

纳米碳酸钙的特点与应用

吴绍吟

(华南理工大学, 广州 510641)

练恩生

(广平化工实业有限公司 广东恩平 529400)

摘要 根据纳米碳酸钙的特点及填充补强机理, 将白燕华 CC 填充于 NR、SBR 及 BR 胶料中, 测试其补强填充效果。结果表明, 随白燕华 CC 用量的增大, BR 和 SBR 胶料的拉伸强度明显上升, 而 NR 胶料则表现为先缓慢上升, 在白燕华 CC 用量大于 60 份后明显下降; SBR 和 BR 胶料的撕裂强度则不如 NR 胶料增长显著。在 SBR 和 BR 胶料中随白燕华 CC 用量的增大, 硫化时间明显缩短。纳米碳酸钙可部分或大部分替代炭黑和白炭黑作补强填料, 具有填充量大, 补强、增白效果好等特点, 适宜在浅色橡胶制品中应用。

关键词 纳米材料, 碳酸钙, 橡胶, 补强

碳酸钙因具有材料来源易得、价格较低、毒性低、污染小、白度较高、填充量大及混炼加工性能好等特点, 成为橡胶制品加工中用量最大的浅色填料之一。但由于受自身亲水性及传统生产工艺的局限, 通常碳酸钙产品粒子都比较粗, 比表面积较小, 表面缺乏活性, 与聚合物复合往往只起到填充增量的作用, 缺乏补强效果, 不能充分发挥其应有的作用。

纳米材料是指颗粒尺度介于分子、原子与块状材料之间, 大小在 1~100 nm 的超细粉末材料^[1]。纳米碳酸钙仍属于通过化合法(或称沉淀法)生产的轻质碳酸钙(或称沉淀碳酸钙), 其产品有白燕华 CC、CCR 和 DD 等多个品种, 可部分或大部分替代炭黑和白炭黑作补强填料, 具有填充量大, 补强、增白效果好等特点。为制作浅色橡胶制品提供了更广泛的选择范围。本文简要介绍纳米碳酸钙的特点与应用情况。

1 实验

1.1 主要原材料

白燕华超细活性碳酸钙, 广东省恩平市广平化工实业有限公司产品; 其它均为橡胶工业常用原材料。

作者简介 吴绍吟, 男, 55 岁。副教授。1966 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)重化工系橡胶工程专业。主要从事高分子物理和高分子近代测试方面的教学工作, 研究高分子复合材料及纳米无机填料的开发及应用。

1.2 试验配方

(1)NR 胶料配方

NR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 硫黄 2.5; 促进剂 DM 0.4; 促进剂 D 0.4; 白燕华 CC 变量。硫化温度 141 ℃, 硫化时间随白燕华 CC 用量而变化(下同)。

(2)SBR 胶料配方

SBR1500 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 硫黄 2; 促进剂 DM 1.2; 促进剂 TMTD 0.2; 白燕华 CC 变量。硫化温度 141 ℃。

(3)BR 胶料配方

BR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 硫黄 2; 促进剂 CZ 1; 白燕华 CC 变量。硫化温度 148 ℃。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙的特点

纳米碳酸钙的主要技术指标与普通轻质及重质碳酸钙的对比结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 纳米碳酸钙具有以下特点:

(1)粒子细。平均粒径为 40 nm, 是普通轻质碳酸钙粒径的数十分之一;

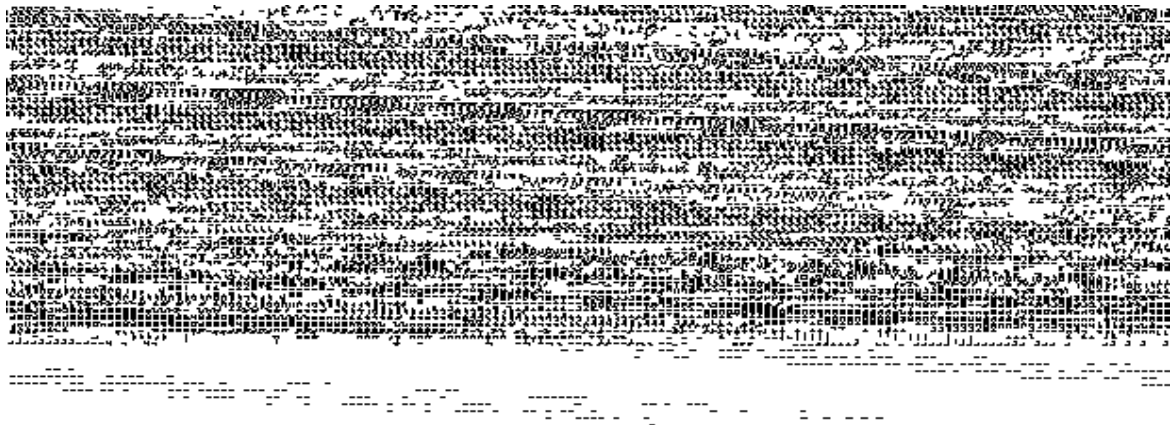
(2)比表面积大。比普通轻质碳酸钙大近 8 倍;

(3)粒子晶形为立方体状, 部分连结成链状, 具有类结构性, 与纺锤状的轻质碳酸钙和不规则状的重质碳酸钙不同(如图 1 所示);

(4)表面经过活化处理, 活化率较高, 具有

表 1 纳米碳酸钙与普通碳酸钙主要技术指标对比

项 目	纳米碳酸钙			普通轻质	普通重质
	白燕华 CC	白燕华 CCR	白燕华 DD	碳酸钙	碳酸钙
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2.55	2.55	2.55	2.65	2.70
平均粒径/nm	40	40	40	$\leq 1\,500$	$< 2\,700$
BET 比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	≥ 24	≥ 24	≥ 24	≥ 2.8	≤ 1.0
白度/%	≥ 98	98	≥ 92	≥ 97	≥ 89
碳酸钙质量分数	≥ 0.965	≥ 0.965	0.965	≥ 0.965	≥ 0.965
水分质量分数	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.05	≤ 0.01
pH 值	8.7~9.5	8.7~9.5	8.7~9.5	8.7~9.7	8.0~9.0
加热减量/%	44 ± 1	44 ± 1	44 ± 1	44 ± 1	44 ± 1
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末
粒子形状	立方体状 部分成链	立方体状 部分成链	立方体状 部分成链	纺锤状	无规则
表面处理方法	脂肪酸	脂肪酸	树脂酸	未处理	未处理
活化率/%	≥ 95	≥ 95	≥ 95	—	—
主要用途	橡胶	塑料, 橡胶	橡胶, 油墨	橡胶, 塑料	橡胶, 塑料



(a)白燕华 CC (b)普通轻质碳酸钙 (c)普通重质碳酸钙

图 1 不同晶形碳酸钙的扫描电镜照片

不同的功能和用途;

(5)白度较高, 适宜作浅色制品, pH 值呈弱碱性。

2.2 纳米碳酸钙的补强填充机理

无机填料的性能主要受化学组成和物理性能的影响。具有补强效果的填料, 其主要特征体现在粒子大小、聚集状态和表面活性方面。

从粒子大小看, 纳米碳酸钙的粒子比普通碳酸钙更微细。随着粒子的微细化, 填料粒子表面的原子数目占整个粒子总原子数目的比例增大, 使粒子表面的电子结构和晶体结构都发生变化, 到了纳米级水平, 填料粒子将成为有限个原子的集合体, 表现出常规粒子所没有的表面效应和小尺寸效应, 使纳米材料具有一系列优良的理化性能。这种由量到质的变化, 最明

显、最有代表性地体现在比表面积和表面能的变化上。

参照白木羲一先生的方法^[2], 设某一碳酸钙的密度为 $2.6\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 均由正方形粒子组成, 以 1 cm^3 体积计算, 不同尺寸碳酸钙粒子的比表面积和表面能对比结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 粒子愈小, 单位质量比表面积越大, 纳米粒子的比表面积 ($1\sim 100\text{ nm}$) 比普通粒子 ($1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$) 大得多, 故增大了填料与聚合物基质的接触面积, 为形成物理缠结提供了保证。

从表面活性的角度看, 一方面, 由于碳酸钙是亲水性的惰性粉体, 表面不存在能与橡胶等高聚物起化学结合作用的活性基团; 另一方面, 粒子微细化相应增大了表面能, 从而增大了纳

表 2 碳酸钙粒子尺寸、比表面积及表面能的关系

项 目	粒子尺寸 (正方形边长)			比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	表面能/ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	mm	μm	mm		
普通粒子	1×10^5	100	1×10^{-1}	2.3×10^{-2}	23.8×10^{-4}
	1×10^4	10	1×10^{-2}	2.3×10^{-1}	23.8×10^{-3}
	1×10^3	1	1×10^{-3}	2.3×10^0	23.8×10^{-2}
纳米粒子	100	0.1	1×10^{-4}	2.3×10^1	23.8×10^{-1}
	10	0.01	1×10^{-5}	2.3×10^2	23.8×10^0
	1	0.001	1×10^{-6}	2.3×10^3	23.8×10^1

米粒子附聚生成二次结构的可能性,使混炼的能耗加大,分散困难。因此,纳米碳酸钙必须作相应的表面活化处理,降低表面能,增加表面活性基团,提高与聚合物界面的湿润性及与聚合物的相互作用,达到改善分散、混炼加工工艺和提高物理性能的目的。

从纳米碳酸钙粒子的聚集状态看,图 1(a)表明,有部分纳米粒子形成了链状结构,它属于一次结构。这种结构越多,填料的结构化水平越高,与聚合物生成物理缠结的能力愈大。

另外,填料的酸碱性也是填料表面化学活性的一种反映,可影响胶料的硫化速度和物理性能。

由上述几个方面的分析可知,从无机填料优化的角度看,白燕华系列纳米碳酸钙确是一种优化材料^[3],既具有因粒子微细和链状结构而生成的物理缠结作用,又具有由于表面活性而引起的化学结合作用,在聚合物中填充表现出良好的补强效果。

2.3 纳米碳酸钙的分散

纳米碳酸钙虽经过表面活化处理,降低了表面能,但未能完全克服细粒子附聚生成二次结构的现象。例如,40 nm 碳酸钙的粒径分布曲线表明,能以单个粒子形式存在的不到半数,大部分则以附聚粒子形式(由十多个乃至数十个单个粒子组成)存在。这表明,若在胶料混炼过程中,附聚粒子最终不能被碾碎分散,就有可能潜伏下来,或进一步附聚而成为应力集中点,导致补强效果削弱或消失。

实践证明,在相同的混炼设备和配方工艺条件下,纳米碳酸钙不但比普通粒子混炼耗能大、生热大、混入速度慢,且会出现因纳米粒子在胶料中的流动分散及表面活性剂对胶料的浸润作用而产生的胶料被塑化、粘度下降的现象,

导致混炼胶类似被“稀释”,从而提高了流动性的倾向。这种现象出现在开放式混炼过程中,表现为胶料强度降低而导致粘辊;出现在挤出过程中,表现为剪切力下降、挤出速度减慢、挤出半成品密度降低、表面欠光洁。

由此可以看出,纳米碳酸钙虽然自身具备作为补强填料的功能,但是,怎样才能真正发挥其优势,克服不足,在实际应用中还需进一步探讨。就其分散技术,提出如下几点建议。

(1)根据所用胶种选择合适的活化品种,确保具有相容性;

(2)配方设计要求填充量适宜,整个填充体系的组合和搭配合理;

(3)工艺条件包括加料顺序和操作温度要合理;

(4)必要时,通过选择其它适宜的辅助分散剂,提高与胶料的相容性。

2.4 纳米碳酸钙的补强填充效果及应用

2.4.1 白燕华 CC 补强填充效果

白燕华 CC 填充于 NR、SBR 和 BR 胶料中,其拉伸强度和撕裂强度如图 2 和 3 所示。

从图 2 可以看出,随白燕华 CC 用量的增大,NR 胶料拉伸强度表现出先上升后下降的趋势。在白燕华 CC 用量小于 50 份时,胶料的拉伸强度高于未填充的胶料。由此可见,在一定填充范围内,纳米碳酸钙对自补强的 NR 胶料具有补强作用。当白燕华 CC 的用量大于 60 份后,胶料的拉伸强度随着白燕华 CC 用量的增大而表现出明显下降。其原因一是随填料的增大,进一步降低了胶料的含胶率,加大了纳米粒子的流动分散,引起“稀释”作用;二是随填料用量的增大,表面活化剂的浸润和增塑作用更加显著。由于以上原因,使得 NR 混炼胶的粘度降低、塑性值增大、粘辊、难分散,分子间的作用力也被削弱,导致硫化胶的拉伸强度越来越低,出现填充量越大、拉伸强度受损程度反而越大的现象。

随白燕华 CC 用量的增大,BR 和 SBR 胶料的拉伸强度明显升高,直至白燕华 CC 用量为 120 份时仍处于平稳上升状态。尤其是对非结晶的 SBR,升幅比 BR 胶料更大,在白燕华 CC 用量为 120 份处的 SBR 胶料拉伸强度接近等量填充的 NR 胶料。这表明,对非结晶性、非

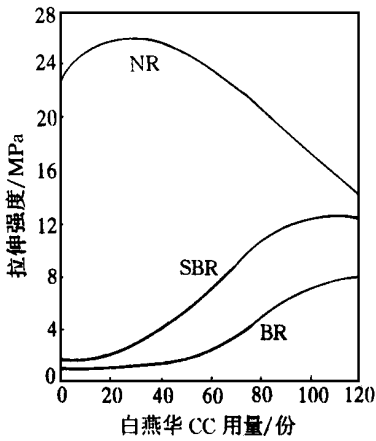


图 2 白燕华 CC 填充量对胶料拉伸强度的影响

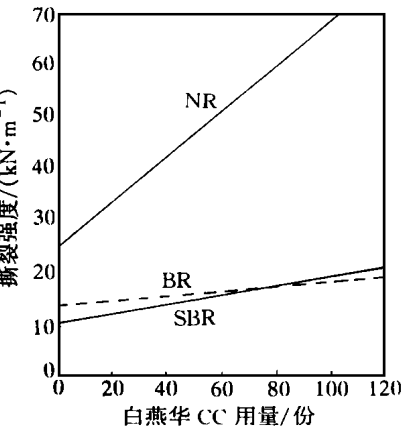


图 3 白燕华 CC 填充量对胶料撕裂强度的影响

自补强的 SBR 胶料, 其拉伸强度的增大幅度比结晶性的 NR 和 BR 胶料还要大。这其中的一个原因, 可能与 SBR 胶料不怕过炼的特性有关。

从图 3 可以看出, 随白燕华 CC 填充量的增大, NR 胶料的撕裂强度呈直线上升趋势。这表明纳米粒子的“稀释”作用和表面活性剂的浸润、增塑作用有利于 NR 胶料的抗割口增长, 这与胶料拉伸强度的表现有所不同。

SBR 和 BR 胶料的撕裂强度远不如 NR 胶料那样显著, 撕裂曲线仅表现出稍微的上升, 这可能是由于两种胶料的纯胶强度低, 缺乏自补强性或自补强能力差而引起的。

以上对胶料拉伸强度和撕裂强度的分析表明, 纳米碳酸钙对 NR, SBR 和 BR 胶料均表现出不同程度的补强效果, 只是因胶种、填充量和加工中的分散影响不同而产生差异。

2.4.2 性能对比

以生胶强度较低的 BR 为例, 白燕华 CC 和 DD 与普通轻质碳酸钙及日本同类产品白艳华 CC 对比结果见表 3。

从表 3 可以看出, 纳米碳酸钙无论是国产白燕华 CC 还是日本同类产品, 其各项性能都优于普通轻质碳酸钙, 其中胶料的拉伸强度明显比普通轻质碳酸钙高出 4~5 倍。同时也可以看出, 国产纳米碳酸钙与日本同类产品水平基本一致。

表 3 不同填料对 SBR 的补强效果对比

性 能	白燕华 CC	白燕华 DD	普通轻质碳酸钙	日本白艳华 CC
拉伸强度/MPa	9.6	10.7	1.8	9.5
扯断伸长率/%	720	700	400	715
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	21.96	23.22	14.59	22.58
阿克隆磨耗量/cm ³	0.458	1.104	1.138	0.213

注: 填充量均为 100 份; 胶料配方与硫化条件同 1.2 中 (2)。

2.4.3 白燕华 CC 的活化效果

纳米碳酸钙经脂肪酸处理后的活化率 $\geq 95\%$, pH 值呈弱碱性。活化效果的一个体现, 表现在硫化速度的变化 (见图 4)。

从图 4 可以看出, 在 NR, SBR 和 BR 胶料中, 硫化速度 (以 t_{90} 表示) 随白燕华 CC 用量的增大具有不同表现。在 NR 胶料中, 随白燕华 CC 用量的增大硫化速度基本无变化; 在 SBR 和 BR 胶料中随白燕华 CC 用量的增大, 硫化时间明显缩短。这表明, 表面活性剂和 pH 值对胶料硫化速度的影响是随胶料而变化的, 所显示的功能也不一样。

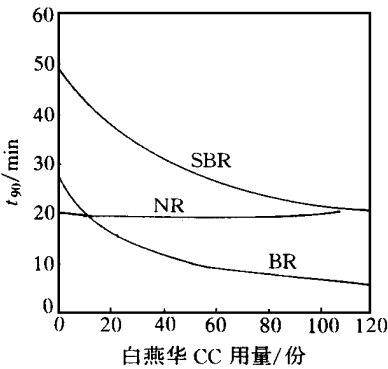


图 4 白燕华 CC 填充量对硫化速度的影响

2.4.4 纳米碳酸钙的应用

日本早在四五十年代就率先将纳米级碳酸钙投入工业化生产,其产品白艳华 CC,CCR 和 DD 等已成功地应用于橡胶、塑料、油墨、造纸、涂料等行业。

我国于 80 年代初开始研制和生产出超微

细粒碳酸钙,如 BG-303, SOS。白燕华 CC, CCR 和 DD 系列纳米碳酸钙产品是 80 年代末实现工业化大规模生产的,产品投放市场后,受到塑料、橡胶、油墨等各行业的重视,其中用量最大、应用技术最成熟的是塑料行业。表 4 列举了其中一些有代表性的例子。

表 4 日本橡胶制品应用纳米碳酸钙举例

制品名称	硬度指标	配合比例(填充量/配方总量)	备 注
工业用轴封	60	20/ 223	与炭黑、轻质碳酸钙并用
汽车橡胶配件	40	20/ 196.3	与炭黑、硬质陶土并用
耐油胶管、输水胶管	70~80	80/ 239.7	与炭黑或轻质碳酸钙并用
白色胶辊	60	100/ 306	与白炭黑并用
黑色胶辊	80	30/ 249.5	与炭黑、轻质碳酸钙并用
鞋底	64	40/ 251.1	与白炭黑并用
全胶鞋白帮	65	30/ 203.6	与碳酸镁等并用
彩色自行车胎			
红色胎冠	—	50/ 191.5	与白炭黑、钛白粉并用
白色胎侧	—	10/ 177.1	与钛白粉并用
树胶色胎侧	—	60/ 208.7	与石蜡油等配用
汽车内胎			
红色	—	35/ 154.1	单独使用
黑色	—	30/ 167.1	与炭黑并用
自行车胎面			
黑色	—	70/ 219.0	与炭黑、轻质碳酸钙并用

从表 4 可以看出,为了满足不同制品硬度和色彩的需要,纳米碳酸钙在配方中的填充量从 10~100 份不等,相当于在混炼胶中所占比例的 5%~33%,既可以单独使用,也可以通过调整配方与其它填料并用,达到补强、增量、调色、改善加工工艺和制品性能目的。

3 结语

纳米碳酸钙可以部分或者大部分替代炭黑和白炭黑作补强填料,具有填充量大、补强和增

白效果好等特点,适宜在浅色橡胶制品中推广应用。

参考文献

1 胡黎明,古宏晨,李春忠.化学工程的前沿——超细粉末制备.化工进展 1996,13(2):1~8

2 白木義一.フイラーの表面と表面改质.日本ゴム協会誌,1992,65(5):68~77

3 吴绍吟,谢达朋.白色填料的优化及应用.橡胶工业,1997,44(4):249~252

收稿日期 1998-09-04

Characteristics of Nano-calcium Carbonate and Its Application

Wu Shaoyin

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Lian Ensheng

(Guangping Chemical Industry Co., Ltd 529400)

Abstract The reinforcing effect of Calcene CC in NR, SBR or BR was determined. The results showed that the tensile strength of BR or SBR compounds increased remarkably as the level of Calcene CC increased; the tensile strength of NR compound increased slowly at first as the level of Calcene CC increased, but started to decrease significantly as the level of Calcene CC increased to 60 phr; the tear strength of NR compound improved more significantly than that of SBR or BR compounds. The curing cycle shortened significantly as the level of Calcene CC in SBR or BR compounds increased. Nano-calc-

um carbonate could be used as reinforcing filler partly instead of carbon black or silica, and it featured higher loading level, better reinforcing and whitening effects and was suitable to be used in the light color rubber products.

Keywords nano-material, calcium carbonate, rubber, reinforcement

今年橡胶市场将呈三大特点

1998年,全国橡胶新增资源小幅增长,消费需求平稳增加,销售价格又有下跌。但1998年下半年,国家严厉打击走私,供求关系进一步改善,市场价格相应回升。预计1999年,橡胶消费将继续增长,过量资源受到抑制,市场价格将稳中有升,但买方市场的格局不会发生太大的变化。1999年国内橡胶市场走势如何,主要取决于国内外的经济环境,特别是国家的各项调控政策取向。1999年橡胶市场主要呈现三大特点:(1)消费需求平稳增长;(2)过多的资源供给受到抑制;(3)销售价格较为平稳。

1 消费需求平稳增长

1999年国家和各项宏观政策将在1998年的基础上保持连续性和稳定性,继续大规模地进行各项基础设施、公用设施、灾后重建和居民住房等建设,实际作用力度会进一步增强。尽管如此,由于此次国家启动需求的结构特点明显,对橡胶需求的影响暂时不大。1998年国内摩托车、自行车产量大幅度下降,汽车产量亦为低幅增长,1999年也不容乐观。同时,轮胎需求的增长后劲不足,目前国内橡胶制品大量积压,资金占用较多,制约了今后的进一步增长。亚洲金融危机对国际橡胶市场的消极影响尚未结束,日本、韩国及东南亚国家汽车生产大幅度下降,对轮胎等橡胶制品需求相应减少,由此产生的需求缺口并不是欧美国家的增长所能弥补的。总体分析,1999年国内外橡胶需求缺乏新的增长点,只能是平稳增加。预计国内橡胶需求量在200万t左右,同比增长5%。

2 过多的资源供给受到抑制

国内企业生产越来越多地受到市场需求的引导。一方面银行加强风险控制,不支持积压产品的生产;另一方面,企业出于经济效益的考虑,也不过分脱离市场销售盲目进行生产。由于市场需求增长不多,SR年产能虽然有所增加,但实际产量却难以大幅度增长,部分企业仍然需要限产。预计1999年SR产量在60万t左右,比1998年有所增长。NR受多种因素影

响,不可能随意减产。前些年种植的胶树部分进入开割期,如果天气正常,1999年NR产量将高于1998年。国际橡胶市场供大于求,东南亚等产胶国出于对美元等外汇的迫切需要,急需为本国NR寻找出路。在日本等国需求下降的情况下,我国进口压力有增无减。预计1999年有关部门将继续严厉打击走私,水货橡胶受到很大制约,橡胶实际进口量较往年有一定减小,过去走私胶,特别是走私NR充斥市场的局面将有较大改观。在国际市场NR价格疲软的大环境下,伴随着国内价格的回升和国内外价差扩大,NR进口压力亦将进一步加重。

3 销售价格较为平稳

总体来看,经过数年的持续下跌,橡胶价格已到谷底,进一步下跌空间有限,生产企业最困难的时期已经过去。随着严重供大于求局面的逐步改观,橡胶价格亦将止跌回升。但受多种因素制约,价格回升幅度有限,以平稳为主。

(1)1999年橡胶市场的买方格局将长期存在,这一点不会因为国家启动需求而发生根本性变化。尽管今后市场需求会出现一定幅度的增长,但随着SR开工率的提高,NR库存的逐步减少,仍在可供资源的范围内,不可能再次出现资源紧张、囤积抢购的局面,这就从根本上抑制了价格的过高上扬。

(2)竞争压力下的企业成本下降,为较低的价格水平提供了存在空间。今后的市场竞争不会减弱,只能是更加激烈。为了在市场竞争中占据有利地位,企业只能更加关注成本,加强经营管理,提高技术水平,向国际先进的物耗水平靠拢。国家促进实现两个转变,企业加快结构调整和优化重组,大量消耗多、成本高的落后企业将被淘汰;消耗少、成本低的企业长足发展,也有利于降低总体社会成本。所有这些,都为较低价格水平下的企业赢利增长提供了较大的可能性,从而防止了市场价格的大幅度反弹。

(3)在国内外市场价格互通的情况下,1999年国际橡胶市场的疲软,也会制约国内价格的大幅度上涨。

(摘自《中国化工报》,1999-01-02)