



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103073012 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201310027317. X

(22) 申请日 2013. 01. 24

(71) 申请人 中国高岭土有限公司

地址 215151 江苏省苏州市高新区兴贤路
999 号

(72) 发明人 李青 陈丽昆 张忠飞 冯杰
申益兰 陆慧 张飞 文斐
邓毅超

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 马明渡

(51) Int. Cl.

C01B 33/44 (2006. 01)

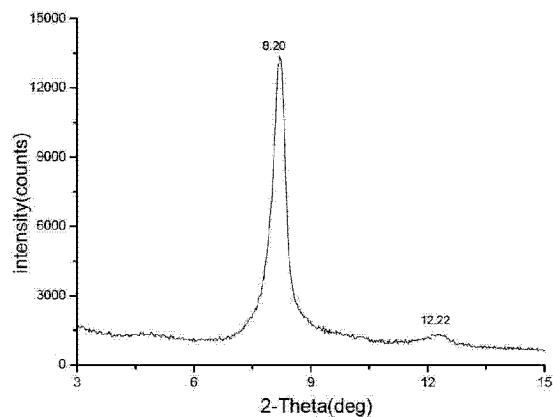
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种超细改性高岭土的制备方法

(57) 摘要

一种超细改性高岭土的制备方法,其特征在于:由下列步骤组成:第一步,将高岭土粉体与尿素在开放的容器中混合均匀并充分吸收空气中的水分得到混合物;第二步,加热混合物,使其在70~120℃条件下反应,制得高岭土-尿素插层复合物,插层率介于80%~98%;第三步,将复合物置于球磨机中,加入一定量分散剂和水,进行湿法研磨,研磨后高岭土-2微米含量在90%以上;抽滤脱水得高岭土泥饼;第四步,向高岭土泥饼中加入一定量硅烷偶联剂和水,在50~80℃条件下搅拌,发生偶联反应,实现改性;第五步,烘干改性高岭土,制得超细改性高岭土成品。本发明插层率高、对高岭土的晶体结构影响小、剥片效果好,制得的超细改性高岭土特别适用于橡塑材料和油性涂料。



1. 一种超细改性高岭土的制备方法,其特征在于:依次由下列步骤组成:

第一步,将经过选矿处理后的高岭土粉体与尿素按质量比为 1:0.3~1 称取,然后将二者在开放的容器中通过搅拌混合均匀并且在混合过程中充分吸收空气中的水分,从而得到混合物;

第二步,对第一步中制得的混合物在密闭环境中加热,使混合物在 70~120℃条件下反应 12~48 小时,使尿素分子插入高岭土片层之间,制得高岭土-尿素插层复合物,插层率介于 80%~98%;

第三步,将第二步中的高岭土-尿素插层复合物放置于球磨机中,再加入分散剂和水,进行湿法研磨 2~4 小时,研磨使高岭土被剥片,尿素溶于水中,高岭土颗粒度的 -2 微米含量在 90% 以上,其中,分散剂选自六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠、水玻璃中的任意一种或两种以上按任意比例的混合物,高岭土、分散剂与水的质量比为 1:0.001~0.005:5~10;再进行抽滤脱水,得到高岭土泥饼;

第四步,将第三步中的高岭土泥饼放置在搅拌器中,先加入水将高岭土泥饼化浆成矿浆;再向矿浆中加入硅烷偶联剂,在 50~80℃条件下搅拌 1~2 小时后,高岭土和硅烷偶联剂发生偶联反应,高岭土实现表面改性,其中,高岭土、硅烷偶联剂与水的质量比为 1:0.005~0.02:20;再对改性高岭土抽滤脱水,残留尿素被洗脱;

第五步,将第四步中的改性高岭土烘干,然后研磨制得超细改性高岭土成品。

一种超细改性高岭土的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高岭土超细化及表面改性领域,具体涉及一种超细改性高岭土的制备方法,该制备方法制备的超细改性高岭土尤其适用于橡塑材料和油性涂料。

背景技术

[0002] 高岭土是一种重要的非金属矿物,被广泛应用于油漆、涂料、造纸、橡胶、塑料、电缆、陶瓷、搪瓷、耐火材料、纺织、水泥、汽车、化学、环保、农业等领域。

[0003] 高岭土的主要成分是高岭石,其晶体结构特点是:单元层结构由两层组成,一层 $-\text{Si}-\text{O}-$ 四面体层和一层 $-\text{Al}-(\text{O}, \text{OH})-$ 八面体层连接而成。高岭土单元晶层,一面为 OH 层,一面为 O 层,而 $-\text{OH}$ 键具有强的极性,晶层与晶层之间容易形成氢键,这些结构单元层间靠氢键连接成重叠的层状堆叠,从此也就形成了高岭石的片状结构。晶层之间连接紧密,晶层间距仅为 0.72 纳米,故高岭土的分散度较低且性能比较稳定,几乎无晶格取代现象。我们可以通过将高岭石层与层之间剥离来获得粒径较小的高岭土甚至超细高岭土。超细高岭土作为化工添加材料,用于造纸、塑料及油漆行业,可显著提高产品的档次,增加产品的附加值。

[0004] 高岭土是近几年开发的一种新型橡塑制品填充剂,可提高橡塑产品的物理化学性能,有明显的补强性、电绝缘性等;高岭土用在油性涂料起充填骨架作用,具有高度分散能力,化学稳定性,耐腐,耐火,耐擦洗等性能。由于高岭土是一种亲水疏油的非金属矿物,其与橡塑材料、油性涂料并不相容,因此需对其进行表面改性,使其亲油疏水,改善其在橡塑材料或油性涂料中的分散性,从而提高高岭土 / 橡塑复合材料或油性涂料的性能。

[0005] 现有制备超细高岭土的方法主要是机械法,该法是用各种超微粉碎机将原料直接研磨粉碎成超微粉,超微粉碎机有球磨机、高能球磨机、行星磨、塔式粉碎机和气流磨等,这种方法工艺简单,制备效率高,但其并不能将高岭土进一步细磨至纳米级别,而且过度研磨会破坏高岭土的结构,导致其产品性能不佳。还有一种制备超细高岭土的方法是在化学插层过程中通过湿法研磨的方式使插层剂插入到高岭土片层,但这种方法控制性较差,也容易破坏高岭土的晶体结构,插层率还有待提高;另外现有技术中用于橡塑材料或油性涂料的高岭土一般在作为添加材料前只做表面改性处理,没有做超细化处理,也就是说高岭土的超细化处理和改性处理相脱离,因此造成高岭土与橡塑材料或油性涂料的相容性不高。为此,如何设计一种插层率高、对高岭土的晶体结构影响小、剥片效果好的超细改性高岭土的制备方法成为本发明研究的课题。

发明内容

[0006] 本发明目的是提供一种超细改性高岭土的制备方法,主要解决了目前制备超细高岭土的方法中控制性较差、容易破坏高岭土的晶体结构、插层率不高以及超细化处理和改性处理相脱离的问题。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种超细改性高岭土的制备方法,依

次由下列步骤组成：

第一步，将经过选矿后的高岭土粉体与尿素按质量比为 1:0.3 ~ 1 称取，然后将二者在开放的容器中混合均匀得到混合物，待混合物充分吸收空气中的水分后备用；

第二步，对第一步中制得的混合物在密闭环境中加热，使混合物在 70~120℃ 条件下反应 12~48 小时，使尿素分子插入高岭土片层之间，制得高岭土 - 尿素插层复合物，插层率介于 80% ~ 98%；

第三步，将第二步中的高岭土 - 尿素插层复合物放置于球磨机中，再加入一定量分散剂和水，进行湿法研磨 2~4 小时，研磨后高岭土被剥片，尿素溶于水中，高岭土颗粒度的 -2 微米含量在 90% 以上，其中，分散剂选自六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠、水玻璃中的任意一种或两种以上按任意比例的混合物，高岭土、分散剂与水的质量比为 1:0.001 ~ 0.005:5 ~ 10；再进行抽滤脱水，得到高岭土泥饼；

第四步，将第三步中的高岭土泥饼放置在搅拌器中，先加入水将高岭土泥饼化浆成矿浆；再向矿浆中加入硅烷偶联剂，在 50 ~ 80℃ 条件下搅拌 1 ~ 2 小时后，高岭土和硅烷偶联剂发生偶联反应，高岭土实现表面改性，其中，高岭土、硅烷偶联剂与水的质量比为 1:0.005 ~ 0.02:20；再对改性高岭土抽滤脱水，残留尿素被洗脱；

第五步，将第四步中的改性高岭土烘干，然后研磨制得超细改性高岭土成品。

[0008] 上述技术方案中的有关内容解释如下：

1、上述方案中，所述开放的容器指的是该容器为非封闭式容器，放置在其内的物品能够与空气接触。

[0009] 2、上述方案中，-2 微米含量指的是粉体中颗粒度小于 2 微米的粒径的含量，以质量百分率(%) 来记。

[0010] 3、上述方案中，所述第五步中烘干后，研磨的时间不用太长，只要该步中的高岭土不成块状而是变得松散细碎即可停止研磨。

[0011] 本发明设计构思是：高岭土是片层结构，用比较小的分子，如尿素进到层间，使层间距变大，而层间是依靠氢键接合，通过插层，使层间的作用力减小，高岭土容易被剥片。本发明一种超细改性高岭土的制备方法，总体设计构思是用尿素作为插层剂，直接与高岭土混合，在一定温度一定时间下发生插层反应，再湿法球磨剥片，并去除部分尿素，然后在搅拌器中用硅烷偶联剂进行湿法表面改性，最后烘干，稍加研磨制成成品。技术方案由五步组成：第一步，将高岭土与尿素按一定比例称取，并在开放的容器中混合均匀得到混合物，由于尿素吸湿性较强，混合物能够充分吸收空气中的水分；第二步，将第一步中的混合物干法加热，以进行插层反应，尿素分子插入高岭土片层之间，由于没有进行研磨使得插层过程容易控制，不会影响高岭土的晶体结构；第三步，剥片，洗脱，此时高岭土颗粒度的 -2 微米含量在 90% 以上；第四步，用硅烷偶联剂对制得的超细高岭土进行改性处理，使高岭土能够亲油疏水；第五步，烘干得到超细改性高岭土成品。

[0012] 由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有下列优点和效果：

1、本发明利用尿素作为高岭土插层剂，与其他插层剂相比尿素比较便宜，该方法的成本低；在插层过程中无需加水及研磨，而是通过干法加热的方式使尿素小分子插入高岭土片层，该方法控制性强，插层效率高，插层率最高可达 98%。

[0013] 2、本发明采用先插层再通过湿法球磨辅助剥片的方法实现高岭土的超细化，对高

岭土晶体结构影响小,剥片效果好,高岭土颗粒度的-2微米含量在90%以上。

[0014] 3、本发明在制备超细高岭土的同时完成了高岭土的表面改性,简化了高岭土深加工工艺,提高了生产效率并节约了成本,使制备出的超细改性高岭土特别适用于橡塑材料和油性涂料,增强了高岭土与橡塑材料以及油性涂料基体的相容性和结合力,提高了高岭土的分散性,从而改善了橡塑材料和油性涂料的物理性能。

附图说明

[0015] 附图1为本发明实施例一的高岭土产品的XRD图谱;

附图2为本发明实施例一的高岭土-尿素插层复合物的XRD图谱;

附图3为本发明实施例二的高岭土-尿素插层复合物的XRD图谱;

附图4为本发明实施例三的高岭土-尿素插层复合物的XRD图谱;

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

实施例一:一种超细改性高岭土的制备方法

依次由下列步骤组成:

第一步,分别称取中国高岭土有限公司高岭土粉体(牌号为RF0)产品50g、尿素50g,然后将二者在非密闭的旋涡混合器中混合均匀得到混合物,待混合物充分吸收空气中的水分后备用;

第二步,对第一步中制得的混合物在密闭环境中加热,使混合物在120℃条件下反应48小时,使尿素分子插入高岭土片层之间,制得高岭土-尿素插层复合物,插层率达到98%。根据附图1和附图2所示的X射线衍射图谱得知,未插层时高岭土001面衍射峰 $2\theta \approx 12.30^\circ$,层间距 $d_{001} = 0.74\text{nm}$ 。当尿素插层时,其001面衍射峰向小角度偏移至 $2\theta \approx 8.20^\circ$,层间距 $d_{001} = 1.08\text{nm}$ 。高岭土层间距增大表明尿素分子已经插入到高岭土层间。根据插层反应程度公式: $IRs = I_i(001) / (I_k(001) + I_i(001))$,计算得出此时插层率,IRs为插层率, $I_i(001)$ 为新的001面衍射峰强度, $I_k(001)$ 为原001面衍射峰强度。

[0017] 第三步,将第二步中的高岭土-尿素插层复合物放置于球磨机中,再加入六偏磷酸钠0.05g,聚丙烯酸钠0.05g,水玻璃0.15g,水500mL,进行湿法研磨4小时,研磨后高岭土被剥片,尿素溶于水中,高岭土颗粒度的-2微米含量在95%;再进行抽滤脱水,得到高岭土泥饼。

[0018] 第四步,将第三步中的高岭土泥饼放置在搅拌器中,先加入水将高岭土泥饼化浆成矿浆;再向矿浆中加入硅烷偶联剂(产品牌号为KH570)1g,水1000mL,在80℃条件下搅拌2小时后,高岭土和硅烷偶联剂发生偶联反应,高岭土实现表面改性,其中,高岭土、硅烷偶联剂与水的质量比为1:0.02:20;再对改性高岭土抽滤脱水,残留尿素被洗脱。

[0019] 第五步,将第四步中的改性高岭土在80℃下烘干6小时,然后研磨制得超细改性高岭土成品。改性效果表征采用表面润湿法,得到渗透时间(浸润液:水)在20分钟以上,表明超细改性高岭土亲油疏水,见表1所示:

表1 RF0和超细改性高岭土性能比较

	-2 微米含量 (%)	渗透时间 (分钟)
RF0	65	1
超细改性高岭土	95	25

上述表面润湿法测试渗透时间的操作方法：取一平口小容器，装满待测填料，振实压平，再将浸润液（水）滴在填料表面上，并记录液滴完全渗透到填料中所需的时间。

[0020] 将 RF0 和超细改性高岭土成品分别添加到氯丁橡胶进行应用试验。未添加高岭土填料的氯丁橡胶记为 CR，添加 RF0 的氯丁橡胶记为 CR-RF0，添加超细改性高岭土的氯丁橡胶记为 CR-CGRFO，以上三种氯丁橡胶的配方见表 2 所示。表 3 表示氯丁橡胶在未添加高岭土填料、添加普通高岭土填料以及添加超细改性高岭土填料时的力学性能对比，从中可以得知添加超细改性高岭土的氯丁橡胶的力学性能明显较好。

[0021] 表 2 橡胶应用试验配方

配方编号 /重量份数	CR	CR-RFO	CR-CGRFO
氯丁橡胶 CR-121	100	100	100
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
防老剂 MB	1	1	1
氧化镁	4	4	4
填料	0	(RFO) 40	(CGRFO) 40
邻苯二甲酸 二丁酯	3	3	3
氧化锌	5	5	5
硫	1	1	1
促进剂 D	0.5	0.5	0.5

表 3 橡胶力学性能分析

名称	拉伸强度 (MPa)	拉伸伸长 率(%)	300%定伸应力 (MPa)	永久变 形(%)	撕裂强度 (kN/m)
CR	14	1825	3.2	20	12.2
CR-RFO	16.3	1814	3.6	47	20.9
CR-CGRFO	19.6	1900	5.2	45	23.7

实施例二：一种超细改性高岭土的制备方法

第一步，分别称取中国高岭土有限公司高岭土粉体（牌号为 RF0）产品 70g、尿素 30g，然后将二者在非密闭的旋涡混合器中混合均匀得到混合物，待混合物充分吸收空气中的水分

后备用；

第二步，对第一步中制得的混合物在密闭环境中加热，使混合物在 100℃ 条件下反应 24 小时，使尿素分子插入高岭土片层之间，制得高岭土－尿素插层复合物，插层率达到 88%；根据附图 3 所示，未插层时高岭土 001 面衍射峰 $2\theta \approx 12.30^\circ$ ，层间距 $d_{001} = 0.74\text{nm}$ 。当尿素插层时，其 001 面衍射峰向小角度偏移至 $2\theta \approx 8.24^\circ$ ，层间距 $d_{001} = 1.06\text{nm}$ 。高岭土层间距增大表明尿素分子已经插入到高岭土层间。根据插层反应程度公式： $IRs=Ii(001)/(Ik(001)+Ii(001))$ ，计算得出此时插层率，IRs 为插层率，Ii(001) 为新的 001 面衍射峰强度，Ik(001) 为原 001 面衍射峰强度。

[0022] 第三步，将第二步中的高岭土－尿素插层复合物放置于球磨机中，再加入六偏磷酸钠 0.14g，水玻璃 0.14g，水 700mL，进行湿法研磨 3 小时，研磨后高岭土被剥片，尿素溶于水，高岭土颗粒度的 -2 微米含量在 92%；再进行抽滤脱水，得到高岭土泥饼。

[0023] 第四步，将第三步中的高岭土泥饼放置在搅拌器中，先加入水将高岭土泥饼化浆成矿浆；再向矿浆中加入硅烷偶联剂（产品牌号为 KH570）1.05g，水 1400mL，在 70℃ 条件下搅拌 1.5 小时后，高岭土和硅烷偶联剂发生偶联反应，高岭土实现表面改性；再对改性高岭土抽滤脱水，残留尿素被洗脱。

[0024] 第五步，将第四步中的改性高岭土在 80℃ 下烘干 6 小时，然后研磨制得超细改性高岭土成品。改性效果表征采用表面润湿法，得到渗透时间（浸润液：水）在 20 分钟以上，表明超细改性高岭土亲油疏水，见表 4 所示：

表 4 RF0 和超细改性高岭土性能比较

	-2 微米含量 (%)	渗透时间 (分钟)
RF0	65	1
超细改性高岭土	92	23

渗透时间的测试方法同实施例一。

[0025] 实施例三：一种超细改性高岭土的制备方法

依次由下列步骤组成：

第一步，分别称取中国高岭土有限公司高岭土粉体（牌号为 RF0）产品 90g、尿素 10g，然后将二者在非密闭的旋涡混合器中混合均匀得到混合物，待混合物充分吸收空气中的水分后备用；

第二步，对第一步中制得的混合物在密闭环境中加热，使混合物在 70℃ 条件下反应 12 小时，使尿素分子插入高岭土片层之间，制得高岭土－尿素插层复合物，插层率达到 81%；根据附图 4 所示，未插层时高岭土 001 面衍射峰 $2\theta \approx 12.30^\circ$ ，层间距 $d_{001} = 0.74\text{nm}$ 。当尿素插层时，其 001 面衍射峰向小角度偏移至 $2\theta \approx 8.18^\circ$ ，层间距 $d_{001} = 1.06\text{nm}$ 。高岭土层间距增大表明尿素分子已经插入到高岭土层间。根据插层反应程度公式： $IRs=Ii(001)/(Ik(001)+Ii(001))$ ，计算得出此时插层率，IRs 为插层率，Ii(001) 为新的 001 面衍射峰强度，Ik(001) 为原 001 面衍射峰强度。

[0026] 第三步，将第二步中的高岭土－尿素插层复合物放置于球磨机中，再加入六偏磷酸钠 0.09g，水 450mL，进行湿法研磨 2 小时，研磨后高岭土被剥片，尿素溶于水，高岭土颗粒度的 -2 微米含量在 90%；再进行抽滤脱水，得到高岭土泥饼；

第四步,将第三步中的高岭土泥饼放置在搅拌器中,先加入水将高岭土泥饼化浆成矿浆;再向矿浆中加入硅烷偶联剂(产品牌号为 KH570) 0.45g,水 1000mL,在 50℃条件下搅拌 1 小时后,高岭土和硅烷偶联剂发生偶联反应,高岭土实现表面改性,其中,高岭土、硅烷偶联剂与水的质量比为 1:0.005:20;再对改性高岭土抽滤脱水,残留尿素被洗脱;

第五步,将第四步中的改性高岭土在 80℃下烘干 4 小时,然后研磨制得超细改性高岭土成品。改性效果表征采用表面润湿法,得到渗透时间(浸润液:水)在 20 分钟,表明超细改性高岭土亲油疏水,见表 5 所示:

表 5 RF0 和超细改性高岭土性能比较

	-2 微米含量(%)	渗透时间(分钟)
RF0	65	1
超细改性高岭土	90	20

渗透时间的测试方法同实施例一。

[0027] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

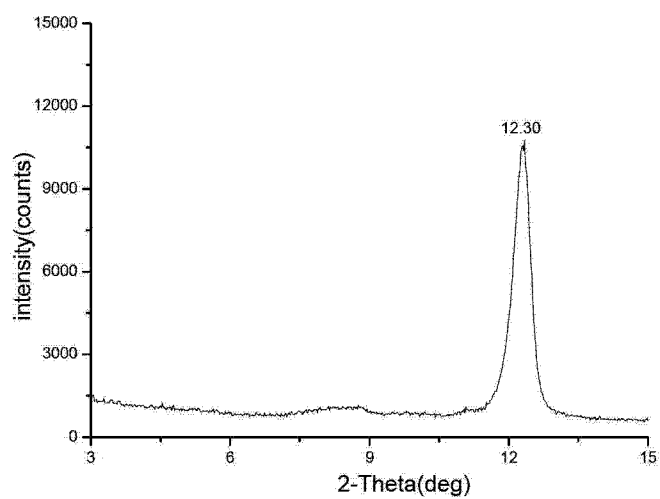


图 1

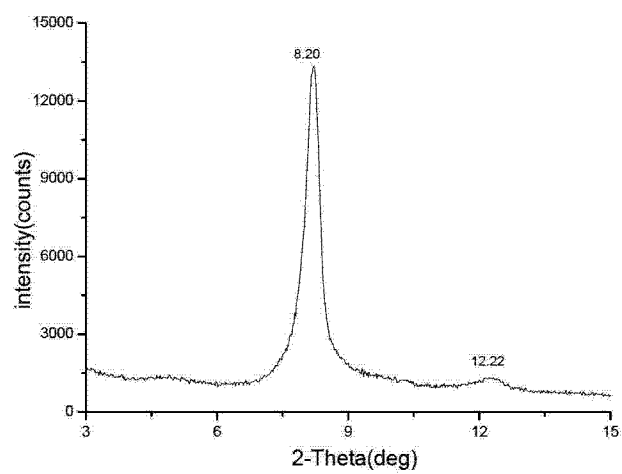


图 2

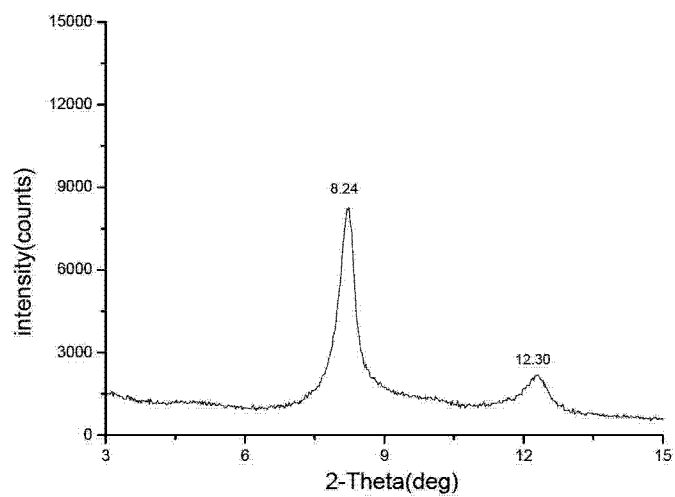


图 3

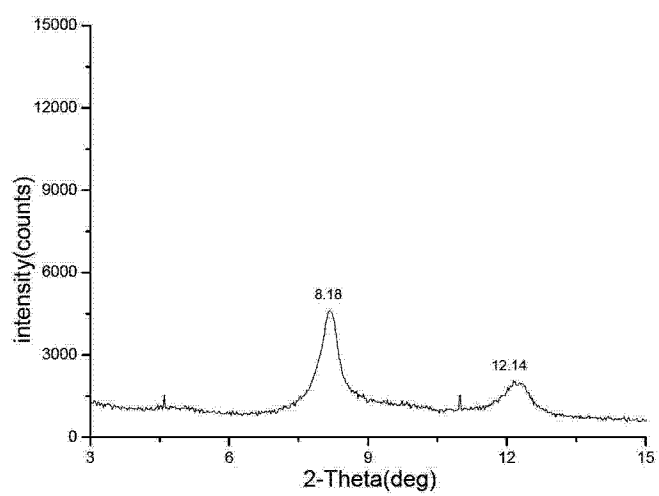


图 4