



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114085552 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 25

(21) 申请号 202111357347.8 *C08L 27/12* (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.16 *C08L 91/06* (2006.01)

(71) 申请人 江西广源化工有限责任公司 *C08K 9/06* (2006.01)

地址 343000 江西省吉安市永丰县城南工业园区 *C08K 3/34* (2006.01)

申请人 江西广源销售有限公司 *C08K 7/10* (2006.01)

连州市广源碳酸钙有限责任公司

(72) 发明人 宋波 彭鹤松 李海滨 肖毓秀
陈超 王光硕

(74) 专利代理机构 北京方圆嘉禾知识产权代理有限公司 11385

代理人 吕永齐

(51) Int. Cl.
C09C 1/30 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种改性硅灰石及其制备方法和在氟橡胶中的应用

(57) 摘要

本发明属于硅灰石填料技术领域,尤其涉及一种改性硅灰石及其制备方法和在氟橡胶中的应用。本发明提供的制备方法:将硅灰石浆料和复合硅烷偶联剂水解液混合,进行表面改性处理,得到改性硅灰石,所述复合硅烷偶联剂水解液由复合硅烷偶联剂在水和低碳醇的混合溶剂中水解得到,所述复合硅烷偶联剂包括乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂,所述硅灰石浆料中硅灰石的质量百分比 $\leq 25\%$,所述复合硅烷偶联剂和所述硅灰石的质量比 $\geq 1.2\%$ 。本发明提供的制备方法改性硅灰石表面改性效果好制备氟橡胶时补强性好,制备的氟橡胶具有出色的拉伸强度和断裂伸长率。



CN 114085552 A

1. 一种改性硅灰石的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将硅灰石浆料和复合硅烷偶联剂水解液混合,进行表面改性处理,得到改性硅灰石,所述复合硅烷偶联剂水解液由复合硅烷偶联剂在水和低碳醇的混合溶剂中水解得到,所述复合硅烷偶联剂包括乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ - (2,3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷偶联剂,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂中的氨基包括伯氨基团和/或仲氨基团,所述硅灰石浆料中硅灰石的质量百分比 $\leq 25\%$,所述复合硅烷偶联剂和所述硅灰石的质量比 $\geq 1.2\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ - (2,3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷偶联剂的质量比为(5~6):1。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述复合硅烷偶联剂、水和低碳醇的质量比为(20~25):(7~9):(67~72)。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述表面改性处理的保温温度为70~90°C,所述表面改性处理的保温时间为20~30min。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述硅灰石浆料的制备方法包括以下步骤:

将硅灰石精矿经气流磨研磨,得到硅灰石粗粉;

将所述硅灰石粗粉和水混合得到硅灰石粗粉浆料;

将所述硅灰石粗粉浆料进行湿法研磨,得到所述硅灰石浆料,所述湿法研磨时搅拌磨的转速为1800~2200rpm。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述湿法研磨时,所述硅灰石粗粉浆料的进料速度为6~8L/min。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述气流磨研磨时,空气的压力为0.65~1.2MPa,空气的流速为40~45m³/min,所述气流磨研磨的功率为200~300kW。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述湿法研磨时,研磨介质的填充率为70~75%,所述研磨介质为氧化锆研磨珠,所述氧化锆研磨珠的粒径为1.2~2mm。

9. 权利要求1~8任一项所述制备方法制备得到的改性硅灰石。

10. 权利要求9所述的改性硅灰石在氟橡胶中的应用。

一种改性硅灰石及其制备方法和在氟橡胶中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于硅灰石填料技术领域,尤其涉及一种改性硅灰石及其制备方法和在氟橡胶中的应用。

背景技术

[0002] 氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的合成高分子弹性体。氟原子的引入,赋予橡胶优异的耐热性、抗氧化性、耐油性、耐腐蚀性和耐大气老化性,在航天、航空、汽车、石油和家用电器等领域得到了广泛应用,是国防尖端工业中无法替代的关键材料。

[0003] 氟橡胶一般由生胶、硫化体系、酸接受剂和补强体系组成各种实用配方,其中,补强体系一般使用改性硅灰石或硅藻土作为半补强剂,其中以改性硅灰石效果最好。

[0004] 目前,改性硅灰石常使用硬脂酸、铝酸酯偶联剂或硅烷偶联剂等改性剂进行干法改性,但改性剂包覆效果差,改性效果不理想,以现有干法改性方法得到的改性硅灰石作为氟橡胶的半补强剂生产的氟橡胶存在拉伸强度和断裂伸长率较差的问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种改性硅灰石及其制备方法和在氟橡胶中的应用,本发明提供的改性硅灰石表面改性效果好,与树脂或橡胶的相容性好,制备氟橡胶时补强性好,制备的氟橡胶具有出色的拉伸强度和断裂伸长率。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种改性硅灰石的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将硅灰石浆料和复合硅烷偶联剂水解液混合,进行表面改性处理,得到改性硅灰石,所述复合硅烷偶联剂水解液由复合硅烷偶联剂在水和低碳醇的混合溶剂中水解得到,所述复合硅烷偶联剂包括乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂中的氨基包括伯氨基团和/或仲氨基团,所述硅灰石浆料中硅灰石的质量百分比 $\leq 25\%$,所述复合硅烷偶联剂和所述硅灰石的质量比 $\geq 1.2\%$ 。

[0009] 优选的,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂的质量比为(5~6):1。

[0010] 优选的,所述复合硅烷偶联剂、水和低碳醇的质量比为(20~25):(7~9):(67~72)。

[0011] 优选的,所述表面改性处理的保温温度为70~90℃,所述表面改性处理的保温时间为20~30min。

[0012] 优选的,所述硅灰石浆料的制备方法包括以下步骤:

[0013] 将硅灰石精矿经气流磨研磨,得到硅灰石粗粉;

[0014] 将所述硅灰石粗粉和水混合得到硅灰石粗粉浆料;

[0015] 将所述硅灰石粗粉浆料进行湿法研磨,得到所述硅灰石浆料,所述湿法研磨时搅拌磨的转速为1800~2200rpm。

[0016] 优选的,所述湿法研磨时,所述硅灰石粗粉浆料的进料速度为6~8L/min。

[0017] 优选的,所述气流磨研磨时,空气的压力为0.65~1.2MPa,空气的流速为40~45m³/min,所述气流磨研磨的功率为200~300kW。

[0018] 优选的,所述湿法研磨时,研磨介质的填充率为70~75%,所述研磨介质为氧化锆研磨珠,所述氧化锆研磨珠的粒径为1.2~2mm。

[0019] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的改性硅灰石。

[0020] 本发明提供了上述技术方案所述的改性硅灰石在氟橡胶中的应用。

[0021] 本发明提供了一种改性硅灰石的制备方法,包括以下步骤:将硅灰石浆料和复合硅烷偶联剂水解液混合,进行表面改性处理,得到改性硅灰石,所述复合硅烷偶联剂水解液由复合硅烷偶联剂在水和低碳醇的混合溶剂中水解得到,所述复合硅烷偶联剂包括乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂中的氨基包括伯氨基团和/或仲氨基团,所述硅灰石浆料中硅灰石的质量百分比 \leq 25%,所述复合硅烷偶联剂和所述硅灰石的质量比 \geq 1.2%。本发明提供的制备方法采用复合硅烷偶联剂水解液对所述硅灰石进行表面改性处理,所述复合硅烷偶联剂水解液由复合硅烷偶联剂在水和低碳醇的混合溶剂中水解得到,所述复合硅烷偶联剂包括含乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂中的氨基包括伯氨基团和/或仲氨基团,由于所述复合硅烷水解液采用含伯氨基团和/或仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂为原料,能够使所述复合硅烷偶联剂水解液呈碱性,从而使水解液中的硅烷偶联剂的一端形成硅醇,与所述硅灰石表面的羟基基团发生水解缩合反应,在所述硅灰石表面连接乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂,从而对所述硅灰石进行表面改性。本发明通过采用乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂复配并控制所述复合硅烷偶联剂和所述硅灰石的质量比 \geq 1.2%,能够使所述硅灰石表面改性充分。同时,本发明控制所述硅灰石浆料中硅灰石的质量百分比 \leq 25%,确保硅灰石浆料的粘度较小,浆料中的硅灰石不易团聚,与复合硅烷偶联剂水解液中的复合硅烷偶联剂进行表面改性时,能够使硅灰石表面的羟基尽可能多的硅烷偶联剂反应,改性效果好。由此,本发明提供的制备方法改性硅灰石表面改性效果好,与树脂或橡胶的相容性好,制备氟橡胶时补强性好,制备的氟橡胶具有出色的拉伸强度和断裂伸长率。由实施例的结果表明,由本发明制备的的改性硅灰石作为补强剂制备的氟橡胶力学性能优异,拉伸强度 \geq 13.2MPa,断裂伸长率 \geq 252%。

[0022] 本发明提供的制备方法步骤简单,适应于工业生产。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例提供的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供了一种改性硅灰石的制备方法,包括以下步骤:

[0025] 将硅灰石浆料和复合硅烷偶联剂水解液混合,进行表面改性处理,得到改性硅灰石,所述复合硅烷偶联剂水解液由复合硅烷偶联剂在水和低碳醇的混合溶剂中水解得到,所述复合硅烷偶联剂乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联

剂,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂中的氨基包括伯氨基团和/或仲氨基团,所述硅灰石浆料中硅灰石的质量百分比 $\leq 25\%$,所述复合硅烷偶联剂和所述硅灰石的质量比 $\geq 1.2\%$ 。

[0026] 本发明中,如无特殊说明,所用原料均为本领域技术人员数值的市售产品。

[0027] 本发明将硅灰石浆料和复合硅烷偶联剂水解液混合,进行表面改性处理,得到改性硅灰石。

[0028] 在本发明中,所述硅灰石浆料中硅灰石的质量百分比 $\leq 25\%$,优选为20~25%,在本发明的实施例中,可具体为20%、22%或25%。

[0029] 在本发明中,所述硅灰石浆料的制备方法优选包括以下步骤:

[0030] 将硅灰石精矿经气流磨研磨,得到硅灰石粗粉;

[0031] 将所述硅灰石粗粉和水混合得到硅灰石粗粉浆料;

[0032] 将所述硅灰石粗粉浆料进行湿法研磨,得到所述硅灰石浆料,所述湿法研磨时的转速为1800~2200rpm。

[0033] 本发明优选将硅灰石精矿经气流磨研磨,得到硅灰石粗粉。

[0034] 在本发明中,所述硅灰石精矿中二氧化硅的质量百分比优选 $\geq 51\%$,更优选为51.75%。在本发明中,所述硅灰石精矿中氧化钙的质量百分比优选 $\geq 44.5\%$,更优选为48.25%。

[0035] 在本发明中,所述硅灰石精矿的粒径优选为1.7~5mm,更优选为2~4mm。本发明对所述硅灰石的来源没有特殊要求,在本发明的具体实施例中,所述硅灰石精矿为长纤维硅灰石精矿。

[0036] 本发明优选对所述硅灰石精矿进行前处理,在本发明中,所述前处理优选包括:将所述硅灰石依次进行水洗、干燥、粗破碎和筛分。在本发明中,所述水洗优选为将所述硅灰石和水混合进行洗涤,在本发明中,所述水洗的次数优选为2次,本发明对所述水洗的具体实施过程没有特殊要求,本发明通过水洗将所述硅灰石表面的杂质去除。

[0037] 本发明优选将水洗后的硅灰石干燥,在本发明中,所述干燥的具体方式优选为晾干。

[0038] 本发明优选将晾干后的硅灰石粗破碎。在本发明中,所述粗破碎优选包括:依次进行第一段颚式破碎和第二段颚式破碎。在本发明中,所述第一段颚式破碎时,颚式破碎机的功率优选为25~35kW,更优选为30kW,所述颚式破碎机的主轴转速优选为250~300r/min,更优选为275r/min。在本发明中,所述第二段颚式破碎时,颚式破碎机的功率优选为15~20kW,更优选为18.5kW,所述颚式破碎机的主轴转速优选为250~350r/min,更优选为300r/min。本发明对所述筛分的具体实施过程没有特殊要求。本发明通过粗破碎和筛分将所述硅灰石的粒径控制为1.7~5mm。

[0039] 在本发明中,所述气流磨研磨时,空气的压力优选为0.65~1.2MPa,更优选为0.7~1.1MPa。在本发明中,所述空气的流速优选为40~45m³/min,更优选为42~43m³/min。在本发明中,所述气流磨研磨的功率优选为200~300kW,更优选为250~280kW。

[0040] 在本发明中,所述硅灰石粗粉的粒径优选为38~45 μ m。

[0041] 本发明优选通过气流磨研磨处理所述硅灰石精矿制备硅灰石粗粉,并控制气流磨研磨时,空气的压力为0.65~1.2MPa,空气的流速为40~45m³/min,气流磨研磨的功率为200~300kW,能够有效保持所述硅灰石的针状形貌,得到针状形貌的硅灰石粗粉。

[0042] 得到硅灰石粗粉后,本发明优选将所述硅灰石粗粉和水混合得到硅灰石粗粉浆料。

[0043] 在本发明中,所述硅灰石粗粉浆料中硅灰石粗粉的质量百分比 $\leq 25\%$,优选为 $20\sim 25\%$,更优选为 $21.5\sim 23\%$ 。

[0044] 在本发明中,所述硅灰石粗粉和水混合时优选在配料桶中进行。本发明对所述硅灰石粗粉和水混合的具体实施过程没有特殊要求。

[0045] 得到所述硅灰石粗粉浆料后,本发明优选采用隔膜泵将所述硅灰石粗粉浆料由所述配料桶输送至缓冲桶内存放。

[0046] 得到所述硅灰石粗粉浆料后,本发明优选将所述硅灰石粗粉浆料进行湿法研磨,得到所述硅灰石浆料,所述湿法研磨时的转速为 $1800\sim 2200\text{rpm}$ 。

[0047] 在本发明中,所述湿法研磨优选在立式搅拌磨中进行。在本发明的具体实施例中,所述立式搅拌磨的体积具体为 3600L 。

[0048] 在本发明中,所述湿法研磨时,所述硅灰石粗粉浆料的进料速度优选为 $6\sim 8\text{L}/\text{min}$,更优选为 $6.2\sim 7.5\text{L}/\text{min}$ 。本发明优选将所述硅灰石粗粉浆料由所述缓冲桶输送至所述立式搅拌磨中,本发明优选采用隔膜泵输送所述硅灰石粗粉浆料,所述隔膜泵的供料速度优选为 $10\sim 15\text{Hz}$,更优选为 $11\sim 13\text{Hz}$ 。

[0049] 在本发明中,所述湿法研磨时,搅拌磨的转速优选为 $1800\sim 2200\text{rpm}$,更优选为 $1950\sim 2150\text{rpm}$ 。在本发明中,所述研磨的时间优选为 $30\sim 60\text{min}$,更优选为 $40\sim 50\text{min}$ 。

[0050] 在本发明中,所述研磨介质的填充率优选为 $70\sim 75\%$,更优选为 $71.5\sim 73\%$ 。在本发明中,所述研磨介质优选为氧化锆研磨珠,所述氧化锆研磨珠的粒径优选为 $1.2\sim 2\text{mm}$ 更优选为 $1.5\sim 1.8\text{mm}$ 。在本发明中,所述氧化锆研磨珠的真是密度优选为 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0051] 本发明优选通过控制所述隔膜泵的供料速度优选为 $10\sim 15\text{Hz}$,同时控制所述搅拌磨的转速优选为 $1800\sim 2200\text{rpm}$ 能够得到所述硅灰石浆料中的硅灰石为超细粉体,在本发明中,所述硅灰石浆料中的硅灰石长径比优选为 $(4\sim 5):1$, D_{50} 优选为 $3.1\sim 3.3\mu\text{m}$ 。

[0052] 本发明优选采用隔膜泵将所述硅灰石浆料输送至所述反应釜中进行表面改性处理。

[0053] 本发明优选对所述硅灰石浆料进行超声处理后再与所述复合硅烷偶联剂水解液混合。

[0054] 在本发明中,所述超声处理时的超声功率优选为 $25\sim 30\text{kHz}$,更优选为 28kHz 。在本发明中,所述超声处理时的超声时间优选为 $3\sim 5\text{min}$ 。在本发明中,所述超声处理的温度优选为 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 。

[0055] 本发明在与所述复合硅烷偶联剂水解液混合之前,对所述硅灰石浆料进行超声处理,并控制超声功率为 $25\sim 30\text{kHz}$,超声时间为 $3\sim 5\text{min}$,超声处理的温度为 $70\sim 90^\circ\text{C}$,能够使所述硅灰石浆料中的硅灰石分散均匀,有利于与所述复合偶联剂水解液反应。

[0056] 在本发明中,所述复合硅烷偶联剂水解液由复合硅烷偶联剂在水和低碳醇的混合溶剂中水解得到。

[0057] 在本发明中,所述复合硅烷偶联剂包括乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂,更优选包括乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂。在本发明中,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂中的氨基优选包括伯氨

基团和/或仲氨基团。

[0058] 在本发明中,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂的质量比优选为(5~6):1,更优选为(5.5~5.8):1。

[0059] 在本发明中,所述复合硅烷偶联剂、水和低碳醇的质量比优选为(20~25):(7~9):(67~72),更优选为(21.5~24):(7.5~8.5):(68~70)。

[0060] 在本发明中,所述复合硅烷水解液中包括含伯氨基团和/或仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂的原料,能够使所述复合硅烷偶联剂水解液呈碱性,从而使水解液中的硅烷偶联剂的一端形成硅醇,与所述硅灰石表面的羟基基团发生水解缩合反应从而对所述硅灰石进行表面改性。

[0061] 在本发明中,所述复合硅烷偶联剂水解液的制备方法优选包括以下步骤:

[0062] 将所述乙氧基氨基硅烷偶联剂、水和低碳醇预混,得到氨基硅烷溶液;

[0063] 将所述氨基硅烷溶液和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂终混进行水解反应,得到所述复合硅烷偶联剂水解液。

[0064] 本发明优选将所述乙氧基氨基硅烷偶联剂、水和低碳醇预混,得到氨基硅烷溶液。在本发明的具体实施例中,所述低碳醇具体为乙醇。在本发明中,所述预混优选在室温条件下进行,所述预混优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的时间优选为25~30min。在本发明中,所述乙氧基氨基硅烷偶联剂、水和低碳醇预混的顺序优选为将所述水和低碳醇混合得到混合溶剂,将所述混合溶剂和所述乙氧基氨基硅烷偶联剂混合。

[0065] 得到氨基硅烷溶液后,本发明将所述氨基硅烷溶液和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂终混进行水解反应,得到所述复合硅烷偶联剂水解液。在本发明中,所述终混优选在室温条件下进行,所述终混优选在搅拌的条件下进行,在本发明中,所述水解反应优选在室温条件下进行,所述水解反应优选在搅拌的条件下进行,所述终混后,水解反应的搅拌的时间优选为3~4h。

[0066] 在本发明中,所述复合硅烷偶联剂和所述硅灰石的质量比 $\geq 1.2\%$,优选为1.2~2.5%。

[0067] 本发明对所述硅灰石浆料和复合硅烷偶联剂水解液混合的具体实施过程没有特殊要求。

[0068] 在本发明中,所述表面改性处理的保温温度优选为70~90 $^{\circ}\text{C}$,更优选为75~85 $^{\circ}\text{C}$ 。在本发明中,所述表面改性处理的保温时间优选为20~30min,更优选为23~25min。在本发明中,所述表面改性处理优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速优选为200~400rpm,更优选为250~300rpm。在本发明的具体实施例中,所述表面改性处理用反应釜的容积优选为1000L。

[0069] 在本发明中,所述表面改性处理后得到改性硅灰石浆料,所述表面改性处理后,本发明优选还包括将所述改性硅灰石浆料进行后处理。在本发明中,所述后处理优选包括:依次进行干燥、分散、分级和包装。在本发明中,所述干燥优选为喷雾干燥,所述喷雾干燥时的进料温度优选为205~220 $^{\circ}\text{C}$,更优选为210~215 $^{\circ}\text{C}$ 。在本发明中,所述喷雾干燥时的出料温度优选为95~105 $^{\circ}\text{C}$,更优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0070] 本发明优选对所述干燥后的固体产物进行打散、分级和包装,本发明对所述打散、分级和包装的具体实施过程没有特殊要求。

[0071] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的改性硅灰石。在本发明中，所述改性硅灰石的D50优选为3.18~3.27 μm 。所述改性硅灰石的长径比优选为(4.3~5):1。

[0072] 本发明提供了上述技术方案所述改性硅灰石在氟橡胶中的应用。

[0073] 在本发明中，所述改性硅灰石优选作为所述氟橡胶的半补强剂使用。

[0074] 在本发明中，所述改性硅灰石和氟橡胶生胶的质量比优选为(1~2):10，优选为3:20。

[0075] 本发明对所述氟橡胶的组成配方没有特殊要求。

[0076] 本发明对所述氟橡胶的制备方法没有特殊要求。

[0077] 下面将结合本发明中的实施例，对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0078] 实施例1

[0079] 按照图1所示的工艺流程，选取二氧化硅含量大于51%，氧化钙含量大于44.5%的高纯长纤维硅灰石精矿水洗和晾干后，依次经第一段颚式破碎，颚式破碎机的功率为30kW，颚式破碎机的主轴转速为275r/min；第二段颚式破碎，颚式破碎机的功率为18.5kW，颚式破碎机的主轴转速为300r/min后，经过5~10目的筛子筛分，得到粒径为1.7~5mm的长纤维硅灰石精矿颗粒。

[0080] 将硅灰石精矿石颗粒输送进入气流磨研磨，空气的压力为1.2MPa，空气的流速为41.5m³/min，气流磨研磨的功率为250kW，得到粒径为38~45 μm 的长纤维硅灰石粗粉。

[0081] 在配浆桶中加入水、长纤维硅灰石粗粉配置成硅灰石百分比为20%的硅灰石粗粉浆料。采用1号隔膜泵将硅灰石粗粉浆料输送至缓冲桶内，再经2号隔膜泵输送至立式搅拌磨中进行湿法研磨；2号隔膜泵的供料频率为15Hz，搅拌磨转速为1800rpm，研磨时间45min，立式搅拌磨的容积为3600L，搅拌磨内氧化锆研磨珠的填充率为70%，氧化锆研磨珠的真实密度6.0g/cm³，直径为1.2mm。研磨后得到超细针状硅灰石浆料。

[0082] 将所述含伯氨基团和仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂、水和乙醇搅拌预混25min得到氨基硅烷溶液后，将氨基硅烷溶液和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂搅拌终混4h得到所述复合硅烷偶联剂水解液。其中，复合硅烷偶联剂水解液终，含伯氨基团和仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂的质量百分比为16.7%、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂的质量百分比为3.3%，水的质量百分比为7%，乙醇的质量百分比为73%。

[0083] 将硅灰石浆料通过3号隔膜泵输送在反应釜中，加热至70 $^{\circ}\text{C}$ ，经超声分散处理3min后，超声功率为28kHz，加入硅灰石浆料中硅灰石粉体质量的6%复合硅烷偶联剂水解液进行表面改性处理，恒温70 $^{\circ}\text{C}$ 表面改性处理20min，反应釜桨叶的转速为100rpm，最终得到超细针状改性硅灰石浆料。将超细针状改性硅灰石浆料经喷雾干燥，喷雾干燥时的进料温度为220 $^{\circ}\text{C}$ ，出料温度为105 $^{\circ}\text{C}$ ，得到固体产物后，将固体产物经打散、分级和包装，得到超细针状改性硅灰石产品。超细针状改性硅灰石产品经马尔文激光粒度仪3000E测得D50为3.27 μm 。

[0084] 实施例2

[0085] 按照图1所示的工艺流程,选取二氧化硅含量大于51%,氧化钙含量大于44.5%的高纯长纤维硅灰石精矿水洗和晾干后,依次经第一段颚式破碎,颚式破碎机的功率为30kW,颚式破碎机的主轴转速为275r/min;第二段颚式破碎,颚式破碎机的功率为18.5kW,颚式破碎机的主轴转速为300r/min后,经过5~10目的筛子筛分,得到粒径为1.7~5mm的长纤维硅灰石精矿颗粒。

[0086] 将硅灰石精矿石颗粒输送进入气流磨研磨,空气的压力为1.2MPa,空气的流速为 $41.5\text{m}^3/\text{min}$,气流磨研磨的功率为250kW,得到粒径为38~45 μm 的长纤维硅灰石粗粉。

[0087] 在配浆桶中加入水、长纤维硅灰石粗粉配置成硅灰石百分比为22%的硅灰石粗粉浆料。采用1号隔膜泵将硅灰石粗粉浆料输送至缓冲桶内,再经2号隔膜泵输送至立式搅拌磨中进行湿法研磨;2号隔膜泵的供料频率为17Hz,搅拌磨转速为1950rpm,研磨时间45min,立式搅拌磨的容积为3600L,搅拌磨内氧化锆研磨珠的填充率为72%,氧化锆研磨珠的真实密度 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$,直径为2mm。研磨后得到超细针状硅灰石浆料。

[0088] 将所述含伯氨基团和仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂、水和乙醇搅拌预混25min得到氨基硅烷溶液后,将氨基硅烷溶液和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂搅拌终混3.6h得到所述复合硅烷偶联剂水解液。其中,复合硅烷偶联剂水解液终,含伯氨基团和仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂的质量百分比为16.9%、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂的质量百分比为3.1%,水的质量百分比为8%,乙醇的质量百分比为72.73%。

[0089] 将硅灰石浆料通过3号隔膜泵输送在反应釜中,加热至 80°C ,经超声分散处理4min后,超声功率为28kHz,加入硅灰石浆料中硅灰石粉体质量的7%复合硅烷偶联剂水解液进行表面改性处理,恒温 80°C 表面改性处理30min,反应釜桨叶的转速为150rpm,最终得到超细针状改性硅灰石浆料。将超细针状改性硅灰石浆料经喷雾干燥,喷雾干燥时的进料温度为 220°C ,出料温度为 105°C ,得到固体产物后,将固体产物经打散、分级和包装,得到超细针状改性硅灰石产品。超细针状改性硅灰石产品经马尔文激光粒度仪3000E测得D50为 $3.23\mu\text{m}$ 。

[0090] 实施例3

[0091] 按照图1所示的工艺流程,选取二氧化硅含量大于51%,氧化钙含量大于44.5%的高纯长纤维硅灰石精矿水洗和晾干后,依次经第一段颚式破碎,颚式破碎机的功率为30kW,颚式破碎机的主轴转速为275r/min;第二段颚式破碎,颚式破碎机的功率为18.5kW,颚式破碎机的主轴转速为300r/min后,经过5~10目的筛子筛分,得到粒径为1.7~5mm的长纤维硅灰石精矿颗粒。

[0092] 将硅灰石精矿石颗粒输送进入气流磨研磨,空气的压力为1.2MPa,空气的流速为 $41.5\text{m}^3/\text{min}$,气流磨研磨的功率为250kW,得到粒径为38~45 μm 的长纤维硅灰石粗粉。

[0093] 在配浆桶中加入水、长纤维硅灰石粗粉配置成硅灰石百分比为25%的硅灰石粗粉浆料。采用1号隔膜泵将硅灰石粗粉浆料输送至缓冲桶内,再经2号隔膜泵输送至立式搅拌磨中进行湿法研磨;2号隔膜泵的供料频率为15Hz,搅拌磨转速为2150rpm,研磨时间45min,立式搅拌磨的容积为3600L,搅拌磨内氧化锆研磨珠的填充率为75%,氧化锆研磨珠的真实密度 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$,直径为1.5mm。研磨后得到超细针状硅灰石浆料。

[0094] 将所述含伯氨基团和仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂、水和乙醇搅拌预混

25min得到氨基硅烷溶液后,将氨基硅烷溶液和 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂搅拌终混3h得到所述复合硅烷偶联剂水解液。其中,复合硅烷偶联剂水解液终,含伯氨基团和仲氨基团的乙氧基氨基硅烷偶联剂的质量百分比为17.2%、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂的质量百分比为2.8%,水的质量百分比为9%,乙醇的质量百分比为71%。

[0095] 将硅灰石浆料通过3号隔膜泵输送在反应釜中,加热至90℃,经超声分散处理5min后,超声功率为28kHz,加入硅灰石浆料中硅灰石粉体质量的8%复合硅烷偶联剂水解液进行表面改性处理,恒温90℃表面改性处理40min,反应釜桨叶的转速为300rpm,最终得到超细针状改性硅灰石浆料。将超细针状改性硅灰石浆料经喷雾干燥,喷雾干燥时的进料温度为220℃,出料温度为105℃,得到固体产物后,将固体产物经打散、分级和包装,得到超细针状改性硅灰石产品。超细针状改性硅灰石产品经马尔文激光粒度仪3000E测得D50为3.18 μ m。

[0096] 测试例1

[0097] 对实施例1~3制备的改性硅灰石粉产品按照JC/T 535-2007进行相关指标检测,相关指标和测试结果如表1所示。

[0098] 表1实施例1~3生产的改性硅灰石粉产品的性能检测数据

[0099]	检测指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3
	白度	93.4	93.6	93.7
	粒度 D50 (马尔文)	3.27	3.23	3.18
	吸油值 (ml/100g)	44	45	45
[0100]	假比重 (g/cm ³)	0.36	0.35	0.35
	水份 (%)	0.3	0.32	0.32
	L:D 长径比	5:1	4.6:1	4.3:1

[0101] 由表1可以得出,本发明制备得到的改性硅灰石粉产品具有粒度分布均匀,粒度细而又保持了针状结构,各方面性能均处于较优水平。

[0102] 应用例

[0103] 将实施例1~3制备的改性硅灰石粉产品应用于氟橡胶。其中氟橡胶的基本配方如表2所示。氟橡胶制备方法为:将氟橡胶生胶、受酸剂、高活性氧化镁、改性硅灰石、卡尔蜡、硫化剂、促进剂和脱模剂混炼,混炼时辊温控制为40~60℃,混炼后进行二段硫化,一段硫化的温度为170℃,一段硫化的时间为10min,二段硫化的温度为230℃,硫化时间24h。

[0104] 表2氟橡胶的配方

[0105]	材料	氟橡胶 生胶 (FKM26)	硫化剂 (AF30)	促进剂 (BP20)	改性 硅灰 石	受酸剂 (NICC 5000)	高活性 氧化镁 (MagPr o-150)	卡尔蜡 (Kahl wax 2901)	脱模剂 (D821)
	份数	100	4	1.5	15	5	4	1	1

[0106] 测试例2

[0107] 按照GB/T531.1-2008和GB/T528-2009对应用例制备的氟橡胶的硬度和力学性能进行检测。测试结果如表3所示。其中：测试条件：测试温度为177℃，测试时间为600Sec。

[0108] 表3由实施例1~3的改性硅灰石粉作为填料生产的氟橡胶的性能检测数据

	检测项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	测试方法
	(TS2)Scorch time,Ts2,sec	1.16	1.15	1.15	ASTM D1646-2017
	(TC10)Scorch time,Tc10,sec	1.01	1.00	1.00	ASTM D1646-2017
	(TC90)Time to 90%cure,90,sec	3.16	3.17	3.16	ASTM D1646-2017
[0109]	(ML)Minimum torque,ML,dN-m	2.13	2.10	2.09	ASTM D1646-2017
	(MH)Maximum torque,MH,dN-m	19.31	19.26	19.22	ASTM D1646-2017
	硬度 Hardness Shore A	73	73	73	ASTM D2240-2015
	拉伸强度 Tensile strength (MPa)	13.5	13.4	13.2	ASTM D412,Die.C
	伸长率 Elongation (%)	255	253	252	ASTM D412,Die.C

[0110] 注：TS2为：从实验开始到曲线由最低转矩上升0.2Nm对应的时间，单位为min；TC10

为:胶烧时间;TC90为:工艺正硫化时间;(ML)Minimum为:最低转矩;(MH)Maximum为:最大转矩。

[0111] 由表3可知,本实施例所生产的超细针状改性硅灰石可满足氟橡胶的性能指标要求。由本发明制备的的改性硅灰石作为补强剂制备的氟橡胶力学性能优异,拉伸强度 $\geq 13.2\text{MPa}$,伸长率 $\geq 252\%$ 。

[0112] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



图1