

硅灰石粉的改性研究及其在内胎中的应用

袁世平 袁 斌
(东北电力学院应用化学系, 吉林市 132012)

阎伟
(桦林集团有限责任公司 157032)

赵恒禄
(吉林市金星精细化工厂 132012)

摘要 介绍了硅灰石粉的改性方法, 并通过建立用以表征涂覆改性效果的“包覆指数”的概念, 来确定硅灰石粉改性的最佳工艺参数。对改性后的硅灰石粉作为内胎填料的使用效果做了研究, 结果表明, 在原内胎配方的基础上添加 8 份改性硅灰石粉, 可改善混炼胶的工艺性能, 且成品含胶率降低 3% 左右, 成本下降, 半成品和成品的性能均符合国家标准。

关键词 内胎, 无机填料, 硅灰石粉, 改性剂, 多元醇脂肪酸酯

硅灰石粉作为无机填料在许多高聚物复合材料中已有应用, 它不但可以降低成本, 而且在电性能、物理和热学性能方面优于其它无机填料^[1], 但硅灰石粉与高聚物的相容性较差, 影响其使用。我们采用多元醇脂肪酸酯类物质为主剂对硅灰石粉进行改性(所研制的改性硅石粉已成功地应用于内胎生产中^[2, 3]), 并用“包覆指数”(B)来表征改性效果和确定改性时的工艺参数。继而对改性后的硅灰石粉作为内胎填料的使用效果进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料

400 目硅灰石粉, 吉林省盘石县呼兰产; 多元醇脂肪酸酯, 淄博塑料助剂厂产品; IR, 前苏联进口产品; NR, 泰国进口产品; SBR, 吉林化学工业公司有机合成厂产品; 其它原

材料均为市售工业品。

1.2 仪器与设备

GH-10DY 型高速混合机, 北京橡胶塑料机械厂产品; GQ RH-200 型高速混合机, 阜新红旗橡胶塑料机械厂产品; XM-140/20 型密炼机和 $\Phi 152.4$ mm 开炼机均为大连橡胶塑料机械厂产品。

1.3 试验配方

小配合试验配方如表 1 所示。

表 1 小配合试验配方 份				
原 材 料	配 方 编 号			
	1	2	3	4
IR	20	20	20	20
3 号烟胶片	40	40	40	40
SBR1706	40	40	40	40
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	2	3	3	3
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
沥青	4	4	4	4
防老剂 DFC	2	2	2	2
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.8	1.8	1.8	1.8
炭黑	42	42	42	42
改性硅灰石粉	0	5	8	10
操作油	7	7	7	7

作者简介 袁世平, 男, 52 岁。副教授。1969 年毕业于东北师范大学化学系。主要从事应用化学专业的教学、科研工作。已取得 3 项省级成果、4 项专利技术成果, 已发表论文 22 篇。

1.4 改性硅灰石粉的制备

将小型高速混合机转速调至 $2\ 500\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 逐步加入 $2\ \text{kg}$ 400 目的硅灰石粉, 温度调至 $110\ ^\circ\text{C}$, 搅拌 $5\ \text{min}$ 。然后, 以主剂量 0.7% 的比例缓缓加入活化剂, 继续搅拌, 温度调至 $(160 \pm 10)\ ^\circ\text{C}$, 再搅拌 $10 \sim 15\ \text{min}$, 停机、冷却、出料。

1.5 测试方法

改性硅灰石粉的物理性能及 B 指数按 Q/JLJH 01—93 测试; 胶料物理性能按 GB 519—81 和 GB/T 528—92 取样与测试; 成品物理性能按 GB 7036—89 测试。

2 结果与讨论

2.1 硅灰石粉的改性

硅灰石是一种无机针状矿物, 其粉体直接作为填料使用时与高聚物相容性不好、分散性差。经改性处理后, 与高聚物的相容性良好, 可成为高聚物的良好填料。本试验采用多元醇脂肪酸酯类物质为主剂对硅灰石粉体进行涂覆改性。

2.1.1 “包覆指数”的概念

如何表征对硅灰石粉改性的程度是本次研制工作和生产过程控制中的一项重要技术内容。我们采用包覆指数 (B) 值, 并用 B 值确定改性工艺条件的最佳参数, 取得了满意结果。

硅灰石是硅酸盐类矿物, 粉碎后表面存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}$ 及 $\text{Ca}-\text{O}$ 等活性基团, 表面呈极性。其密度为 $2.8\ \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 在水中会自然沉降。改性剂是复配药剂, 由主剂、辅剂及稀释剂调配而成。作为主剂的多元醇脂肪酸酯类化合物, 是 HLB 值 (亲水-亲油平衡值, Hydrophile Lipophile Balance) 小于 6 的非水溶性表面活性物质。经涂覆处理后的硅灰石粉, 表面由极性变为非极性, 对水呈现出较强的非浸润性, 这种对水非浸润的细小颗粒在水中会借助水的表面张力漂浮而不下沉。根据这种现象与原理, 设计出“包覆指

数”的概念, 定义如下:

$$\text{包覆指数}(B) = \frac{\text{样品中漂浮部分的质量}(g)}{\text{样品总质量}(g)}$$

由上式可知, 未涂覆处理粉体的 B 值为零; 彻底涂覆处理的粉体 B 值为 1.0 。 B 值的大小可表征对粉体的改性效果。

2.1.2 改性工艺参数的确定

B 值可表征粉体涂覆改性的效果, 而影响 B 值的因素有改性剂用量、涂覆温度、转子转速和涂覆时间等。在研究和生产实践中, 可根据 B 值确定最优改性工艺参数。

(1) 改性剂用量的优选

若改性剂用量不够, 则会使硅灰石粉与橡胶的相容性不好, 造成橡胶制品的性能下降; 若用量过大, 则会引起改性剂在粉体上的多层物理吸附, 造成界面薄弱, 作橡胶填料使用亦会使橡胶制品性能下降。改性剂用量与 B 值的关系见图 1。

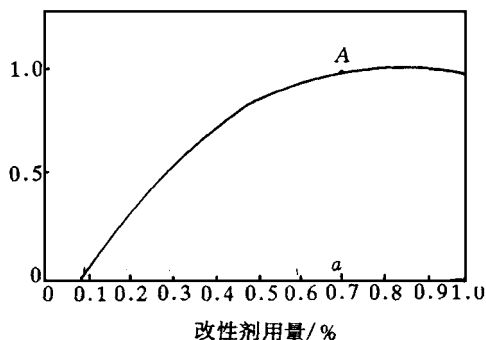


图 1 改性剂用量对 B 值的影响

由图 1 可知, B 值随改性剂用量增大而呈上升趋势, 上升到一定数值后趋于平缓。在曲线中 A 点以后 B 值几乎没有上升, 其对应的横坐标 a 点, 即是改性剂的最佳用量。试验结果表明, 改性剂最佳用量为硅灰石粉用量的 0.7% 。

(2) 涂覆温度的确定

若涂覆温度偏低, 则粉体内的吸湿水不易清除干净, 造成包覆强度和包覆率下降; 若温度偏高, 则会造成部分改性剂分解、炭化而影响改性效果。适宜的温度不仅可除净粉体

内的吸湿水分,而且使改性剂熔融后的粘度下降,易于包覆牢固。试验结果如图 2 所示。

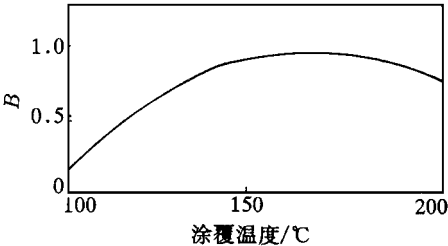


图 2 涂覆温度对 B 值的影响

由图2可知,最佳涂覆温度为 $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

(3)涂覆时间的确定

若涂覆时间过短,则包覆不彻底;若涂覆时间过长,则改性剂有分解、挥发损耗现象。试验结果如图 3 所示。

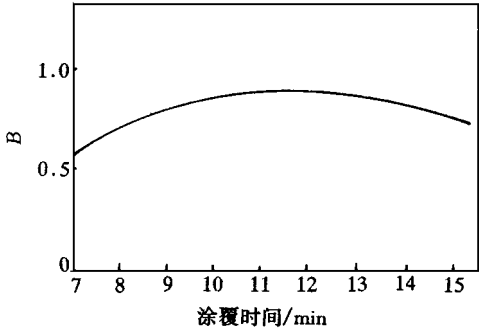


图 3 涂覆时间对 B 值的影响

由图 3 可知,涂覆温度为 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ 时,涂覆时间以 $10 \sim 15\text{ min}$ 最佳。

(4)转子转速的确定

转子转速对 B 值的影响如图 4 所示。

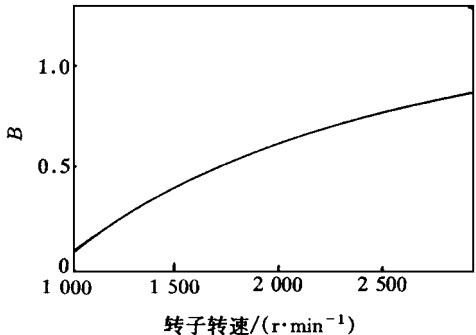


图 4 转子转速对 B 值的影响

由图4可知,转子转速低于 $1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,包覆效果明显下降;高于 $1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, B 值呈上升趋势。在涂覆时间为 $10 \sim 15\text{ min}$ 时,转子转速为 $2\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 较为适宜。

2.1.3 硅灰石粉改性前后的性能对比

硅灰石粉涂覆改性后,吸水率降低,吸油率变小,其改性前后的性能对比见表 2。

表 2 硅灰石粉改性前后的性能对比

项 目	改性硅灰石粉	未改性硅灰石粉
吸水率/%	0.25	0.57
吸油率/%	≤ 1.5	≤ 2.8
pH 值	7.8	9.0~10.0
拉伸强度*/MPa	13.6	11.7
扯断伸长率*/%	620	570
B 值	0.95	0

注: *所用配方为表 1 中配方 3。

2.2 改性硅灰石粉在内胎中的应用

2.2.1 小配合试验

小配合试验结果见表 3。

表 3 小配合试验结果

项 目	配 方 编 号											
	1(现生产用)				2				3			
硫化时间(142 $^\circ\text{C}$)/min	10	15	30	10	15	30	10	15	30	10	15	30
拉伸强度/MPa	18.5	19.2	19.9	21.1	19.8	19.5	21.0	19.7	19.11	19.6	19.0	19.8
扯断伸长率/%	850	870	705	775	750	705	735	720	635	710	690	670
扯断永久变形/%	26	27	—	32	28	—	26	32	—	30	32	—
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	147	—	—	147	—	—	103	—	—	101	—	—
邵尔 A 型硬度/度	53	53	58	57	58	59	57	58	59	58	59	60
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.12	—	—	1.15	—	—	1.16	—	—	1.18	—	—

2.2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,采用表1中配方3进行车间大配合试验。在大配合试验中,加入改性硅灰石粉后的内胎胶料工艺性能明显好转,混炼时分散均匀,混炼胶表面光滑。在挤出操作中,挤出速度明显加快,挤出后的半成品表面光滑、胎筒挺性好。由于胶料在过滤、挤出过程中于机内停留时间缩短,操作安全性明显提高。成品尺寸稳定,接头、定型好于现生产配方。胶料及成品物理性能测试

结果见表4和5。

表4 大配合试验结果

项 目	配 方 编 号					
	529-1			529-2		
硫化时间(142℃)/min	10	15	30	10	15	30
邵尔A型硬度/度	55	57	57	56	58	58
拉伸强度/MPa	20.9	22.5	21.3	21.8	20.8	20.6
扯断伸长率/%	715	720	625	715	685	640
扯断永久变形/%	27	26	—	28	24	—
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	161	—	—	144	—	—

表5 9.00—20内胎成品物理性能

性 能	现 生 产 胎				试 验 胎				GB 7036—89
	上纵	上横	下纵	下横	上纵	上横	下纵	下横	
拉伸强度/MPa	19	17.6	≥14.7	19.5	17.4	20.3	19.4	20.8	18.4
扯断伸长率/%	705	705	705	730	675	680	690	645	≥550
热拉伸变形/%	18~24	—	18~24	—	24~26	—	24~26	—	≤25
粘合强度									
接头处/MPa	12~13				13.7~16.9				≥8.4
胶垫与胎体/(kN·m ⁻¹)	11.7				11.8				≥3.5
胶垫与气门嘴/(kN·m ⁻¹)	6.2				8.8				≥8.0

由表4可知,大配合试验与小配合试验结果基本吻合。说明改性硅灰石粉填入胶料中,胶料性能稳定,可以用于生产。由表5可知,按8份改性硅灰石粉填充量生产的内胎成品质量,达到或超过国家标准。

改性工艺参数的确定提供了一种简单、可靠的手段。

(3)改性硅灰石粉作为内胎填料使用,可以改善混炼胶的工艺性能,可使内胎含胶率下降3%左右,降低了成本,半成品和成品的性能符合国家标准。

3 结论

(1)采用多元醇脂肪酸酯为主剂的改性剂,按与硅灰石粉质量比0.7%的剂量,在(160±10)℃的温度条件下,搅拌速度为2500r·min⁻¹,搅拌时间为10~15min制备的改性硅灰石粉,符合作为内胎填料的要求。

(2)“包覆指数”概念的提出,为粉体涂覆

参考文献

1 H S 卡茨, J V 米路西凯. 塑料用填料及增强剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1981. 361~396
2 袁世平. 高聚物制品新型填料研制及其在PVC管材中的应用. 东北电力学院学报, 1995(2): 87~91
3 王平介, 吕四光, 张淑琴, 等. 塑料橡胶加工助剂. 北京: 化学工业出版社, 1985. 553, 635

收稿日期 1997-06-15

透明白炭黑投入批量生产

国家级工艺试验项目及河北省重大科技攻关计划项目——透明白炭黑,日前在石家庄市联碱厂试验成功,并投入批量生产。该

产品在工艺和技术上有重大创新,与国内外炭化法生产的白炭黑相比,在质量、消耗、环保等方面均有优势。

(本刊讯)