

活性硅铝炭黑的性能及应用

赵素合 施 凯* 白国春
(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 将硅铝炭黑(SAC)进行活化改性制成活性硅铝炭黑(ASAC),并对 SAC 和 ASAC 填充 NR 和 SBR 胶料的硫化特性、物理性能及流变性能进行研究。结果表明,ASAC 能明显改善 SAC 的延迟硫化效应,提高填充胶料的力学性能;ASAC 在 NR 中的填充补强效果接近半补强炭黑,在 SBR 中的填充补强效果略优于优质陶土;ASAC 填充 NR 胶料的流动性好,挤出胀大效应与填充半补强炭黑胶料相近。

关键词 硅铝炭黑, 活性硅铝炭黑, 填充胶料

煤矸石是随煤炭的开采带到地面上的废弃物。据统计,煤矸石可占采煤量的 20%左右。由煤矸石生产的硅铝炭黑(SAC)是由无机物与有机物组成的复合体,与有机高分子材料间具有一定的相容性。因此,SAC 与胶料掺混容易,混炼时粉尘飞扬小、吃粉快、易分散;SAC 混炼胶柔软、流动性好,加工中可降低能耗。由于 SAC 在生产过程中适宜焙烧和研磨,表面可产生一些活性基团,颗粒形状类似双六角板状的多面体,故可赋予 SAC 一定的补强性能,且 SAC 的价格低廉,将其作为橡塑加工业的填充补强剂,部分替代软质炭黑制造橡胶制品是可行的^[1]。

SAC 中含有大量的无机物,而其含有的有机物也与炭黑的表面活性有相当大差异。因此 SAC 对橡胶的补强程度是有限的,同时 SAC 表面富含羟基,对硫化促进剂有较强的吸附作用,故 SAC 有明显延迟硫化效应,需要在橡胶配方中加大硫化体系的用量。为提高 SAC 的补强效果和应用价值,对 SAC 表面进行活化改性是必要的^[2]。

本试验采用北京化工大学与宣化钢铁公司炭黑厂制备的活化改性剂(该复合活化剂采用含羟基、羧基和少量酯基的高分子材料作基料,配以起强偶联作用的化学助剂,再加入醇类工业废料作分散剂制成)对 SAC 表面进行活化改

性,制成活性硅铝炭黑(ASAC),并对 SAC 及 ASAC 填充 NR 和 SBR 胶料的各项性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

NR, 3[#]烟胶片,海南农垦产品;SBR, 牌号 SBR1500, 吉林化学工业公司产品;SAC 和 ASAC, 理化指标见表 1, 河北省宣化钢铁公司炭黑厂产品;陶土, 苏州陶土公司产品;半补强炭黑(SRF), 天津炭黑厂产品。

表 1 SAC 和 ASAC 的理化指标

项 目	SAC	ASAC
水分质量分数	0.01	0.01
325 目筛余物质量分数	0.01	0.01
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	25~35	25~40
DBP 吸收值/(mL·g ⁻¹)	0.30~0.35	0.30~0.40
pH 值	7~8	7~8.5
密度/(Mg·m ⁻³)	1.8~2.3	1.8~2.3
颜色	黑色	黑色

1.2 基本配方

(1)NR 胶料配方: NR 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 促进剂 CZ 0.8; 硫黄 2.25; 填料(变品种) 50。

(2)SBR 胶料配方: SBR1500 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 促进剂 CZ 1.0; 促进剂 TMTD 0.2; 硫黄 2.0; 填料(变品种) 100。

1.3 SAC 的活化改性

将配好的活化剂溶液喷洒在处于高速搅拌状态的 SAC 粉料上, 搅拌 10 min, 将处理后的粉料在烘箱中于 80℃干燥 1 h, 即完成对

* 现在山西太原理工大学化工系工作。

作者简介 赵素合, 女, 1950 年出生。教授。主要从事聚合物共混改性、加工流变、形态性能的研究工作, 曾获国家级重大科技成果奖、国家星火三等奖及部级科技进步二等奖各一次。已发表论文 30 余篇。

SAC 的活化改性, 成为 ASAC 成品。

1.4 性能测试

混炼胶的流变性能采用孟山都橡胶加工性能试验机进行测试, 测试条件为: 温度 100℃; 毛细管直径(D_0) 1.5 mm, 长径比 L/D_0 20; 柱塞驱动速度分别为 0.51, 5.08, 1.52 和 50.8 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$; 挤出胀大比 ($B = D/D_0$) 的测定采用读数显微镜读取挤出物停放 1 h 后的直径(D), 然后求出 D/D_0 。

胶料的混炼、硫化和性能测试均采用橡胶工业常用设备及方法。

2 结果与讨论

2.1 填充胶料的流变性能

3 种填充补强剂分别填充 NR 胶料的表观粘度(η_a)及剪切应力(τ_w)与剪切速率($\dot{\gamma}_w$)的关系如图 1 所示。

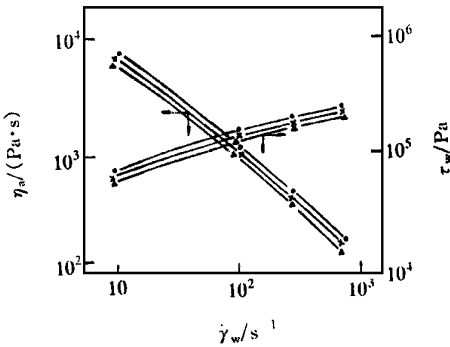


图 1 3 种填充补强剂填充 NR 胶料的流动曲线($\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)
•—SRF; ×—SAC; △—ASAC

从图 1 可以看出, 3 种胶料均为切力变稀的非牛顿流体, 这与一般高聚物的流动特点相同。在相同温度和剪切速率条件下, 填充 ASAC 胶料的表观粘度最小。这说明 ASAC 填充胶料的流动性优于 SAC 和 SRF 填充胶料。故 ASAC 填充胶料的生产效率高, 加工能耗低。

ASAC 和 SRF 填充 NR 胶料的挤出胀大效应如图 2 所示。从图 2 表征的填充 ASAC 和 SRF 胶料的挤出胀大比 B 与剪切速率的关系可以看出, 随剪切速率的增大, 2 种胶料的 B 值均有所增大, 在所测定的剪切速率范围内, 2 种胶料的 B 值相差不大。说明 ASAC 对 NR 膨胀收缩特性的影响与 SRF 相同, 即填充 ASAC 胶料半成品的尺寸比较好控制。

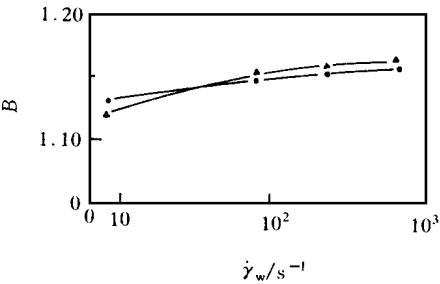


图 2 ASAC 和 SRF 填充 NR 胶料的挤出胀大效应
•—SRF; △—ASAC

2.2 填充胶料的硫化特性

SAC 和 ASAC 分别填充 SBR 和 NR 胶料的硫化曲线如图 3 和 4 所示, SRF 填充 NR 胶料的硫化曲线见图 4。

从图 3 和 4 可以看出, ASAC 对两种胶料均有较强的活化作用, 对 SBR 胶料尤为明显。填充 ASAC 的 SBR 胶料的正硫化时间(t_{90})比填充 SAC 胶料缩短 15~20 min; 填充 ASAC 的 NR 胶料的 t_{90} 也比填充 SAC 胶料缩短 5~7 min。由此可见, ASAC 能有效克服 SAC 延迟硫化的不足。

从图 4 还可看出, ASAC 填充的 NR 胶料的硫化性能与填充 SRF 胶料基本相同。因此, 用 ASAC 部分或全部替代 SRF 时不用调整胶

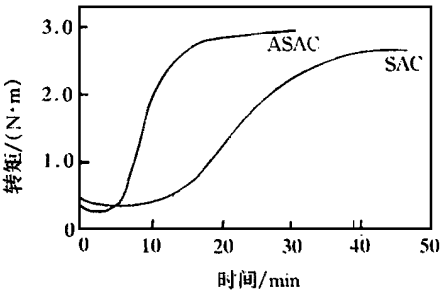


图 3 填充 SBR 胶料的硫化曲线($\theta = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$)

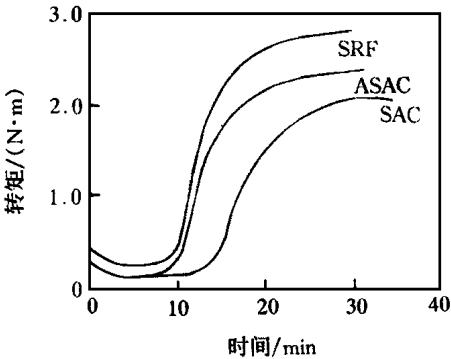


图 4 填充 NR 胶料的硫化曲线($\theta = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$)

料的硫化体系。

2.3 填充胶料的力学性能

SAC 用量对 NR 硫化胶力学性能的影响如图 5 所示。

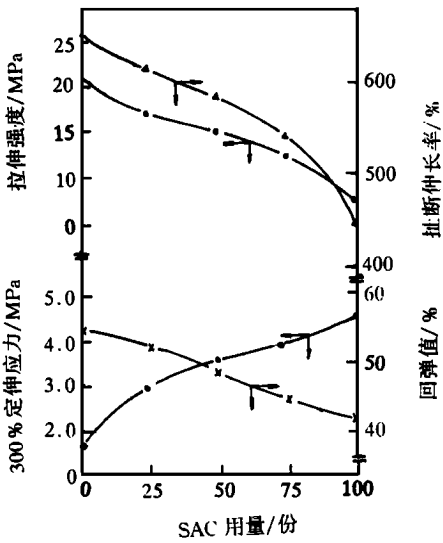


图 5 SAC 用量对 NR 胶料力学性能的影响

由图 5 可以看出,随 SAC 用量的增大,胶料的拉伸强度、扯断伸长率和回弹值降低,300%定伸应力提高。因 NR 具有自补强性,故上述结果说明 SAC 对 NR 的补强效果较差,尚需进行表面活化。

活化剂用量对 SAC 改性效果见图 6。由图 6 可见,随活化改性剂用量(对 100 份 SAC 而言)的增大,胶料的拉伸强度、300%定伸应力和硬度增大,扯断伸长率减小。活化改性剂用量

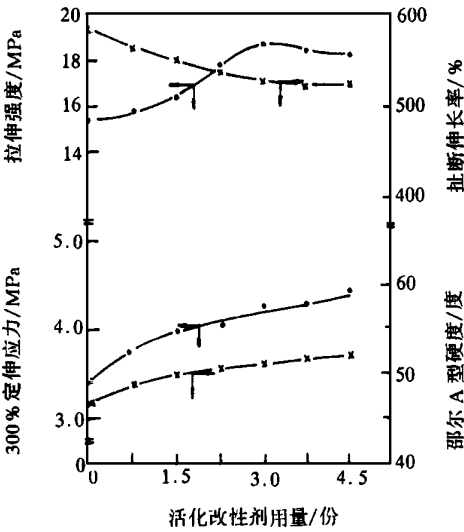


图 6 活化改性剂用量对 SAC 的改性效果

为 3 份时,对 SAC 的改性效果最佳,填充 NR 胶料的力学性能达到最好水平。因此,活化改性剂用量以 3 份为宜。

SAC,ASAC 及 SRF 分别填充 NR 胶料的物理性能如表 2 所示。

表 2 3 种填料填充 NR 胶料的物理性能

项 目	SAC	ASAC	SRF
邵尔 A 型硬度/度	47	50	52
拉伸强度/MPa	16.0	19.1	21.0
300%定伸应力/MPa	3.6	4.4	10.7
扯断伸长率/%	612	584	468
扯断永久变形/%	24	25	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	26	—
回弹值/%	51	54	53

由表 2 可以看出,ASAC 对 NR 的补强性能明显优于 SAC。ASAC 填充 NR 胶料的定伸应力和拉伸强度比 SAC 填充胶料提高了 15% 以上;ASAC 填充胶料的硬度、撕裂强度及回弹值等性能也比 SAC 填充胶料有所提高,只是扯断伸长率略低。ASAC 填充胶料与 SRF 填充胶料相比,除定伸应力相差较大外,其它性能相近。由此可见,用 ASAC 部分或全部替代 SRF 是可行的。

SAC、ASAC、碳酸钙及陶土分别填充 SBR 胶料的物理性能如表 3 所示。

表 3 4 种填料填充 SBR 胶料的物理性能

项 目	SAC	ASAC	碳酸钙	陶土
邵尔 A 型硬度/度	64	66	58	60
拉伸强度/MPa	8.5	10.0	3.9	9.2
300%定伸应力/MPa	3.6	3.8	1.7	3.2
扯断伸长率/%	650	716	600	868
扯断永久变形/%	16	10	12	44
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	26	27	14	28

从表 3 可以看出,ASAC 填充 SBR 胶料的物理性能比 SAC 填充胶料好,优于碳酸钙填充胶料,SBR 为非自补强性橡胶,需靠补强剂来提高其力学性能。由此说明,ASAC 具有较好的补强作用,其补强效果明显优于 SAC 和碳酸钙,略优于陶土,尤其是 ASAC 填充胶料的扯断永久变形大大低于陶土填充胶料。由此可见,ASAC 也可以作为合成橡胶的一种良好的填充补强剂。

3 结论

ASAC 可明显改善填充 NR 和 SBR 胶料的延迟硫化特性, 提高填充胶料的力学性能。ASAC 在 NR 胶料中的填充效果与 SRF 胶料相近; 在 SBR 中的填充补强效果略优于优质陶土。ASAC 填充 NR 胶料的流动性能好, 挤出胀大效应与填充 SRF 的胶料相近。

ASAC 具有高的硫化活性、优良的补强特

性和良好的加工性能, 且价格低廉, 可作为橡塑加工工业的一种优良的补强填充剂。

参考文献

1 刘亚东, 张新惠. SAC 在天然橡胶中的应用. 特种橡胶制品, 1984, 5(6): 5

2 周彦豪, 赵素合, 李东红 等. 改性硅铝炭黑的性能和应用. 橡胶工业, 1989, 36(10): 580

收稿日期 1999-02-25

Properties and Application of Activated Silica-alumina Carbon Black

Zhao Suhe, Shi Kai and Bai Guochun
(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The activated silica-alumina carbon black (ASAC) was prepared by modifying the silica-alumina carbon black (SAC). The curing behaviour, physical properties and rheological properties of NR and SBR compounds respectively filled with SAC and ASAC were investigated. The results showed that the delayed vulcanization and the mechanical properties improved when ASAC was used in rubber compound instead of SAC; the reinforcing effect of ASAC was similar to that of semi-reinforcing carbon black in NR compound, and somewhat better than that of quality clay in SBR compound; ASAC-filled NR compound possessed good flow property and similar die swell to that of semi-reinforcing carbon black-filled compound.

Keywords silica-alumina carbon black, activated silica-alumina carbon black, filler-loaded compound

英国聚氨酯自行车轮胎在沪安家
英国聚氨酯自行车轮胎制造商——绿色轮胎公司最近与上海东方国际集团达成合作建厂协议。

根据双方达成的协议, 绿色轮胎公司提供生产技术, 培训中方员工, 并参与企业管理。东方国际集团出资 640 万美元用于工厂建设。预计新厂将于明年 4 月份投产, 初始生产能力为年产 100 万条, 最终生产能力将达到年产 500 万条。

绿色轮胎公司总经理林·斯卡思说, 中国是自行车大国, 保有量达 5 亿多辆, 并以每年 3 600 万辆的速度递增。我们相信该项合作将在未来 10 年内创造巨大效益。

成立于 1992 年的绿色轮胎公司, 是一家高科技轮胎企业, 一直向中国提供高品质的聚氨酯自行车轮胎。昂贵的运输费用和巨大的市场

需求, 促使其决定在中国建立它的海外第一家合作企业。

(摘自《中国化工报》, 1999-06-21)

纳米级氧化锌工业装置试车成功
由江苏常泰化工集团、西北大学和化工科技总院合作开发建设的纳米级氧化锌工业生产装置近日试车成功, 目前已正式投入生产。这是实行产、学、研三结合取得的丰硕成果。

这套装置是采用均匀沉降法生产纳米级氧化锌, 年产能可达 100 t。已试产的 10 批产品中, 平均粒径为 50 nm, 以锌计收率高于 80%, 纯度大于 99.7%, 达到国际先进水平。

纳米级氧化锌具有抗红外线、抗紫外线和杀菌的功能, 广泛用于纺织、日化、电子、涂料、橡胶和航天等领域。

(摘自《中国化工报》, 1999-06-14)