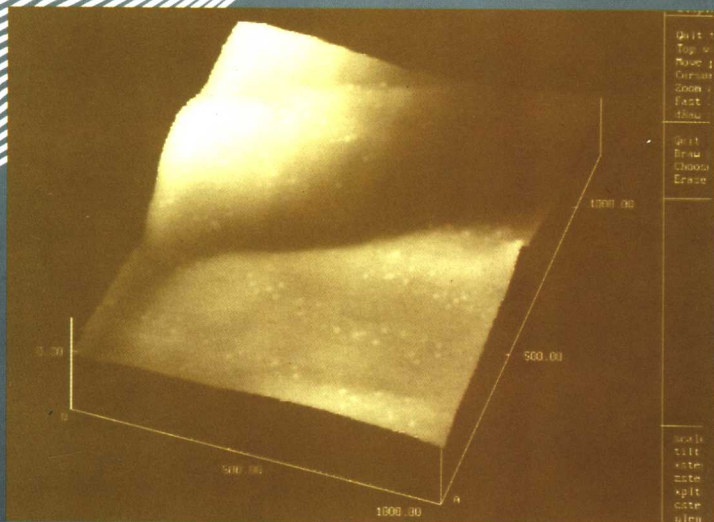
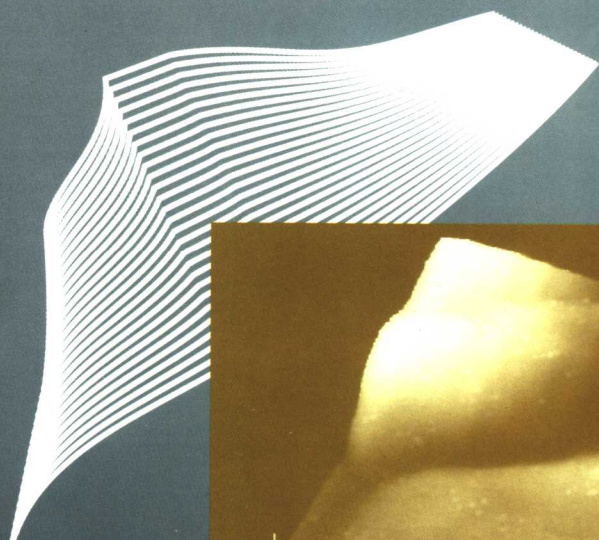


福建省自然科学基金 联合资助项目
矿物岩石材料开发与应用国家专业实验室

硅灰石/橡胶 复合材料界面行为

吴伟端 著



94
7

中国地质大学出版社

福建省自然科学基金
矿物岩石材料开发与应用国家专业实验室 联合资助项目

硅灰石/橡胶复合材料界面行为

吴伟端 著

作者：吴伟端博士 赠
2001. 9. 10

中国地质大学出版社

内 容 简 介

本专著为福建省自然科学基金资助项目“硅灰石表面处理及与橡胶的交联效应”(D960007)、矿物岩石材料开发与应用国家专业实验室资助项目“硅灰石/橡胶复合材料界面微观结构”(98006)、博士论文“硅灰石/橡胶复合材料界面行为及效应机理”(2000年5月)等成果的总结。

本专著根据硅灰石受其晶体结构所制约的力学性质,借鉴机械力化学原理和超音速气流粉碎新技术,利用气流磨所产生的超音速气流使硅灰石、硬脂酸同时运动-碰撞-劈裂-粉碎-断键-活化,代替介质搅拌磨撞击、研磨、粉碎、断键、活化。由于粉碎,键的断裂,硅灰石、硬脂酸新鲜表面的离子键或反应活性点彼此间发生机械力化学反应或机械力化学吸附,粉碎-活化几乎在同一时间完成。将超细粉碎-表面改性合为一体,既克服超细硅灰石粉体容重小、层次化,难与活性剂混匀的矛盾,简化工艺流程,又保持了硅灰石原有的长径比。所制备的改性硅灰石粉体代替白炭黑应用于橡胶制品,其复合材料硫化胶具有较高的物理机械性能。应用现代先进表面分析仪 AFM、XRD、IR、TEM、SEM 等,分析和观察硅灰石经气流磨超音速气流机械力化学改性后硬脂酸/硅灰石复合粉体表面微观形貌、界面成分变化规律、硅灰石/橡胶复合材料界面行为,从而揭示超音速气流粉碎-活化硅灰石机理和硅灰石/橡胶界面行为效应机理。

本专著可供从事矿物学、矿物材料学、矿物/橡胶复合材料等方面的专业人员、高等院校教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

硅灰石/橡胶复合材料界面行为/吴伟端著. —武汉:中国地质大学出版社,2001.2
ISBN 7-5625-1597-2

- I. 硅…
- II. 吴…
- III. 硅灰石-橡胶-复合材料-界面行为
- IV. P574

硅灰石/橡胶复合材料界面行为

吴伟端 著

责任编辑:赵颖弘

责任校对:熊华珍

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路31号) 邮编:430074

电话:(027)87483101 传真:87481537 E-mail: cbo@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

开本:787毫米×1092毫米 1/16

字数:117千字 印张:4.5625

版次:2001年2月第1版

印次:2001年2月第1次印刷

印刷:湖北地矿印业公司

印数:1—300册

ISBN 7-5625-1597-2/P·546

定价:15.00元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

序

硅灰石是一种具有多种用途的非金属矿产资源。由于它独具的晶体化学特征和优异的物理化学特性,被誉为新兴的工业矿物,已广泛应用于陶瓷工业、耐火材料工业和造纸工业等。作为功能型矿物填料,也已应用于橡胶、塑料和油漆等行业。

虽然国内外对硅灰石的矿物学研究已相当深入,但对硅灰石应用基础理论研究却相对单薄,而对其表面改性的微观机理研究更是一个薄弱的环节。作者针对橡胶工业中矿物填料存在的主要问题,选择我国自然资源丰富的硅灰石矿物作为橡胶填料,进行了一系列深入、细致的研究,包括硅灰石晶体结构、机械力化学原理、超音速气流粉碎-活化硅灰石、硬脂酸/硅灰石复合材料表面微观结构、硅灰石/橡胶复合材料物理机械性能、复合材料表面微观结构、硅灰石/橡胶复合材料界面效应机理等一整套的研究工作,完成了大量的实验测定,获得了丰硕的研究成果。作为研究工作的总结,归纳写就了《硅灰石/橡胶复合材料界面行为》这一专著。该专著恰恰填补了上述硅灰石研究的不足之处。因此,它的出版是适时的。它属于矿物学和矿物材料学的研究前沿,具有学术思想新颖和多学科交叉的特点,内容涉及矿物学、矿物材料学、表面物理化学和高分子物理化学等学科,是一本既有重要意义、又有实用价值的专著。

该专著研究成果中有许多未见报导的新发现,并有所突破和创新。概括地讲,有以下几点:

1. 借鉴国内外超细粉体深加工新动向,根据硅灰石受其晶体结构所制约的力学性质和机械力化学理论基础,作者率先采用超音速气流粉碎这一新技术,对硅灰石进行了超细粉碎-表面改性,巧妙地将当前非金属矿物应用中的两个最主要的研究方向——超细粉碎和表面改性溶于一体,制备出超细活性硅灰石针状粉体,并进行硅灰石/橡胶复合材料的物理机械性能测试,最终展示活性硅灰石代替白炭黑的预期目的。它不但为硅灰石深加工形成高附加值产业开拓了广阔的前景,并为干法生产新型矿物粉体材料提出了一种新技术和新途径。

2. 采用矿物表面物理化学的基础理论和现代分析测试新技术,综合性地研究了硬脂酸/硅灰石复合粉体和硅灰石/橡胶复合材料的表面特征,并特别开展了表面微形貌、微结构、粉体界面成分变化及硅灰石/橡胶界面行为的研究,从而充分阐明并科学论证气流磨机械力化学改性硅灰石机理及硅灰石/橡胶界面效应机

理。其中,关于硬脂酸/硅灰石复合粉体 IR 测试中发现 1571cm^{-1} 和 1535cm^{-1} 的吸收峰并将其归属为羧酸盐的 $\text{C}=\text{O}$ 反对称伸缩振动吸收峰,AFM、SEM、TEM 观察到的和研究中发现的埃级小晶角颗粒及粉体表面上的小颗粒乃硬脂酸中的羧基— COOH 沿 $\text{O}-\text{H}$ 键断开后粘附在硅灰石表面上的活性点,气流磨超音速机械力可诱导硅灰石晶型由三斜晶系的 Tc 到单斜晶系的 2M 的转变等均有作者独创的新见解。这是该专著极富有特色的又一创新之处。

3. 作者致力于硅灰石工业应用的研究,从而设计材料配方和硅灰石/橡胶复合材料硫化胶的制备工艺,进行复合材料的物理机械性能测试等,最终展示活性硅灰石对橡胶材料的补强效果,达到以硅灰石代替白炭黑的预期目的。这是理论与应用密切结合的范例,真正达到了理论与实际应用成果的双丰收。

《硅灰石/橡胶复合材料界面行为》全书共六章,层次清晰,结构严谨,学术观点新颖,内容丰富,数据翔实、可靠,理论分析严密、正确,论据充分、有力,充分体现了研究工作的科学性、完整性和综合性。从整体看,该专著确为一本在国内居于领先水平的应用基础研究的优秀著作,它的出版必将有力地推动我国矿物材料事业的发展,使其真正走上与大工业相结合的康庄大道。

张惠芬

2000年8月8日于广州

前 言

矿物填料在橡胶材料中起着重要的作用。添加矿物填料,可降低橡胶制品的生产成本,提高橡胶的力学性能,赋予橡胶自身所没有的特殊功能,其作用大小取决于矿物/橡胶界面结合状态。矿物填料多数系亲水性,与橡胶相混性差。界面能否形成良好的粘结,矿物表面性质是关键。近年来不少学者致力于矿物深加工的研究,通过超细粉碎、表面改性来提高矿物表面活性,增强矿物/橡胶界面的粘结强度,取得了不少的研究成果。经过深加工后,矿物表面微观物理性质、化学结构显得更为复杂,微观结构的微小变化导致了矿物/橡胶复合材料性能的巨大变化。因此,在矿物/橡胶复合材料研制领域中,产生了新的研究方向——矿物/橡胶复合材料界面行为机理,矿物表面微观结构,矿物表面微观形貌,矿物相、橡胶相的组分,矿物深加工工艺参数与矿物/橡胶复合材料性能之间的相互关系和变化规律等。

天然硅灰石矿物具有特殊的针状结构,白色,无毒,经超细粉碎、表面改性,是橡胶、塑料的理想填料。但是,当硅灰石经超细粉碎,粒度为微米—纳米,粉体容重为 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$,即每立方米的粉体重 150kg ,以涂敷化学改性方法加入 1.5kg 硅烷偶联剂,经高温高速搅拌,不但破坏硅灰石的长径比,同时其均匀性也难实现,而且所需要设备体积大,工艺复杂,生产成本低。

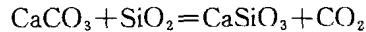
当前不少学者正致力于机械力化学改性的研究。机械力化学改性是利用超细粉碎及其它强烈机械力作用,有目的地激活矿物表面,使矿物结构复杂化或无定形化,增强与有机物或其它无机物的反应活性。在粉碎过程中,添加表面活性剂或其它有机化合物,机械激活作用促使这些有机化合物分子在无机矿物粉体表面发生化学吸附或化学反应,达到边产生新生表面边改性,即粒度减小和表面改性二重性。当前研究机械力化学改性主要应用球磨机、介质搅拌磨,将表面改性剂和矿物粉体一起研磨,从而制得活性无机填料,取得了不少成果。

但是,硅灰石的增强作用来自于它特殊的长径比,而在机械研磨过程中将破坏硅灰石的长径比。长径比下降,增强作用不明显。

针对上述问题,本专著根据硅灰石受其晶体结构所制约的力学性质及新兴边缘科学——机械力化学,应用超音速气流粉碎新技术,将机械力化学原理和超音速气流粉碎技术合为一体,在硅灰石粉碎过程中加入适量的硬脂酸,利用超音速气流使硅灰石、硬脂酸在粉碎腔内同时运动-碰撞-劈裂-粉碎-断键-活化,代替介质搅拌磨撞击、研磨、粉碎、断键、活化。硅灰石、硬脂酸在气流粉碎中相互碰撞,则因硅灰石 $\{100\}$ 解理比 $\{001\}$ 解理更为发育,晶体劈裂时形成针状颗粒。由于劈裂、断键,硅灰石、硬脂酸新生表面成为自由基或离子型反应活性点,彼此间发生机械力化学反应或机械力化学吸附,粉碎-活化在同一时间完成。应用现代先进的表面分析仪器原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、红外吸收光谱(IR)、X射线粉晶衍射(XRD),分析和观察硅灰石粉体表面微观结构、化学性质、晶型转变;硅灰石与硬脂酸交联表面性质特征、界面微观形貌、界面成分变化规律;活性硅灰石/橡胶复合材料界面行为、交联效应及硅灰石/橡胶复合材料机械性能。通过上述几方面的研究,揭示超音速气流粉碎-活化硅灰石、硬脂酸的机理及改性硅灰石/橡胶界面行为效应机理。研究结果可应用于橡胶工业,以满足橡胶复合材料发展的需要。

国内外应用气流磨所产生的超音速气流作为机械力对硅灰石或其它矿物进行超细粉碎-

表面改性尚未见到报导。应用球磨机、介质搅拌磨等对矿物进行机械力化学改性研究较多。如：Isakov 以分析矿物为目的，将 FeSO_4 和 CoSO_4 混合物与 NH_4SCN 共磨细化后，产生红色粉末 $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ 。Tamman 报导：将石英和方解石共磨，产生硅酸钙和 CO_2 。其反应如下：



日本由井浩先生将重质碳酸钙和甲基丙烯酸月桂酯共聚合物一起研磨，制得表面性质明显不同的填料。日本 Mi、Guomin 等人以氢氧化钙、硅酸为原料，利用星形球磨机研磨 3 个小时产生雪硅钙石。Hibi 等人将 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 置于乙酸中研磨 60 个小时，由于机械力化学反应形成 SiO_2 凝胶。Benhaddad 等人用 Ni-Al 和 Ti-Al 粉体共研磨 40 个小时，产生机械合金，形成 NiAl 、 Ni_3Al 、 TiAl 、 Ti_3Al 等四种粉体。

在国内，目前利用机械力化学对硅灰石进行超细粉碎和表面改性，主要采用介质研磨机。将 380 目硅灰石与硬脂酸置于研磨机（有效容积为 1L），选用球径为 15mm 的刚玉为介质，介质含量 60%，研磨 192 小时，经红外光谱分析，确认硅灰石表面有硬脂酸的接枝物。

类似的有利用实验室介质搅拌磨对重碳酸钙进行超细粉碎-表面改性，粉体由亲水性变为亲油性；将叶蜡石、偶联剂置于振动磨研磨 50 分钟，获得粒度细且表面性质由亲水性转变为疏水性的叶蜡石粉体。

尚有用三氧化铝等包膜对硅灰石进行包膜处理的，改性结果表明：硅灰石的白度、消色力、分散性等都有所提高。

最近报导：将表面改性胶体粒子化装置安在 CP 系列超音速粉碎机与粒度分级机之间，当超细粉体从粉碎机出来时，与表面改性胶体粒子碰撞、包覆，从而实现超细粉碎-改性一体化技术完成对粉体的包膜。

采用超音速气流粉碎-活化硅灰石或其它矿物，至今尚未见到报导。

超音速气流粉碎机又称气流磨，是一种高效微粉碎设备。与球磨机不同的是：球磨机是以固相介质（如钢球、刚玉球等）撞出、研磨、粉碎固相颗粒，通过控制研磨时间（研磨时间通常是几个小时至上百个小时）、介质粒径、介质含量等来实现机械力化学改性的效果。而气流磨则是以流体-压缩空气为介质，利用高压气体通过喷嘴产生高速气流（300—500m/s），流体的压力转换成速度能作用于粉体上，使粉体在粉碎腔内相互碰撞、磨擦、剪切。由于粉碎，键的断裂所形成的新生表面成为反应活性点，从而发生机械力化学反应或机械力化学吸附。粉碎-活化几乎是在同一瞬间完成的，整个粉碎过程是连续的。超音速气流粉碎是高技术、高效率、高耗能的粉碎技术。如何发挥其高效率、无污染的优势，提高加工效果，提高产品的附加值，降低生产成本，是至今非金属矿深加工的主要研究课题之一。

研究矿物/橡胶复合材料界面行为机理，关键在于借鉴表面矿物学原理，分析和观察矿物填料表面微观行为。矿物/橡胶复合材料强度是由一系列物理、化学性质所决定。其机械性能强度在很大程度上取决于矿物/橡胶的相容性。相容性好，界面粘结强，复合材料的机械性能高；反之亦然。

目前有关学者研究矿物粉体表面活化效果的方法主要采用：

- ① 填料简易疏水性检查。
- ② 化学分析填料表面改性。
- ③ 橡胶性能检测法：把改性的填料填入橡胶中，检测工艺性能及硫化胶的各种性能。这是一种最普遍、最实际、最重要的方法。
- ④ 研究工作中使用的方法：包括补强性测定、吸附性检测、填料接触角测定、电镜观察、红

外光谱、脉冲核磁共振等。

科学技术的发展,AFM、STM 等现代表面分析技术的问世,促使材料科学研究由宏观转向微观。AFM 不仅可以观察导电物质,而且可以观察不导电物质表面。因而,比 STM 更有广泛的应用范围。十几年来,国内外有关学者应用 AFM 等对一些矿物表面进行了原子级结构或表面埃级图象实验和观察研究,在高分子材料研究领域里也做了些研究工作。如 Sergei N. Magonov、O. L. Shaffer 等人应用 AFM 研究高聚物表面微观结构。

纵观国内外矿物/橡胶复合材料研究现状,系统性研究矿物晶体和超细粉碎、表面改性、粉体与橡胶之间的关系、矿物/橡胶复合材料界面行为机理的较少。因此,根据矿物/橡胶复合材料国内外研究现状和发展趋势,针对国内外利用硅灰石制备橡胶增强剂所存在问题,借鉴机械力化学原理,提出超音速气流-硅灰石/硬脂酸-超细粉碎-化学改性的方法,将超细粉碎和表面改性合为一体,既克服了超细硅灰石粉体因容重小很难与硬脂酸混匀的矛盾,又简化了工艺流程,还可保持硅灰石的针状结构,并将所制备的活性硅灰石粉体代替白炭黑应用于橡胶制品。应用现代先进的表面分析仪器和技术,研究经超音速气流粉碎的硅灰石表面微观结构、硅灰石与硬脂酸交联效应、硅灰石/橡胶复合材料界面行为,从而可揭示超音速气流机械力化学改性硅灰石机理、活性硅灰石/橡胶界面行为效应机理。主要研究方法有:

① 应用 XRD、SEM、IR、TEM、AFM 等仪器检测分析活性硅灰石粉的微观形貌、硅灰石/硬脂酸复合粉体界面微观结构、成分变化规律,目的是分析与观察超音速气流机械力化学改性硅灰石的效果(详见第三章)。

② 将所制备的超细活性硅灰石粉代替白炭黑填充于橡胶,进行橡胶补强试验,以检验活性硅灰石对橡胶的补强效果(详见第四章)。

③ 应用 TEM、SEM、AFM 等仪器分析与观察硅灰石在橡胶中的分布状态、硅灰石/橡胶复合材料界面微观形貌、微观结构等与橡胶机械性能相互关系(详见第四章)。

④ 根据所有分析检测数据及形貌特征,从理论上分析超音速气流粉碎-活化硅灰石效应机理和活性硅灰石/橡胶复合材料界面交联效应机理(详见第五章)。

本专著系应用基础研究,属矿物学、矿物工艺学、矿物材料学、橡胶物理化学等交叉学科研究领域。研究表明:应用超音速气流机械力化学方法制备活性硅灰石橡胶补强剂,对于硅灰石矿产资源的开发利用、提高硅灰石自身价值、拓宽其应用范围、解决天然橡胶和硅橡胶用单一白炭黑补强剂所存在的问题有着重要的经济价值和科学意义。

目 录

第一章 硅灰石晶体结构特征·····	(1)
§ 1.1 硅灰石晶体结构·····	(1)
§ 1.2 硅灰石 X 射线粉晶衍射·····	(3)
第二章 超音速气流机械力化学改性硅灰石·····	(4)
§ 2.1 机械力化学·····	(4)
2.1.1 机械力化学概念简介·····	(4)
2.1.2 机械力化学改性·····	(4)
§ 2.2 超音速气流粉碎机·····	(5)
2.2.1 超音速气流粉碎机的主要类型·····	(5)
2.2.2 超音速气流粉碎机的工作原理·····	(5)
§ 2.3 影响超音速气流粉碎效果的主要因素·····	(7)
2.3.1 超细粉碎前物料的粒度·····	(7)
2.3.2 处理量·····	(8)
§ 2.4 超音速气流粉碎-活化硅灰石·····	(9)
2.4.1 主要原材料·····	(9)
2.4.2 主要仪器和工艺流程·····	(10)
2.4.3 超细活性硅灰石粉体表面性能检测方法·····	(11)
第三章 硬脂酸/硅灰石复合粉体表面微观结构特征的研究·····	(12)
§ 3.1 X 射线粉晶衍射(XRD)研究·····	(12)
3.1.1 实验与结果·····	(12)
3.1.2 分析与讨论·····	(12)
§ 3.2 红外吸收光谱(IR)研究·····	(17)
3.2.1 实验与结果·····	(17)
3.2.2 分析与讨论·····	(17)
§ 3.3 扫描电子显微镜(SEM)研究·····	(22)
§ 3.4 透射电子显微镜(TEM)研究·····	(25)
3.4.1 硬脂酸/硅灰石复合粉体界面微观结构及成分特征·····	(25)
3.4.2 硬脂酸/硅灰石界面成分变化规律·····	(31)
§ 3.5 原子力显微镜(AFM)研究·····	(32)
3.5.1 样品及 AFM 实验·····	(32)
3.5.2 AFM 图象及讨论·····	(32)
第四章 硅灰石/橡胶复合材料界面行为·····	(39)
§ 4.1 天然橡胶结构及物理化学性质·····	(39)
4.1.1 橡胶烃结构特点·····	(39)
4.1.2 天然橡胶物理化学性质·····	(40)

§ 4.2 硅灰石/橡胶复合材料硫化胶的制备	(40)
4.2.1 硅灰石/橡胶复合材料硫化胶片的制作配方	(40)
4.2.2 橡胶配合剂的作用	(41)
4.2.3 硅灰石/橡胶复合材料硫化胶的制备工艺	(42)
§ 4.3 硅灰石/橡胶复合材料物理机械性能	(43)
4.3.1 实验与结果	(43)
4.3.2 分析与讨论	(45)
§ 4.4 硅灰石/橡胶复合材料界面微观结构	(46)
4.4.1 硅灰石/橡胶硫化胶拉伸断口形状	(46)
4.4.2 硅灰石/橡胶硫化胶拉伸断面微观结构 SEM 分析	(47)
4.4.3 硅灰石/橡胶硫化胶撕裂断面微观结构 SEM 分析	(49)
4.4.4 硅灰石/橡胶硫化胶横切面微观结构 SEM 分析	(50)
4.4.5 硅灰石/橡胶硫化胶横切面微观结构 AFM 分析	(51)
第五章 机理	(55)
§ 5.1 超音速气流粉碎-活化硅灰石机理	(55)
§ 5.2 硅灰石/橡胶复合材料界面效应机理	(57)
第六章 总结	(59)
后记	(63)
主要参考文献	(64)

第一章 硅灰石晶体结构特征

硅灰石系钙硅酸盐矿物,分子式为 CaSiO_3 或 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$,英文 wollastonite 是以英国化学家和矿物学家 W. H. Wollaston 而命名。纯硅灰石含 CaO 48.3%、 SiO_2 51.7%。但是在自然界,硅灰石常含类质同象的混合物质 Fe、Mn、Mg 等。天然硅灰石常呈纤维状、针状、放射状,通常为块状、板状或放射状集合体。较纯硅灰石为亮白色、乳白色,玻璃光泽。莫氏硬度为 4.5—5,密度 2.8—3.09,熔点 1540°C ,吸湿率低于 4%,具有较高的绝缘性和耐高温等特性。硅灰石的这些物理特性,使其作为新兴的工业原料倍受关注。

硅灰石的应用始于 30 年代,在美国西部加州用硅灰石生产白色矿棉,但产量有限。20 世纪 60 年代,美国解决了硅灰石超细深加工工艺,使硅灰石的应用有了迅速的发展。目前在许多方面,硅灰石代替了滑石、石棉、粘土、硅藻土等,应用于釉面砖、釉面板、彩陶、陶瓷复合材料、耐火材料、绝缘材料、助熔剂、颜料、塑料和橡胶工业、纸张生产等,节约能源、降低成本、赋予产品许多特殊的物理机械性能。随着科学技术的发展,人们正在研究开拓硅灰石新的应用领域。

§ 1.1 硅灰石晶体结构

过去,人们曾将硅灰石划归于辉石类,经过沃伦和比斯科(1931)、皮科克(1935)、巴尼克(1935)、多恩伯格·希夫(1954)、伯格(1956)以及马梅多夫和别洛夫等人对硅灰石的深入研究,发现硅灰石与辉石具有明显的差别。辉石与硅灰石的结构都是以相互联结的硅氧四面体链为基础,但是在辉石内,硅氧四面体的链内严格对称,每二个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复周期(图 1-1a)。而硅灰石内 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的位置发生畸变,每三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复周期。这种重复单元中,其中一对四面体以顶点对顶点联结起来,另一个四面体的一棱平行链的方向(图 1-1b)。

硅灰石包括高温变体 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 和低温变体 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 。

高温变体: $\beta\text{-CaSiO}_3$,称假硅灰石或环硅灰石,三斜晶系。晶体结构:由三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形成的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 三方环与由 $[\text{CaO}_6]$ 八面体共棱联结形成的 $[\text{CaO}_6]$ 八面体层沿 c 轴交替排列而成。 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 形成温度高于 1126°C ,仅见于高温变质的岩石中。

低温变体: $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 有两种。一种系三斜晶系,称硅灰石 Tc。另一种为单斜晶系,称硅灰石 2M。晶体结构特点:以三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复单位 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 的单链,且平行 b 轴延伸,链与链平行排列,链间的空隙仅由 Ca 离子充填,形成 $[\text{CaO}_6]$ 八面体。 $[\text{CaO}_6]$ 八面体共棱联结成平行 b 轴的链(图 1-2、1-3)。 $[\text{CaO}_6]$ 八面体与 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 硅氧骨干组成的复合单链,是 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 的基本结构单位。由于这种结构单元的叠置方式不同,从而形成硅灰石 Tc 和硅灰石 2M。硅灰石 Tc 晶体结构特点:沿 b 轴方向,以 $b_0/2$ 为一周期(图 1-4)。硅灰石 2M 则以 $b_0/4$ 位移进行堆积(图 1-5)。通常说的硅灰石系指硅灰石 Tc,硅灰石 2M 在自然界罕见。

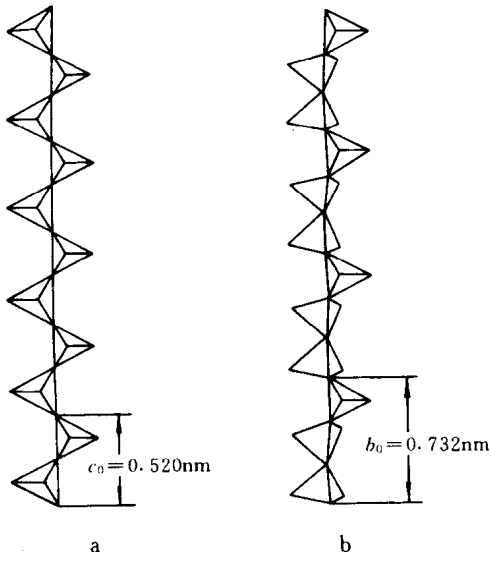


图 1-1 单链硅氧骨干

a. 辉石单链 $[\text{Si}_2\text{O}_5]$; b. 硅灰石单链 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$

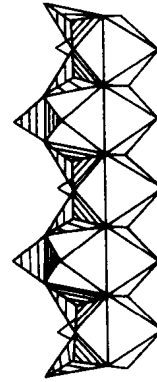


图 1-2 硅灰石中 $[\text{CaO}_6]$ 八面体与 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$

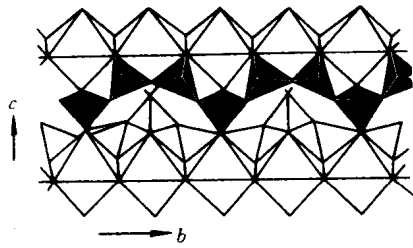


图 1-3 硅灰石晶体结构

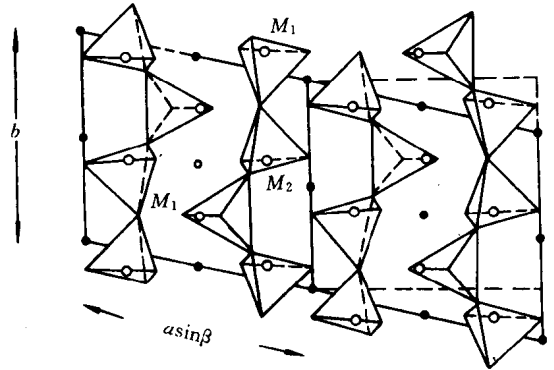


图 1-4 硅灰石 Tc 结构

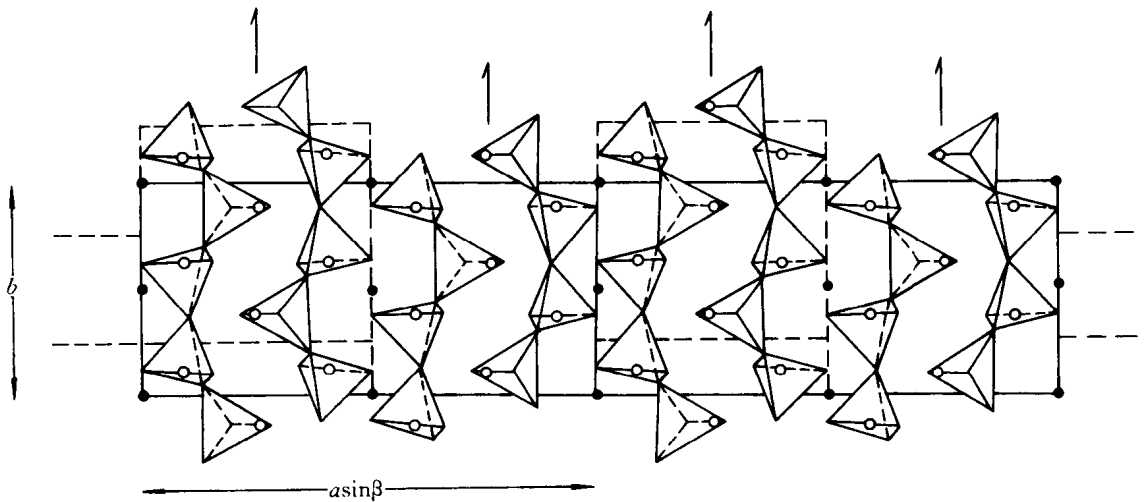


图 1-5 硅灰石 2M 结构沿 z 轴的投影

硅灰石 Tc 与硅灰石 2M 十分相似,可根据晶胞常数和 $Nm \wedge b$ 的值区别。硅灰石 Tc 的消光角为 $3^\circ-5^\circ$,而硅灰石 2M 消光为零。硅灰石光性方位见图 1-6。高温硅灰石和低温硅灰石的转变温度为 $1125^\circ \pm 10^\circ \text{C}$ 。高温硅灰石除结构不同外,与低温硅灰石的差别是具有较高的双折射率(表 1-1)。

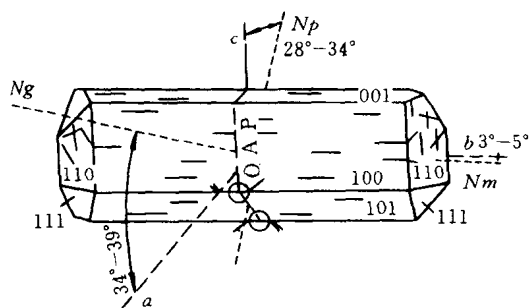


图 1-6 硅灰石的光性方位

此外,近年来人们还研究并合成了一种高压变体——硅灰石 II。硅灰石 II 是以石英粉和磨细的石灰石为原料,加入助熔剂白云石,采用烧结法焙烧而成。合成硅灰石的成分、颜色、密度、硬度、熔点均与天然硅灰石相似,但是,晶体呈近似等轴的、发育不完善的柱状,其双折射指数比天然硅灰石高(表 1-1)。

合成硅灰石的成分、颜色、密度、硬度、熔点均与天然硅灰石相似,但是,晶体呈近似等轴的、发育不完善的柱状,其双折射指数比天然硅灰石高(表 1-1)。

表 1-1 CaSiO_3 硅灰石矿物晶胞参数、光学性质

指数	硅灰石 Tc	硅灰石 2M	环硅灰石	硅灰石 II
N_g	1.632	1.632	1.654	1.662
N_m	1.630	1.630	1.611	1.653
N_p	1.618	1.618	1.610	1.636
$a_0(\text{nm})$	0.794	1.536	0.690	
$b_0(\text{nm})$	0.732	0.729	1.178	
$c_0(\text{nm})$	0.707	0.708	1.965	
α	$90^\circ 02'$	$90^\circ 00'$	$90^\circ 00'$	
β	$95^\circ 22'$	$95^\circ 24'$	$90^\circ 48'$	
γ	$103^\circ 26'$	$90^\circ 00'$	$90^\circ 00'$	
空间群	$C_2^1 - P_1^-$	$C_{2h}^1 - P2_1/a$	$C_2^1 - P_1^-$	
$N_g - N_p$	0.014	0.014	0.044	
$N_p \wedge c$	39°	38°	9°	
$N_m \wedge b$	$3^\circ - 5^\circ$	0°	—	
光性符号	(-)	(-)	(+)	

§ 1.2 硅灰石 X 射线粉晶衍射

应用 X 射线粉晶衍射数据区别硅灰石 Tc 和硅灰石 2M 是当前的主要测试手段之一。赫勒、泰勒(1956)曾列举过这些不同形体的 X 射线粉晶资料,详细提出了硅灰石 Tc 和硅灰石 2M 的 X 射线粉晶衍射图的鉴别特征,认为这两种矿物的区别在于:位于 0.383nm 强衍射线的低角度一侧,邻近有一弱线。若这条弱线的 d 值为 0.405nm ,就是硅灰石 Tc;若 d 值为 0.437nm ,就是硅灰石 2M。但是,已知并非所有的硅灰石 Tc 或硅灰石 2M 的 X 射线粉晶衍射数据均出现这条弱线。如中国科学院贵阳地球化学研究所编著的《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》中有关硅灰石的衍射数据,未出现 d 值等于 0.405nm 或 0.437nm 的这条弱线。四川建材学院 X 射线实验室发表的《硅灰石粉末衍射数据》中出现硅灰石 Tc d 值等于 0.405nm 的弱线。显然,仅依据 d 值等于 0.405nm 或 0.437nm 的这条弱线区别硅灰石 Tc 和硅灰石 2M 是有困难的。

第二章 超音速气流机械力化学改性硅灰石

§ 2.1 机械力化学

2.1.1 机械力化学概念简介

固体颗粒在机械力作用下,产生各种物理、化学现象。不仅颗粒的尺寸逐渐变小,比表面积不断增大,其内部结构、物理化学性质、化学反应性也相应地产生一系列的变化。机械力化学正是研究这种变化的基本原理、规律、应用的科学。它是涉及固体化学、结晶学、矿物学、材料科学、机械工程等多学科的边缘科学(据曾凡,1995)。

“机械力化学”是 W. Ostwald(1919)首次应用的术语。他认为机械力化学如同化学、光化学、放射化学、磁化学一样,是一门独立的化学分支。A. G. Smekal(1952)应用“机械力活化作用”描述物质在机械力作用下,体系化学反应性增强而没有物质变化过程。K. Perters 等(1962)则明确指出,机械力化学反应是由机械力诱发的化学反应。并指出机械力既可以是粉碎过程中所施加的作用力,也可以是一般的机械压力、磨擦力、液体或气体冲击波所作用的压力。A. Z. Juha'sz (1990)认为,机械力化学是固体颗粒在机械能的作用下,由于形变、缺陷、解离等而引起物质在结构、物理化学性质、化学反应性等方面的变化。K. T. Kacova(1991)更加系统地论述了机械力化学原理、工艺及其应用。目前机械力化学已发展到新的水平,成为一门新兴的边缘学科(据曾凡,1995)。

2.1.2 机械力化学改性

机械力化学改性是利用超细粉碎及其它强烈机械力,有目的地对粉体表面进行激活,在一定程度上改变颗粒表面的晶体结构、溶解性能(表面无定形化)、化学吸附和反应活性,增加表面的活性点或活性基团等。机械力化学作用激活了颗粒表面,可以提高颗粒与其它无机物或有机物的作用活性;新生表面上产生的游离离子可以引发苯乙烯、烯烃类进行聚合,形成聚合物、接枝物的填料。因此,在粉碎过程中,添加表面活性剂及其它有机化合物,机械激活作用可以促进这些有机化合物分子在无机粉体表面产生化学吸附或化学反应,达到边产生新表面边改性,即粒度减小和表面有机化两重目的(据郑水林,1995)。

如同电、光、磁、热、辐射等能量,机械力引起物质发生化学分解、相间机械力化学反应和机械力化学合成已被人们在不断研究工作中所证实。例如:

将 α - Si_3N_4 置于乙酸中研磨 60 个小时,由于机械力化学反应形成 SiO_2 凝胶(据 Y. Hibi, 1997)。

将 Ni - Al 和 Ti - Al 粉体共研磨 40 个小时,产生机械合金,形成 NiAl、 Ni_3Al 、TiAl、 Ti_3Al 粉体(据 Ben haddad S., 1997)。

以氢氧化钙、硅胶为原料,经机械力化学合成,形成硅灰石(据 Mi Guomin, 1997)。

硅灰石与硬脂酸经球磨机研磨 192 个小时,红外吸收光谱显示,硅灰石表面有硬脂酸的接枝物(据李玲,1993)。

将纯 Fe 粉(100 目)和 Ni 粉(200 目)置于行星式球磨机,研磨 40 个小时,Fe 粉和 Ni 粉产生机械合金化,形成 $Fe_{1-x}Ni_x$ 合金纳米粉晶(据 Mi Guomin,1997)。

随着科学技术的发展,目前能够对粉体物料进行机械力化学作用的粉碎设备有各种类型的球磨机、气流磨、高速机械冲击式磨机等。但是,当前研究物质发生机械力化学反应主要是在球磨机进行的,而以气流磨超音速气流作为物质反应的机械力的研究较少。

§ 2.2 超音速气流粉碎机

2.2.1 超音速气流粉碎机的主要类型

超音速气流粉碎机又称气流磨,是一种高效微粉碎设备。与传统的机械式粉碎机不同在于气流磨是利用高压气体通过喷嘴产生高速气流(300—500m/s)进行粉碎。与球磨机不同的是:球磨机是以固相介质(如钢球、刚玉球等)撞出、研磨、粉碎固相颗粒,通过控制研磨时间(研磨时间通常是几个小时至上百个小时)、介质粒径、介质含量等来实现机械力所诱导机械力化学反应的效果。而气流磨则是以流体-压缩空气为介质,流体的压力转换成动能作用于粉体上,使粉体在粉碎腔内相互碰撞、磨擦、剪切。由于粉碎,键的断裂所形成的新生表面成为反应活性点,从而与活性剂发生化学反应。粉碎-活化几乎是在同一瞬间完成,整个粉碎过程是连续的。

当前工业上应用的气流磨有:扁平(水平圆盘)式气流磨、对喷式气流磨、塔靶式气流磨、流态化床逆向气流磨、循环管式气流磨。其中扁平式气流磨是最常用的。

世界上主要扁平式气流磨有:

Micronizer 气流磨,由美国斯特蒂文特磨机公司(Sturtevant Mill Co.)生产。各种规格的 Micronizer 气流磨机,产品平均粒度 4—0.25 μm 。

Micro-Master 型扁平式气流磨,由美国喷射微粉磨公司(Jet Pulverizer Co.)生产,产品平均粒度 5—0.33 μm 。

Micro-Jet 扁平式气流磨,由美国能流加工和装备公司(Fluid Energy Equipment Co.)生产,产品平均粒度 5—0.25 μm 。

国内主要有:

上海第三化工机械厂生产的 QS50、QS350、QS600 型气流磨,产品平均粒度 1.38—0.35 μm 。

宜兴化工机械厂生产的 GTM 型系列气流磨,产品平均粒度小于 5 μm 。

此外,四川锦竹化工机械厂、南京油脂化工厂、长沙矿山研究院等也生产了各种型号的扁平式气流磨。

2.2.2 超音速气流粉碎机的工作原理

超音速气流粉碎机是以流体-压缩空气作为工作介质对粉体进行粉碎。流体速度高达 300—500m/s。根据粉碎概念,随着粉碎粒径的减少,粉碎需要用功增大。粒径为 X 的粒子所需要的破碎能 E 的理论表达式(据陆厚根,1998):

$$E = 0.15(6)^{5/(3m)} \pi^{(5m-5)/(3m)} \left(\frac{1-v^2}{Y} \right)^{2/3} (S_0 V_0^{1/m})^{5/3} X^{(3m-5)/m} \quad (2-1)$$

式中： m 为 Weibull 分布函数的均匀性系数， $m > 1$ 。 m 值越大，试验片体积对强度的影响越小。

$m = \infty$ 时，成为含缺陷而均匀的材料。

S_0 、 V_0 为均质材料的强度和试验片体积。

v 为泊松比。

Y 为杨氏弹性模量。

X 为粒径。

对于使粉体粒子加速碰撞而进行粉碎所需要的碰撞速度，假定粉碎处于最大粉碎效果状态下，即粒子具有的动能转变为破碎能，则粒径为 X 的一个粒子破碎所需的碰撞速度 U 为（据陆厚根，1998）：

$$U = \{ 1.79(6)^{5/(3m)} \rho^{-1} \pi^{(2m-5)/(3m)} \left(\frac{1-v^2}{Y} \right)^{2/3} (S_0 V_0^{1/m})^{5/3} \}^{1/2} X^{(-5)/(2m)} \quad (2-2)$$

式中： ρ 为粒子密度。

根据动能公式： $E_{\text{动}} = mv^2/2$

式中： m 为质量。

v 为速度。

由此可见，由于超音速气流可产生巨大的动能，作用于粉体上，使物料在粉碎腔内产生激烈的相互碰撞、磨擦、剪切，从而达到微米或亚微米级超细粒子。

本研究选用上海第三化工机械厂生产的 QS50 和 QS350 扁平式超音速气流粉碎机。该机主要由无油润滑空压机、储气罐、冷冻式压缩空气干燥器、QS350 或 QS50 型气流粉碎机、料仓、喷射加料器、旋风分离器、脉冲式捕集器、星形回转阀等组成。空气经压缩机，压力达 7—8MPa，置于储气罐，经冷冻式压缩空气干燥器，使高压气体干燥且温度降低为 8°—10°，而后进入超音速气流粉碎机。工艺流程示意图见图 2-1。

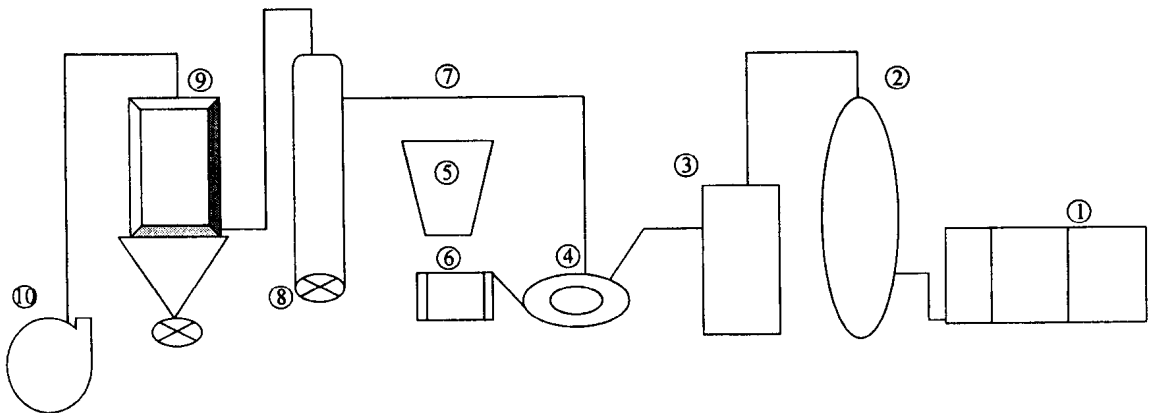


图 2-1 气流粉碎机工艺流程示意图

- ① 空压机；② 储气罐；③ 冷冻式压缩空气干燥器；④ QS 型气流粉碎机；⑤ 料仓；⑥ 定量加料器；⑦ 旋风捕集器；
⑧ 星形回转阀；⑨ 脉冲袋式捕集器；⑩ 引风机

扁平式超音速气流粉碎机由喷射加料器、粉碎-分级室、文丘里管、气流喷嘴等组成（详见图 2-2）。来自冷冻式压缩空气干燥器的高压气体（压力一般为 7—8MPa），一路经高压气流入口喷嘴⑨，形成高速高压气流，在喷射式给料器④入口处产生负压，使粉体进入粉碎腔。另一路

经高压气流入口⑤进入气流分配室①,通过八个具有一定方向的文丘里管喷嘴③,形成高速高压气流进入粉碎-分级室②。粉料在这些不同方向的高速高压气流作用下,产生激烈的碰撞、剪切、磨擦,从而被粉碎。

高压高速射流在粉碎腔内形成强烈的旋流,所产生的离心力使粉体粒子在粉碎腔外围高速运动。当粒径达到分级径以下,因减少离心力而受向心气流作用脱离旋流,由中心出口进入产品捕集器⑦。经旋风分离器,低压低速气流挟带5%—15%的细颗粒粉体经排出管⑥进入脉冲袋式捕集器⑨,细颗粒粉料则经旋风捕集器的星形回转阀口⑧进入包装袋。

扁平式气流粉碎机设备之间均用管道连接、控制,气流粉碎机所使用的气源为无油、无水、无尘的,粉碎腔内衬采用刚玉制品。因此,保证了产品的纯度和细度。粉体捕集系统由旋风分离器和脉冲袋式捕集器组成,捕集效率高达99.9%,使环境不受污染(据高春晖,1993)。

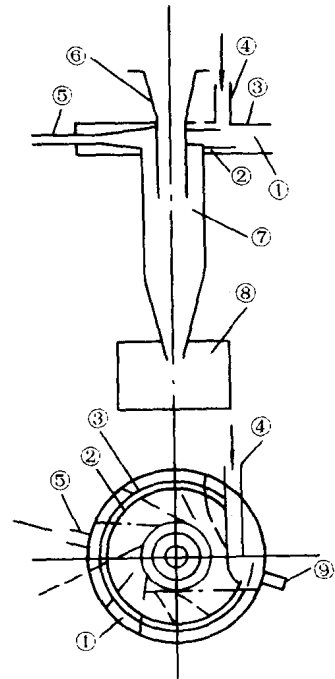


图 2-2 扁平式气流磨结构示意图

① 气流分配室;② 粉碎-分级室;③ 气流喷嘴;④ 喷射式给料器;⑤ 高压气流入口;⑥ 废气排出管;⑦ 产品捕集器;⑧ 产品贮斗;⑨ 高压气流入口

§ 2.3 影响超音速气流粉碎效果的主要因素

2.3.1 超细粉碎前物料的粒度

超音速气流粉碎机主要适用于脆性物料的加工。由于各种物料의强度、密度、粘度、韧性、几何形态等不同,粉碎效果存在较大的差异。本研究选择两组不同粒径的高岭土和绢云母,应用 QS50 型超音速气流粉碎机,选择相同的进料压力、工作压力、加料振荡器电流、内衬高度、处理量等工艺参数进行超细粉碎。试样原始粒度和其粉碎后粒度分布经离心式沉降粒度仪分析检测,其结果见表 2-1。

表 2-1 高岭土、绢云母原料及产品粒度

矿 石 名 称	原 料 粒 度 含 量(%)				产 品 粒 度 含 量(%)		
	-2 μ m	-5 μ m	-10 μ m	-44 μ m	-2 μ m	-5 μ m	-10 μ m
高岭土 1	25	57	78	100	54	100	
高岭土 2	35	88	100	85	100		
绢云母 1	32	48	61	100	55	86	100
绢云母 2	37	62	79	100	71	100	

从表 2-1 可看出,经超音速气流粉碎后,高岭土 1 产品粒度-2 μ m 的含量由 25% 提高到 54%,增加了 116%;-5 μ m 的含量由 57% 提高到 100%,增加了 75%。高岭土 2 产品粒度-2 μ m 的含量由 35% 提高到 85%,增加了 143%;-5 μ m 的含量则由 88% 提高到 100%,增加了 14%。同样,绢云母 1 产品粒度-2 μ m 的含量由 32% 提高到 55%,-5 μ m 的含量由 48% 提高到 86%。