

改性粉煤灰填充橡胶的研究

钱运华, 金叶玲

(淮阴工学院化工系, 江苏 淮安 223001)

摘要 研究了改性粉煤灰填充橡胶物理机械性能, 结果表明: 经过改性处理的粉煤灰对橡胶具有良好的补强作用, 可以完全替代 CaCO_3 、部分替代炭黑。

关键词 粉煤灰; 填充; 橡胶; 补强作用

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2004)06-0044-04

1 前言

粉煤灰是在燃烧过程中产生的一种固体废物, 随着国民经济的快速发展, 粉煤灰的产量也与日俱增, 绝大多数堆积于灰场, 这不仅耗费了大量的土地资源, 也严重污染环境, 我国每年直接用于处理粉煤灰的费用达数10亿元^[1-2]。因此, 粉煤灰的综合利用成为环保领域的一个重要课题。

目前, 粉煤灰主要用于建材、铺路等方面, 利用率还比较低。以粉煤灰为主要原料研制补强材料替代橡胶中的炭黑, 是粉煤灰

综合利用的途径之一。橡胶制品中所用的炭黑, 一般是用石油、天然气、焦炉煤气、煤焦油等生产而成。由于这些资源短缺, 导致炭黑价格上浮, 严重影响了橡胶制品的成本。因而研制价廉的新型无机填充剂, 部分替代炭黑已成为降低橡胶制品成本的重要手段。

近年来研究表明, 以粉煤灰作为橡胶补强填料, 原料来源广, 生产制备工艺简单, 投资少, 成本低, 既可节约炭黑, 又可解决环境污染问题, 具有显著的经济效益和社会效益^[3]。但粉煤灰属于无机极性物质, 它与非极性高分子材料亲和性差, 因而限制了它的

Study on Activation for Steel-slag with Lower Alkalinity in Hydrothermal Condition

KE Chang-jun, SU Da-geng

(South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract The activation of steel slag with lower alkalinity by activators (lime and gypsum) in hydrothermal condition was researched. The results showed that the compressive strength of the steel slag is low at 185°C in hydrothermal condition. Calcium hydroxide can stimulate the activity of electric furnace oxidizing slag with lower alkalinity through activating merwinite and dicalcium silicate. The compressive strength of autoclaved steel slag products can be enhanced obviously by addition of lime or a few of gypsum.

Key words Steel slag with lower alkalinity; Hydrothermal reaction; Activator

收稿日期 2003-12-23

作者簡介: 钱运华 (1962 -) 男, 化学工程实验室主任, 高级实验师, 从事无机填料开发和研究工作。

使用,要提高粉煤灰在橡胶中的填充性能和补强效果,必须对填料进行表面改性处理,使其表面的亲水性变为亲油性,以增强其与有机高聚物之间的界面相容性。本文用不同改性剂对粉煤灰进行表面处理作为无机填料,考察全部替代碳酸钙和部分替代炭黑对橡胶的机械性能及加工性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料和设备

2.1.1 主要原料

粉煤灰:江苏淮安华能电厂。其主要化学成分见表1。

偶联剂:KH-590, KH-550, NDZ-

表1 粉煤灰的化学成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	其他	烧失量
含量/%	57.56	27.63	4.06	4.35	1.39	2.63	2.38

101, NDZ-311, 南京曙光化工厂生产;铝酸酯,硬酯酸,市售。

三级天然胶:马来西亚生产。

再生胶:泰州橡胶厂生产。

通用炭黑:昆明金象炭黑厂生产。

CaCO₃:江苏宜兴石灰厂生产。

2.1.2 主要设备

CH-10 高速混合机, SK-160 双辊混炼机, 25t 平板硫化机, XL-250A 拉力试验机, LS800 型欧美克激光粒度仪。

2.2 配方(见表2)

2.3 填料的制备

表2 试验配方

材料名称	规格	配方/份							
		0	1	2	3	4	5	6	
天然胶	三级	100	100	100	100	100	100	100	100
再生胶		400	400	400	400	400	400	400	400
助剂		49.35	49.35	49.35	49.35	49.35	49.35	49.35	49.35
炭黑	通用	80	80	70	60	50	40	30	
CaCO ₃		50	0	0	0	0	0	0	
改性粉煤灰		0	50	60	70	80	90	100	

注 0 指原厂配方。

用筛孔为 0.15mm、0.076mm、0.044mm、0.034mm 的筛子对粉煤灰进行过筛,将过筛的粉煤灰置高速混合机内,把稀释好的改性剂喷入 2000r/min 的高速转动的体系中,活化 10~15min,最后在 100℃ 下烘烤

0.5h,脱去熔剂,即可得改性粉煤灰。

2.4 工艺流程

工艺流程见图1。

2.5 检测方法

硫化橡胶基本性能按常规方法测定。

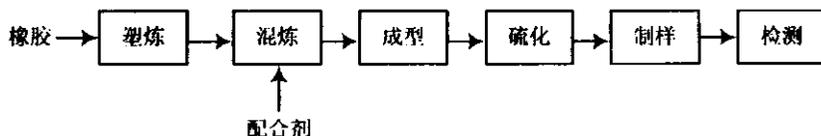


图1 工艺流程

3 实验结果与讨论

3.1 不同改性剂处理粉煤灰对填充橡胶物理机械性能的影响

用同一配方 1 及在同一操作条件下,以不同改性剂处理粉煤灰(粒径 0.044mm)作为填料,考察填充橡胶的物理机械性能,结果见表 3。

表 3 不同改性剂处理粉煤灰填充橡胶的物理机械性能实验数据

改性剂	强度/MPa		撕裂强度 /kN·m ⁻¹	扯断伸 长率/%	邵氏 硬度
	拉伸	300% 定伸			
未加改性剂	5.9	4.2	49.0	400	60
1.5% KH590	9.4	5.6	70.6	460	65
1.5% KH550	8.9	5.2	65.8	440	64
1.5% NDZ101	7.6	5.0	62.2	420	63
1.5% NDZ311	7.4	4.8	62.0	430	63
1.5% 铝酸酯	7.2	4.9	61.6	420	62
1.5% 硬脂酸	7.0	4.7	61.2	422	61

由表 3 可看出,六种不同改性剂处理后的粉煤灰作为填料,填充橡胶的物理机械性能都有所提高,硅烷优于钛酸酯、铝酸酯和硬脂酸,并且以 KH-590 效果最好。

3.2 不同粒径改性粉煤灰对填充橡胶物理机械性能的影响

用同一配方 1 及同一操作条件,以不同粒径的改性粉煤灰作为填料,考察填充橡胶的物理机械性能影响,其结果见表 4。

表 4 粉煤灰的粒径对填充橡胶物理机械性能的影响

粒径 /mm	强度/MPa		撕裂强度 /kN·m ⁻¹	扯断伸 长率/%	邵氏 硬度
	拉伸	300% 定伸			
-0.15	5.1	3.5	43.0	380	62
-0.076	6.0	4.3	52.7	420	63
-0.044	9.4	5.6	70.6	460	65
-0.034	10.8	5.4	69.8	470	65

由表 4 可知,粉煤灰的粒径对橡胶性能

影响很大。橡胶的一个分子链长度约为 0.1~10 μ m,硫化橡胶每相距 0.05 μ m 产生一个交联。填料粒子越小,越易于分散到硫化橡胶网状组织之间,颗粒的表面吸附性在硫化橡胶网状结构中越容易得到充分的发挥。据有关文献报道^[4],粒径在 5 μ m 以下的粒子对橡胶有一定的补强作用。在实验中,对 -0.044mm 粉煤灰进行粒度分析发现,粒径在 1.10 μ m 的占 16.4%,5 μ m 以下的占 67.5%。因此,该粒级的粉煤灰经过一定处理后对橡胶具有良好的补强作用。

3.3 偶联剂 KH-590 的添加量对橡胶物理机械性能的影响

改性粉煤灰(粒径 0.044mm)用量以 50 份计填充橡胶,考察此时偶联剂 KH-590 的添加量对填充橡胶物理机械性能的影响,结果见表 5。

表 5 KH-590 的添加量对填充橡胶物理机械性能的影响

添加量 /%	强度/MPa		撕裂强度 /kN·m ⁻¹	扯断伸 长率/%	邵氏 硬度
	拉伸	300% 定伸			
0	5.9	4.2	49.0	400	60
0.5	6.5	4.6	59.7	420	61
1	7.4	5.2	62.8	450	62
1.5	9.4	5.6	70.6	460	65
2	8.9	5.4	65.4	470	63
2.5	8.5	5.1	62.0	476	63

从表 5 可见,在一定用量范围内,随着偶联剂 KH-590 用量增加,处理后粉煤灰的补强作用也有所增加。但用量增至 1.5% 后,拉伸强度反而有所下降。这是由于偶联剂含量较低时,在一定含量范围内,偶联剂用量的增加会改善粉煤灰颗粒表面的润湿性,使其与橡胶分子间作用加强,从而补强性能增加。当偶联剂含量超过一定值后,填料表面的反应中心已被完全占据,若再增加改性剂用量,增加的偶联剂不是与填料发生反应,而是与占据填料表面的偶联剂的活性基团以分子间

的范德华力相结合,结果导致填料表面的活性基团减少,从而减少了粉煤灰颗粒与橡胶分子之间的相互作用,使其补强性能下降。

3.4 改性粉煤灰填充量对填充橡胶物理机械性能的影响

在同一操作条件下,考察了改性粉煤灰(粒径0.044mm)填充量对填充橡胶物理机械性能的影响,结果见表6。

表6 改性粉煤灰填充量对填充橡胶物理机械性能的影响

配方号	强度/MPa		撕裂强度 /kN·m ⁻¹	扯断伸长率/%	邵氏硬度	扯断永久变形/%
	拉伸	300%定伸				
0	8.3	5.4	66.8	420	62	29
1	9.4	5.6	70.6	460	65	31
2	10.6	5.8	73.0	470	67	33
3	11.0	6.8	75.2	490	67	28
4	10.2	7.1	75.1	480	69	29
5	9.2	7.3	74.5	460	70	30
6	8.4	7.5	73.2	440	72	32

由表6可以看出,粉煤灰填充性能优于轻质CaCO₃,当粉煤灰填充量增加到70份时,橡胶的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度达到最大值,分别提高了32.5%、16.7%、12.6%,扯断永久变形最小;当粉煤灰填充量超过70份时,拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度逐渐下降,但300%定伸强度和邵氏硬度,随粉煤灰填充量增加而增大。

The Filling of the Rubber with Modified Fly Ash

QIAN Yun-hua, JIN Ye-ling

(Huaiyin Industrial College, Huai'an, Jiangsu, China)

Abstract The physicommechanical properties of the rubber filled by modified fly ash were researched. The results showed that modified fly ash has good reinforcing action to the rubber. It can take the place of CaCO₃ as well as carbon black partly.

Key words Fly ash; Filling; Rubber; Reinforcing action

(上接49页)

工作日)获得利润97万余元,其经济效益较为可观。

参考文献

3.5 改性粉煤灰对胶料加工性能的影响

混炼胶料混炼在开炼机上进行,混炼时无掉滚现象,吃粉快,混炼时间短。

压延胶料压延性能好,胶片平整光滑,无粘滚现象,尺寸稳定。

4 结 论

1. 不同的改性剂对填充橡胶性能的影响不同,其中以硅烷偶联剂KH-590效果最好,其最佳用量为1.5%;粉煤灰的粒径在5μm以下对橡胶有一定的补强作用。

2. 改性粉煤灰在橡胶中可完全替代CaCO₃部分,替代炭黑,既降低了橡胶制品的成本,又开辟了粉煤灰综合利用的新途径。

3. 改性粉煤灰在混炼胶中易分散,压延性能好,可缩短混炼时间。

参考文献:

- [1] 王新友. 环境材料与绿色建材[J]. 建筑材料学报, 1998(1): 88~93.
- [2] 孙俊民, 韩德馨, 等. 粉煤灰的形成和特性及其应用前景[J]. 粉炭转化, 1999, 22(1): 10~14.
- [3] 谢富霞. 粉煤灰在橡塑工业中的应用[J]. 塑料技术, 1994(2): 9~11.
- [4] 金立薰, 朱兴旺, 等. 粉煤灰的超细活化及在橡胶中的应用[J]. 煤炭加工与综合利用, 1998(4): 48~50.
- [5] 刘植榕, 汤华远, 等. 橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 487~591.

[1] 薛光. 用加压氧化—氰化法从硫精矿中提金试验研究[J]. 黄金地质, 1998, 4(4): 68~72.

[2] 王俊, 张全祯编著. 炭浆提金工艺与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.