

改性粉煤灰 XRF 的应用

刘力 张立群 冯予星 田明 张智 杨云和

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 介绍新型处理剂 SCA 改性的粉煤灰 XRF 在橡胶制品中的应用。对 SCA 用量、粉煤灰粒径以及 XRF 填充量进行了试验研究,结果表明,SCA 用量以占粉煤灰的 25% 为宜;经过 360 目筛分的粉煤灰补强效果较好。在橡胶制品的生产配方中用 XRF 等量替代半补强炭黑,硫化胶物理性能接近,老化性能优于半补强炭黑,老化后拉伸强度、扯断伸长率等均有良好的保持性。

关键词 粉煤灰,改性,填充,废物利用

近年来人们对粉煤灰在聚合物领域的应用研究得很多^[1~7],主要是将其作为橡胶制品中的填料来使用。也有人想到通过超细化或活化的方法用粉煤灰来替代半补强炭黑,而事实证明这两种办法只可使粉煤灰应用于具有自补强性的 NR 中,而在非补强型橡胶(如 SBR)里则与半补强炭黑相比硫化胶的综合物理性能相差甚远,因此想用常规改性及超细化的方法使粉煤灰在橡胶领域大量替代半补强炭黑是不现实的。为此,我们摒弃了传统的方法,选择一种主体为碳元素、表面富电性的纳米级的新型处理剂 SCA(自制)处理粉煤灰,将制得的改性粉煤灰 XRF 与半补强炭黑进行等量对比试验,对 XRF 的应用进行了充分的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

粉煤灰,山东新汶矿物局协庄煤矿产品;SCA,实验室自制。

1.2 主要测试仪器

拉力试验机, XLL-250 型,广东材料实验厂生产;硫化仪, LH-II 型,北京化工机械厂生产。

1.3 XRF 的制备

XRF 的制备工艺流程见图 1。

2 结果与讨论

2.1 处理剂 SCA 用量的选择

将经 SCA 处理的粉煤灰填充于 SBR 中,制得的硫化胶性能试验结果见表 1。

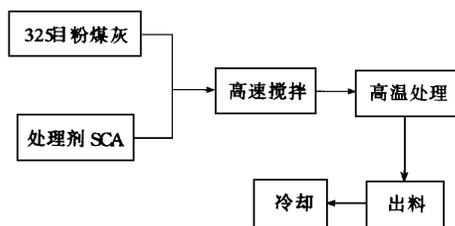


图 1 XRF 的制备工艺流程

表 1 用 SCA 处理的粉煤灰填充 SBR 的硫化胶物理性能

项 目	试 样 编 号				
	1	2	3	4	5
300%定伸应力/MPa	5.7	8.3	10.9	14.3	15.6
拉伸强度/MPa	8.6	11.9	16.1	18.5	16.3
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	37	38	41	36
扯断伸长率/%	460	420	392	400	326
扯断永久变形/%	8	12	12	16	8

注: 1) 基本配方: SBR 100; 氧化锌 5; 硫黄 2; 促进剂 D 0.9; 促进剂 DM 1.5; 促进剂 TMTD 0.2; 防老剂 AIS 2; 补强填充剂 变量。2) 试样 1 为 5 份 SCA 处理 55 份粉煤灰; 试样 2 为 10 份 SCA 处理 50 份粉煤灰; 试样 3 为 15 份 SCA 处理 45 份粉煤灰; 试样 4 为 20 份 SCA 处理 40 份粉煤灰; 试样 5 为 60 份半补强炭黑。

从表 1 明显可以看出,用 SCA 处理过的粉煤灰对橡胶的补强性能有了较大的提高,且随着 SCA 用量的增大,补强性能越见突出。其中试样 3 的硫化胶性能已经达到半补强炭黑硫化胶的水平。

2.2 粉煤灰最佳粒径的选择

为了确定 SCA 处理剂可处理的粉煤灰最佳粒径以及相应的 SCA 处理剂用量,我们选择 3 种不同粒径的粉煤灰,并采用不同的粉煤灰和处理剂 SCA 用量,与半补强炭黑进行对比试验,结果见表 2。

表 2 显示, 360 目筛分的粉煤灰用 SCA 处理综合效果最佳。过筛 360 目后又经研磨的粉煤灰虽然性能较好, 但造价太高; 325 目筛分的性能较差, 但粉煤灰的过筛率大, 煤灰利用率高, 尤其适合于大规模生产, 是较为实际的一种应用方式。

2.3 XRF 填充 SBR 的性能研究

前面的试验表明, XRF 填充量为 60 份时, 在 SBR 中可以替代半补强炭黑, 但是在实际生产中, 如果要用它来替代半补强炭黑, 则要求在任意填充量下其补强性能达到半补强炭黑的水平。因此, 我们进行了不同填充量下的性能对比试验, 结果见表 3。

从表 3 可以看出, 用 XRF 填充的硫化胶的物理性能与等量半补强炭黑的硫化胶相比, 定伸应力稍低, 扯断永久变形稍大, 而拉伸强度和撕裂强度则相当接近, 并且其扯断伸长率较为适中, 硫化胶硬度并未随用量的不断增大而增大。

2.4 XRF 补强性的作用机理

我们认为 SCA 有别于传统的表面处理剂, 是由一种主体元素为碳的表面富电性活性物质 (占 80%) 和一种表面宜活性剂 (占 20%) 共同

组成的。与橡胶主体材料作用时主要是通过它超强的骨架支撑作用来充分发挥充填于网络之中的粉煤灰的增强作用, 也即二者配合在一起, 通过性能互补, 真正使粉煤灰达到了半补强炭黑的水平。目前, 对 SCA 处理剂的应用尚处于摸索阶段, 对其实质性作用机理还有待进一步研究。

2.5 XRF 的实际应用性能

我们将 XRF 应用于北京某橡胶制品厂的生产配方中, 试验结果见表 4。从表 4 中我们可以看出, 其各项性能指标与半补强炭黑接近且互补, 而老化性能又优于半补强炭黑, 表现为老化后拉伸强度、扯断伸长率等均有良好的保持性。此外, XRF 现有生产成本估算为 2 500 元·t⁻¹, 与半补强炭黑 4 500 元·t⁻¹ 的售价相比具有相当大的价格优势, 因此我们认为 XRF 应用于橡胶工业中替代半补强炭黑是完全有可能的。

3 结论

- (1) SCA 处理粉煤灰效果明显, SCA 处理粉煤灰最佳用量为 XRF 的 25%;
- (2) XRF 用于填充常规橡胶与半补强炭黑

表 2 用 SCA 处理不同粒径粉煤灰填充 SBR 的硫化胶物理性能

项 目	试 样 编 号															
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5	D
粉煤灰用量/份	60	55	50	45	40	60	55	50	45	40	60	55	50	45	40	0
SCA 用量/份	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20	0
硫化胶物理性能																
300%定伸应力/MPa	4.1	6.1	8.7	11.6	14.6	—	5.4	7.9	13.3	13.8	3.4	5.4	8.0	11.3	20.0	—
拉伸强度/MPa	4.3	7.4	11.1	13.0	16.7	3.3	8.1	11.6	16.9	17.6	3.6	7.5	12.2	15.4	10.6	15.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20	20	34	38	39	20	25	34	41	42	19	28	33	37	14	39
扯断伸长率/%	340	364	372	332	380	296	428	420	376	360	340	404	416	396	384	284
扯断永久变形/%	4	8	8	8	12	4	8	8	12	12	4	8	12	12	12	4

注: 1) 试样 A1~A5, 用过 360 目筛且粉碎至平均粒径 3.86 μm 的粉煤灰; 试样 B1~B5, 用过 360 目筛的粉煤灰; 试样 C1~C5, 用过 325 目筛的粉煤灰; 试样 D, 用半补强炭黑。2) 基本配方同表 1。

表 3 XRF 与 SRF 填充 SBR 硫化胶物理性能对比

项 目	XRF 用量/份							SRF 用量/份						
	20	30	40	50	60	70	20	30	40	50	60	70		
300%定伸应力/MPa	4.0	5.0	5.9	7.1	7.7	8.6	4.7	7.5	—	11.1	13.3	—		
拉伸强度/MPa	6.5	8.2	10.7	12.7	12.7	13.8	5.3	7.8	9.8	12.1	13.3	13.7		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	23	30	32	28	30	11	25	29	26	34	29		
扯断伸长率/%	424	424	448	460	452	444	308	318	292	308	300	288		
扯断永久变形/%	4	4	8	12	12	12	4	4	4	4	4	4		

表4 XRF的实际应用性能测试结果

项 目	NR/SBR ¹⁾		NBR-240 ²⁾		EPDM ³⁾	
	XRF(35份)	SRF(35份)	XRF(50份)	SRF(50份)	XRF(70份)	SRF(70份)
物理性能						
拉伸强度/MPa	7.5	8.7	8.7	7.9	6.3	6.8
300%定伸应力/MPa	6.5	7.2	5.1	—	5.0	4.8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	26	26.5	22	20	22	23
扯断伸长率/%	350	340	380	300	350	400
扯断永久变形/%	34	22	12	2	16	10
邵尔 A 型硬度/度	82	82	74	66	78	66
烘箱老化性能						
老化条件/(°C×h)	70×72		125×168		125×168	
拉伸强度/MPa	7.2	8.1	9.5	10.8	6.9	8.7
扯断伸长率/%	310	280	350	270	310	430
扯断永久变形/%	22	12	12	2	18	16
邵尔 A 型硬度/度	90	84	78	68	80	70
拉伸强度变化率/%	-4.00	-6.90	9.19	36.70	9.52	27.49
扯断伸长率变化率/%	-11.43	-17.70	-7.89	-10.00	-11.30	7.50
硬度变化/度	8	2	4	2	2	4

注: 配方(由北京某橡胶制品厂提供):

1) NR/SBR 50/50, 硫化剂 2.1, 促进剂 1.6, 防老剂 20, 活性剂 7.0, 补强剂 25, 填充剂 157.3, 软化剂 10;

2) NBR-240 100, 硫化剂 2.6, 防老剂 2.6, 活性剂 7.0, 填充剂 26.4, 软化剂 5.0, 抗氧剂 5.0;

3) EPDM 100, 硫化剂 6.3, 防老剂 2.0, 活性剂 16.0, 软化剂 20.0, 抗氧剂 5.0.

相比, 性能接近且互补;

(3) XRF 以其性能、价格优势完全可以替代半补强炭黑。

煤炭综合利用(译丛), 1991, 2: 89~95

参考文献

- 1 陈世黎, 荣鸿敏. 粉煤灰的理化特性及浸出规律. 电力环境保护, 1991, 7(3): 35~41
- 2 吕瑶姣, 张季爽, 裴清清. 活化粉煤灰的结构和组成研究. 中国环境科学, 1996, 16(1): 51~55
- 3 Trojan M J. 以煤灰粉作橡胶填料的新观点. 张秀英译.

- 4 王炼石, 吴向东, 贾德民等. 超细碳酸钙填充粉末 SBR 的制备及其硫化胶的性能. 橡胶工业, 1995, 42(7): 396~401
- 5 王伟勤, 叶宗文, 宋玉峰, 等. 煤灰制准半补强炭黑在橡胶制品中的应用. 橡胶工业, 1988, 35(12): 734~737
- 6 张庆虎. 粉煤灰在丁腈橡胶和丁苯橡胶中的试验研究. 特种橡胶制品, 1991, 12(1): 15~18
- 7 吕瑶姣, 张季爽. 粉煤灰表面改性的研究. 中国环境科学, 1991, 13(4): 45~47

收稿日期 1998-11-19