

从 SFAC 看填充材料升级换代方向

赵光贤¹, 张雪康²

(1. 上海市胶鞋研究所, 上海 200051; 2. 苏州市雪兔精细陶土有限公司, 江苏 吴县 215163)

摘要: 从超细活性陶土(SFAC)的特点出发讨论了填充材料的发展方向。随着对橡胶制品性能要求的提高, 填充材料逐步向粒子细微化(增大比表面积)、高表面活性、结构合理化和高分散性等方面发展。SFAC 正是遵循上述方向开发的, 实际应用表明, 在等量替代的情况下, 效果与半补强炭黑相当。

关键词: 填充材料; 粒径; 活化改性; 分散性

中图分类号: TQ330.38⁺3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)10-0635-03

1 开发新型补强填充剂的意义

橡胶填充材料的涵盖面很广, 包括炭黑和非炭黑两大类。根据补强效果来划分, 则有补强剂、补强填充剂及填充剂。这种划分与材料的粒径相对应: 平均粒径不足 100 nm 的为补强剂; 粒径为 100~1 000 nm 的称为补强填充剂, 有时也将其粒径上限延伸至 2 000 nm, 它们一般具有半补强的效果; 粒径大于 2 000 nm 的则划归填充剂。

从来源及成本考虑, 长期以来填充材料的研究重点之一是如何把原本属于填充剂范围的材料进行深加工, 使之升级, 达到补强填充剂的水平。这样既能使天然资源物尽其用, 又可在保证产品质量的前提下降低成本。在天然矿物中, 不经深加工就合乎这一要求的较为罕见, 仅有硅灰石及硬质陶土等寥寥数种。从 20 世纪 50 年代起国外即致力于这方面的研究, 并完成商品开发^[1]。国内在这一领域也取得了一定进展。新开发的补强填充剂有的是硅酸盐类, 有的属碳酸盐类^[2]。它们的补强效果一般介于补强剂和填充剂之间, 个别品种接近于白炭黑的水平。以它们取代或部分取代传统的补强剂具有以下深远意义^[3,4]。

(1) 节省能源。据统计, 每生产 1 kg 炭黑的能耗为 37.668 kW·h, 生产 1 kg 白炭黑能耗为 8.7 kW·h, 而生产 1 kg 陶土能耗仅 1~3 kW·h。炭黑的原料是原油或天然气, 制造过程中要经过

高温燃烧, 也要大量能量。白炭黑虽然不使用一次能源, 但制造过程中要经过溶解、沉淀、酸解、凝聚、过滤、高压喷雾等工序, 总能耗也相当大。而用无机矿物制造补强填充剂, 流程短、工序少、能耗小。

(2) 充分利用天然资源。新型补强填充剂的原料都取自于天然矿物, 这些资源的蕴藏丰富, 可供长期使用。

(3) 新型补强剂的开发大多走超细和表面改性之路, 加工性能优良。

2 填料开发的方向

2.1 增大比表面积

填料粒子越细, 则比表面积越大, 越易与橡胶结合。此外, 呈管状的填料粒子, 由于其管壁内表面布满纵向的凹凸沟槽, 同样可加大比表面积。一种名为凹凸棒土 JZR 的国产补强填充剂就具有这种结构特征, 尽管其粒径达不到纳米和准纳米级, 但补强效果较好^[3]。由此可见, 粒径大小并非是决定补强性能的唯一因素。超细碳酸钙尽管粒径已达到纳米尺寸, 若不进行活化处理, 补强效果仍不显著。

2.2 表面活化改性

填充材料的活性来自于两个方面, 一是在材料加工过程中形成的活性基团, 分布在粒子表面, 成为材料的固有反应活性, 构成补强基础。炭黑和白炭黑都属于这种情况。但大部分无机填料(陶土为少数例外之一)不具备此种固有活性, 被

作者简介: 赵光贤(1930-), 男, 浙江余姚人, 原上海胶鞋研究所高级工程师, 已退休。

称为惰性填料。把它们添加到胶料中,非但不能补强,反而会使胶料的物理性能下降。因此表面活化的另一种途径是在填料粒子表面包覆分子两端带有两种不同基团的化学材料——偶联剂,其中一端为疏水基团,与橡胶亲和;另一端为亲水基团,与填料表面亲和,从而使原本不具有活性基团的惰性填料具有反应活性,从填充剂升级为补强填充剂。

2.3 结构合理化

粒状填料在生成过程中会形成一次结构和二次结构,在炭黑和白炭黑中都有这两种结构存在。一次结构是粒子间牢固地结成长链。其生成除细度条件外,也与表面活性基团有关。炭黑和白炭黑由于兼具这两种条件而都有一次结构存在。同时还有粒子间通过分子间力附聚形成的二次结构。二次结构会阻碍填充材料在橡胶相中的分散与流动,导致受力不均,而成为力学性能上的薄弱环节。实践表明,添加偶联剂可有效消除二次结构的作用。

2.4 强化分散效果

细粒子、高活性和合理结构是填料补强功能的基础,但如果填料进入橡胶后分散不良,仍难达到预期效果。加工困难在混炼过程中集中反映为吃粉慢、飞扬大、生热高、易结团、混炼胶门尼粘度过大。应用加工助剂(分散剂、均匀剂等)及对细粒子填料进行造粒都是改进分散效果的措施。

超细活性陶土(SFAC)正是遵循上述填料发展方向研究开发的。

3 SFAC的设计思路

SFAC的开发是结合材料自身的具体情况,经反复试验和改进而确定的。我们对以下各个环节进行了控制。

3.1 粒径

陶土以天然矿物为原料,不可能用合成方法加工,只能通过机械粉碎。普通陶土采用传统的碾磨粉碎机(雷蒙机)加工,细度只能达到400目。为使粒子进一步细微化,SFAC采用气流粉碎机(气流磨)加工制造,利用高压高速气流直接冲击陶土粒子。在气流的强大冲击力下,促使粒子互相碰撞。从理论上说,气流粉碎的粒子细度极限

为4500目,即使这样粒径仍达不到纳米范畴($< 100\text{ nm}$),而且加工效率明显偏低,缺乏工业化生产的实际效果。为此我们把粒子细度控制在1250目(相当于粒径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$),达到准纳米尺寸的上限。

3.2 粒子结构

由于SFAC粒子相对较粗,基本上不存在结构化问题,而且,由于偶联剂的存在,即使有轻微的结构化倾向,也将受到抑制。

3.3 表面活性

SFAC在表面活性方面具有双重优势,材料表面有一定数量的羟基存在,加上采用偶联剂NDZ-130(三异硬脂酰钛酸异丙酯,相当于进口产品KR-TTS)包覆,与NR,SBR,CR,NBR,EPDM等通用胶种均有良好的相容性。

3.4 分散性

SFAC的钛酸酯包覆层起阻隔作用,可防止粒子相互附聚结团,保证均匀分散。同时钛酸酯也起到润滑作用,缩短了吃粉时间和炼胶周期,增加表面光滑度。

综上所述,SFAC某些性能已达到半补强炭黑的水平,加之易加工及价格优势,使其成为具有推广应用前途的准纳米级补强填充剂。

4 SFAC对胶料物理性能的影响^[5]

4.1 强伸性能

以60份SFAC等量替代半补强炭黑或轻质碳酸钙。胶料强伸性能试验结果见表1。由表1可以看出,用SFAC取代原补强体系中的半补强炭黑或白炭黑等第二补强剂,而第一补强剂(一般为中超耐磨、高耐磨炭黑)不变时,硫化胶的拉伸强度基本不变,扯断伸长率有所增大,硬度略有下

表1 不同填充剂对硫化胶强伸性能的影响

项 目	填充剂品种		
	SFAC	轻质碳酸钙	半补强炭黑
拉伸强度/MPa	14.71	12.60	14.77
扯断伸长率/%	370	385	246
邵尔A型硬度/度	74	72	76

注:基本配方:NR 100;硫黄 2.4;氧化锌 5;硬脂酸 1;高耐磨炭黑 40;机油 10;促进剂 1.6;填充剂(变品种) 60。硫化条件:150℃×15 min。

降。也就是说在与传统补强剂并用的情况下,以 SFAC 等量替代第二补强剂是可行的。

江苏常熟橡胶厂也以 SFAC 替代桥梁支座(主体材料为 CR)中的半补强炭黑,成品性能中的拉伸强度不小于 16 MPa,略超过原配方。

抚顺橡胶一厂以 30 份 SFAC 等量替代白炭黑后,硫化胶的拉伸强度达到 13.1 MPa(使用白炭黑时为 13.7 MPa)。常熟市工业胶辊有限公司以 25 份 SFAC 等量替代原配方中一半的白炭黑,硫化胶的拉伸强度由 8.4 MPa 提高到 10.0 MPa。

辽宁轮胎集团公司以 50 份 SFAC 等量替代原配方中的 RH-1 硅粉,硫化胶的拉伸强度、定伸应力等有明显提高(见表 2)。

表 2 不同填充剂在帘布胶中应用的性能对比

项 目	填充剂品种	
	SFAC	RH-1 硅粉
拉伸强度/MPa	24.17	19.66
扯断伸长率/%	616	691
300%定伸应力/MPa	5.63	2.53

注:基本配方:进口 1# 烟胶片 100;硫黄 2.5;促进剂 0.6;氧化锌 5;硬脂酸 3;补强填充剂(变品种) 50。硫化条件:145 °C×30 min。

4.2 压缩永久变形

对长期在高负荷下应用的橡胶制品(减震橡胶制品是典型代表),压缩永久变形是一项重要的性能指标。陶土,尤其是活性陶土有良好的抗压压缩永久变形性能。以 SFAC 和沉淀法白炭黑为填充材料的硫化胶压缩永久变形分别为 15.14%和 27.14%(测试条件为 70 °C×22 h,压缩率为 25%,配方同表 1)。产生差别的原因一是 SFAC 在这方面性能理想,二是白炭黑的晶体结构有较大的各向异性,使填充白炭黑的胶料抗压压缩变形性能变劣。

常熟橡胶厂在 CR 桥梁支座中也做过配用 SFAC 的试验,其硫化胶压缩永久变形保持在 19%以下(技术条件规定不超过 20%)。

4.3 耐磨性能

试验得出,以 SFAC、半补强炭黑和轻质碳酸

钙为填充材料的硫化胶阿克隆磨耗量分别为 0.83, 0.82 和 1.25 cm³(配方同表 1)。由此可以看出,将 SFAC 的耐磨等级定位在半补强的水平是合适的,即逊于白炭黑而优于轻质碳酸钙,大致与半补强炭黑相当。

4.4 硬度

SFAC 对硫化胶硬度的影响介于补强剂(炭黑、白炭黑)和一般惰性填料之间。如果用来替代炭黑或白炭黑,硫化胶硬度会下降 1~3 度,原因是偶联剂有一定软化作用。

4.5 胶料密度

在 100 份生胶中填充 60 份 SFAC,与填充等量的白炭黑相比,胶料的密度将增大约 4%。胶料成本按代用 60 份计算可下降 6%~7%。

5 结语

(1)随着对橡胶制品性能要求的提高,填充材料逐步向粒子细微化、高表面活性、结构合理化和高分散性方面发展。

(2)SFAC 以优质陶土为原料,采用气流粉碎技术进行深加工,细度达到 1 250 目,且采用钛酸酯 NDZ-130 为偶联剂,与 NR 及各类通用型合成橡胶相容性好。

(3)实际应用结果表明,SFAC 在等量替代的情况下,其效果与半补强炭黑基本上处于同一水平。

参考文献:

- [1] Mondal K S, Basu D K. Reactive compounds for effective utilization of silica[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 47(4): 672.
- [2] 吴绍吟, 练恩生. 纳米碳酸钙的特点与应用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(3): 146-151.
- [3] 储一平. JSR 补强剂在模压鞋外底中的应用[J]. 胶鞋工业, 1992(2): 1-6.
- [4] 吴绍吟, 谢达鹏. 白色填料的优化及应用[J]. 橡胶工业, 1997, 44(4): 249-252.
- [5] 赵光贤, 李雄飞. 新型补强剂——超细活性陶土 SFAC[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(1): 22-25.

收稿日期: 2002-04-23