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等。

(3) 硫酸盐 如石膏、重晶石, 主要化学成分为 CaO 、 BaO 、 SO_2 等。

(4) 氢氧化物 如氢氧化镁(水镁石)、氢氧化铝(三水铝石), 主要化学成分为 Al_2O_3 、 MgO 、 H_2O 等。

(5) 碳质 如石墨粉, 主要化学成分为 C 。

(6) 复合物 包括天然复合无机矿物填料和人工复合无机矿物填料, 如碳酸钙与硅灰石的复合(即碳酸盐与硅酸盐的复合), 碳酸钙与碳酸镁的复合(即碳酸盐之间矿物的复合, 如白云石), 滑石与透辉石的复合(即硅酸盐矿物之间的复合), 氢氧化镁与氢氧化铝的复合(即氢氧化物之间的复合)等。由于不同化学组成的矿物填料复合后在填充性能或功能上可以取长补短, 因此, 成分复杂化已成为选择无机矿物填料时的主要考虑因素之一, 复合填料也已成为无机矿物填料的主要发展方向之一。

无机矿物填料的颜色或白度在很大程度上取决于填料的化学成分, 特别是显色成分氧化铁、氧化锰、氧化钛等。因此, 多数非金属矿物填料对 Fe_2O_3 的含量有严格要求。

无机矿物填料的化学成分在很大程度上决定其电性能, 如电导率或体积电阻率: 石墨是导电性较好的无机矿物填料; 绝大多数硅酸盐矿物则是电绝缘性较好的无机矿物填料, 但是, 如果其中含有较多的铁杂质或其他金属杂质将显著降低其体积电阻率。

无机矿物填料的热性能也与其化学成分有很大关系, 大多数无机填料属于难燃物或滞燃物, 部分含结构水较多的无机矿物填料, 如氢氧化镁和氢氧化铝分解温度较低, 而且分解后生成水蒸气和金属氧化物, 具有优良的阻燃性能, 不产生毒烟, 因此是高聚物基复合材料的环境友好型阻燃填料。

1.2.1.2 粒度大小与粒度分布

粒度大小与粒度分布是无机矿物填料最重要的性质之一。不同应用领域对无机矿物填料要求有所不同。对于高聚物基复合材料(塑料、橡胶、胶黏剂等)来说, 在树脂中分散良好的前提下, 填料的粒径越小越好。因为填料粒径越小, 则其增强作用越大, 如用 325 目和 2500 目 CaCO_3 填充半硬质 PVC(聚氯乙烯)时, 后者比前者强度提高 30%; 用玻璃纤维增强热塑性塑料时, 纤维直径一般在 $12\mu\text{m}$ 左右。但粒径过小, 填料的加工和分散较困难, 生产成本也就增大。对于造纸填料来说, 粒度不宜太小, 因为过小使填料在纸张中的留着率下降, 不仅浪费填料, 而且导致造纸成本增加, 同时还可能降低纸张的不透明性。因此, 在目前技术经济条件下, 无机矿物填料的细度并非越细越好。

填料的粒度分布还对其堆砌密度有重要影响, 而无机矿物填料的堆砌密度也是影响其在高聚物基料中填充效果的主要因素之一。

填料的粒度与粒度分布常用中位粒径或平均粒径(d_{50})、25%小于等于的粒径(d_{25})、75%小于等于的粒径(d_{75})、90%小于等于的粒径(d_{90})、97%小于等于的粒径(d_{97})以及最大粒径(d_{max})等来表示。对于 400 目以下可用标准筛检验的无机矿物填料, 也常用目数或相应的筛余来表示。对于涂料和油墨中应用的无机矿物填料除了测定相应的粒度大小外, 还要测定 325 目筛余量。

由于各种粒度测定仪器、方法的物理基础不同, 相同样品用不同测定方法和测定仪器所

测得的粒度物理意义及粒度大小和粒度分布也不尽相同。用沉降粒度分析仪测定的是等效径(即等于具有相同沉降末速的球体直径),激光粒度测量仪、库尔特计数器、显微镜等仪器测得的是统计径,透过法和吸附法得到的是比表面积直径。因此,在表征和评价填料的粒度大小和粒度分布时,一定要注意这点。

1.2.1.3 颗粒形状

无机矿物填料颗粒的形状大体可分为球状、片状、立方状、纤维状(或针状)等。不同填料往往具有不同的颗粒形状。填料颗粒形状从两个方面影响填料的填充效果:一是形状不同,填料的比表面积不同;二是填料的形状直接影响填料的堆砌密度。例如,球状填料的堆砌密度和纤维状填料的堆砌密度差异很大,因此它们的填充效果也有差别。一般来说,纤维状、薄片状填料有助于提高制品的机械强度,但不利于成型加工。反之,球状填料可以改善制品的成型加工性能,但却可能使其机械强度下降。

1.2.1.4 表面性质

无机矿物填料的比表面积是其重要的表面性质之一。一般来说,比表面积越高,表面的吸附量越大,填料的吸油率也就越高。比表面积的大小主要与填料的粒度大小与粒度分布及颗粒形状有关。对于无孔隙和表面光滑平整的颗粒,其单位质量的外表面积就是其比表面积,如碳酸钙、石英粉、长石粉等;但对于具有孔隙或孔道的非金属矿物填料,如硅藻土、沸石、海泡石、凹凸棒石、高岭土等,其 BET 比表面积还包括内(孔隙或孔道)表面积。对于同一种填料而言,粒度越细,比表面积越大。

填料表面的物理结构也对其填充性能有一定影响。填料表面的物理结构十分复杂。结晶粒子在熔点时发生急剧变化使表面产生许多凹凸,而非结晶粒子(如玻璃)在高温时黏度较低。由于表面张力使表面变得光滑,填料经过粉碎加工后表面又会发生变化,这些都影响其与基料和聚合物的结合状态。

填料表面由于各种官能团的存在及与空气中的氧或水分作用,使之与填料内部的化学结构存在差别。大多数无机填料具有一定的酸碱性,其表面有亲水基团并呈极性,容易吸附水分。而有机聚合物则具有憎水性,因此两者之间的相容性差,界面难以形成良好的黏结,正因为如此,为了改善填料和树脂的相容性,增强二者的界面结合,要采用适当的方法对无机矿物填料表面进行改性处理。

填料在聚合物中的分散状态对填充材料的性能,尤其是力学性能影响极大。填料在聚合物中的分散状态与其表面活性及高聚物基料的混合工艺等有关。

填料粒子的表面与基料之间的结合状态对填充材料的综合性能有直接影响。填料表面所存在的,无论是物理因素还是化学活性因素,对这种结合状态都有不容忽视的影响。因此,在加工和选用无机填料时必须考虑填料表面的物理化学特性。

如能实现无机填料与基料之间的化学结合,就会大大提高填充效果,还会使某些填料起到增强作用,如加大填充量而又不影响填充熔体的流动性,能使成型顺利进行,材料又有良好的表现质量等。实现良好化学结合的最有效的方法是对填料进行适当的表面处理。

1.2.1.5 密度

填料的真实密度与其原料矿物的密度是一致的,而且当填料颗粒均匀分散到基体树脂中时,给填充材料的密度带来影响的也正是其真实密度。由于填料颗粒在堆砌时相互间有空隙,不同形状的颗粒粒径大小和分布不同,在质量相同时,堆砌的体积不同,因此,其堆砌密度或表现密度是不同的,有时差别还很大。填料的堆砌密度对复合材料的性能影响很大,不同用途和要求的复合材料对填料堆砌密度的要求是完全不一样的。例如,在增量复合材料中填料加入

的目的是节约树脂的用量,大幅度降低材料成本,所以加入的往往是价格低廉的填料,希望加入量越大越好。这就希望填料堆砌达到最大密度堆砌。但是,对于另外一些复合材料体系来说,最大密度堆砌是不适宜的。例如,在复合型导电塑料中,导电填料价格高,生产中希望以最小的填充量获得最好的填充效果,这就希望填料堆砌达到最小密度堆砌。

填料堆砌过程中,最大颗粒的堆砌决定了体系的总体积。体系的颗粒之间存在大量空隙,加入的较细颗粒填充到这些空隙中,因而体系的总体积不变。较细颗粒之间仍然存在空隙,这些空隙再被更细的颗粒填充。颗粒越来越细,直至颗粒无穷小,体系的总体积等于填料的真实体积。这种堆砌体系相当于数学上的几何级数,其最终堆砌体积决定于粒径分布及最终剩下的空隙体积。

应用特定的粒径分布可以获得填料的最高密度堆砌体系,此时,复合材料中使用的基体树脂最少。相反,应用单一的粒径就可以得到最小密度堆砌体系,此时,复合材料中使用的基体树脂最多。为了尽可能降低填料堆砌密度,往往选用纵横长径比大的颗粒,纤维或高长径比针状颗粒最为有效。这类颗粒在静态下难以相互取向,因而形成松懈的体系,占有大量体积。

1.2.1.6 吸油值

吸油值是无机矿物填料的主要性能指标之一。填料吸油值的大小影响填充体系增塑助剂的用量和材料的可加工性。吸油值低的填料,填充体系的可加工性好,容易与树脂混合,可以减少增塑助剂的用量。

无机矿物填料的吸油值与其粒度大小和粒度分布、颗粒形状、比表面积等有关;粒度越细,比表面积越高,其吸油值越大。对于相同细度的同类无机矿物填料,表面有机改性可以降低无机矿物填料的吸油值。

1.2.1.7 硬度

无机矿物填料的硬度与填充材料加工设备的磨损关系较大。人们不希望使用填料带来的效益被加工设备的磨损抵消。一方面,硬度大的无机矿物填料可以提高填充材料的耐磨性而被人们所重视。当然,硬度大小不同的无机矿物填料对加工设备的磨损是不同的;另一方面,对于某种硬度的填料,加工设备的金属表面的磨损强度随填料粒径的增加而上升,到一定粒径后其磨损强度趋于稳定。

此外,设备磨损也与设备的材质有关,设备材料的硬度越高,对于同一硬度的无机矿物填料磨损强度越小。

1.2.1.8 颜色和光学特性

除专门用于材料着色的填料外,填料本身的颜色也是应用时的主要考虑因素之一。为了对所填充的材料基体的色泽不带来明显变化或者对基体的着色不带来不利影响,通常都希望填料本身是白色的,而且白度越高越好。

填料的折射率和树脂基体的折射率有所不同,填料折射率与基体树脂折射率(通常在1.50左右)之间的差别使填充材料的透明性受到显著影响,对填充材料着色的色泽深浅及鲜艳程度也有影响。

紫外线可使聚合物的大分子发生分解,炭黑和石墨填料由于可以吸收紫外线(波长 $0.01\sim 0.4\mu\text{m}$),可以保护所填充的聚合物避免因紫外线照射引发降解。

红外线是 $0.7\mu\text{m}$ 以上波长范围的光波,有些填料,如云母、高岭土、滑石等,可以吸收或反射该波长范围的光波,可以降低红外线的透过率。

1.2.1.9 热性能

填充材料加工大多涉及加热、熔融、冷却定型等过程,无机矿物填料的热性能及其与高

聚物基体之间的差别同样也会对加工过程产生影响。

大多数无机矿物填料的线膨胀系数在 $(1\sim 10)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 范围内,而多数聚合物的线膨胀系数则在 $(60\sim 150)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 范围内,后者通常是前者的几倍至几十倍。

高分子聚合物容易燃烧,无机矿物填料由于本身的不燃性或难燃性填充到聚合物中后可以起到减小可燃物浓度、延缓或阻止基体燃烧的作用,如氢氧化镁和氢氧化铝分别在 200°C 和 340°C 左右开始分解成氧化物和水。由于此分解反应为吸热反应,释放出的水和生成的不燃氧化物可以起到降低燃烧区温度、隔绝材料与周围空气接触的作用,从而达到灭火的目的。

1.2.1.10 电性能

除石墨外,大多数无机矿物填料都是电绝缘体。

表 1-2 所列部分无机矿物填料的主要物理化学性能。

表 1-2 部分无机矿物填料的主要物理化学性能

填料种类	化学组成	相对密度	颗粒形状	颜色	莫氏硬度	耐酸碱	pH	介电常数	粒度范围/ μm
轻质碳酸钙	CaCO_3	2.4~2.7	柱状	白	2.5	差好	9~9.5	6.14	0.01~50
重质碳酸钙	CaCO_3	2.7~2.9	粒状	白	2.5~3	差好	9~9.5	6.14	0.1~75
高岭土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.58~2.63	粒状、片状	白	2~2.5	良良	5~8	2.6	0.1~45
滑石	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.6~2.8	片状	白	1~2	良良	9~9.5	5.5~7.5	0.1~100
云母	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.8~3.1	薄片状	灰白	2.5~3	良良	8~8.5	2~2.6	1.0~150
珠光云母和着色云母	云母粉、 TiO_2 、氧化铁、氧化铬等	3.0~3.6	薄片状	白、黄、红、蓝、绿	2.5~3	良良	6~8	—	5.0~150
石墨粉	C	2.1~2.3	片状	黑	1~2	优优	—	—	2~100
胶体石墨	C	2.1~2.3	片状	黑	1~2	优优	—	—	0.1~10
长石和霞石	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	2.5~2.6	粒状	白	5.5~6.5	良良	7~10	6	0.5~80
硅灰石	CaSiO_2	2.8	针状、粒状	白	4~4.5	差好	9~10	6	0.5~74
石英粉	SiO_2	2.6	粒状	白	7	优差	7	—	1.0~74
白炭黑	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2.05	球状	白	5~6	优差	6~8	9	0.01~50
氧化钛	TiO_2	3.95~4.2	球状	白	5~6.5	良差	6.5~7.2	—	0.2~50
氢氧化铝	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.4	粒状	白	3	良良	8	7	0.5~74
氢氧化镁	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2.4	粒状	白	3	良良	8	7	0.5~74
重晶石	BaSO_4	4.4	片状、柱状	白	3~3.5	优优	9~10	7.3	0.1~45
硅藻土	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.98~2.2	无定形	淡黄	6~7	优差	6.5~7.5	—	0.5~50
叶蜡石	SiO_2 68%~70%, Al_2O_3 14%~21%	2.75	片状	白	1.5~2	良良	8~9	—	1.0~50
石棉	钙、镁硅酸盐	2.4~2.6	纤维状	灰	3~5	良良	9~10	10	—
氧化铁	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$	5.2	片状、针状	褐红	5~6	差良	—	—	0.5~50
玻璃微珠	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	0.4~2.5	球状	灰	6~6.5	良差	9.5	1.5~5	5.0~150
膨润土	SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_2O	2.0~2.7	粒状、片状	灰	2~2.5	—良	—	—	0.1~74
海泡石	$\text{Mg}_8(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_2(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1~2.2	粒状、纤维状	灰白	2~2.5	—良	—	—	0.1~74
凹凸棒石	$\text{Mg}_5(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2(\text{OH})_2$	2.05~2.3	粒状	白、浅灰	2~3	—良	—	—	0.1~74
石膏	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.3	—	白、灰白	1.5~2	差良	—	—	1~74
沸石	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2\sim 3}[\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.92~2.8	粒状	灰、肉红	5~5.5	优良	—	—	0.1~74
白云石	CaCO_3 、 MgCO_3	2.8~2.9	粒状	白、灰白	3.5~4	差好	9~9.5	—	0.1~75

1.2.2 无机矿物填料的作用

无机矿物填料的主要作用是增量、增强和赋予功能。

(1) 增量 添加廉价的无机矿物填料以降低制品的成本，例如，在塑料、橡胶、胶黏剂等中填充碳酸钙（包括重质碳酸钙和轻质碳酸钙）以降低有机树脂或高聚物的用量；在纸张中填充碳酸钙、滑石粉以减少纸浆或纸纤维的用量。这种无机矿物填料也被称为增量填充剂。

(2) 增强 提高高聚物基复合材料，如塑料、橡胶、胶黏剂等力学性能（包括弹性模量、拉伸强度、刚性、撕裂强度、冲击强度、摩擦系数、耐磨性等）。无机矿物填料的增强主要取决于其粒度或比表面积和颗粒形状。粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的超细无机矿物填料和硅灰石、透辉石、透闪石、石棉等针状无机矿物填料及云母、滑石、高岭土、石墨等片状无机矿物填料具有一定和不同程度的增强或补强功能。一般来说，各种填料的增强效果顺序为：纤维填料 > 片状填料 > 球状填料。反之，各种填料在基料中的流动性顺序大致为：球状填料 > 片状填料 > 纤维填料。

(3) 赋予功能 无机矿物填料可赋予填充材料某些功能，如塑料和橡胶制品的尺寸稳定性、阻燃或难燃性、耐磨性、绝缘性或导电性、隔热或导热性、隔声性、抗菌性等；涂料的耐湿擦洗性、耐磨性、耐腐蚀性、耐候性、遮盖力、净化空气、调湿性等；纸品的优良吸墨性和印刷性等。此时，无机矿物填料的化学组成、晶体结构、光、热、电、磁等性质以及比表面积和颗粒形状起重要的作用。无机矿物填料主要赋予复合材料的功能见表 1-3。

表 1-3 赋予功能效果和相应的填料

功 能		填 料
热稳定性		滑石粉、高岭土、云母、硅灰石、石英粉、 CaCO_3 、硫酸钙等
阻燃性		$\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、皂石、红磷、硼酸锌、 Sb_2O_3 等
抗(耐)磨性		石墨、碳纤维、二硫化钼、炭黑、皂石、石英粉等
遮盖力		钛白粉、高岭土、煅烧高岭土、滑石、 CaCO_3 、云母等
吸墨性和印刷性		滑石、 CaCO_3 、钛白粉、高岭土、 SiO_2
光学特性, 增白		钛白粉、 CaCO_3 、高岭土、滑石粉、云母等
耐腐蚀性、耐候性、耐擦洗性		石英粉、硅藻土、煅烧高岭土、滑石、云母、皂石、石棉等
其他	隔声、隔热	石棉、硅藻土、膨胀蛭石、石膏、岩棉、膨胀珍珠岩、膨润土、沸石、海泡石等
	负离子、光催化	电气石、金红石、纳米 TiO_2 、纳米氧化锌等
	导电与电磁波屏蔽	石墨、炭黑、碳纤维、玻璃微珠等
	抗菌、抗紫外	纳米二氧化钛、纳米氧化锌、煅烧高岭土等
	绝缘	云母、煅烧高岭土、滑石、碳酸钙等
	生物、环保	磷灰石、硅藻土、皂石、珍珠岩、蛭石、膨润土、海泡石、凹凸棒石等

1.2.3 无机矿物填料的地位

矿物填料在现代材料工业，如塑料、橡胶、胶黏剂、化纤、涂料、造纸、胶凝材料、建材等工业中具有重要地位，而且随着新材料工业，特别是复合材料工业的发展日益显得突出和重要，主要原因如下。

(1) 它是在保证使用性能要求的前提下降低材料生产成本最有效的原料或辅料。由于无机矿物填料，特别是作为普通增量填料的碳酸钙、陶土、滑石粉等价格较低，而作为塑料制品、橡胶制品、胶黏剂、化纤、纸浆等基料的树脂价格显著高于无机矿物填料，因此，在这些制品中填充一定量的无机矿物填料可以在满足相关产品标准，保证使用性能要求的前提下，显著降低材料的生产成本。

(2) 它是获得具有独特功能复合材料最方便和有效的填料。现代科技、经济和社会的发展对材料的功能性要求越来越高。单一的原料和配方越来越难以满足日趋提高的使用要求。对于高聚物基复合材料,如塑料、橡胶、胶黏剂来说,从高分子合成角度开发具有独特功能的全新结构的高分子化合物有时是难以实现的,有时则可能耗资巨大,耗时很长,而采用矿物填料填充改性常常是比较方便和易于实现的。

(3) 它是综合利用矿产资源、替代或节约树脂的重要材料。现代发展最为迅速的高分子材料是以树脂为基料的非金属材料,而合成树脂的原料是石油。非金属矿是储量丰富、部分与金属矿和固体燃料矿共生的矿产资源,将其综合利用并加工成矿物填料用于填充到树脂中生产高聚物基复合材料,在降低材料成本和赋予材料一定功能的前提下,还可以节约大量石油。目前塑料制品中无机矿物填料的用量平均已达到10%以上,部分塑料制品中矿物填料的用量已达到30%以上。以2007年我国塑料制品产量6000万吨左右计算,节省树脂600万吨/年以上,可以大量节约石油资源。

(4) 它是提高材料或制品技术含量、增加其附加值的最适宜填料。无机矿物填料来源广、品种多,可以加工成适应不同应用要求的功能填料,可以提升填充材料的产品技术含量从而增加其附加值。例如,在塑料制品中填充经过表面处理的超细碳酸钙可以提高其韧性;添加片状结构的滑石和针状结构的硅灰石可以提高其强度;添加经过表面改性的超细氢氧化铝和氢氧化镁可以替代有机阻燃剂赋予其优良的阻燃性能;在建筑涂料中添加煅烧高岭土可以提高涂膜的强度和耐湿擦洗性;在纸品中填充滑石和碳酸钙可以提高其白度、平整度和印刷性;在橡胶中添加超细片状高岭土可以提高其强度和气体阻隔性等。由于可以根据材料性能的要求从成分、结构、表面性质等方面选择无机矿物填料,能满足不同应用的要求,可以在某一方面和几个方面显著提高填充材料或制品的技术含量,因此可以显著增加填充材料的附加值。

因此,可以说无机矿物填料为新型功能材料,特别是复合材料的发展提供了广阔的发展空间。

1.3 无机矿物填料的应用及发展

1.3.1 矿物填料的应用

无机矿物填料的应用范围包括塑料、橡胶、胶黏剂、造纸、涂料、化纤、电力电子、陶瓷、玻璃、耐火材料、胶凝材料、油墨等。

塑料是无机矿物填料最主要的应用领域之一,也是塑料成为最广泛使用的工程材料和日用品的主要原因之一,包括塑料薄膜、板片及型材、管材及塑料丝及编织制品、包装箱及容器、包装袋、日用品以及泡沫塑料、人造革、合成革等塑料制品均要填充无机矿物填料,填充量少至百分之几,多至70%。常用的无机矿物填料主要有碳酸钙(包括GCC和PCC)、滑石粉、高岭土和煅烧高岭土粉、皂土粉、云母和绢云母粉、硅灰石粉、透闪石粉、透辉石粉、长石粉、海泡石粉、凹凸棒石粉、重晶石粉、白云石粉、石墨粉、硅藻土粉、 SiO_2 和石英粉以及阻燃无机填料氢氧化镁、氢氧化铝等。

天然无机矿物填料在橡胶中主要用于活性填充剂或增量剂。橡胶中大量填充无机矿物填料的目的是降低含胶率,进而降低生产成本,有时也能改善加工工艺性能,如提高压出、压延速度,使压出、压延胶料表面光滑,矿物填料比表面积达到 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,对非结晶型橡胶有一定补强作用。某些特殊结构和晶型的矿物填料还能起阻燃、阻隔、绝缘、脱模、调

色等作用。应用对象包括轮胎、力车胎、胶管、胶带、胶鞋、乳胶及其他橡胶制品。

白色矿物填料应用于新闻纸、印刷纸、铜版纸、纸板及特种纸等各种制品的生产。其主要作用是提高纸品的白度、挺度、遮盖力和改善制品的印刷性，同时降低造纸成本。常用的无机矿物填料是碳酸钙（包括GCC和PCC）、滑石粉、高岭土、皂土、硅灰石粉等和阻燃无机填料氢氧化镁、氢氧化铝等。

涂料是无机矿物填料的主要应用领域之一。无机矿物填料在降低涂料生产成本的同时还可提高和改善涂料的性能，如耐候性、耐化学腐蚀性、耐磨性、耐湿擦洗性、遮盖力以及流变性等。涂料中应用的无机矿物填料种类较多，包括碳酸盐类（大理石和方解石粉、白云石粉、轻质碳酸钙、轻烧菱镁矿粉）、硅酸盐类（滑石粉、高岭土和煅烧高岭土粉、皂石粉、石英粉、云母粉、硅灰石粉、伊利石粉、膨润土粉、硅藻土粉、凹凸棒土粉、海泡石粉等）、硫酸盐类（石膏粉、重晶石粉）以及钛白粉、沉淀法白炭黑等。

无机矿物填料在电力电子工业中主要用于电线和电缆绝缘材料、干式电气元器件、集成电路塑封料等方面。其中电线和电缆绝缘材料主要填充碳酸钙、煅烧和经过表面处理的高岭土、滑石粉以及阻燃无机填料氢氧化镁、氢氧化铝等；干式电气元器件主要使用硅微粉、滑石粉；集成电路塑封料则主要使用熔融硅微粉、结晶硅微粉、超细球形硅微粉等绝缘性好、热收缩小、化学稳定性高的硅质无机粉体。

胶黏剂主要使用超细活性无机矿物填料，如超细轻质和重质碳酸钙、超细 SiO_2 和石英粉、超细氧化铝和氧化镁等。主要目的是降低生产成本以及改善或提高材料的黏结强度、耐候性、化学稳定性等性能。

胶凝材料是一类无机复合材料，其中应用的无机矿物填料包括煅烧高岭土或煅烧陶土、硅微粉、硅藻土、石棉粉、膨胀珍珠岩粉、膨胀蛭石粉、白云石粉、石灰粉、石膏粉等。

陶瓷、玻璃与玻璃纤维、耐火材料中应用的无机助剂或无机矿物填料主要有长石、霞石正长岩、石英、硅灰石、透辉石、透闪石、叶蜡石、白云石、石灰石等。这些矿物填料或助剂的作用或是降低烧成温度，节约能源；或是提高及改善材料的力学性能和外观与花色。

化纤中主要使用功能性的超细无机矿物填料，如超细和纳米级钛白粉、超细和纳米级氧化锌、超细电气石、超细滑石粉、超细高岭土、超细云母粉、超细氢氧化铝等。主要目的是赋予纤维健康环保功能、化学稳定性和难燃性等性能。

1.3.2 矿物填料的发展

无机矿物填料是伴随现代新材料，特别是有机/无机复合材料及无机/无机复合材料和功能材料的发展应运而生的，必然将随着现代新材料工业的繁荣而进一步发展。

无机矿物填料已成为现代有机复合材料和无机复合材料发展最快的原料或辅料，也是现代功能材料最活跃的研究领域之一。据不完全统计，2007年中国大陆仅仅用于塑料制品和造纸的无机非金属矿物填料的用量就已接近1000万吨，过去十年无机矿物填料在塑料制品和造纸这两个领域用量的年均增长率达到约15%；由于中国社会、经济的快速发展以及无机矿物填料的成本、环保、节能和节约资源的显著优势，预计未来十年无机矿物填料的需求量仍将以10%左右的速度快速增长。

就填料的技术层面而言，随着现代新材料性能不断提高的要求，无机矿物填料的技术性能也将进一步优化，成分复杂化、结构多样化、粒度微细化、表面活性化将成为无机矿物填料的主要发展趋势。

所谓成分复杂化和结构多样化，实际上就是填料品种的多样化和复合化。这是因为一方面，无机矿物填料的应用领域是多种多样的，不同的应用领域对填料结构和成分有不同要

求；或不同结构和成分的无机矿物填料具有不同的填充性能和功能，能满足不同填充体系的需要。另一方面，不同结构和成分的无机矿物填料复合使用，例如，片状结构填料和纤维状结构填料复合、立方体状填料和针状填料复合、球状填料和片状填料复合，可以协效和互补，进一步提高填充材料的性能。

所谓粒度微细化，就是无机矿物填料粒度及其分布的超细化。现代新材料绝不只是要求无机矿物填料作为增量填料，即使是普通的增量填料也希望其具有一定程度的补强或增强功能；而材料学研究表明，对于一般粒状和球状颗粒填料，只有当填料粒子小到一定程度后才会起补强或增强作用，例如，重质碳酸钙，只有粒度达到 $5\mu\text{m}$ 以下才有半补强作用。

所谓表面活性化，就是填料颗粒表面性质的优化或表面改性。无机矿物填料填充性能的一个重要方面是，表面与填充体系基料的相容性或配伍性以及表面与基料的结合力。无机矿物填料与填充体系基料的良好相容性和较强结合力不一定是与生俱来的或自然而生的，很多情况下要根据基料的类型对矿物填料进行适当的表面改性或表面处理，使无机矿物填料具备与基料良好作用的活性。

1.4 无机矿物填料加工技术的主要内容

制备无机矿物填料的原料为非金属矿物。由矿石加工成满足应用领域粒度及其粒度分布、矿物成分和化学成分、白度和表面特性要求的无机矿物填料，一般要经过粉碎分级（包括破碎筛分、磨矿分级、超细粉碎与精细分级）、选矿提纯、表面改性、无机复合、造粒等主要加工过程或单元作业。这些加工过程或作业正是无机矿物填料加工涉及的主要技术内容。

1.4.1 粉碎分级

粉碎分级是通过机械、物理和化学方法使矿石原料粒度减小和具有一定粒度分布的加工技术。根据粉碎产物粒度大小和分布的不同，将粉碎与分级细分为破碎与筛分、粉碎（磨）与分级及超细粉碎（磨）与精细分级，分别用于加工大于 1mm 、 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 及 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 等不同粒度及其分布的无机矿物填料产品。

主要包括：粉体的粒度、形状、物理化学特性及其表征方法；不同性质颗粒的粉碎机理；粉碎过程的描述和数学模型；物料在不同方法、设备及不同粉碎条件和粉碎环境下的能耗规律、粉碎和分级效率或能量利用率及产物粒度分布；粉碎过程力学；粉碎过程化学；粉体的分散；助磨剂的筛选及应用；粉碎与分级工艺及设备；粉碎与分级过程的晶型保护以及粉碎与分级过程的粒度监控和粉体的粒度检测技术等。

1.4.2 选矿提纯

选矿提纯是利用矿物之间或矿物与脉石之间密度、粒度和形状、磁性、电性、颜色（光性）、表面润湿性以及化学反应特性等对矿物进行分选和提纯，以满足相关应用领域对无机矿物填料矿物成分或化学成分以及白度等要求的加工技术。根据分选原理不同，可分为重力分选、磁选、电选、浮选、化学选矿、光电拣选等。

主要包括：石英、硅藻土、石墨、金红石、硅灰石、硅线石、蓝晶石、红柱石、石棉、高岭土、海泡石、凹凸棒土、膨润土、伊利石、石榴子石、云母、氧化铝、氧化镁等非金属矿的选矿提纯原理和方法；微细颗粒提纯技术和综合力场分选技术；适用于不同矿物及不同矿物成分或化学成分要求的精选提纯工艺与设备；选矿提纯工艺过程的自动控制等。

1.4.3 表面改性

表面改性是采用物理、化学、机械等方法对矿物粉体进行表面处理,根据应用的需要有目的地改变无机矿物填料表面或界面的物理化学性质,如表面组成、结构和官能团、表面润湿性、表面电性、表面光学性质、表面吸附和反应特性以及层间化合物等。表面改性是以满足应用领域对无机矿物填料表面或界面性质、分散性和与基料以及其他组分相容性或配伍性要求的加工技术。

主要包括:表面改性的原理和方法;表面改性过程的化学、热力学和动力学;表面或界面性质与改性方法及改性剂的关系;表面改性剂的种类、结构、性能、使用方法及其与粉体表面的作用机理和作用模型;不同种类及不同用途无机粉体材料的表面改性工艺条件及改性剂配方;表面改性剂的合成和表面改性设备;表面改性效果的检测和表征方法;表面改性工艺的自动控制;表面改性后无机粉体的应用性能研究等。

1.4.4 无机复合

无机复合是采用物理、化学方法在一种无机矿物填料体系中均匀复配另一种无机填料或在一种矿物填料粒子表面均匀包覆另一种纳米级无机物形成复合型或核壳型的无机矿物填料。这种复合型无机矿物填料适应了无机填料成分复杂化、结构多样化和表面活性化的要求,已成为功能性无机矿物填料的主要开发方向之一。

主要包括:无机复合的原理和方法;复合过程的化学、热力学和动力学;无机复合物的界面性质与结合模型;表面复合或包覆物的种类、结构、晶粒和晶型等与其填充性能的关系;不同种类及不同用途无机矿物填料的复合工艺条件及复合配比;复合工艺与设备;复合工艺条件对复合产物物理化学性能的影响及其调控技术;无机复合产物性能的检测和表征方法;无机复合矿物填料的应用性能研究等。

1.4.5 造粒

造粒是指采用机械、物理和化学方法将微细或超细无机矿物填料加工成具有较大粒度、特定形状及粒度分布的无机矿物填料加工技术。其目的是方便超细无机矿物填料的应用,减轻超细粉体使用时的粉尘飞扬和提高其应用性能。由于无机矿物填料,尤其是微米级和亚微米级的超细矿物填料直接在塑料、橡胶、造纸、化纤等领域应用时,不同程度地存在分散不均匀、扬尘、使用不便等问题,因此,将其造粒后使用是解决上述应用问题的有效方法之一,尤其适用于作为高聚物基复合材料(塑料、橡胶等)填料的无机矿物填料,如碳酸钙、滑石、云母、高岭土等,一般做成与基体树脂相容性好的各种母粒。

主要包括:造粒物的形成机理;造粒方法与原理;造粒工艺与设备;造粒物的特性评价与表征等。

1.5 无机矿物填料加工技术的发展趋势

无机矿物填料加工技术的发展趋势是:采用现代高新技术改进和提升粉碎分级、选矿提纯、表面改性、复合与造粒技术;通过集成创新不断提高工艺和设备水平。

1.5.1 粉碎分级

未来无机矿物填料粉碎与分级技术发展的重点将是超细粉碎和精细分级技术。第一,将