

MCA 系列绢云母粉在橡胶中的应用研究

陈运熙 吴文彪 王 民
(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)
孙宗山 陈愈开
(江西银山铅锌矿, 德兴 334201)
陈述明
(湖南有色金属研究所, 长沙 410007)

摘要 MCA 系列绢云母粉由湿磨、浮选、分级活化和闪蒸干燥新工艺制得。从粒径分布、理化性质测量及形态分析证实其呈细小鳞片状结构, 粒径小, 绢云母质量分数高。在 NR 和 SBR 中进行配方对比试验, 同时和半补强炭黑及轻质碳酸钙、硅铝炭黑等无机补强填充剂在同等条件下进行胶料性能对比。试验结果表明, 绢云母粉补强性能优于对比的其它无机补强填充剂, 胶料强伸性能达到半补强炭黑胶料水平。

关键词 绢云母粉, 橡胶, 补强

绢云母属白云母的亚种, 化学组成为铝硅酸钾铝, 具有典型的层状硅酸盐结构, 呈细小鳞片状, 有较大的经厚比; 粒径小, 10 μ m 以下占 70%~90%。

MCA 系列绢云母粉是由绢云母矿采用湿磨、浮选、分级活化和闪蒸干燥等新工艺制造而成, 是橡胶和塑料的新型补强填充剂。根据分级后绢云母质量分数不同, MCA 系列绢云母粉分为 MCA-1, MCA-2, MCA-3 和 MCM-1 四种产品。

本课题对绢云母粉进行了粒径分布、理化性质测量及结构形态分析, 并对 MCA-2, MCA-3 和 MCM-1 三个品种产品在 NR 和 SBR 中进行了配方对比实验。

1 试验

1.1 主要原材料

绢英粉, 四川西昌产; 硅铝炭黑, 徐州产;

绢云母粉(MCA-2, MCA-3 和 MCM-1), 江西银山铅锌矿产; 其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 测试方法

采用常规的配方试验方法, 用 152 mm 开炼机混炼, 采用 LH-II 型硫化仪确定硫化条件。胶料的各项物理性能测试按国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 MCA 系列绢云母粉粒径分布及理化指标

对 MCA 系列绢云母粉粒径及理化性质进行测定, 结果如表 1 所示。绢云母微观结构形态扫描电镜照片见图 1。

2.2 绢云母粉在 NR 中的应用

橡胶工业中 NR 用量约占全部橡胶用量的 1/2, 因此首先在 NR 中进行配方试验。选用绢云母粉 MCA-2, MCA-3 和 MCM-1 与半补强炭黑、轻质碳酸钙、硅铝炭黑进行了胶料性能对比试验, 结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 绢云母 MCA-2 和 MCM-1 胶料的强伸性能达到半补强炭黑胶

作者简介 陈运熙, 女, 1941 年出生。高级工程师。1964 年毕业于天津学院化工系。主要从事橡胶密封制品配方等方面的工作。“油封径向力测定仪”和“GSB 嵌缝止水密封胶”项目获化工部科技进步三等奖。

表 1 MCA 系列绢云母粉粒径分布及理化指标

项 目	MCA-1	MCA-2	MCA-3	MCM-1
质量分数×10 ²				
粒径≥40 μm	0.11	0.27	0.31	0.31
粒径 20~40 μm	4.06	6.35	4.14	4.14
粒径 10~20 μm	8.94	14.87	11.81	11.81
粒径≤10 μm	86.89	78.87	83.74	83.74
320 目筛余物/%	<0.5	<1.0	<1.0	<1.0
外观	浅灰色	浅灰色	浅灰色	灰色
绢云母质量分数×10 ²	90	75	63	63
pH 值	7.2~7.3	7.2~7.3	7.2~7.3	7.2~7.3
加热减量/%	<1	<1	<1	<1
密度/(Mg·m ⁻³)	2.72	2.70	2.69	2.69

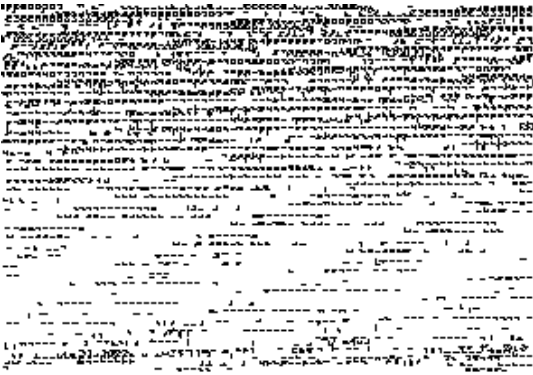


图 1 绢云母粉扫描电镜照片(放大 6 000 倍)

料水平;MCA-3 胶料的强伸性能优于硅铝炭黑胶料,与轻质碳酸钙胶料相当,其抗撕裂性能和定伸应力虽低于半补强炭黑胶料,但明显优于硅铝炭黑和轻质碳酸钙胶料。

表 2 绢云母粉在 NR 中配方试验及物理性能的对比

项 目	配 方 编 号					
	GYN-1	GYN-2	GYN-3	GYN-4	GYN-5	GYN-6
补强填充剂品种	MCA-2	MCA-3	MCM-1	半补强炭黑	硅铝炭黑	轻质碳酸钙
硫化仪数据(153℃)						
t ₁₀ /min	8.5	8.4	5.8	5.0	7.6	4.1
t ₉₀ /min	17.0	16.8	12.6	14.2	13.2	12.4
硫化时间(153℃)/min	20	20	15	20	18	15
邵尔 A 型硬度/度	52	51	48	54	45	47
拉伸强度/MPa	20.1	16.3	21.8	19.6	15.2	16.5
扯断伸长率/%	580	528	634	484	544	742
扯断永久变形/%	33	38	43	22	24	24
300%定伸应力/MPa	5.6	5.3	3.9	10.2	4.5	2.3
500%定伸应力/MPa	14.7	14.4	12.6	—	10.7	5.9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	56	56	52	55	25	28

注:基本配方:NR 100;氧化锌 5.0;硬脂酸 3.0;硫黄 2.5;促进剂 DM 0.6;补强填充剂 50。

2.3 绢云母粉在 SBR 中的应用

众所周知,SBR 为非自补强橡胶,因此在 SBR 中可以更明显地反映出补强填充剂补强能力的差异。为此,用 MCA-2 和 MCA-3 两种绢云母粉在 SBR 胶料中进行配方对比试验。

2.3.1 绢云母粉变量试验

为了考察绢云母粉在 SBR 中的最佳用量及对胶料性能的影响,选用 MCA-2 进行了不同填充量的胶料性能对比试验,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,随着绢云母粉用量的增大,胶料的硬度、拉伸强度、撕裂强度有所提高,当绢云母粉用量为 60 份时,胶料的各项物理性能达到最佳状态,故确定 GYS-4 号配方为绢云母粉 SBR 鉴定配方。

2.3.2 与其它补强填充剂对比试验

以 MCA-2 和 MCA-3 为代表在 SBR 中与半补强炭黑、轻质碳酸钙、硅铝炭黑和绢英粉等补强填充剂进行配方及性能对比试验,结果见表 4。

由表 4 可以看出,绢云母粉胶料强伸性

表 3 绢云母粉用量对 SBR 胶料物理性能的影响

项 目	配 方 编 号				
	GYS-1	GYS-2	GYS-3	GYS-4	GYS-5
MCA-2 用量/ 份	30	40	50	60	70
硫化仪数据(153 ℃)					
$M_H/ (N \cdot m)$	37. 0	39. 8	40. 7	40. 9	43. 0
$M_L/ (N \cdot m)$	4. 9	5. 2	5. 4	6. 2	6. 0
t_{10}/ min	12. 2	11. 6	11. 4	12. 0	11. 2
t_{90}/ min	21. 6	21. 6	22. 2	23. 4	21. 8
硫化胶性能(153 ℃× 25 min)					
邵尔 A 型硬度/ 度	52	56	60	63	62
拉伸强度/ MPa	4. 0	6. 1	11. 0	12. 6	7. 2
扯断伸长率/ %	530	658	711	708	737
扯断永久变形/ %	16	24	37	45	34
300%定伸应力/ MPa	2. 5	2. 9	3. 6	3. 5	3. 1
500%定伸应力/ MPa	3. 8	4. 2	5. 1	4. 9	4. 1
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	28. 7	29. 4	34. 4	35. 2	31. 9
回弹值/ %	56	55	54	54	51

注: 基本配方: SBR1500 100; 氧化锌 3. 0; 硬脂酸 1. 0; 硫黄 1. 75; 促进剂 CZ 1. 2; 补强填充剂 变量。

能、抗撕裂性能不如半补强炭黑胶料, 但高于轻质碳酸钙、硅铝炭黑和绢英粉胶料。由此证明绢云母粉在胶料中不是单纯起填充作用, 而是确实有较好的补强性能, 其补强性优于半补强炭黑以外的其它无机补强填充剂。其老化性能与轻质碳酸钙、硅铝炭黑胶料相当。

2. 3. 3 部分替代炭黑试验

在 SBR 配方中, 用绢云母粉 MCA-2 部分替代半补强炭黑, 其胶料除定伸应力和撕裂强度略有降低, 扯断永久变形较大外, 其它性能基本保持不变。这无疑为降低胶料成本提供了一条新途径。以 20 份绢云母粉 MCA-2 等量替代半补强炭黑的胶料性能对

表 4 绢云母粉与其它补强填充剂的 SBR 胶料性能对比

项 目	配 方 编 号					
	GYS-6	GYS-7	GYS-8	GYS-9	GYS-10	GYS-11
补强填充剂种类	MCA-2	MCA-3	SRF	轻质碳酸钙	硅铝炭黑	绢英粉
硫化仪数据(153 ℃)						
t_{10}/ min	7. 2	7. 0	13. 4	17. 7	17. 6	17. 4
t_{90}/ min	12. 8	13. 8	19. 2	31. 8	38. 2	24. 0
硫化时间(153 ℃)/min	16	16	24	36	42	28
邵尔 A 型硬度/ 度	58	59	64	55	63	55
拉伸强度/ MPa	10. 2	9. 0	16. 1	3. 6	4. 0	3. 1
扯断伸长率/ %	652	671	496	617	467	518
300%定伸应力/ MPa	4. 1	3. 8	11. 2	1. 8	3. 6	2. 1
500%定伸应力/ MPa	5. 6	5. 6	—	2. 6	—	3. 0
扯断永久变形/ %	28	32	12	12	6	23
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	34. 6	33. 1	53. 3	18. 7	27. 9	30. 0
回弹值/ %	52	52	53	50	—	—
100 ℃× 24 h 老化后						
拉伸强度变化率/ %	—16	—14	—10	—17	—8	—13
扯断伸长率变化率/ %	—25. 0	—21. 0	—39. 0	—28. 0	—23. 0	—39. 2

注: 基本配方同表 3, 补强填充剂用量为 60 份。

比见表 5。

2.4 绢云母粉在橡胶产品中的应用

绢云母粉 MCA-2, MCA-3 和 MCM-1 在各生产厂家试用, 分别用于轮胎、胶板、汽车橡胶配件、健身橡胶制品和工程塑料等产品试制。用户反映绢云母粉有较好的性能价格比, 配方合理, 可保持胶料性能基本不变而明

显降低胶料成本。此外, 绢云母粉具有较好的工艺性能, 混炼时混入快、易分散、胶料流动性好。以绢云母粉部分替代炭黑, 试制的产品经半成品、成品性能检测符合有关性能指标要求。

3 结 论

绢云母粉在 NR 和 SBR 中的配方对比试验及在橡胶产品中的应用表明:

(1)绢云母粉因具有独特的鳞片状结构, 而且粒径小、表面活性高, 在橡胶中具有较好的补强性能。配方试验表明其补强性能超过半补强炭黑以外的其它几种常用的无机补强填充剂, 这在 SBR 配方中尤为突出。在 NR 胶料中绢云母粉 MCA-2 胶料强伸性能可达到半补强炭黑胶料的水平, MCA-3 胶料性能优于硅铝炭黑胶料。

(2)绢云母粉具有较好的工艺性能, 混炼时混入快, 易分散, 胶料流动性好, 价格适中。配方实验及产品应用证明, 只要配方设计得当, 用绢云母粉部分替代炭黑, 可保证胶料性能基本不变而明显降低胶料成本, 并可进一步改善胶料加工性能。

收稿日期 1997-10-20

表 5 绢云母粉在 SBR 中部分替代炭黑的效果

项 目	配 方 编 号	
	GYS-12	GYS-13
补强剂种类	SRF	SRF/MCA-2
补强剂用量/份	50	30/20
硫化仪数据(153℃)		
t_{10}/min	12.6	12.6
t_{90}/min	22.6	18.4
硫化时间(153℃)/min	24	22
邵尔 A 型硬度/度	59	59
拉伸强度/MPa	13.4	13.8
扯断伸长率/%	548	612
300%定伸应力/MPa	6.2	4.8
500%定伸应力/MPa	12.1	9.3
扯断永久变形/%	7	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43.3	39.4
100℃×24h 老化后		
拉伸强度变化率/%	-43.3	-37.6
扯断伸长率变化率/%	-4.5	-15.2

注: 基本配方为: SBR1500 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.5; 硫黄 1.2; 促进剂 2.3; 补强剂 50。