

白色填料的优化及应用

吴绍吟
(华南理工大学 510641)
谢达鹏
(广平化工实业有限公司,广东恩平 529400)

摘要 论述了无机类白色填料基本性质与性能的关系,分析了填料的优化机理.指出通过粒子微细化、表面活性化 and 用途功能化,使白色填料拓宽用途,提高附加值,达到优质高效是可以实现的.

关键词 白色填料,粒径,表面积,活性,优化

白色填料由于品种、规格多,适用面广,材料来源丰富,价格相对便宜,一向作为填充或补强材料被广泛应用于橡胶、塑料加工工业的各个领域.然而从传统的角度看,除白炭黑、钛白粉等少数品种因性质突出、经济价值较高外,大多数品种普遍存在着粒子较大、在聚合物中分散性差、补强效果欠佳等不足,从而使它们在聚合物加工中的应用受到限制,也使制品质量、加工技术水平乃至经济效益都难以上台阶.多年来,人们在提高填料档次方面进行了不少有益探索,实践证明,通过填料粒子微细化、表面活性化 and 用途功能化的途径,使其达到优质高效是可以实现的^[1,2].

1 优化机理浅析

白色填料的优化机理可以从填料性状、粒子大小(粒径)、形态以及表面性质对性能的影响等几个方面得到解释.

1.1 填料种类及粒子特征

这里所指的白色填料包括橡塑制品加工中常见的几类品种:含硅化合物类,如白炭黑、陶土、滑石粉、硅酸钙;碳酸盐类,如碳酸钙、碳酸镁;硫酸盐类,如硫酸钙、硫酸钡、锌

钡白;金属氧化物类,如氧化锌、氧化镁、钛白粉等.

上述填料的粒子形状大致可分为以下 3 种:

(1)球状或粒状 球状或粒状的白色填料有白炭黑、陶土、立方体状碳酸钙、经粉碎磨成的各种矿石的粉体等.

(2)片状.这类白色填料有滑石粉、轻质碳酸镁、氢氧化铝.

(3)针状或棒状 针状或棒状白色填料有针状氧化镁、针状氢氧化镁、棒状或纺锤状碳酸钙等.

上述不同形状的填料粒子,平均粒径有小至毫微米的,如白炭黑粒径为 $0.02\mu\text{m}$,超细微粒碳酸钙粒径为 $0.04\mu\text{m}$;也有粒子相对较大的,如重质碳酸钙,粒径可从 $1\mu\text{m}$ 至数十微米.在通常情况下,填料粒径达到 100 ~ 300 目即可根据配方要求选用.

1.2 粒子形状对力学性能的影响

粒子形状不同,对复合材料力学性能的影响也有明显差别,例如,片状滑石粉、粒状碳酸钙和玻璃纤维呈现的各向异性顺序为:短玻璃纤维 > 滑石粉 > 碳酸钙.用它们分别填充 PP,所得复合材料的弯曲弹性率如图 1 所示.以短玻璃纤维填充的 PP 材料弯曲弹性率最高,片状滑石粉次之,粒状碳酸钙最低.这表明,填料的各向异性(或各向同性)不

作者简介 吴绍吟,男,54岁.副教授.1966年毕业于原华南工学院(现华南理工大学)重化工系橡皮工学专业.长期从事高分子物理和高分子近代测试等教学及高分子复合材料开发及应用等研究工作.近年来发表过多篇论文.

同,所形成的复合材料的聚集态结构也是不同的,弯曲弹性率的大小反映了不同形状填料对聚合物分子链束缚力的差异。

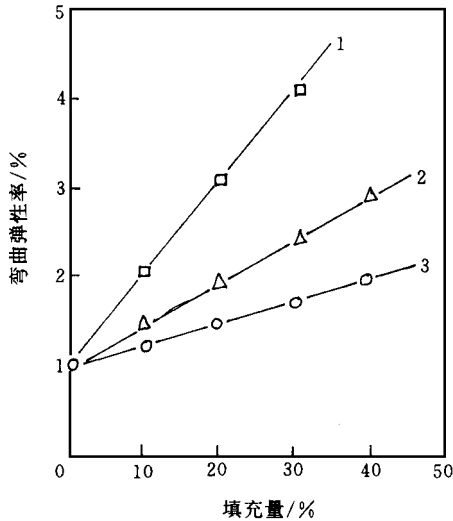


图 1 不同形状填料填充 PP 的效果

1-短玻璃纤维; 2-片状滑石粉; 3-粒状碳酸钙

1.3 粒子大小的影响

同种形状的粒子,由于粒子大小和表面性质的差异,也会产生不同的填充效果

填料粒子大小不同,相应的比表面积和附聚状态也不同,由此引起加工性能、复合材料的聚集态结构以及力学性能的差异,这被称作填料的“粒子效应”^[2]。

填料的比表面积虽然受到包括粒子表面粗糙程度、孔洞大小等因素的影响,但一般说来,粒子大小乃是最关键的影响因素。粒子愈小,单位重量的比表面积愈大,与聚合物接触的界面愈大;粒子愈小,表面能相应增大,表面活性愈显著。这对改善聚合物的力学性能如拉伸强度、冲击强度、撕裂强度、耐磨性以及胶料流动性、制品外观质量和尺寸稳定性都有利,从这个角度讲,粒子愈细愈好。这是填料粒子趋向微细化的原因。

1.4 表面活性的影响

从粒子附聚的角度看,填料的粒子愈小,表面能就愈大,粒子愈容易产生二次附聚。例

如,采用孔径测定仪对用脂肪酸进行表面处理的、平均粒径分别为 0.1 和 0.04 μm 的超细微粒碳酸钙进行测试,得到的粒度分布曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,平均粒径为 0.1 μm 的碳酸钙粒子,在分布曲线上基本都集中在 0.1 μm 附近的单峰上,几乎看不到二次附聚的粒子峰,说明经过表面活化处理的 0.1 μm 粒子能够单个独立存在;而 0.04 μm 的粒子,则除了在 0.04 μm 附近出现峰值外,在 0.1 μm 附近还明显出现另一个峰值,说明小至 0.04 μm 的超细粒子,虽经表面处理,却难免有相当数量(数个乃至数十个)的微粒附聚在一起而成为聚集体。这一结果既表明了活化处理的必要性和可行性,也说明在追求填料粒子微细化的同时,必须充分重视细粒子的附聚问题。填料的表面活化处理正是据此而提出的。

所谓表面活化处理,是将带有两性基团的物质如树脂酸、硬脂酸、各种酯类、高级醇类等包覆在填料粒子表面而完成的。活化后的表面能可由原来的 $70\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 下降至 $25\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。表面活化处理的显著效果还表现在:一是使填料与聚合物界面之间形成表面处理剂与聚合物的相容层,以防止填料粒子在外力作用下因位移而产生空隙,从而避免因应力集中而导致的破坏;二是在使填料粒子易于分散的同时,使填料受到的应力得以分散,有利于加工和改善性能;三是使用不

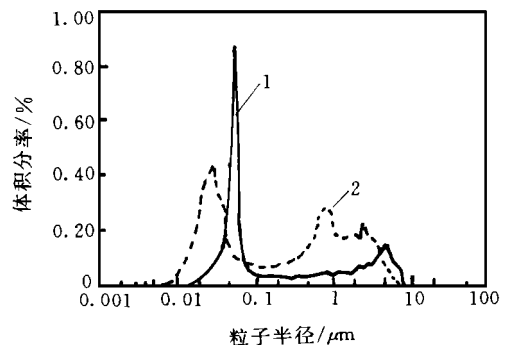


图 2 不同粒径碳酸钙的粒子分布曲线

粒径: 1- 0.1 μm ; 2- 0.04 μm

同的表面活性剂,可使同一填料获得不同的表面功能

2 优化的体现

白色填料的优化可以从粒子微细化、表面活性化和用途功能化得以体现,而且无论是硅酸盐类、碳酸盐类还是金属氧化物类,都能进行优化

2.1 白炭黑的优化

价格相对较高的专用白炭黑,其优化应着重考虑以下几点:附着水分、pH值、—OH基团多少、粒径大小及比表面积等。例如,近年在国内市场上供应的 Hi-Si L 233N 和 255N 白炭黑,是湿法生产的沉淀法白炭黑,平均粒径分别为 0.019 μ m 和 0.017 μ m,单粒子的二次聚集体呈现出松散的葡萄状结构,在 105 $^{\circ}$ C 下的加热减量 为 5%~8%,pH 值(以 5% 的悬浮液计)为 6~7。为了提高沉淀法白炭黑的表面活性,通常可采用硅烷偶联剂进行表面处理,以进一步增加—OH 活性基团的数目。活化产品更有利于混炼加工,在

使胶料获得优良物理机械性能的同时,硫化速度仍然保持较快

2.2 碳酸钙的优化

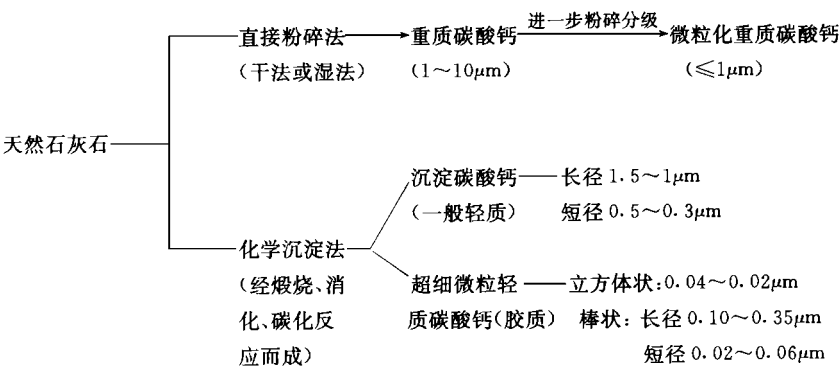
碳酸钙因为材料来源丰富、价格相对低廉,已成为橡塑制品加工中需求较大的白色填料品种之一。

80 年代以来,国内相继开发了诸如 BG-303 表面处理超细微粒碳酸钙、TG-301 活性超细轻质碳酸钙、LG-851、WG-I^[3]、SOS、SG202 等新产品,它们显著的共同特点,是朝着粒子微细化和表面活性化的方向发展。

80 年代末和 90 年代初,又出现了大规模工业化生产的“白艳华”超细微粒活性碳酸钙系列产品。该超细产品平均粒径达到 0.02~0.04 μ m(接近白炭黑粒子的水平),有多个活化品种。

碳酸钙优化主要经历了粒子大小的变化、粒子形状的转变和活化技术的进步 3 个过程。

(1) 粒子大小的变化。碳酸钙粒子大小变化历程如下:



可见,碳酸钙粒子是从开始的数十微米向着数微米直至目前的 0.04~0.02 μ m 不断细化发展的。

(2) 粒子形状的相应转变。碳酸钙粒子形状经历了从重质碳酸钙的无规则状和各向同性,向一般轻质碳酸钙的棒状或纺锤状和各向异性,最后发展为超细微粒胶质钙的转变历程。超细微粒胶质钙分为两类:一类为立方体状,各向同性,有部分结成链状;另一类为

棒状,各向异性。

(3) 活化技术的进步。碳酸钙活化最常用的方法有干法和湿法两种。重质碳酸钙一般只作干法处理,轻质碳酸钙则干、湿法皆可。可供选择的活化剂有多个品种。

干法处理是直接在干粉中加入活化剂通过机械搅拌完成的,消耗的活化剂量较大,活化效果相对较差;湿法则在灰乳中进行,活化剂用量较少(1%~2.5%),活化率较高(达

99%以上)

在上述“白艳华”超细微粒活性碳酸钙系列产品中,胶质碳酸钙既有用脂肪酸活化的白艳华 CC(专用于橡胶)、白艳华 CCR(专用于塑料),也有用树脂酸处理的白艳华 DD、白艳华 OT等,它们适用于油墨和造纸业。经硬脂酸处理的碳酸钙,具有较好的硫化促进作用,还具有降低模具污染的功能。

“白艳华”系列产品不但体现了粒子微细化和表面活性化的特点,而且还突出体现了用途功能化和产品系列化的特点。它们作为NR, SBR, BR, IIR和硅橡胶的补强填充材料,或作为PVC, PP, PE等塑料的增强填料,兼具良好的加工性能和物理机械性能,被广泛应用于轮胎、管带、胶鞋、胶球、胶线、电线电缆等领域,可替代炭黑、白炭黑、钛白粉等较昂贵的材料,具有优质高效的特点,不同程度地提高了碳酸钙填料的附加值。

2.3 陶土的优化

陶土是用以高岭石为主成分的高岭土制成的,它与原料的组成和性质有很大关系。陶土的优化是在创新粉碎工艺和分级技术的同时,抓住下面3个要点实现的:一是在粉碎加工过程中,注意保持原料之组成;二是通过脱层提高形态比,提高憎水性;三是利用表面活性物质进行表面改性,提高档次。例如,以十二烷基三甲基溴作为陶土的表面活性剂时,十二烷基三甲基溴可与陶土产生正离子交换,正离子嵌入陶土后,非极性的碳氢长链覆盖于陶土表面,使陶土与橡胶烃的相容性提高,这不仅有利于陶土的分散,并可减轻陶土

对硫化的延迟作用。由此得到的陶土,可有效改善加工性能并得到更好的补强填充效果。

2.4 其它例子

“补强增白剂”可以说是白色填料优化的又一特例,其主成分为二氧化硅(含量为35.3%~50.5%)和氧化钙(含量为33.2%~47.5%),是经过表面处理并添加各种特性助剂制成的,具有补强和提高白色或浅色制品色泽的功能。

活性氧化锌也是一个例子。一般氧化锌(如间接法和直接法氧化锌)主要用作无机活性剂,用量通常为3~5份。活性氧化锌因具有粒径小、比表面积大、活性高、分散性优良、能加速硫化等特点,除通常的用途外,在某些场合可用作补强材料,用量为30~50份。

3 结语

由于社会对橡塑制品质量、花色品种要求不断提高以及对经济效益的不断追求,传统的品种单一、用途单一、档次低的白色填料必须不断进行优化以提高档次。在聚合物加工过程中填料的应用技术也应进一步提高。

参考文献

- 1 白木义一.ファイラーの表面と表面改質.日本ゴム协会志,1992;65(5):68~77
- 2 相马 薫.ファイラー活用の現状と課題.プラスチック,1994;45(11):17~22
- 3 姜开仁等.超细碳酸钙在接头内胎中的应用.橡胶工业,1989;36(12):753~754

收稿日期 1996-05-09

韩国制成橡胶混凝土

据外报报道,韩国科学家经过3年的潜心研究,发明了用废轮胎为原料制造“橡胶混凝土”的方法。

此种橡胶混凝土是废轮胎粉末、沙子和

石子的混合物,用金属模型可将其压制成铁路枕木。用这种材料制做的枕木具有质量轻、抗冲击和耐腐蚀等优点,还能降低噪声和减轻振动。此技术已在美国获得了专利。

(摘自《中国化工报》,1997,1,20)