



新型橡胶填料粉煤灰的应用研究

魏伯荣, 肖琰, 陈青, 包德君

(西北工业大学 高分子研究所, 陕西 西安 710072)

摘要:为了使粉煤灰资源利用转向高科技化, 本文对粉煤灰进行了细化和活化处理, 研究了粉煤灰的粒径、代用量、混炼工艺及硫化工艺对粉煤灰填充天然橡胶力学性能的影响。结果表明, 粉煤灰可用于天然橡胶制品。

关键词:粉煤灰; 细化活化处理; 天然橡胶; 力学性能

粉煤灰是煤燃烧排出的一种粘土类火山灰质材料。它的主要组成元素为硅、铝、氧、铁、另外还含有钙、镁、钾等微量元素和一些稀有元素, 主要由金属氧化 SiO_2 、 Al_2O_3 组成, 从形状上可分为实心和空心微球。

据统计, 到目前为至全国累计堆放粉煤灰达 5 亿 t, 占地 18 万亩, 而且粉煤灰仍以每年约 700 万 t 的排放量递增。由此看来, 粉煤灰这个包袱越背越重, 如果不扩大综合利用, 任其堆积如山, 势必既占用了土地, 又污染了环境。因此, 国家一直把粉煤灰的综合利用作为重点项目给予支持, 推动其综合利用。

粉煤灰的综合利用直到上个世纪 50 年代才引起重视。我国在 60 年代设立了专门机构, 开展这方面工作。最初的发展方向是制造建筑制品和建筑材料, 如粉煤灰硅酸盐砌块、粉煤灰陶粒、粉煤灰硅酸盐水泥等。以后粉煤灰的利用技术逐渐成熟, 除建材外, 也广泛应用于农业、工业、交通、水利等方面, 但总体进展缓慢, 1979 年还不足 10% 的利用率。随着改革开放的深入发展, 国家作为一项重大经济政策出台, 有力推动了粉煤灰的综合利用。据报道, 1994 年我国粉煤灰的利用率已达 26%。但是, 与发达国家如日本、英国、法国、德国的 46%~55% 相比, 仍然存在较大差距。粉煤灰的综合利用也应由目前的中低科技水平向高科技水平转化, 进一步

提高利用率和经济效益。

在橡胶工业中, 炭黑是仅次于生胶的重要原材料。炭黑生产需要消耗大量的石油资源, 随着我国石油危机的不断加剧, 开发新的橡胶补强剂、填充剂具有重要的现实意义。本文对粉煤灰进行细化活化处理, 研究了粉煤灰的粒径、代用量、混炼工艺及硫化工艺对粉煤灰填充天然橡胶力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

粉煤灰(代号 PCA), 天然橡胶(NR, 国产烟片胶), 半补强炭(SRF), 硬酯酸、氧化锌、硫黄等市售橡胶配合剂, 表面处理剂自制。

1.2 实验设备

$\Phi 160 \times 320$ 开放式炼胶机; SL-45 电热平板模压机; 化学实验室常用器具。

1.3 粉煤灰的细化与活化处理

粉煤灰的活化处理: 用自制表面处理剂处理细化后的粉煤灰, 烘干、粉碎、再过筛分级。这种表面处理剂, 在橡胶硫化时既可与粉煤灰表面的羟基反应, 也可以和 NR 分子链上的活性点反应。

1.4 试样制备

按配方称料, 在 $\Phi 160 \times 320$ 开炼机上混炼数分钟。硫化条件: $143^\circ\text{C} \times 15\text{min}$ 。用截刀冲裁橡胶试样。

1.5 性能测试

硫化胶的常规力学性能测试,均按国家标准执行。原材料的 DBP 吸收值、挥发分测定、水分测定、灰分测定均按相关标准进行。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰的物理性能测试结果

填料的结构是填料的主要性能之一,其结构直接影响混炼胶的加工性能和硫化胶的力学性能。炭黑结构越高胶料的粘度、定伸应力及硬度就会越大。DBP 吸收值是测定填充剂集体空隙率,测定结果见表 1。

表 1 DBP 吸收值测定

填料	SRF	100 目 PCA	200 目 PCA	300 目 PCA	400 目 PCA
吸油值/(ml·g ⁻²)	0.58	0.35	0.40	0.45	0.50

由表 1 数据可知,粉煤灰粒径越小,比表面积越大,空隙率越大,所以吸收值越高。由实验得知,吸油值小的填料,在胶料中可不加或少加软化剂。

300 目粉煤灰的挥发分、水分、灰分测定结果见表 2。

表 2 填料的挥发分、水分、灰分测定

填料	SRF	300 目 PCA
挥发分/%	1.05	0.25
水分/%	1.44	1.37
灰分/%	0.45	8.62

炭黑的挥发分主要是炭黑表面化学官能团高温裂解产物。挥发分的多少取决于炭黑的种类、酸碱性和加热温度。接触法炭黑呈酸性、挥发分高,在 5% 左右。而炉法炭黑呈碱性、挥发分低,一般在 1% 左右。粉煤灰表面有机官能团因少,所以挥发分明显低。

炭黑在 105℃ 加热失去的物质主要是水分,少量是低沸点有机物质。炉法炭黑的水分含量较低,一般不超过 2%。300 目粉煤灰的水分含量与半补强炉黑相近。正常水分含量对橡胶制品质量及硫化工艺无影响,但水分含量过高时,会使硫化胶出现气泡,降低粘附能力,而影响制品质量。

灰分的测定在 550±25℃ 条件下进行。炭黑的灰分主要由金属氧化物、硅酸盐炉渣以及碱金属盐组成。炉法炭黑的灰分较接能法炭黑高,但一般不超过 0.5%。粉煤灰的灰分含量很大,这主要是因为粉煤灰中含有大量的 SiO₂。

2.2 粉煤灰的粒径分布及松装密度、摇实密度

称取 100 克粉煤灰,用筛子进行分级并进行了松装密度和摇实密度测试,实验数据见表 3。

表 3 粒径分布及松装密度、摇实密度测定

性能	质量/g	含量/%	松装密度/ (g·ml ⁻²)	摇实密度/ (g·ml ⁻²)
100 目以下	0.65	1	—	—
100 目	9.60	9	0.61	0.73
200 目	7.50	11	0.67	0.84
300 目	18.5	22	0.69	0.90
400 目	21.6	25	0.72	0.98
500 目以上	27.0	32	—	—

由于在过筛分级时,细粒粉煤灰飞扬损失,收率为 85%,所以 300 目以上的粉煤灰含量应大于表 3 中是所列数据。

2.3 粉煤灰粒径对天然橡胶力学性能的影响

粒径是指补强填充材料单个粒子的平均直径。炭黑粒子生成的条件不一,故单个粒子的大小也不相等。一般用高倍率的扫描电子显微镜观测,单位为毫微米。炭黑粒径大小对胶料混炼和硫化胶力学性能都有重要影响。粉煤灰与炭黑的粒径对胶料的影响规律相似:如随着粒径减少,胶料的粘度增加,分散性下降,混炼时间延长;对硫化胶而言,拉伸、撕裂、耐磨、硬度等会提高,而弹性、伸长率会下降。其主要原因是随着粒径的减少,比表面积增大、增加了粒子表面活性官能团与橡胶分子链产生物理和化学结合的几率。同时非常小的粒子占据了高分子的自由体积,并限制了橡胶分子链段的活动性。粉煤灰粒径对天然橡胶力学性能的影响见表 4。

由实验过程还可知,粒径大的粉煤灰易吃粉、混炼时间短、不飞扬、也不污染操作者的手指。

2.4 粉煤灰代用量对 NR 力学性能的影响

理所当然,炭黑是橡胶材料最好的补强剂,粉煤灰的填充效果就差一些。两者混合使用,其结果必然处于中间状态。我们使用 50 份填料,在其

他条件不变的情况下,改变半补强炭黑与粉煤灰(300 目)的比例。其测试结果见表 5。

表 4 粉煤灰粒径对天然橡胶力学性能的影响

PCA 目数	100 目	200 目	300 目	400 目	500 目
拉伸强度/MPa	11	16	17	18	19
300%定伸应力/MPa	2.3	3.4	3.8	4.0	4.1
扯断伸长率/%	500	530	565	580	590
拉伸永久变形/%	17	18	20	21	23
邵尔 A 型硬度/度	45	46	46	47	48

表 5 粉煤灰代用量对 NR 力学性能的影响

SRF/PCA	50/0	35/15	15/35	0/50
拉伸强度/MPa	23.7	19.0	18.5	17.1
300%定伸应力/MPa	11.8	7.4	4.9	3.4
扯断伸长率/%	495	505	576	587
拉伸永久变形/%	35	24	23	20
邵尔 A 型硬度/度	58	50	49	48

由表 5 数据可见,力学性能的变化是规律的,既随着粉煤灰含量的增加,NR 硫化胶的拉伸强度、定伸应力、永久变形及硬度降低,而扯断伸长率增大。

2.5 混炼工艺对 NR 力学性能的影响

粉煤灰虽然容易吃粉,但有部分粒子为非球形结构,因此在混炼过程中容易切断分子链,使胶料过炼而发粘。而使用经过表面活化处理且包覆层较厚的粉煤灰粒子填充时,情况大为改观。

表 6 混炼工艺对 NR 力学性能的影响

PCA	200 目		300 目	
有无过炼	有	无	有	无
拉伸强度/MPa	4	16	12	18
300%伸应力/MPa	1.3	3.8	3.0	4.1
扯断伸长率/%	500	590	530	560
拉伸永久变形/%	22	18	21	19
邵尔 A 型硬度/度	42	46	45	48

对于粉煤灰填充的天然橡胶而言,需严格控制混炼工艺,如辊距、辊温、割刀次数、混炼时间等工艺参数。既要使配合剂分散均匀,又不能发生过炼现象。

2.6 硫化工艺对 NR 力学性能的影响

硫化是决定橡胶制品物理机械性能的最后一个工艺过程。硫化过程的实质是橡胶线型分子链

间产生稀疏的三维网络结构。用硫黄硫化时,交联键为多硫键(-S_n-)。要达到正硫化条件,天然橡胶硫化胶才能表现出最佳的综合性能。硫化工工艺对天然橡胶力学性能的影响见表 7。

表 7 硫化条件对 NR 力学性能的影响

填料	SRF			300 目 PCA		
拉伸强度/MPa	16	20	18	14	16	17
300%定伸应力/MPa	4.3	8.3	6.2	2.0	3.3	3.8
扯断伸长率/%	450	460	420	520	590	570
拉伸永久变形/%	27	32	23	23	20	20
邵尔 A 型硬度/度	52	56	53	45	48	50
143℃×tmin	10	20	30	10	15	20

由表 7 可见,该胶料配方的正硫化条件为:143℃×15~20min。

由于使用粉煤灰做填料,混炼胶的黏度明显降低,模压硫化时,流动性大,因此可采用延迟加压的方法,硫化出合格试片。

3 结论

- 1. 经处理过的粉煤灰可以用于橡胶制品,最好与半补强炭黑混合使用。如果纯用粉煤灰,经研究分析,最好用于静态下使用的橡胶制品。
- 2. 与半补强炭黑相比,粉煤灰填充的天然橡胶其硫化胶拉伸强度低,定伸应力低,硬度低,但伸长率大,弹性好。
- 3. 随着粉煤灰粒径减小,天然橡胶的拉伸强度、定伸应力、伸长率、硬度增大,而拉伸永久变形降低(在 50 份填料时)。经处理的超细粉煤灰,可很好的应用于橡胶制品。
- 4. 粉煤灰填充天然橡胶的工艺特点:易吃粉,不飞扬,胶料粘度低,流动性大,硫化时间比半补强炭黑稍长一些。
- 5. 用细化活化的粉煤灰代替炭黑作橡胶填料,节约了石油资源,变废为宝,有利于环境保护,同时降低了橡胶制品的生产成本。

参考文献:略

编辑部声明:

作者投稿概不退稿,请作者及时来电查询。