

新型补强填充材料——超细活性陶土 SFAC

赵光贤

(上海市胶鞋研究所 200051)

摘要 从物理化学性能、制造过程、结构特点和使用效果等几个方面对新型补强填充材料——超细活性陶土(SFAC)进行了详细的介绍。SFAC 是在湿法陶土的基础上,经超细化(1 250 目以上)和活化(钛酸酯类偶联剂)两道深加工制得。经厂家实际使用,认为可作为炭黑和白炭黑的代用材料,使用效果良好。

关键词 补强剂,填充剂,超细,活化,陶土,橡胶

陶土按照等级一般可以分为:普通陶土(亦称软质陶土)、硬质陶土(平均粒径 $\leq 2\mu\text{m}$)和活性陶土(表面经过活化处理)3类。吴县市精细陶土厂新近开发的新型补强填充剂SFAC(super-fine activated clay)是一种表面经活化改性的超细陶土,它兼具硬质陶土和活性陶土的优点。

本文从该材料的基本物理化学性能、制造方法、特点和应用实例等方面对 SFAC 进行介绍。

1 SFAC 的物理化学性能

SFAC以苏州产的天然高岭土为原料,先采用湿法工艺制得细度在 100~200 目的基料,然后将此基料超细粉碎到 1 250 目以上,再经活化处理而得。因此 SFAC 是一种经过“超细化”和“活化”两道深加工的精细产品。其化学组成同普通陶土一样,分子结构式为 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。此产品的企业标准(编号 Q/3205869901—1997)规定了其 6 项性能指标,如表 1 所示。

(1)水分质量分数

陶土表面容易吸附水分,如存放不当,就

表 1 SFAC 的性能指标

项 目	指 标
水分质量分数	≤ 0.012
灼烧减量/%	11~17
pH 值	6~8
DPG 吸附值/%	6~12
沉降体积/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	5~8
325 目筛余物质量分数 $\times 10^2$	≤ 0.05

会因吸潮而影响产品加工性能,如混炼时团结块,硫化时起泡等。因此控制水分质量分数对保证陶土的品质至关重要。SFAC 因经过活化处理,表面包覆了一层油状物质(偶联剂),具有阻隔水分的作用,因此水分指标可控制在较低的水平,即 0.012(普通陶土水分质量分数为 0.015)。

(2)灼烧减量

陶土经高温煅烧后会因失去结晶水而出现质量变化,反映了陶土中羟基的减少。羟基的存在有利于陶土在胶料中的分散,而且提供了陶土与橡胶反应的活性。SFAC 的此指标规定为 11%~17%,高于普通陶土的 11%~12%,反映了它活性水平较高。

(3)pH 值

酸性环境会延迟橡胶的硫化。SFAC 的 pH 值为 6~8,而普通陶土为 5~8,说明 SFAC 延迟硫化的倾向比较小,更有利于橡胶硫化的控制。

(4)DPG 吸附值

此指标表征的是陶土粒子表面的吸附特

作者简介 赵光贤,男,68岁。高级工程师。大学本科学历。上海市胶鞋研究所前副所长,总工程师。主要从事胶鞋加工研究及橡胶原材料开发研究。已发表论文 60 余篇。

征。DPG 吸附值上升的正面影响是填料的补强效果加强,负面影响是促进剂的消耗增大,但总的来说是利大于弊,因此将 SFAC 的此指标定在 $6\% \sim 12\%$,而普通陶土为 $4\% \sim 8\%$ 。

(5) 沉降体积

沉降体积增大可抑制混炼时的粉尘飞扬。按常规,粒径变小沉降值也变小,但由于 SFAC 颗粒外面包覆着活化层,因此其沉降体积值为 $5 \sim 8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,大于普通陶土的 $3 \sim 4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,可明显降低加工过程中的粉尘飞扬。

(6) 筛余物

普通陶土因颗粒较粗大,故在检测其细度分布时选用 100 目筛,而 SFAC 采用气流粉碎,颗粒细小,经测定其平均粒径 $\leq 2 \mu\text{m}$,因此将检测筛网改为 325 目,筛余物质量分数指标定为 $\leq 0.05 \times 10^2$,以确保其细度。

综上所述, SFAC 与普通陶土相比,主要差别在于颗粒细小,活性较高,具体表现在水分质量分数较低、DPG 吸附值高、沉降体积大、筛余物质量分数和灼烧减量小。这些全归因于粒子的超细粉碎和表面活化处理。

2 SFAC 的制造

普通陶土的制造方法有干法、湿法和煅烧法 3 种。干法采用直接粉碎,产品颗粒粗、杂质多,用于低档场合;湿法则经水洗、沉淀和干燥,再进行粉碎,产品纯度高,粒子也细,适合于在橡胶中使用;煅烧法则经 800°C 以上的高温煅烧,以确保去除杂质,但煅烧后会失去其中的结晶水,板片状的晶体结构被破坏,不再适合用于橡胶中了。

SFAC 从制造工艺上看,其前期工序和普通陶土的湿法工艺相同,只是在湿法陶土的基础上再经超细粉碎和活化处理两步深加工。其整个制造过程可简略地用图 1 表示。

图 1 中 1~4 和 7 工序与普通湿法陶土相同,5 和 6 是 SFAC 独有的。

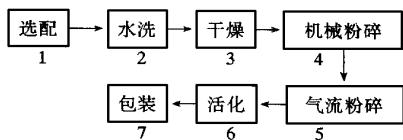


图 1 SFAC 制造过程

(1) 选配

根据用户要求(如色泽、pH 值等),对不同的陶土原矿按比例进行选择搭配。

(2) 水洗

通过加水搅拌和沉淀洗去杂质,确保成分符合要求。

(3) 干燥

用压滤机挤除水分,成块饼状(此时水分质量分数仍为 $0.30 \sim 0.40$),然后再经日光曝晒或回转加热窑加热,进一步脱水,使水分质量分数降到 0.012 以下。

(4) 机械粉碎

将干燥好的半成品送入雷蒙机粉碎,使其细度达到 $100 \sim 200$ 目。

(5) 超细粉碎

将上述粗碎好的粉料投入气流粉碎机中进行进一步粉碎。因为雷蒙机的加工细度极限为 400 目,且不可避免把金属磨件的粉末带入陶土粉料中,这些金属粉末的进入会促使橡胶老化。另外,金属磨件受到磨损,还需要经常更换。

气流粉碎的原理与此不同(其工作过程见图 2 和 3),它是借助于高速气流的冲击,使粒子彼此碰撞而破碎,所得的粉料粒子细微,最细可达到 4 500 目。由图 2 可见,物料由喂料螺杆输入粉碎室,再借助于高速气流推动而升扬。在升扬过程中,经分流叶轮分流,细度达到要求的进入旋风集料器装袋;细度达不到要求的沿粉碎室内壁落下,接受第二次粉碎;细度超过要求的,则进入脉冲除尘器,另行处理(见图 3)。

(6) 活化

超细陶土的活化过程在锥形混合机中进行。先将设备预热到 100°C 左右,加入经气

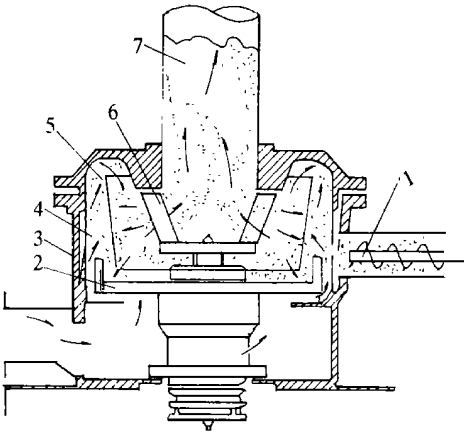


图2 气流粉碎机工作部分

1—喂料螺杆；2—粉碎盘；3—铰子；4—内圈（衬套）；
5—分流环；6—分流叶轮；7—出料槽

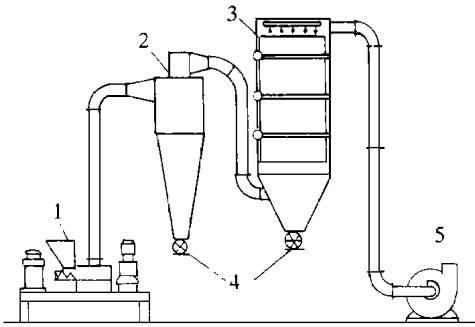


图3 气流粉碎装置及流程

1—微粉碎机；2—旋风集料器；3—脉冲除尘器；
4—关风器；5—风机

流粉碎的细度在 1 250 目以上的超细陶土粉，连同活化剂一起搅拌混合一段时间。活化剂的添加量宜为陶土量的 1.0%~1.5%。搅拌过程需保证温度在 100~105℃，其作用一是使活化剂充分熔化，以利于在粒子表面均匀包覆；二是促使陶土表面的水分进一步挥发。试验表明，活化后水分质量分数从 0.008 下降到了 0.003 2，还能防止粉粒再次吸附大气中的水分。

3 有关超细和活化的探讨

目前国内外对于新型填充剂的开发，聚焦于“超细化”和“活化”两个大方向上。以

前，“超细化”受设备制约，而近年来，随着气流粉碎技术的应用而出现了突破。气流粉碎已有可能使陶土粒径细微到 1 250 目甚至于 4 500 目，这种细度正逐步向白炭黑和炭黑靠拢。粒子越细，比表面积越大，与橡胶结合的几率也越高。尽管理论上可作上述解释，但实践中单纯靠粒子细微化并不能达到预期的效果。曾以等量的超细陶土（平均粒径 1 250 目）与等量的普通陶土进行对比，结果前者并未显示出优越性。原因在于，首先，粒子越小，视密度越小，飞扬越甚，吃料越困难；其次，粒子小了容易结块成团，导致分散不良。“超细化”只有和“活化”结合起来，才能充分发挥补强优势。

对填充剂的活化改性由来已久。众所周知，橡胶是一种疏水性材料，而陶土是亲水性的，两者表面性质迥异，难以相容，因此作为添加到陶土中的活化改性剂分子必须一端带有亲水基团，而另一端带有疏水基团。具有这种双重特性的化合物通称偶联剂。在此处适用的偶联剂有脂肪酸类（以硬脂酸使用最广）、硅烷类和钛酸酯类。在 SFAC 开发过程中曾对多种国产硅烷类和钛酸酯类偶联剂进行对比，发现它们的偶联效果相当，而后的价格远较前者为低（约为 1/4），故最终选定钛酸酯为活化改性剂。

大量的应用数据表明：以 1.0%~1.5% 的钛酸酯来改性细度 1 250 目超细陶土，可以在性能和成本两方面取得最佳平衡。

4 SFAC 的使用效果

SFAC 经 10 余家橡胶厂分别在胶鞋、胶辊、防水卷材、体育用品和模型制品上进行了应用试验，总的来说，实践应用情况良好，用户也表示满意。

4.1 对橡胶物理性能的影响

(1) 拉伸强度

SFAC 替代原补强剂后硫化胶拉伸强度变化情况如表 2 所示。

表 2 SFAC 对橡胶拉伸强度的影响

MPa

使用单位	用法及用量	使用效果对比
抚顺橡胶一厂	以 30 份 SFAC 等量替代白炭黑	原配方 13. 7, 替代后 13. 1(下降 6%)
张家港市东沪鞋厂	以 15 份 SFAC 等量替代全部白炭黑	原配方 8. 8, 替代后 8. 5(下降 3. 5%)
常熟市工业胶辊公司	以 25 份 SFAC 替代白炭黑, 保留 25 份白炭黑	原配方 9. 4, 替代后 10. 0(提高 6. 4%)
上海工程橡胶厂		
白炭黑胶料	以 40 份 SFAC 替代全部白炭黑	原配方 19. 8, 替代后 18. 5(下降 6. 5%)
炭黑胶料	分别以 35 和 70 份 SFAC 替代原配方中 HAF 炭黑的一半和全部	原配方 11. 6, 半替代 10. 9(下降 6. 9%), 全替代 9. 7(下降 16. 4%)
冠都体育用品公司	以 15 份 SFAC 替代全部白炭黑	原配方 12. 31, 替代后 11. 52(下降 6. 5%)

由表 2 可见, SFAC 替代了白炭黑或炭黑后, 硫化胶拉伸强度有所下降, 但降幅不大 (3. 5%~10%), 个别情况下还有所升高。当替代量不超过 40 份时 (无论是替代高耐磨炭黑还是白炭黑), 拉伸强度下降均不超过 6. 5%。因此可以认为 SFAC 对橡胶的补强效果接近于炭黑和白炭黑。

(2)扯断伸长率

SFAC 替代原补强剂后硫化胶扯断伸长率变化情况见表 3。

表 3 SFAC对橡胶扯断伸长率的影响 %

使用单位	原配方	SFAC 替代后
抚顺橡胶一厂	640	610
张家港市东沪鞋厂	356	343
常熟市工业胶辊公司	690	660
上海工程橡胶厂		
白炭黑胶料	690	660
炭黑胶料	440	390
冠都体育用品公司	570	483

注: 用法和用量同表 2 中相应项。

由表 3 可见, 用 SFAC 替代原补强剂后, 硫化胶扯断伸长率有所下降, 但降幅不大。

(3)扯断永久变形

SFAC 替代原补强剂后硫化胶扯断永久变形变化情况见表 4。

由表 4 可见, 用 SFAC 替代白炭黑后, 扯断永久变形与原配方基本相近, 而替代炭黑后, 则略有增大, 约为 25%。

(4)硬度

SFAC替代原补强剂后硫化胶硬度(邵

尔 A 型硬度)变化情况见表 5。

表 4 SFAC 对橡胶扯断永久变形的影响 %

使用单位	原配方	SFAC 替代后
张家港市东沪鞋厂	30	31
常熟市工业胶辊公司	34	36
上海工程橡胶厂		
白炭黑胶料	50	39
炭黑胶料	20	25
冠都体育用品公司	32	28

注: 用法和用量同表 2 中相应项。

表 5 SFAC 对橡胶硬度的影响 度

使用单位	原配方	SFAC 替代后
张家港市东沪鞋厂	65	64
常熟市工业胶辊公司	81	72
上海工程橡胶厂		
白炭黑胶料	67	54
炭黑胶料	65	63
冠都体育用品公司	54	52

注: 用法和用量同表 2 中相应项。

由表 5 可见, 用 SFAC 替代白炭黑后, 胶料的硬度均有所下降。但如酌量加入三乙醇胺可减小下降幅度。SFAC 替代炭黑后, 胶料的硬度下降较小。

(5)磨耗量

SFAC 替代原来的补强剂以后硫化胶的阿克隆磨耗量变化情况见表 6。

由表 6 可见, 虽然只有两个厂家提供了磨耗量数据, 但它们的变化情况基本一致, 即用 SFAC 替代原补强剂后, 硫化胶的耐磨性能与原配方相近。

表 6 SFAC 对橡胶磨耗量的影响 cm^3

使用单位	原配方	SFAC 替代后
张家港市东沪鞋厂	0.85	0.80
冠都体育用品公司	1.80	1.70

注: 用法和用量同表 2 中相应项。

4.2 对加工性能的影响

用户对 SFAC 加工性能的评价可大致归纳如下:

- (1) 能明显改善陶土的混炼工艺性能, 吃料快, 粉尘飞扬少。
- (2) 压延效应小, 压延表面光洁, 尺寸稳定性好, 收缩小。
- (3) 挤出流畅, 挤出物外观光洁。
- (4) 对胶料的硫化速度无影响。

4.3 对成本的影响

SFAC 作为白炭黑和炭黑的代用材料, 其价格仅为它们的 $1/3$, 因此经济效益相当可观。例如, 一个含胶率为 50% , 原填充 40 份白炭黑或炭黑的胶料改用 SFAC, 每 1 kg 的原料成本可降低 0.90 元, 如把密度因素一

并考虑在内, 则等体积胶料的成本可下降 $7\% \sim 8\%$ 。

5 结语

SFAC 的开发对陶土的升级换代和开发价廉质优的补强填充材料的研究是一个新的探索。目前我们所做的工作仅是开始, 在摸索应用规律、扩大应用规模方面都还有大量工作要做, 有待进一步实践、归纳和总结。

根据目前的应用情况来看, 可初步达成以下几点共识:

- (1) SFAC 采用“超细微化”和“活化”新技术, 使陶土的应用价值得到提高。
- (2) SFAC 对橡胶加工的许多方面都有利, 应用前景良好。

(3) 对各种不同的橡胶制品有着较好适应性, 可以部分或全部替代的方式来替代传统补强材料, 为用户带来较好的经济效益。

收稿日期 1998-04-02

“雪兔”牌超细活性陶土 SFAC 通过省级鉴定

吴县市精细陶土厂生产的“雪兔”牌超细活性陶土 SFAC 于 1998 年 4 月 26 日通过江苏省省级新产品鉴定。该产品系以 200 目湿法优质苏州陶土为基料, 经气流粉碎至 $1\ 250$ 目以上, 然后用偶联剂活化而成。

鉴定委员会认为, “雪兔”牌超细活性陶土 SFAC 与普通陶土相比, 具有粒子细、表面活性大、胶料加工性能好等特点, 对橡胶的补强性增高, 从而提高了胶料的拉伸强度、扯断伸长率和磨耗等物理性能, 可部分替代白炭黑和炭黑; 该产品采用的气流超细粉碎和活化技术及工艺先进、合理, 产品经有关检测部门测试, 性能达到企业标准, 用户使用后反映良好, 具有明显的社会和经济效益。该产品在产品性能和生产工艺上具有国内领先水平, 鉴定委员会一致通过该产品鉴定。

与会专家建议对该产品进行扩大应用研究和补强机理探讨, 使之得到更好的推广。

(本刊编辑部 涂学忠供稿)

罗纳·普朗克提高白炭黑产量

英国《轮胎和配件》1997 年 12 期 57 页报道:

罗纳·普朗克公司宣布将把它在欧洲的沉淀法白炭黑生产能力提高 40% , 由年产 7 万 t 增加到 10 万 t 。这一目标将通过在欧洲建造新的生产线来实现。新生产线将于 1999 年年中投产。

该公司声称, 它是目前广泛用于许多现代轮胎的高分散白炭黑的发明者。它目前在法国、美国、中国、韩国和巴西等 5 个国家生产白炭黑, 总产量有 21 万 t , 1996 年销售额达 860 亿法国法郎。

(涂学忠摘译)