一些无机填料特性介绍

朱元利

(湖南衡阳橡胶厂 421005)

摘要 对国内面世的 EM、XPEM、MF-3[#]等 18 种新型无机填料的特性作了介绍,并与现行的碳酸钙、硫酸钡等 4 种普通无机填料与通用炭黑在补强、填充等方面进行了实验研究。结果表明,各种无机填料的拉伸强度都不如通用炭黑,但在无机填料中,以新型的活性碳酸钙、超细碳酸钙最优,半补强粉次之;定伸应力以 MF-3[#] 居首,超过其他填料和通用炭黑;其它性能则各有高低。

关键词 无机填料,通用炭黑,填充,补强

迄今为止,炭黑仍是橡胶工业最好的补强材料。随着世界能源,特别是石油的紧张和危机,导致炭黑的价格上涨。长期以来,国内外不少学者就开发新的补强材料进行了大量工作,竞相开发和试用新型填料来取代或部分取代炭黑;对于浅色制品,更在寻求非炭黑补强材料。本文对国内面世的一些无机填料的填充补强作用与 GPF(通用炭黑)进行了实验对比。

1 无机填料的分类

按照 ASTM D1765-67,分类如下:

(1) 研细的天然产品及副产物。包括碳酸钙(典型的有石灰石、大理石、白垩、贝壳粉等)、硅酸钙和硅酸镁(主要有滑石粉、白云石粉、硅石粉等)。

(2) 分级的天然产品。以白土(陶土)、硅藻土(二氧化硅)等为代表。

(3) 沉淀法产品。碳酸钙、二氧化硅(水合物)、硅酸钠铝、硅酸铝、硅酸钙、氧化铝(水合物)等。

(4) 气相法产品。二氧化硅(无水)、氧化锌、氧化镁、氧化铝(无水)。

(5) 表面改性产品。表面经处理或包覆(具有疏水性)的碳酸钙、滑石粉、陶土等。

(6) 陶土。煨烧陶土、硅化陶土(偶联剂)、为改善硫化(用胺类、碱类促进剂)而处理过的陶土。

(7) 其它。无定形二氧化硅、低挥发性烟煤、迟延性的石油焦炭等。

2 新型填料特性

(1) EM 工程材料。系含有大量 SiO₂ 成分的白色纤维状晶体,经超细粉碎、表面处理及添加各种助剂而制成的新型材料。为中外合资的 EM 工程材料总公司出品。适用于橡胶领域的有 EM-4211, EM-4221 等牌号。技术指标:筛余物(400 目) ≤ 1%;白度 ≥ 93%;挥发分 ≤ 0.3%;吸油值 ≤ 0.3 mL · g⁻¹; DPG 吸着率 ≤ 5%;灼烧减量 ≤ 3%;pH 值 7~9。

(2) XPEM。外观为白色粉末,规格有 150 目、200 目等多种细度,主要成分为 SiO₂ · CaO,湖南省娄底地区硅材厂出品。技术指标:沉降体积 130 mL · g⁻¹;灼烧减量 ≤ 7%;折光指数 1.62;吸油值 0.16~0.25 mL · g⁻¹;水溶物 ≤ 0.07%;白度 85%左右;pH 值 7~9;相对密度 2.3~2.9。

(3) 硅铝炭黑。系煤矸石经机械粉碎、焙烧等处理的产物。外观为灰黑色粉末。因约含有 45% SiO₂, 20% Al₂O₃, 25% 类炭黑物质,故称硅铝炭黑。江苏省煤矸石综合利用研究所已经研制成功 SAC-1 型、SAC-2 型、SAC-3 型,还试制出 SACF 等型号。北京化工学院与石家庄市矿区化工厂共同研制生产

的MSAC,为改性硅铝炭黑。

SAC-1型外观为深灰色粉末,技术指标:筛余物(100目) $\leq 1\%$;吸油值 $\leq 0.5 \sim 0.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$;DPG吸着率 $12\% \sim 16\%$;吸碘值 $20 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;pH值 $9 \sim 10.5$;水分 $\leq 1\%$ 。

MSAC的技术指标:筛余物(325目) $\leq 1\%$;吸油值 $0.25 \sim 0.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$;DPG吸着率 $3\% \sim 7\%$;吸碘值 $10 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;灼烧减量 $10\% \sim 25\%$;沉淀体积 $1.0 \sim 1.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$;pH值 $7 \sim 11$;水分 $\leq 1\%$ 。

(4)MF-3^F。又称煤粉,系利用煤灰经过一定的加工处理制得。外观呈黑灰粉末。化学成分因火电厂燃烧煤源不同而异,以SiO₂和Al₂O₃为主。

(5)半补强粉。外观为白色粉末,以钛酸酯偶联剂为主对碳酸钙进行表面改性而得,青岛市齐鲁橡塑填料公司出品。技术指标:筛余物(120目) $\leq 0.05\%$;盐酸不溶物 $\leq 1.5\%$;pH值 $7 \sim 8$;相对密度 $2.7 \sim 2.8$ 。

(6)钙镁粉。外观为白色粉末,系天然白云石加工之产物。因含有钙和镁元素,故命名钙镁粉,北京滑石粉厂出品。技术指标:摩氏硬度 $3.5 \sim 4.0$;白度 $\geq 87\%$;细度 200目无筛余物;CaMg(CO₃)₂含量 $\geq 98\%$;Fe₂O₃ $\leq 0.15\%$;水溶物pH值 $7 \sim 8$ 。

(7)含镁碳酸钙。外观为白色粉末,以白云石为原粉,采用连续喷雾等新工艺生产的无定形超细含镁碳酸钙,由河北化工学院、河北省行唐县化工四厂共同研制。技术指标:碳酸钙(干基) $\geq 59\%$;碳酸镁(干基) $\leq 37\%$;盐酸不溶物 $\leq 0.2\%$;灼烧减量 $\leq 45\%$;水萃取液pH值 ≤ 10 ;白度 $\geq 90\%$;铁含量 $\leq 0.1\%$;水分 $\leq 4.5\%$;倾注(松)密度 $\leq 0.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;比表面积 $\geq 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;平均粒径 $\leq 0.1 \mu\text{m}$ 。

(8)C-C粉。外观为白色粉末。系天然矿

质方解石经粉碎、焙烧等工艺制成,由辽宁省地质矿产研究所研制。因组成类似碳酸钙,故取CaCO₃中Ca²⁺和CO₃²⁻两者的第一个字母,命名为C-C粉。

(9)超细碳酸钙。外观为白色粉末。由湖南省资江氮肥厂与河北省轻化工学院共同研制。系对碳酸钙进行深加工处理而得。各品种技术指标见表1。

表1 超细碳酸钙技术指标

项 目	HHQB-0401	HHQB-0402	HHQB-0403
水分,%	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0
碳酸钙(干基) %	≥ 92	≥ 96	≥ 95
游离碱(CaO计) %	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1
碳酸镁(干基) %	0~5	0~3	0~3
盐酸不溶物,%	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1
Fe ₂ O ₃ ,%	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.3
水萃取液pH值	8.4~9.5	8.4~9.5	8.4~9.5
倾注密度 g·cm ⁻³	0.35~0.5	0.35~0.5	0.35~0.5
吸油值 mL·g ⁻¹	0.40~0.80	0.40~0.70	0.40~0.70
灼烧减量,%	42~45	42~45	42~47
BET比表面积 m ² ·g ⁻¹	20~25	20~25	20~30
白度,%	≥ 90	≥ 90	≥ 90
平均粒径,μm	0.03~0.07	0.03~0.07	0.03~0.07
晶形	无定形	立方形	链锁形

(10)奥特钙。对超细碳酸钙进行粒子的表面活化处理而得。由湖南省资江氮肥厂与河北省轻化工学院共同研制。系列型号技术指标见表2。

(11)SOS型活性碳酸钙。外观为白色粉末。由重庆松山化工厂等单位共同开发研制。在碳酸钙粒子表面包覆了一层有活性基团的有机物分子,以得到结构高、表面活性大的粒子,增强补强作用。技术指标:CaCO₃ $\geq 92.0\%$;Fe $\leq 0.10\%$;Mn $\leq 0.004\%$;水分 $\leq 1.0\%$;活化度 $\geq 95.0\%$;吸油值 $\leq$

表 2 奥特钙技术指标

项 目	PI-300	R-300	R-304	R-201	P-205	P-300	P-303	P-308	P-201
水分, %	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
白度, %	≥85	≥85	≥90	玫瑰红	≥87	≥85	≥88	≥88	玫瑰红
游离碱, %	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
钙含量, %	35~38	35~38	35~38	35~38	35~38	35~38	35~38	35~38	35~38
吸油值									
mL · (100g) ⁻¹	30±5	30±5	25±5	30±5	25±5	30±5	25±5	25±5	30±5
倾注密度									
g · cm ⁻³	0.45~0.550	0.45~0.550	0.45~0.550	0.45~0.550	0.45~0.550	0.45~0.550	0.45~0.550	0.45~0.550	0.45~0.550
灼烧减量, %	46~50	46~50	45~48	45~48	45~48	46~50	45~48	45~48	45~48
光泽度	一级	--	--	--	--	--	--	--	--
流动度	32±4	--	--	--	--	--	--	--	--
透明度	近似	--	--	--	--	--	--	--	--
晶粒粒径, μm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

0.9mL · g⁻¹; 白度 ≥90%; pH 值 9.0~10.0; 相对密度 2.4~2.5; 筛余物(320目) ≤0.10%; 表面处理 阴离子表面活性剂。

(12)LY-862。系利用海泡石为基本原料, 表面经化学方法活化和硅烷化处理而成, 由湖南省浏阳县轻工研究所研制。技术指标: 颜色 浅白色; 颗粒特征 微纤维状; 视密度 ≤0.45g · cm⁻³; 沉降体积 ≥6mL · g⁻¹; 比表面积 80m² · g⁻¹; SiO₂ 含量 ≥70%; 筛余物(200目) 无。

(13)TB-101。又称高补强透明白炭黑, 用优质泡化碱(硅酸钠)为原料精制而成。它具有白度高、活性优良、吸附率高、分散性好等优点, 补强性能(拉伸强度、磨耗、撕裂、弹性)均优于德国 VN₃ 白炭黑, 是浅色制品的理想补强剂, 由浙江省萧山石英化工厂研制。另悉, 河北省张家口市化工学会用黄磷炉渣制取白炭黑成功, 物化性能接近德国 VN₃ 指标, 已申请了专利。

(14)黑艳华。外观为瓦灰色粉末。系利用某些工厂废料, 经物理、化学处理和深加工而成, 由河南省荥阳县永华化工厂研制。技术指标: SiO₂ 50%~60%; Al₂O₃ 18%~

25%; Fe₂O₃ 5%~8.5%; CaO 2%~3.5%; 加热减量 ≤3%; 相对密度 1.0~1.3; 筛余物(100目) ≤0.03%。

(15)ST 钛白粉。系由无机矿物和含钛矿物经高温煅烧转变晶形、化学涂覆等工艺制成。由吉林省梨树硅灰石矿业公司开发研制。技术指标见表 3。

表 3 ST 钛白粉技术指标

项 目	ST-B	ST-B ₂
白度, %	94.33	93.78
pH 值(水萃取液)	9.3	9.27
吸油值, mL · g ⁻¹	19.0	16.0
着色强度, %	60	35
STC 含量, %	94.85	90.70
筛余物(320目), %	0.40	0.44
水溶物, %	0.3	0.3
水分, %	0.25	0.28

(16)高岭土。外观为白色粉末, 由徐州张小楼矿将两煤层间的高岭土矿石夹层粉研磨而成。技术指标: SiO₂ ≥44.58%; Al₂O₃ ≥38.51%; Fe₂O₃ ≤0.86%; CaO ≤0.10%; TiO₂ ≤0.48%。

(17)粉石英。外观白色或乳白色粉末, 又称硅土, 产于贵州金沙县。技术指标: SiO₂ ≥99.3%; Fe₂O₃ ≤0.1%; 白度 ≥70%;

pH 值 7.29; 灼烧减量 $\leq 0.2\%$; 吸油值 $\leq 0.3\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 比表面积 $1.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 相对密度 2.955。

(18)M-212 超细活性陶土。外观为微黄色粉末。系以超细陶土为原料, 经钛酸酯偶联剂等多种助剂处理而成, 为河南省焦作市钻石厂产品。

3 试验

3.1 试验用配方

NR (进口 3[#] 烟胶) 80; 丁苯橡胶 (SBR)1500 20; 氧化锌 8; 硬脂酸 2; 硫

黄 2; 促进剂 1.5; 通用炉黑 GPF 33; 软化剂 5; 防老剂 2.5; 填料 35。

3.2 性能对比

按此配方, 普通填料以轻质碳酸钙、硫酸钡、陶土、立德粉作对比试验, 性能见表 4; 通用炉黑性能见表 5; 新型填料以 EM, XPEM, SAC-1[#], MF-3[#], 钙镁粉、半补强粉、超细碳酸钙、活性碳酸钙作对比试验, 性能见表 6。

3.3 结果讨论

(1) 从表 4~6 可见, 不论普通填料还是新型填料, 其拉伸强度均难与 GPF 抗衡, 只是接近的程度不同罢了。各普通填料以硫酸

表 4 普通填料配方试验性能对比

填 料	硫化条件 142 C × min	邵尔 A 型硬度 度	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	扯断永久变形 %
轻质碳酸钙	10	58	6.1	18.8	580	24
	20	62	7.4	18.9	534	26
	30	63	7.5	18.2	522	24
	40	63	7.3	18.0	512	22
硫酸钡	10	55	5.0	20.7	637	24
	20	60	7.0	20.9	558	24
	30	60	7.5	22.0	556	26
	40	60	7.3	27.8	546	24
陶土	10	52	5.1	16.4	605	34
	20	60	7.3	20.6	586	38
	30	63	8.3	21.5	550	39
	40	63	8.7	21.1	540	40
立德粉	10	55	4.7	18.5	657	23
	20	60	7.2	21.8	577	26
	30	60	7.5	21.0	542	25
	40	59	7.3	20.8	538	23

表 5 GPF 配方试验性能

硫化条件, 142 C × min	邵尔 A 型硬度, 度	300%定伸应力, MPa	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	扯断永久变形, %
10	70	7.4	23.4	528	28
20	74	7.4	23.3	508	28
30	75	7.7	21.6	488	28
40	75	7.8	21.8	488	27

钡、立德粉较优, 但两者相对密度大, 导致体积成本增加, 而且后者不易被生胶浸润, 容易结团, 混炼较困难。新型材料中以活性碳酸钙、超细碳酸钙最优, 半补强粉次之。

(2) 定伸应力以新型填料 MF-3[#] 最高,

超过所有填料及 GPF, 且硬度较高, 变形小, 但扯断伸长率也最小。XPEM、钙镁粉的定伸应力最小; 其余各种材料则与 GPF 相近。

(3) 钛白粉及 EM 材料的单价高于 GPF, 显然不宜用此两者替代 GPF 填充补

表6 新型填料配方试验性能对比

填 料	硫化条件 142 C × min	邵尔 A 型硬度 度	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	扯断永久变形 %
EM-4221	10	64	6.9	16.3	553	21
	20	66	7.0	16.3	530	26
	30	67	7.0	17.1	545	22
	40	67	7.0	15.5	535	21
XPEM(200目)	10	64	6.3	19.5	530	32
	20	65	6.7	18.1	510	28
	30	64	6.4	17.9	500	28
	40	63	5.8	16.5	510	28
SAC-1 型	10	65	7.2	17.2	500	30
	20	66	7.6	16.8	480	26
	30	65	7.2	15.9	480	26
	40	64	7.0	16.0	500	24
MF-3 [#]	10	71	10.7	13.9	370	18
	20	72	11.2	13.1	350	14
	30	72	10.9	12.6	350	14
	40	71	10.4	12.7	360	14
钙镁粉	10	56	4.9	18.0	608	24
	20	60	6.3	18.5	560	25
	30	61	6.4	18.2	542	24
	40	61	6.7	17.6	530	21
半补强粉	10	64	7.1	17.5	510	32
	20	65	7.4	19.5	500	30
	30	64	7.1	19.9	510	26
	40	63	6.3	18.2	510	24
超细碳酸钙(HHQB-0401)	10	55	5.9	19.5	580	20
	20	61	7.7	20.0	530	23
	30	61	7.9	18.8	518	24
	40	60	7.8	17.9	506	21
活性碳酸钙(SOS)	10	56	5.6	19.1	583	21
	20	63	7.3	20.1	538	24
	30	63	7.4	19.6	515	19
	40	61	7.4	18.5	506	18

强。单价最低的是钙镁粉,而其拉伸强度并不是最低的,因而完全有可能代替轻钙。

4 结语

(1)EM、XPEM、硅石粉、硅酸钙等,同是用硅灰石经超细粉碎、表面活化处理而精制的白色粉末,只因采用的工艺路线及工装设备不同而有不同名称。超细碳酸钙、奥特钙、活性碳酸钙、C-C粉等均系碳酸钙的变种。钙镁粉和含镁碳酸钙都是以白云石为原料制得的。

(2)配方实验结果表明,在拉伸强度方面,国内各种通用的和新型的无机填料均难以与通用炭黑抗衡;但在无机填料中,以新型填料活性碳酸钙、超细碳酸钙最优,半补强粉次之。而定伸应力方面,新型填料MF-3^F超过所有其他填料以及通用炭黑。其它特性方面,则各种填料各有高低。

(3)我国幅员辽阔、资源丰富,已经开发或将要开发的填料远不只这些,本文列述的各项实验、分析也不都是典型的,仅供参考。

收稿日期 1993-10-19