

## 改性粉煤灰的药剂选择及改性机理的研究

张鸿波<sup>1</sup>, 韩春龙<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京), 北京 100083; 2. 七台河精煤集团公司选煤处, 黑龙江 七台河 154600)

**[摘要]** 以鸡西发电厂粉煤灰为原料, 选择多种表面处理剂, 对粉煤灰进行表面处理, 并测定活化指数、润湿接触角等表现评价指标。将改性后的粉煤灰样品填充于橡胶制品中, 并测试填料对橡胶的补强作用。对改性机理进行了深入探讨。试验表明: 表面改性剂的种类对橡胶的补强性能有很大的影响, 经过钛酸酯偶联剂处理后的粉煤灰对橡胶具有较好的补强作用, 可部分替代炭黑, 能减少碳黑的用量, 降低橡胶的成本, 并减少粉煤灰对环境的污染。

**[关键词]** 粉煤灰; 橡胶填料; 表面改性剂; 钛酸酯偶联剂

**[中图分类号]** TQ423.9

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)04-0031-03

## The Study on the Choice of Surface Modifiers and the Modification Principle of the Modified Fly Ash

ZHANG Hong-bo<sup>1</sup>, HAN Chun-long<sup>2</sup>

(1. China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Department of Mineral processing of Qitaihe Mining Industry Group Company, Qitaihe 154600, China)

**[Abstract]** The fly ash from Jixi power plant was treated with surface modifiers to modify the fly ash surface properties. The properties of the surface of the fly ash, including active index, wetting angle, etc were measured. The modified fly ash was filled in order to increase the rubber properties. The test results of rubber indicate that the kind of the surface modifiers has a great influence on the rubber properties. The fly ash modified by titanate coupling agents exhibits the best performance in respect to rubber properties. The test results show that the fly ash can take the place of some decomposition, so that the dosage of decomposition in rubber can be reduced resulting the low producing cost of rubber and the low pollution of fly ash.

**[Key words]** Fly ash; Rubber filler; Surface modifiers; Titanate coupling agent

## 0 引言

改性粉煤灰作橡胶填料的研究, 前人已经做了很多的工作, 提出了很多改性工艺。但工业上实际应用的效果不是很好, 主要原因在于粉煤灰的来源不同, 性质有很大的差异, 相应的改性工艺也必须随之而变。本文主要针对表面改性剂的选择及改性机理进行深入探讨, 以促进改性粉煤灰部分替代炭黑做橡胶填料的工业化应用进程。

表面改性剂的品种是实现粉体表面改性预期目的的关键, 具有很强的针对性。从表面改性剂分子与无机粉体表面作用的角度来考虑, 应尽可能选择能与粉体颗粒表面进行化学反应或化学吸附的表面改性剂, 因为物理吸附使之在其后应用过程中的强烈搅拌或挤压作用下容易脱附<sup>[1]</sup>。但在实际选用时还必须考虑其它因素, 如产品用途、产品质量标准、改性工艺、成本以

及环保等。产品的用途是选择表面改性剂品种最重要的考虑因素。不同的应用领域对粉体应用性能的技术要求不同, 如表面润湿性、分散性、pH、电性、耐候性、光泽、抗菌性等, 这就是要根据用途来选择表面改性剂品种的原因之一。例如, 用于各种塑料、橡胶、胶粘剂、油性或溶剂型涂料的无机粉体(填料或颜料)要求表面亲油性好, 即与有机高聚物材料有良好的亲和性或相容性, 这就要求选择能使无机粉体表面疏水亲油的表面改性剂<sup>[2]</sup>。

表面改性剂的种类很多, 目前还没有一个权威的分类方法, 常用的改性剂有偶联剂、表面活性剂、有机低聚物、不饱和有机酸、有机硅、水溶性高分子、超分散剂以及金属氧化物及其盐等。本次试验研究以偶联剂为主, 常用的偶联剂有钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂<sup>[3]</sup>。

## 1 试验研究

### 1.1 主要原料

本次试验中以鸡西发电厂的粉煤灰为研究对象来确定合适的表面改性剂, 为此我们选择了 C-111、N-101、液体石蜡、硅烷、铝酸脂、硬脂酸等作为表面改性剂对粉煤灰进行改性处理。

**[收稿日期]** 2007-03-15

**[基金项目]** 哈尔滨市科技攻关资助项目(2003AA4CS131)

**[作者简介]** 张鸿波(1970-), 男, 黑龙江巴彦人, 副教授, 博士, 从事矿物加工方向的研究。

采用干法改性工艺,使用机械力化学包覆改性方法,改性剂用量固定为 0.5%、改性处理时间为 20min,其它条件相同。

## 1.2 改性效果的评价指标

1) 活化指数 将一定量的改性粉体加入水中充分搅拌,溶液静置澄清时,漂浮物的质量与样品总质量的比值称为活化指数,其数学表达式为:

$$\text{活化指数 } H = \frac{\text{样品中漂浮部分的质量}}{\text{样品的总质量}}$$

活化指数可表征粉体表面活化程度, $H$ 由 0→1,表示粉体表面活化程度由小至大,改性效果由差变好。

2) 润湿接触角 矿物表面湿润性的直接表征方式是界面接触角,固体颗粒在水中润湿接触角越大,疏水性越好。本试验采用德国 OPTION 公司的 DCA121 型接触角测量仪进行测量。

3) 包裹牢固度 表征粉体颗粒与表面改性剂之间结合的牢固程度。将改性粉煤灰与水以 1:10(质量比)的比例混合,在振荡器中以 275 次/s 进行振荡,全部颗粒沉于水中所需要的时间定义为包裹牢固度。

## 1.3 粉煤灰性质分析

通过对鸡西电厂粉煤灰进行分析研究,我们得出该厂粉煤灰的基本性质如下。

### 1.3.1 粉煤灰的化学性质

化学成分:50% ~ 55%  $\text{SiO}_2$ 、25% ~ 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5% ~ 10%  $\text{CaO}$ 、0.2% ~ 7%  $\text{SO}_3$ 。 $\text{SiO}_2$  在橡胶中起增量补强作用,可部分代替炭黑、白炭黑; $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  在橡胶中起增量作用,可代替特种碳酸钙; $\text{SO}_3$  起加硫作用;还有未燃尽的可燃物起炭黑作用。粉煤灰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量正常范围在 25% ~ 30%,一般高于 40% 以后,粉煤灰形成较多的莫来石,高铝粉煤灰常引起玻璃相减少,使活性降低。 $\text{SiO}_2$  的含量是玻璃体的主要成分, $\text{SiO}_2$  越多,活性越大。用扫描电镜 SEM 观察表明(见图 1),粉煤灰由多种粒子组成,其中球形颗粒占总量的 80% 以上,这些玻璃体经高温煅烧储藏了较高的化学内能,是粉煤灰活性的来源<sup>[4]</sup>。

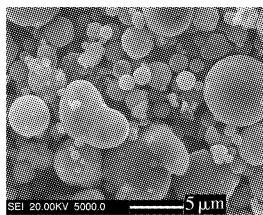


图 1 粉煤灰 SEM 图

Figure 1 The SEM of fly ash

### 1.3.2 粉煤灰的物理性质

比重 2.05 ~ 2.15,容重 658 ~ 702 $\text{kg}/\text{m}^3$ ,比表面积为 2.3 ~ 5.36 $\text{m}^2/\text{g}$ ,用激光粒度仪对 -320 目粉煤灰的粒径进行分析(见图 2),由图 2 可得 -320 目粉煤灰的平均粒径约为 4.01 $\mu\text{m}$ 。

### 1.4 改性粉煤灰样品预先效果评价

在上述试验条件下制得相应的改性粉煤灰样品,在相同条件下测得其活化指数、接触润湿角、包裹牢固度等参数,结果列于表 1。

从表 1 可知,所有的改性药剂对粉煤灰的性质均有不同程度的影响,改性后的粉煤灰大部分或全部浮于水面,从润湿接触

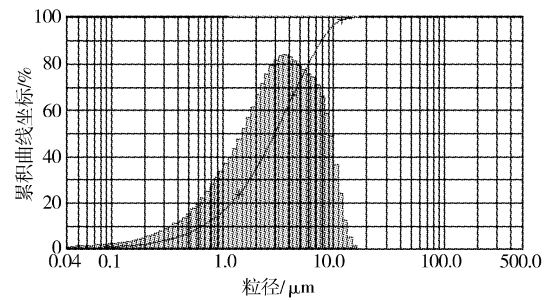


图 2 -320 目粉煤灰的激光粒径分布曲线

Figure 2 The laser granular distributed curve of -320# fly ash

角来看相差不是很大,都能接近 90°;从活化指数这个指标来看,铝酸酯的效果最优,说明该药剂能够均匀地包覆在粉煤灰颗粒的表面;从包裹牢固度这个指标来看,N-101 效果最优。由于粉煤灰作橡胶填料不仅要考虑到活性指数,同时,还要考虑到包裹牢固度,避免因为脱附而影响到橡胶力学性能指标<sup>[5]</sup>,所以最佳改性药剂的选择还需进一步试验确定。

表 1 改性效果的比较

Table 1 The comparison of the modified effect

参数	改性药剂					
	C-111	N-101	铝酸脂	硅烷	石蜡	硬酯酸
外观现象	全浮于水	全浮于水	全浮于水	全浮于水	部分浮于水	全浮于水
活化指数/%	0	0.9882	0.9923	0.6854	0.0245	0.9330
接触润湿角/(°)	70.43	89.99	89.97	89.95	89.93	89.97
包裹牢固度/min	0	23.15	5.44	1.24	0.08	3.48

## 1.5 不同改性粉煤灰填充橡胶制品的力学性能对比

改性粉煤灰填充橡胶制品的配方:200 份天然胶、50 份 N774、30 份 N330、30 份氧化锌、8 份松焦油、5.2 份硫磺、2 份硬酯酸、3 份防老剂甲、3 份防老剂丁。

粉煤灰的粒度为 -320 目,分别采用不同的表面改性剂改性后,以质量分数为 30% 的比例替代 N774,委托哈尔滨市利民橡胶厂制取橡胶制品,并测试橡胶制品的各项力学性能指标,列于表 2。结合化工部橡胶力学性能标准,可以得出,用 N-101 改性的粉煤灰填充橡胶制品,橡胶制品的力学性能能够达到化工部的标准,其它改性剂的效果都不符合要求。通过填加试验我们可以得出,针对鸡西发电厂粉煤灰样品,采用 N-101 表面改性剂改性,可以部分替代炭黑做橡胶填料。

表 2 改性粉煤灰补强橡胶的性能对比

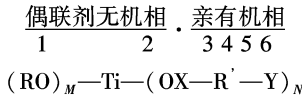
Table 2 The property contrast of reinforced rubber of modified fly ash

改性剂	拉断强度 /MPa	扯断伸长率/%	300 定伸长 /MPa	永久变形/%	硬度 (邵氏)
N-101	23.1	512	9.2	20.6	56
铝酸脂	17.7	607	4.9	18.9	46
液体石蜡	18.1	480	4.3	20.9	40
硅烷	15.3	460	3.3	18.5	48
C-111	16.1	530	3.8	27.6	48
硬脂酸	17.9	540	2.8	20.8	44
HG6-407-79	≥19.8	≥500	≥5.4	≤55	55 ± 5

## 2 粉煤灰改性机理的研究

### 2.1 改性机理分析

钛酸酯偶联剂的分子结构可划分为6个功能区,每个功能区都有其特点,在偶联剂中发挥各自的作用。钛酸酯偶联剂的通式和6个功能区如下所示<sup>[6]</sup>:



其中,  $1 \leq M \leq 4$ ,  $M + N \leq 6$ ; R 为短碳链烷基; R' 为长碳链烷基; X 为 C、N、P、S 等元素; Y 为羟基、氨基、双键等基团。

本次试验采用的改性剂为单烷氧基三羧酸钛,这类品种的分子通式为  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OTi}(\text{OCOR})_3$ ,与粉煤灰颗粒作用的机理如图3所示。该粉煤灰表面富含—OH 基团,与偶联剂的亲无机相(短碳链烷基)相互作用,羟基断裂,偶联剂通过化学吸附包附在粉煤灰颗粒表面。

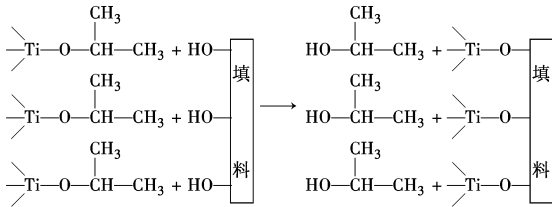


图3 钛酸酯偶联剂与粉煤灰作用机理

Figure 3 The react principle between titanate coupling agents and fly ash

### 2.2 红外光谱分析

红外吸收光谱(IR)是研究物质成分和物质结构的有效测试手段。在黑龙江科技学院对钛酸酯偶联剂改性粉煤灰的成分变化及改性剂在粉煤灰表面的吸附性质进行了分析测试研究。测试仪器为法国塞来斯生产 Arid-zone™ 型傅立叶变换红外光谱仪。钛酸酯偶联剂改性粉煤灰改性前后的红外图谱如图4、图5所示。

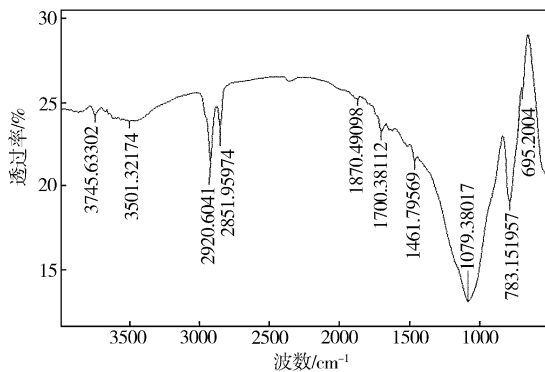


图4 未改性粉煤灰样品红外光谱图

Figure 4 IR pattern of fly ash before surface treatment

图5中,经过表面改性处理的粉煤灰样品在  $3646.72 \text{ cm}^{-1}$  处出现一个差示峰,这是表面改性剂在粉煤灰表面吸附导致水的吸收峰发生偏移,这一点也可以证明粉煤灰颗粒表面包覆了部分有机钛酸酯改性剂<sup>[7]</sup>。根据对比得出:在  $1516.80 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1645.19 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1740.65 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2363.51 \text{ cm}^{-1}$  等处有新的峰生成,

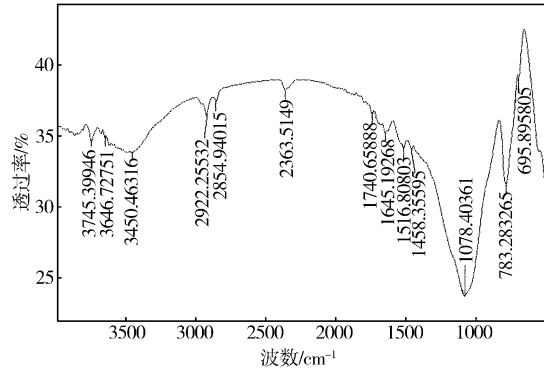


图5 钛酸酯偶联剂改性粉煤灰红外光谱图

Figure 5 IR pattern of fly ash treated by titanate coupling agents

其中  $1740.65 \text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的特征吸收峰,  $1516.80 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1645.19 \text{ cm}^{-1}$  处为 C—H 的特征吸收峰,  $2363.51 \text{ cm}^{-1}$  处为 C—N 键的特征吸收峰。综合这些信息可以得出:钛酸酯偶联剂在对粉煤灰进行表面改性时包覆在粉煤灰颗粒的表面。将原样品在常温下用  $\text{CCl}_4$  洗涤数次后所得的 IR 光谱中,上述新峰并未消失,说明存在化学键合,原因是在常温下,仅用物理洗涤化学键是不会断裂的。洗涤后,  $1516.80 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1645.19 \text{ cm}^{-1}$  处的 C—H 的特征吸收峰强度有所下降,但下降幅度不大。这表明洗涤后的改性粉煤灰表面有机改性剂的吸附量有所减少,有部分改性剂脱附。这说明钛酸酯在粉煤灰表面既有化学吸附,又有物理吸附,其中以化学吸附为主<sup>[8]</sup>。

### 2.3 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱(XPS)是研究物质表面组成及结构的一种重要研究手段。通过 XPS,精确测定样品表面层(深度小于 10nm)中原子内层的电子结合能及结合能的变化(化学位移),可判断样品表面的化学组成、原子状态或分子结构等<sup>[9]</sup>。

为了研究改性剂在粉煤灰表面的界面行为及作用机理,笔者对代表性样品及改性剂进行了 XPS 检测。测试仪器为英国 KRATOS 公司生产的 XSAM800 型 X 光电子能谱仪,测试条件为:激发源  $\text{MgK}\alpha$  X 射线,功率  $16 \text{ mA} \times 12.5 \text{ kV}$ ;分析室真空优于  $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ;以有机污染碳作为能量参考(结合能指定为  $284.8 \text{ eV}$ )。

钛酸酯改性粉煤灰和钛酸酯改性剂表面的  $\text{Ti}_{2p}$  XPS 谱线如图6所示。由图6可知,钛酸酯改性粉煤灰表面出现了改性剂特征元素 Ti 的  $\text{Ti}_{2p}$  谱峰,说明改性剂钛酸酯已在样品表面吸附。改性剂钛酸酯和改性粉煤灰表面的  $\text{Ti}_{2p}$  结合能分别为  $459.4 \text{ eV}$  和  $458.6 \text{ eV}$ ,改性粉煤灰表面的  $\text{Ti}_{2p}$  向低能方向位移了  $0.8 \text{ eV}$ 。说明钛酸酯改性剂吸附于粉煤灰表面后,Ti 的化学环境发生了明显的变化,从而推断改性剂中 Ti 与粉煤灰表面的质点发生了化学键合,钛酸酯改性剂在粉煤灰表面的吸附存在化学吸附。

## 3 结论

1) 通过试验,结果可以表明:对鸡西电厂的粉煤灰而言,最佳的表面改性剂为钛酸酯偶联剂。

2) 改性后粉煤灰可以部分替代炭黑填充橡胶制品,其补强效果与炭黑效果相当。

(下转第48页)

- [3] Mordike B L, Ebert T. Magnesium Properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 302(1): 37-45
- [4] Majumdar J Jutta, Galun R, Mordike B L, et al. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A361(3): 119-129
- [5] 袁华,于宏英,孙东柏,等. 化学镀制备高耐蚀耐磨 Ni-P-SiC 复合镀层[J]. 电镀与涂饰,2006,25(9):16-19
- [6] 王鸿莹,冉均国,苟立,等. 镍包覆铁复合粉末的化学镀制备工艺研究[J]. 表面技术,2006,35(6):32-34
- [7] 许越,陈湘,吕祖舜,等. 镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J]. 哈尔滨工业大学学报,2001,33(6):12-15
- [8] 吴振宁,李培杰,刘树勋,等. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造,2001,50(10):63-67
- [9] 刘正,王中光,王越,等. 压铸镁合金在汽车工业中的应用和发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金,1999,5(6):55-58
- [10] 姚军,孙广平,贾树盛. 镁合金表面处理的研究进展[J]. 焊接技术,2004,33(6):4-8
- [11] Domenech S C, Lima J E, Drago V. Electroless plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly films [J]. Applied Surface Science,2003,220(1-4):238-250
- [12] Gray J E, P R, Griffiths K. Mechanism of adhesion of electroless-deposited silver on poly(ether urethane) [J]. Thin Solid Films,2005,484(1/2):196-207
- [13] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 126-132
- [14] Bierwagen Gordon P. Reflections on corrosion control by organic coatings [J]. Progress in Organic Coatings,1996,28(1):43-48
- [15] 李贤成. 镀银防变色处理[J]. 材料保护,2002,35(11):61-62
- [16] 王宇,张骁勇,毛丽,等. 空心玻璃微珠化学镀银的研究[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(5):753-756
- [17] GB/T 9286-1998. 1999, Paints and varnishes-cross cut test for films [S].
- [18] Mei Fang, Shi Donglu. Electroless plating of thin silver films on porous  $Al_2O_3$  substrate and the study of deposition kinetics [J]. Tsinghua Science and Technology, 2005,10(6):680-689

(上接第 33 页)

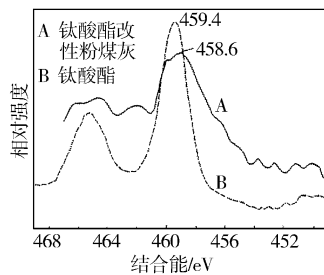


图 6 钛酸酯改性粉煤灰表面  $Ti_{2p}$  XPS 图谱

Figure 6 The  $Ti_{2p}$  XPS pattern of fly ash treated by titanate

3) 钛酸酯在粉煤灰表面既有化学吸附,又有物理吸附,其中以化学吸附为主。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 鲁彦玲. 钛酸酯偶联剂在铜-环氧导电涂料中的作用研究[J]. 表面

(上接第 44 页)

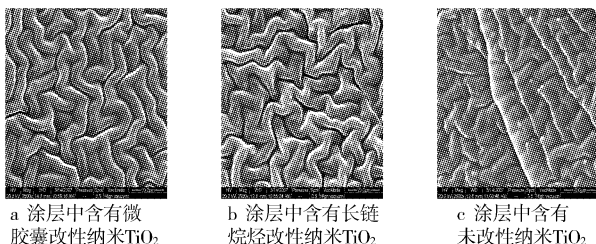


图 6 纳米复合涂层微观形貌 2500 ×

Figure 6 The micromorphology picture of nano-composite coatings 2500 × 体在有机高分子物质中的分散比长链烷烃改性的纳米  $TiO_2$  粉体更为均匀,因此证明微胶囊法对纳米  $TiO_2$  粉体进行表面改性更为有效。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 温霖,张人韬,田红. 纳米  $TiO_2$  分散及对涂料的改性研究[J]. 化

技术,2006,35(2):21-23

- [2] 王德海. 改性煤矸石粉对轻便雨靴外底补强性能的影响[J]. 非金属矿,1995,103(1):47-49
- [3] 罗少杰. 钛酸酯偶联剂改性  $CaCO_3$  及在生产中的应用[J]. 特种橡胶制品,1989,10(3):21-23
- [4] 吴季怀,魏从蓉,沈振,等. 作为硅橡胶增强填料的超细改性矿物粉体研究[J]. 矿物学报,2001,21(3):413-418
- [5] 彭树文,赵振民,鲁建春,等. 改性膨润土在 NR 胶料中的应用[J]. 橡胶工业,1998,45(8):474-475
- [6] 乔放,晓光,关淑敏. 硅灰石增稠聚合物的界面粘接判据[J]. 高分子材料科学与工程,1999,12(6):63-67
- [7] 沈振,吴季怀. 滑石-硅灰石复合矿物填充剂应用于硅橡胶[J]. 合成橡胶工业,1999,22(3):174-176
- [8] 陈友治,丁庆军,徐瑛,等. 粉煤灰的改性及应用研究[J]. 武汉理工大学学报,2001,23(11):19-21
- [9] WU Jihuai, HUANG Jinling, CHEN Waisheng. Preparation of Modified ultra-fine mineral powder and interaction between mineral filler and silicone rubber[J]. Journal of Materials processing Technology, 2003,137(7):40-44
- [10] 李德. 纳米复合涂层的制备[J]. 化学工程师,2004,108(9):17-19
- [11] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001. 2-8
- [12] 李宗威,朱永法.  $TiO_2$  纳米粒子的表面修饰研究[J]. 化学学报,2003,1(9):1484-1487
- [13] 林玉兰. 钛酸酯偶联剂对包硅铝钛白粉表面的有机改性[J]. 物理化学学报,2001,17(2):169-172
- [14] 王子银,张征林,夏明芳.  $SnO_2$  改性  $TiO_2$  光催化涂料的制备及性能测试[J]. 涂料工业,2003,33(8):16-19
- [15] 邹玲. 表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理[J]. 物理化学学报,2001,17(4):305-309
- [16] 陈云辉,李文芳,杜军,等. 纳米  $SiO_2$  粉体新型表面活性剂复合改性工艺研究[J]. 表面技术,2006,35(5):34-36
- [17] Teofil Jesionowski, Andrzej Krysztafkiewicz. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas [J]. Applied Surface Science,2001,172:18-32
- [18] 王小燕,姚素薇,张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰,2005,24(10):42-45