

产品应用

从绢云母粉看无机填料在橡胶中的补强性能

陈运熙¹ 吴文彪¹ 陈述明²

(1. 北京橡胶工业研究设计院 北京 100039; 2. 湖南有色金属研究院 410015)

摘要:研究了绢云母粉 MCA-2、MCA-3、MCM-1 在天然橡胶、丁苯橡胶及氯丁橡胶的补强性能,并在相同的配方中与半补强炭黑及轻质碳酸钙、陶土、硅铝炭黑、活性硅粉等 13 种无机填料进行了性能对比。实验证明:绢云母粉在众多的无机填料中具有最好的补强性能,其补强性能仅次于半补强炭黑。在氯丁胶料中绢云母粉与通用炭黑并用具有很好的协同效应,适当的并用比在降低胶料成本的同时全面提升胶料的物理机械性能。

橡胶工业中广泛使用各种无机填料,目的在于改善胶料的某些性能,减少胶料收缩及降低成本。大多数的无机填料由于粒径较大和表面惰性在胶料中没有补强作用,但一部分无机填料由于具有特殊的结构及小的粒径或其表面具有活性而使其具有一定的补强性能。随着橡胶工业的发展,各种新型无机补强填充剂应运而生,不断被开发出来,绢云母粉就是其中的一种。它是由湖南有色金属研究院和北京橡胶工业研究设计院于 20 世纪 90 年代开发出来的一种新型补强性填充剂,化学组成为铝硅酸钾铝,呈细小鳞片状结构,粒径小($10\mu\text{m}$ 以下占 70%~90%),系由铅、锌等金属尾矿经湿磨、浮选分级、闪蒸干燥等工艺制备而成,已在江西银山铅锌矿形成年产 2 万 t 的生产规模。根据绢云母含量不同有 MCA-1、MCA-2、MCA-3、MCM-1(改性)等型号的产品。产品以其优良的补强性能和较低的价位得到了广泛的应用。目前还有山东乳山钽业公司、广东、四川、安徽等地厂家生产类似的产品。

本课题通过在天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶中的配方实验,研究了绢云母粉 MCA-2、MCA-3、MCM-1 的补强性能,并与半补强炭黑及国内生产的白炭黑以外的 13 种无机填料如轻质碳酸钙、陶土、硅铝炭黑等进行了胶料性能对比。从而

证实了绢云母粉在胶料中确实具有优于其他无机填料的补强性能。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶,3 号烟片,国内产品;丁苯橡胶 1500,兰化公司产品;氯丁橡胶 LDJ230,四川长寿化工总厂产品;绢云母粉(MCA-2、MCA-3、MCM-1,绢云母含量分别为 75%,63%及 63%活化改性型);硅铝炭黑(SACⅢ),徐州硅铝炭黑厂产品;活性硅粉(RH-1),安徽利辛化工厂产品;绢英粉,四川西昌产品;橡胶补强粉,内蒙产品,由麦杆干馏后研磨而成;PY-1、PY-2,河南平顶山高岭土厂产品;超细活性碳酸钙(SOS),重庆产品;煤粉(320 目),河南洛阳煤粉厂产品;回收炭黑,北京产品,由废胶回收而得。其他原材料均为橡胶工业常用配合剂。

1.2 测试仪器及测试方法

胶料混炼用 150mm 开放式炼胶机;硫化胶试片用 50t 400×400 蒸汽平板硫化机压制;胶料物理机械性能均按有关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 绢云母粉在天然橡胶中的补强特性

天然橡胶是一种典型的自补强性橡胶,具有很高的内聚强度。为考查无机填料对天然橡胶物理机械性能的影响及其补强性能,对包括绢云母粉和半补强炭黑在内的 17 种补强填充剂(主要是无机补强填充剂)按基本配方进行了胶料性能对比,实验数据如表 1 所示。

表 1 不同补强填充剂在天然橡胶中的补强性能对比(1)

配方编号	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8
配方特征,填料	活性硅酸钙	PY-1	PY-2	活性超细 碳酸钙 SOS	硬质陶土	MCA-2	MCA-3	活性硅粉 RH-1
硫化仪(153℃)								
最大转矩 /N·m	26.5	29.2	27.2	34.5	25.8	34.4	33.3	34.5
最小转矩 /N·m	2.6	3.2	1.8	1.6	1.1	2.3	1.2	1.7
t ₁₀	5'48"	6'24"	6'36"	4'48"	5'12"	5'36"	5'48"	5'12"
t ₉₀	12'	17'	18'36"	10'48"	13'26"	11'36"	12'	12'14"
硫化条件(153℃)/min	18	22	22	15	18	16	16	16
硬度(邵尔 A)/度	48	48	47	48	49	55	53	51
拉伸强度/MPa	19.8	19.7	17.2	18.9	20.9	22.3	20.6	22.7
扯断伸长率/%	738	669	658	673	808	561	581	650
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4	1.2	1.2	1.8	2.8	2.4	1.7
300%定伸应力/MPa	2.4	3.6	3.2	3.0	5.2	7.1	6.1	3.6
永久变形/%	35	36	37	31	48	54	52	32
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31.7	38.8	35.3	35.4	40.4	45.1	44.2	39.8
阿克隆磨耗/cm ³	60	58	58	60	58	61	61	60
硫化胶密度/(g·cm ⁻³)	1.22	1.21	1.20	1.19	1.20	1.21	1.20	1.20

表 1 不同补强填充剂在天然橡胶中的补强性能对比(2)

配方编号	N-9	N-10	N-11	N-12	N-13	N-14	N-15	N-16	N-17
配方特征,填料	绢英粉	SAC(Ⅲ)	煤粉 320 目	活化煤粉	橡胶补强粉	回收炭黑	轻体活性 碳酸钙	半补强炭黑	MCM-1
硫化仪(153℃)									
最大转矩 /N·m	28.5	35.0	39.0	37.6	35.0	35.9	30.0	43.6	34.2
最小转矩 /N·m	2.5	2.1	3.0	3.3	3.8	2.7	1.2	3.5	4.9
t ₁₀	6'48"	10'45"	4'48"	4'24"	3'12"	3'24"	5'	5'36"	5'15"
t ₉₀	15'36"	16'24"	14'	12'48"	10'24"	9'38"	11'24"	11'36"	10'56"
硫化条件(153℃)/min	21	21	18	18	15	15	16	16	16
硬度(邵尔 A)/度	46	51	52	53	55	54	48	60	53
拉伸强度/MPa	17.4	19.7	12.2	12.4	13.7	17.7	19.7	22.2	22.2
扯断伸长率/%	650	550	556	530	452	640	668	489	606
100%定伸应力/MPa	1.5	1.9	1.7	1.7	2.4	1.6	1.5	2.8	3.0
300%定伸应力/MPa	3.3	4.7	3.7	4.3	6.9	4.1	3.2	12.3	5.4
永久变形/%	31	47	26	24	28	36	33	29	47
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31.0	38.1	30.8	31.1	37.7	40.0	33.1	47.1	44.0
阿克隆磨耗/cm ³	1.724	1.589	2.510	2.259	2.288	1.448	2.147	0.785	1.583
硫化胶密度/(g·cm ⁻³)	1.21	1.19	1.11	1.10	1.14	1.12	1.21	1.15	1.20

注:基本配方:天然橡胶(3#烟片) 100;硬脂酸 3.0;氧化锌 5.0;硫黄 2.5;促进剂 DM 0.6;补强填充剂 50。

从表 1 各种不同无机填料在天然橡胶中的补强性能看,所对比的 16 种无机填料和半补强炭黑硫化胶主要性能对比如下。

在硫化速度上,除 PY-1、PY-2、SAC(Ⅲ)对硫化速度有迟延现象外,其余填料对胶料硫化速度基本没有什么影响。从胶料的拉伸强度看,可大致将这些填料分成 4 个等级。MCA-2、RH-1、MCM-1 和半补强炭黑大体处于同一水平;而活性硅酸钙、硬质陶土和硅铝炭黑(SACⅢ)为第二档次;PY-2、绢英粉、回收炭黑为第三类;强力最差的为煤粉、活化煤粉和橡胶补强粉。

胶料的定伸应力仍以半补强炭黑胶料最高,这与半补强炭黑的链状结构和粒径小有关,所有无机填料与之相比都有较大的差距,其中仍以 MCA-2、橡胶补强粉、MCA-3 为最高,其次是 MCM-1、硬质陶土和 SAC,除此之外其他填料的

定伸应力更低,300%定伸应力都在 4MPa 以下。

以胶料的撕裂强度分类,最高者仍是半补强炭黑胶料,但 MCA-2、MCA-3、MCM-1 与之相比最接近,这主要得益于其鳞片状结构和具有较大的径厚比,其次是 PY-1、硬质陶土、RH-1、SAC(Ⅲ)、橡胶补强粉和回收炭黑,其余的大多在每米 35kN 以下,比半补强炭黑约低 1/4 左右。再以耐磨性能比较,所有的无机填料对胶料的耐磨性能都有不利的影响,其中以煤粉、活化煤粉、橡胶补强粉和轻质碳酸钙影响最大,其余填料都处于同一水平。

从上述 17 种补强填充剂在天然橡胶中的补强性能看,以 MCA-2、MCM-1 各项性能均处于领先水平,特别是其拉伸强度和撕裂强度已基本达到半补强炭黑的水平,但是定伸应力和耐磨性能与半补强炭黑相比还有较大的差距,但都明显高于其他的填料。即使绢云母含量较低的 MCA-3 在天然橡胶中的补强性能也明显优于 SAC、PY-1 等填料,而在价格上却低于半补强炭黑、SAC 等。说明绢云母粉在性能价格比上具有较大的优势。

2.2 绢云母粉在丁苯橡胶中的补强性能

丁苯橡胶的内聚强度低,无自补强能力,是典型的非自补强性橡胶,它的强度在很大程度上依赖于所添加的补强剂的补强水平。因此从丁苯橡胶物理机械性能对比中,可以很清楚地区分不同的补强填充剂在胶料中的补强水平。本课题对包括 MCA-2、MCA-3 和半补强炭黑在内的 14 种补强填充剂进行了配方和胶料物理机械性能对比实验,数据如表 2 所示。

从表 2 数据分析,就硫化速度而言,MCA-2 和橡胶补强粉硫化速度比半补强炭黑胶料略快,焦烧时间略短。而 MCA-3、硬质陶土、活化煤粉胶料的硫化速度和半补强炭黑胶料大体相似,其余的无机填料对丁苯橡胶的硫化速度有明显的滞后作用。若要提高硫化速度势必要增大硫化剂和促进剂的用量或对硫化体系进行调整。

从丁苯橡胶的拉伸强度,可以明显将不同无机填料的补强水平显示出来。粗粒子的半补强炭黑在丁苯橡胶中仍有很好的补强作用,其胶料拉伸强度可达到 19MPa,而所对比的大多数无机填料的拉伸强度仅有 3~5MPa,有着非常明显的差距。但其中 MCA-2 胶料的拉伸强度可达到

12.9MPa,这可能是在无机填料中除白炭黑以外补强性能最好的一种。此外,硬质陶土也有较好的补强性能,其胶料拉伸强度可达到 11.7MPa;PY-1、SOS、MCA-3 和橡胶补强粉有一定的补强性能,其胶料的拉伸强度为 7~9.7MPa。其他的无机填料拉伸强度更低,只能起增容和填充的作用。

在各种无机填料填充的胶料中,定伸应力低是它们的致命弱点,而这一弱点在丁苯橡胶中表现十分明显。在所对比的无机填料中仍以 MCA-2 定伸应力最高;MCA-3、活化煤粉和橡胶补强粉大体在同一水平上,300%定伸应力为 4MPa 左右;除此之外,其它 9 种无机填料的定伸应力仅为 1~2MPa。

从撕裂性能看,除半补强炭黑胶料具有最高的撕裂强度之外,仍以 MCA-2、MCA-3、活化煤粉和橡胶补强粉填充的丁苯胶料具有较高的撕裂强度;其次是 PY-1、SAC(Ⅲ)、硬质陶土、SOS,其胶料的撕裂强度在 $25\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上;其它如活性硅粉、活性炭酸钙、PY-2 等均处于最差的水平。

在对目前橡胶工业所用的新老 16 个品种的无机补强填充剂与半补强炭黑胶料对比实验可以看出,绢云母粉 MCA-2 具有除白炭黑外无机填料中最好的补强性能,MCA-3 次之,但也超过常见的 SAC 等填料,与 PY-1、硬质陶土处于同一水平。

2.3 绢云母粉在氯丁橡胶中的补强特性

将绢云母粉 MCA-2、MCA-3 在氯丁橡胶中进行配方实验,分别与通用炭黑胶料进行性能对比,并进行了通用炭黑与 MCA-2 并用的配方实验,胶料物理机械性能如表 3 所示。

从表 3 数据可知,绢云母粉在氯丁橡胶中应用具有较理想的效果。MCA-2、MCA-3 与通用炭黑胶料相比,其拉伸强度和扯断伸长率有上升的趋势,说明绢云母粉与氯丁橡胶之间有较强的相互作用,但和在其他胶料中一样,胶料定伸应力和撕裂强度明显低于炭黑胶料;另外可看出,在原炭黑胶料配方的基础上增加 20 份绢云母粉 MCA-2,胶料性能表现为其硬度、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度得到全面提升,老化后性能变化与原炭黑配方相当,说明在氯丁橡胶中绢云母粉与炭黑具有协同效应,二者之间合理搭配不但可以降低胶料成本而且可得到更高的物理机械性能。该配方已用于产品试制。

表 2 各种无机填料在丁苯橡胶中的补强性能对比(1)

配方编号	SB-1	SB-2	SB-3	SB-4	SB-5	SB-6	SB-7
配方特征	活性硅酸钙	PY-1	PY-2	活性超细 碳酸钙 SOS	硬质陶土	MCA-2	MCA-3
硫化仪							
t ₁₀	21'36"	10'33"	11'36"	18'24"	3'36"	7'36"	8'12"
t ₉₀	29'24"	2'12"	33'24"	25'	16'36"	12'36"	15'24"
硫化条件(153℃)/min	35	35	38	30	21	18	20
硬度(邵尔 A)/度	53	53	54	54	56	62	60
拉伸强度/MPa	10.2	3.5	9.5	11.7	12.8	9.3	
扯断伸长率/%	715	949	654	943	807	692	640
100%定伸应力/MPa	1.4	1.4	1.2	1.3	1.4	2.3	2.1
300%定伸应力/MPa	1.6	2.4	1.9	2.3	2.4	4.5	4.1
永久变形/%	22	47	14	45	35	35	33
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19.3	27.5	20.0	25.5	29.3	36.1	35.4
弹性/%	52	51	51	50	48	51	50

表 2 各种无机填料在丁苯橡胶中的补强性能对比(2)

配方编号	BR-8	BR-9	BR-10	BR-11	BR-12	BR-13	BR-14
配方特征	SAC(Ⅲ)	煤粉(320目)	活化煤粉	橡胶补强粉	半补强炭黑	轻体活性 碳酸钙	活性硅粉 RH-1
硫化仪							
t ₁₀	10'36"	11'36"	12'00"	8'48"	11'00"	19'44"	17'48"
t ₉₀	16'24"	45'36"	18'00"	11'24"	17'24"	31'38"	39'40"
硫化条件(153℃)/min	21	50	23	17	22	36	45
硬度(邵尔 A)/度	63	60	62	65	63	55	49
拉伸强度/MPa	4.0	3.7	5.5	9.2	19.6	3.6	6.0
扯断伸长率/%	467	928	484	678	489	617	989
100%定伸应力/MPa	1.6	1.3	2.2	2.3	3.1	1.2	0.7
300%定伸应力/MPa	3.6	1.8	4.0	4.1	12.3	1.8	0.9
永久变形/%	16	32	14	28	11	6	46
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27.9	20.6	32.5	39.5	53.3	18.7	21.8
弹性/%	50	51	51	49	47	52	50

注:基本配方:丁苯橡胶 1500 100;硬脂酸 1.0;氧化锌 3.0;促进剂 CZ 1.2;硫黄 1.75;补强填充剂 60(变品种)。

表 3 绢云母粉 MCA-2、MCA-3 在
氯丁橡胶的补强性能对比

配方编号	CR-1	CR-2	CR-3	CR-4
补强填充剂				
通用炭黑	40	—	—	40
MCA-2	—	40	—	20
MCA-3	—	—	40	—
硫化条件(153℃)/min	25	20	20	25
硬度(邵尔 A)/度	62	54	54	66
拉伸强度/MPa	17.7	18.7	18.2	19.4
扯断伸长率/%	442	834	836	424
300%定伸应力/MPa	11.5	3.1	2.6	13.2
500%定伸应力/MPa	—	5.6	5.5	—
永久变形/%	12	52	54	16
120℃×48h 热空气老化				
硬度变化/%	+15	+13	+13	+15
伸长率变化/%	-54	-25.5	-25	-55
拉伸强度变化/%	+7.9	-5.3	-12.6	-5.2
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49.9	40.2	39.4	54.1

注:基本配方:氯丁橡胶(LDJ230)100;硬脂酸 1.5;氧化锌 5.0;氧化镁 4.0;防老剂 2.0;操作助剂 6.0;促进剂 1.0;补强填充剂 变量。

3 结 论

对橡胶工业常用的无机填料如轻质碳酸钙、硬质陶土、硅铝炭黑及近年新开发的活性硅粉、橡胶补强粉、煤粉等 13 种无机补强填充剂及半补强炭黑在天然橡胶、丁苯橡胶及氯丁橡胶中与绢云母粉进行配方性能对比实验,通过实验可得出以下结论。

1. 绢云母粉 MCA-2 在天然橡胶和丁苯橡胶中表现出了比除半补强炭黑以外其他无机填料更好的补强特性。胶料的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度均优于其他无机填料,而具有仅次于半补强炭黑胶料的最佳综合性能。

2. 在氯丁橡胶中绢云母粉 MCA-2、MCA-3 胶料与通用炭黑胶料相比,其拉伸强度、扯断伸长率均呈上升趋势,定伸应力、撕裂强度下降。

(下转第 12 页)

表 4 不同试验配方的胶料的物理机械性能

	T1			T2			T3			T4			T5		
硫化条件(143℃)/min	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25
拉伸强度/MPa	6.7	6.5	6.7	5.4	5.8	5.3	5.5	5.7	5.4	5.5	6.0	5.1	6.6	6.6	5.7
扯断伸长率/%	370	365	335	325	315	240	315	350	235	335	300	245	325	335	250
邵尔 A 型硬度/度	78	78	78	80	82	83	80	80	82	80	82	83	80	80	80
永久变形/%	26	24	24	24	26	16	24	22	16	28	24	22	16	16	28
300%定伸强度/MPa	2.0	2.1	2.3	2.1	2.4	3.1	2.2	2.1	3.1	2.1	2.8	2.6	2.6	2.9	3.7

3 结论

综上所述,作以下结论:

1. 通过添加钴盐类粘合促进剂可以有效提高胎圈胶料与胎圈钢丝粘合强度,实现提高成品胎圈抗载性能之目的。国内外几种相近品牌无论从有效成分还是产品质量稳定性来看,水平均比较接近;

2. 具体应用过程中可依据各类不同牌号有效成分含量与反应活性不同,选择合适的添加量,以保证获得适宜的性能价格比;

3. 由于受钴盐反应活性等方面因素影响,过量添加钴盐粘合剂对配方老化性能有一定的负面影响,在实际配方应用过程中应予以关注。

(上接第 3 页)

3.4 投资趋向多元化

由于国家政策鼓励民营经济的发展及世界全球化的发展趋势,自上世纪 90 年代以来,我国天然橡胶业原来主要由国有企业经营的局面已发生变化。近年来,有更多民营企业及个体资本投入该行业,经营胶园及橡胶加工厂;一些大型橡胶制品企业为了保证稳定的原料来源,寻求与橡胶农

场合作经营。在海南、云南等主要产胶区均有外商投资建立的大型加工厂。预计投资多元化的趋势会进一步发展。外商投资、个体经济及其它行业的进入,给天然橡胶业带来了资金和生机,也带来了竞争和压力,这些都将成为我国天然橡胶生产发展的强大动力。

(上接第 9 页)

在原炭黑胶料配方的基础上增加绢云母粉 MCA-2 可产生协同效应,使胶料硬度、拉伸强度、定伸应力、撕裂强度等性能得到全面的提升,同时可降低胶料成本。这无疑会受到橡胶制品厂的欢迎。

3. 大多数的无机填料因其粒径较大、表面惰性在胶料中不具有或具有较小的补强性能,因此无机填料的加入往往会使胶料的强伸性能下降,特别是拉伸强度、定伸应力和撕裂强度。绢云母

粉之所以在诸多的无机填料中具有最佳的补强性能,主要得益于它具有典型的层状硅酸盐结构,其主要组成为类似白炭黑的硅氧骨架结构,外形呈细小鳞片状,有一定的径厚比。因此在粒径相同的条件下具有较好的补强作用。此外绢云母粉的制造采用湿磨和浮选分级的工艺,实际已对其进行了表面活化处理,使其在胶料中易于分散,同时也增加了补强性能。

更正:

本刊 2004 年第 2 期第 1 页右半栏第 16 行应

为“美商独资企业的昆山亚特曼化工有限公司”,特此更正。

本刊编辑部