

改性二水石膏粉填充树脂基人造大理石的应用研究

张晓莹 朱瀛波 管俊芳 白翠萍
(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘要 为降低人造大理石制造成本,拓宽石膏的应用领域,以经改性的二水石膏粉作为填料填充不饱和聚酯树脂(UP),采用常温浇注成型工艺制备人造大理石。研究表明,通过活化指数和接触角的变化,确定了改性最佳工艺条件。并通过对复合材料的黏度、力学性能等方面的测试和与氢氧化铝(ATH)作为填料的人造石板各个指标项目进行比较。结果表明,以硅烷偶联剂WD-70改性二水石膏粉,作为人造大理石填料不但可以增强板材的弯曲强度,而且能很大程度上降低人造大理石的生产成本。

关键词 二水石膏粉 表面改性 人造大理石

中图分类号: TQ177.1+72; TQ177.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-8098(2008)06-0046-03

Manufacture Artificial Marble with Modified Dihydrate Gypsum Powder and UP

Zhang Xiaoying Zhu Yingbo Guan Junfang Bai Cuiping

(School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract To reduce the cost of artificial marble and enlarge the application field of gypsum. The artificial marble is made with the modified dihydrate gypsum powder, unsaturated polyester resin for raw material. adopting the normal temperature costing typecraft system. The research expresses that modified dihydrate gypsum powder were characterized with active exponent, contact angle, and compare the viscosity and mechanic properties of this composite with ATH as the filler of the artificial marble. The research indicated that dihydrate gypsum powder modified by silane coupling agent as the filler of the artificial marble not only can enhance the mechanical properties of the composition system, but also can reduce the cost of artificial marble.

Key words dihydrate gypsum powder surfacing modification artificial marble

人造大理石是由不饱和树脂、无机填料和助剂经过真空浇注或模压成型的产品。由于它具有足够的强度、刚度、耐水、耐老化、耐腐蚀等性能,完全可代替天然大理石用于各种建筑装饰,且制造方法简单,生产周期短,成本较低,因而获得了迅速发展,成为一种被广泛采用的建筑材料。就其应用领域而言,可以粗略划分为:厨卫行业10%(属目前推广较好的行业)、家具面料10%、异形制品(方、圆柱面、门窗套、工艺品、扶手、线条类等)40%、墙面砖、地面砖、吊顶材料40%(利用废石料制造,美观又耐磨可与进口地砖媲美)。人造大理石目前主要以ATH(氢氧化铝)作为填充料。ATH具有良好的阻燃性和较理想的比重,但是价格高昂以及具有和有机树脂界面结合存在不相容性的缺点。本研究根据不饱和树脂的物化性质,以及生产具有玉石感透明人造大理石对填料的特殊要求,选用天然石膏矿石,经选矿、清洗、破碎、去杂、粉磨、表面改性等加工,设计相应的试验配方,将所研制的改性二水石膏粉与不饱和树脂复合材料的机械性能进行测试,结果显示:改性二水石膏粉作为人造大理石填料的机械性能增强、成本降低,其它指标显著

高于国家标准且和ATH基本无差异。

1 实验部分

1.1 原料 填料:二水石膏粉,湖北磊鑫石膏制品有限公司提供,325目;氢氧化铝粉:河南中铝集团提供,325目;不饱和树脂:885型,江苏富菱化工生产;促进剂:环烷酸钴,天津合成材料厂生产;固化剂:过氧化甲乙烷,天津合成材料厂生产;表面改性剂:硅烷偶联剂WD-70,武汉大学化工厂生产。

1.2 粉体的活化与人造石板材的制备

1.2.1 二水石膏粉的改性:将二水石膏粉在80℃的温度下烘干2h,按配比与硅烷偶联剂WD-70预混,然后在高速混匀机中一定温度下搅拌10~15min,制备得到一系列活化粉体。改性二水石膏粉白度应大于或等于93。

1.2.2 制备浇注型人造大理石:按质量配比取不饱和树脂(UP)200g、改性二水石膏粉(填料)300g、色颗粒30g、环烷酸钴(促进剂)2.24g、过氧化甲乙烷(固化剂)1.6g,按人造大理石成型工艺制备人造大理石。工艺流程见图1。

1.3 改性效果评价 评价粉体表面改性效果的方法有很多,本研究结合实际工艺考虑,主要采用以下

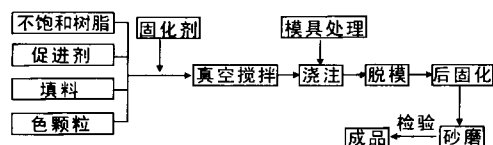


图1 人造大理石制备的工艺流程

方法进行改性效果的评价。

1.3.1 活化指数: 活化指数法通过测定水上的漂浮量,反映矿物粉体的改性程度。活化指数用 H 表示。定义如下: 活化指数 (H) = 样品中漂浮部分的质量 / 样品总质量

试验中称取粉体试样 5g (精确至 0.001g), 置于盛有 140ml 蒸馏水的 200ml 烧杯中, 以 120 次/min 的速度往复振摇 1min, 在室温下静置 30min, 取出水上漂浮物, 过滤, 移入恒温箱内, 在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥至恒重, 称量, 计算活化指数 (参见中华人民共和国化工行业标准 HG/T2567-94)。

1.3.2 接触角: 将活化前后的粉体制成直径 1cm 表面光滑的圆形薄片, 用接触角测定仪, 以蒸馏水为介质, 测定粉体表面的接触角。

1.3.3 黏度: 改性填料添加到高分子聚合物中, 往往比未改性填料与之混合所得到的复合体系黏度显著降低。因此, 黏度就成为判别矿物填料改性效果的重要指标之一。

1.4 力学参数测试与人造大理石综合性能评价

1.4.1 力学参数的测试: 将人造石加工成标准试样, 按 ASTM D790 测定其弯曲强度。

1.4.2 按照人造石产品的国家质检标准 对其巴氏硬度、吸水率、耐沸水等各方面进行综合测评。

2 结果与讨论

2.1 不同改性条件对二水石膏粉改性效果的影响

2.1.1 改性剂的用量对粉体活化指数和接触角的影响: 二水石膏粉用量为 1kg, 改性温度 80°C , 改性时间 15min, 改性剂用量分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 时, 活化指数和接触角的变化, 见图 2。

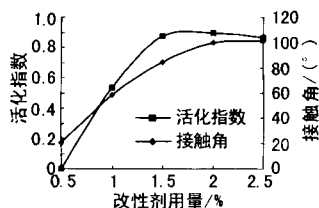


图2 不同改性剂用量对活化指数和接触角的影响

从图 2 可看出, 在改性剂用量为 0.5%~2% 时, 随着改性剂用量的增加, 活化指数与接触角也继续增大, 当改性剂用量达到 2% 时, 活化指数增加至最大, 用量继续增加, 活化指数变化不明显, 考虑节约成本

的因素, 故改性剂用量取 2% 为最佳。

2.1.2 不同改性时间对粉体活化指数和接触角的影响: 二水石膏粉用量为 1kg, 改性剂用量为 2%, 改性温度为 80°C , 改性时间分别为 5min、10min、15min、20min、25min 时, 活化指数和接触角的变化, 见图 3。

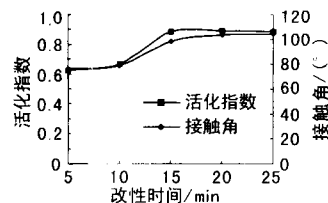


图3 不同改性时间对活化指数和接触角的影响

从图 3 可看出, 随着改性时间的增加, 活化指数和接触角也逐渐增大, 当改性时间达到 20min 时, 继续延长改性时间, 活化指数几乎没有变化, 故改性时间为 20min 为最佳。

2.1.3 不同改性温度对粉体活化指数和接触角的影响: 二水石膏粉用量为 1kg, 改性剂用量为 2%, 改性时间为 15min, 改性温度分别为 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C 时, 活化指数和接触角的变化, 见图 4。

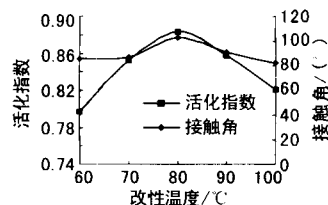


图4 不同改性温度对活化指数和接触角的影响

从图 4 可看出, 在 60°C ~ 80°C 时, 随着改性温度的升高, 活化指数和接触角呈增加趋势, 当达到 80°C 时均增加至最大, 温度继续升高时, 由于二水石膏释放出的结晶水对活化指数和接触角有一定影响, 故改性温度取 80°C 为最佳。

以上数据表明, 当改性剂用量为 2%, 改性温度为 80°C , 改性时间为 20min 时, 硅烷偶联剂 WD-70 对二水石膏粉的改性效果最好。

2.2 不同填料填充不饱和聚酯树脂及环境温度对复合体系黏度的影响 分别将不同填料与不饱和树脂以不同比例混合, 磁力搅拌器搅拌 10min, 在常温和 60°C 的条件下测定体系的黏度, 结果见表 1。由表 1 可看出, 未经改性的二水石膏粉直接和 UP 混合的黏度比 ATH 或 UP 体系的黏度几乎大 10 倍, 这可能是由于相对于氢氧化铝, 二水硫酸钙的溶解度很大, 二水石膏粉和树脂混合后, 体系中有电离出的离子和高分子聚酯反应, 从而引起了体系黏度的突然增大。而经偶联剂改性后的粉体, 在 UP 中的黏度大大低于改性前, 因为改性后的粉体表面被包裹了一层

有机物质,亲水性变为亲油性,所以能与UP较好的相容。而温度增高时,根据Arrhenius(安德雷得方程) $\eta = Ae^{\Delta E/RT}$ 可知:环境温度越高,体系黏度越小。

表1 填料种类、含量和不同环境温度下复合体系的黏度比较

填料种类	环境温度/℃	填料含量/%	黏度/Pa·s
未改性 二水石膏粉	25	50	9.276
	25	65	68.670
	25	75	93.340
	60	65	42.540
	25	50	2.560
改性 二水石膏粉	25	65	4.478
	25	75	7.930
	60	65	3.872
氢氧化铝	25	50	3.962
	25	65	6.334
	25	75	9.596
	60	65	4.872

2.3 填料含量对人造石产品弯曲强度的影响 填料含量对人造石产品弯曲强度的影响,见图5。由图5可见,在改性二水石膏粉填料含量为50%~70%的范围内,随着填料量的增加,人造石板材的弯曲强度呈下降趋势,但填料含量超过60%时,弯曲强度快速下降。这是因为高填料含量时会导致树脂的浸润不足,填料在树脂基体中分散较差,因此会引起材料力学性能的剧烈变化。另外,填料的品种、类型、颗粒尺寸等也会对体系的力学性能造成不同的影响。

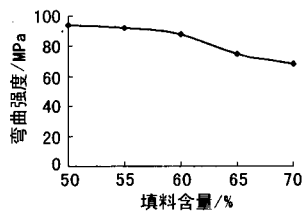


图5 填料含量对板材弯曲强度的影响

2.4 综合性能 根据人造石产品的国家标准,分别对改性二水石膏粉作为填料的人造大理石板材的巴氏硬度、吸水性、弯曲强度、耐煮沸性、耐酸性、耐碱性等几个项目做了测评,结果见表2。由表2可知,用此填料所制成的板材综合性能良好,超过国家标准。

2.5 几种板材的比较 表3分别列举了天然大理石板、ATH填料的人造大理石板、未改性二水石膏粉作为填料的人造大理石板、改性二水石膏作为填料的人

造大理石板这4种板材的密度、吸水率、弯曲强度和价格。从表3可看出,改性二水石膏粉作为填料的人造石板材具有较好的耐水性、弯曲强度,与ATH作为填料的板材相比具有较小的密度和较低的价格。

表2 改性二水石膏粉作为填料的人造大理石板性能

项目	测试方法	指标	测试结果
巴氏硬度	GB3854-83	≥ 55	68
吸水性/%	GB1462-2005	≤ 0.03	0.0012
弯曲强度/MPa	ASTMD790	≥ 45	88
耐煮沸性	NEMALP3-3.50	合格	合格
耐酸性	10% 柠檬酸溶液	无腐蚀	无腐蚀
耐碱性	10% 碳酸钠溶液	无腐蚀	无腐蚀

表3 不同板材比较

板材种类	密度/(t/m ³)	吸水性/%	弯曲强度/MPa	成本/(元/m ²)
天然大理石	2.4~2.9	0.15~0.25	≤ 20	200~800
Al(OH) ₃ 作为填料的人造石板	1.97	<0.1	76	250
未改性二水石膏粉作为填料的人造石板	1.84	2.2	65	140
改性二水石膏粉作为填料的人造石板	1.91	0.1~0.2	88	200

3 结语

1. 采用改性二水石膏粉作为填料制备人造石板的方法可行。用本填料制备板材的工艺条件无须变化,而且由于二水石膏粉的价格远低于氢氧化铝粉,因此,采用此填料不但在很大程度上可降低人造石板的成本,而且此材料的花色品种也可任意调整。

2. 随着改性二水石膏粉填料量的增加,不饱和聚酯树脂复合体系黏度不断增大;且填料加入量的增加会引起板材弯曲强度的降低;因此,选择适宜填加比例至关重要。

参考文献:

- [1] 袁淮洲. 树脂基人造石及其应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2002(9): 30-33.
- [2] 韩跃新. 石膏的应用及其深加工研究[J]. 矿产保护与利用, 1998(1): 10-13.
- [3] 杨森, 周正发, 徐卫兵. 钛酸脂偶连剂表面改性硬石膏粉的研究[J]. 化学建材, 2007, 23(1): 12-14.
- [4] 蔡水洲. 天然氢氧化铝的表面改性[J]. 非金属矿, 2001(11): 23-25.
- [5] Kowalska E, Wielgosz Z. The use of phosphogypsum as a filler for thermoplastics. I. The use of phosphogypsum as a filler for polyolefine compositions [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2002, 21(11): 1013-1026.