

聚合物助剂科技及信息通览

塑料、橡胶及纤维

偶联——填充技术分册(一)

化工部化学助剂科技情报中心站

编 者 的 话

本资料是对关系愈来愈密切的两种助剂—填充剂/偶联剂尽可能关连起来加以综合叙述的首次尝试。

为了使读者对各种填充剂和偶联剂的概况、种类、性能、用途、毒性、简单的制备方法和生产单位等基本常识有所了解，本资料的第一、二两章的编写，部分参照了近年出版的《塑料助剂手册》（吕世光编，轻工出版社1986年第一版），《塑料橡胶加工助剂》（山西省化工研究所编，化工出版社1983年第一版），《塑料填料及增强剂手册》（李佐邦等译，化工出版社1985年版）等手册，摘录了其中的有关资料，不少地方做了补充，使本资料的这一部分内容比原手册更完善。

编者在本资料的第三章专门就填充剂—偶联剂的应用方法、应用领域（含塑料和橡胶）作了介绍。由于导电复合材料在电子市场应用日益广泛，本章专门介绍了美国J.M.萨尔瓦多撰写的钛酸酯偶联剂在导电复合材料中的应用一文，并列出了其全部参考文献，希望对我国偶联剂在这一领域的开发和应用上有所帮助。

本资料的第四章搜集了近年国内外在填充剂、偶联剂的制备、应用、表面处理技术、橡胶、尼龙、纸填料及其它应用等方面的专利文摘共110多篇。这一章实为填充偶联体系最新专利技术的大荟萃。本资料集的特色也集中地体现在这一章中。编者希望，这一章的介绍，对我国填充—偶联剂体系的技术进步有所帮助。

资料编写人对引用其中资料的编（译）者，在此深表谢意。另外，在编写过程中，得到了山西省化工研究所赖永松高级工程师、南京大学化学系张正教授、化工部规划院张志新工程师，中国科学院上海有机化学研究所汤如溶先生、福建师范大学高分子研究所章文贡副教授和山西省化工研究所王淑荣高级工程师、车静霖工程师等的指导和帮助，亦此致谢。

本资料由樊云峰编写，由陈瑞南作宏观结构设计和最后的审校定稿。

一九八八年八月

目 录

第一章 填充剂

第一节	概述	1
第二节	主要填充剂的制法、特性及生产厂	
一	碳酸钙	2
二	陶土	11
三	滑石粉	15
四	硫酸钡	18
五	硫酸钙	19
六	云母粉	20
七	白碳黑	22
八	碳黑	27
九	硅藻土	31
十	硅酸钙	32
十一	金属粉	32
十二	木粉	33
十三	果壳粉	33
十四	纤维素	33
十五	二氧化钛	33
十六	三水合氧化铝	34
十七	纸和布	35
十八	实心玻璃微珠	35
十九	中空微珠	39

第二章 偶联剂

第一节	制备方法	
一	硅烷偶联剂	47
二	钛酸酯偶联剂	50
第二节	偶联剂各论	
一	硅烷偶联剂	53

(一)作用机理及适用体系·····	53
(二)硅烷类偶联剂品种、性能、用途及生产单位	57
二 钛酸酯偶联剂	
(一)作用机理及适用体系·····	66
(二)钛酸酯类偶联剂品种、性能、用途及生产单位·····	72
三 有机铬类·····	80
四 锆类	
(一)作用机理及适用体系·····	81
(二)锆类偶联剂品种、性能、用途·····	82
五 铝酸酯类偶联剂·····	84
六 其它类·····	87

第三章 填充剂—偶联剂之应用

第一节 偶联剂的使用方法	
一 硅烷偶联剂·····	88
二 钛酸酯类偶联剂·····	88
三 锆类偶联剂·····	89
四 铝酸酯类偶联剂·····	90
第二节 填充剂—偶联剂在塑料中的应用	
一 填充剂的作用·····	90
二 填充剂—偶联剂的应用·····	94
(一)硅烷偶联剂·····	94
(二)钛酸酯偶联剂·····	97
(三)铝酸酯偶联剂·····	104
第三节 填充剂—偶联剂在橡胶中的应用	
一 填充剂性能对橡胶的影响·····	108
二 硅烷类偶联剂—填充剂在橡胶中的应用·····	112
三 钛酸酯类偶联剂—填充剂在橡胶中的应用·····	113
第四节 钛酸酯偶联剂在导电复合材料中的应用	

前言	116
化学	117
粘合性和疏水性	119
分散作用和催化作用	123
加工及流变学	131
导电性复合材料	137
参考文献	144
第五节 偶联剂的其它应用	151

第四章 近年来中外偶联剂—填充剂的专利文摘

第一节 硅烷类偶联剂的制备及应用配方	153
第二节 钛酸酯偶联剂的制备及应用配方	158
第三节 其它偶联剂及其它改性填料的制备及应用配方	161
第四节 填料的制备及应用配方	
一 碳酸钙的制备、活化及应用配方	166
二 碳黑的生产及应用配方	169
三 微球填料的制备及应用配方	171
四 导电及电绝缘填料的制备及应用配方	172
五 用于橡胶的其它填料的制备及应用配方	176
六 用于塑料的其它填料的制备及应用配方	179
七 尼龙和纸用填料	194

第一章 填 充 剂

第一节 概 述

在塑料、橡胶中使用填充剂首先是增加容量、降低成本。但同时填充剂往往还显示其它一些改性效用，如改善塑料、橡胶的加工性能和物理力学性能等。

理想的填充剂是低成本、高填充、高增强和多功能。这就赋予了填充剂新的概念，即将增量、增强和改性集于一体。

增量不仅可以减少橡胶和树脂的用量，缓解目前橡胶和树脂紧张的局面，而且可以降低成本；增强和改善物理力学性能和加工性能。因此填充剂的使用在近年急剧上升。

填充剂按其化学结构分为无机类和有机类；按照来源分为矿物性填充剂、植物性填充剂和合成填充剂；按照外观形状可分为粉状、粒状、薄片状、实心微球、中空微球等。此外，根据填充剂在塑料、橡胶中的主要功能可将其分为增量性填充剂、增强性填充剂、阻燃性填充剂、导电性填充剂、着色性填充剂、耐热性填充剂、耐候性填充剂、抗粘连性填充剂等。常用品种如表1~10

表1-1 橡胶和塑料用填充剂的主要品种

1. 碳酸盐类	氧化钙	滑石粉
碳酸钙（重质、轻质、活性）	氧化镁	石棉
碳酸镁	4. 金属粉	陶土
碳酸钡	铜粉	硅藻土
2. 硫酸盐类	铝粉	云母粉
硫酸钡	铅粉	硅酸钙
硫酸钙	铁粉	7. 玻璃纤维
硫酸钡	锌粉	8. 有机物
碱式硫酸铝	不锈钢粉	合成纤维
3. 金属氧化物	5. 碳素化合物	木粉
	炭黑	果壳粉

氧化铝	焦炭	橡胶粉
氧化钛	6. 含硅化合物	棉纤维
氧化锰	白炭黑	9. 金属晶须
氧化锌		

由于习惯性地将补强性填充剂如纤维状填料及织物状填料视为补强剂，故在本章不做叙述。现仅着重于增量性填充剂的制法及特性、毒性、各种用途（在塑料、橡胶中应用详细介绍）、国内外生产公司等分别予以介绍。

第二节 主要填充剂的制法、特性及生产厂

一、碳酸钙

分子式： CaCO_3

(一) 优缺点：

1. 优点：

- (1) 是价格最低的填料之一；
- (2) 无毒、无刺激性、无气味；
- (3) 白色、折光率低、易于着色，因而可以获得任何所期望的色彩；
- (4) 柔软（标准材料为莫氏硬度3）；
- (5) 干燥、不含结晶水；
- (6) 原料供应充足；
- (7) 具有适用的粒度，其粒度分布可能是所有填料中最宽广的；
- (8) 在各种聚合物体系中，为达到最佳堆砌状态而要求的粒度分布是可控制的；
- (9) 易于在高强力混合机中进行干态包膜以改善聚合物的流变性能；
- (10) 容易与其它组份混合，所以有时用以促进其它成份的混合；
- (11) 容易在加工过程中发挥适当的冲刷作用，因而是一种抗结片剂；

- (2)中和氯离子，是PVC次级稳定作用中的酸性接受体；
- (3)在模塑和交联过程中可以减少制品的收缩率，例如用于无收缩增强聚酯片状模压料的生产；
- (4)即使大量填充，硬度也较低（有时这是一种缺点）；
- (5)在宽广的温度范围内是稳定的，大约在800~900℃区间转变为氧化钙和二氧化碳。

2. 碳酸钙是一种具有极性的活性物质，它在塑料中的应用可能有几个不足之处：

- (1) CaCO_3 受到酸的侵蚀则放出 CO_2 并形成可溶性盐类。不过环氧树脂、聚酯树脂等许多种塑料能充分润湿和包裹住 CaCO_3 ，于是使得此种化合物即使在大量填充时也能抗酸的侵蚀；
- (2) 当加热到约800~900℃区间，放出 CO_2 并形成 CaO ；
- (3) 在聚乙烯和聚苯乙烯中填充 CaCO_3 有使聚合物脆化的倾向。不过乙烯共聚物、薄膜级聚乙烯，加入交联剂和偶联剂有助于 CaCO_3 在聚乙烯中填充；
- (4) 与强力的增强材料相比，三方晶型 CaCO_3 的增强作用较小；
- (5) 石墨及石棉填充的聚丙烯比碳酸钙填充的聚丙烯具有较高的强度、挠曲模量和热变形温度，然而后者具有较好的抗冲性能，这可能是由于碳酸钙与聚合物之间结合较好之故。
- (6) 碳酸钙应用于某些温度敏感的场所需要干燥处理，这是由于精制碳酸钙的湿含量通常为0.06~0.20%左右。

(二) CaCO_3 的制法

碳酸钙的制法有机械粉碎法和化学沉淀法两种。前法制得的产品称重质碳酸钙，后法制得的产品称轻质碳酸钙。

1. 重质碳酸钙

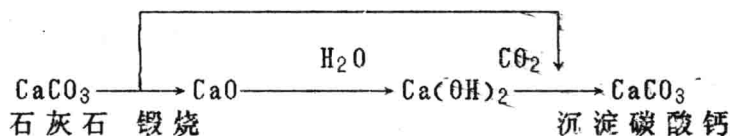
由天然石灰石机械粉碎而得，粉碎方法有干法和湿法两种。干法是将石灰石用破碎机等冲击式粉碎机干式粉碎，再用空气分级机分成适当粒度。湿法是使用轮碾机或球磨机等机械加水湿式粉碎，再用

水将颗粒分级。橡胶和塑料填充用的碳酸钙大部分是使用干法制造的。此外，塑料中还使用一部分天然的优质白云石（ $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$ ）经机械粉碎而得。

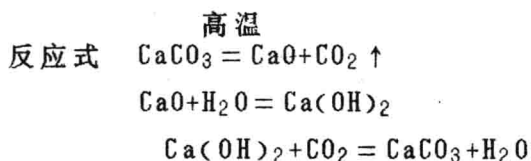
2. 轻质碳酸钙

一般是指沉淀碳酸钙，系将高质量石灰石以化学方法处理，分解后再提纯沉淀而得。纯度高、色白、体轻、故有轻质碳酸钙之称，生产方法主要有如下两种。

(1). 二氧化碳合成法

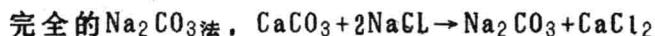


用这种方法生产碳酸钙的优点是产品纯度高、颗粒极细。缺点是价格较高，生产过程能量消耗较多。



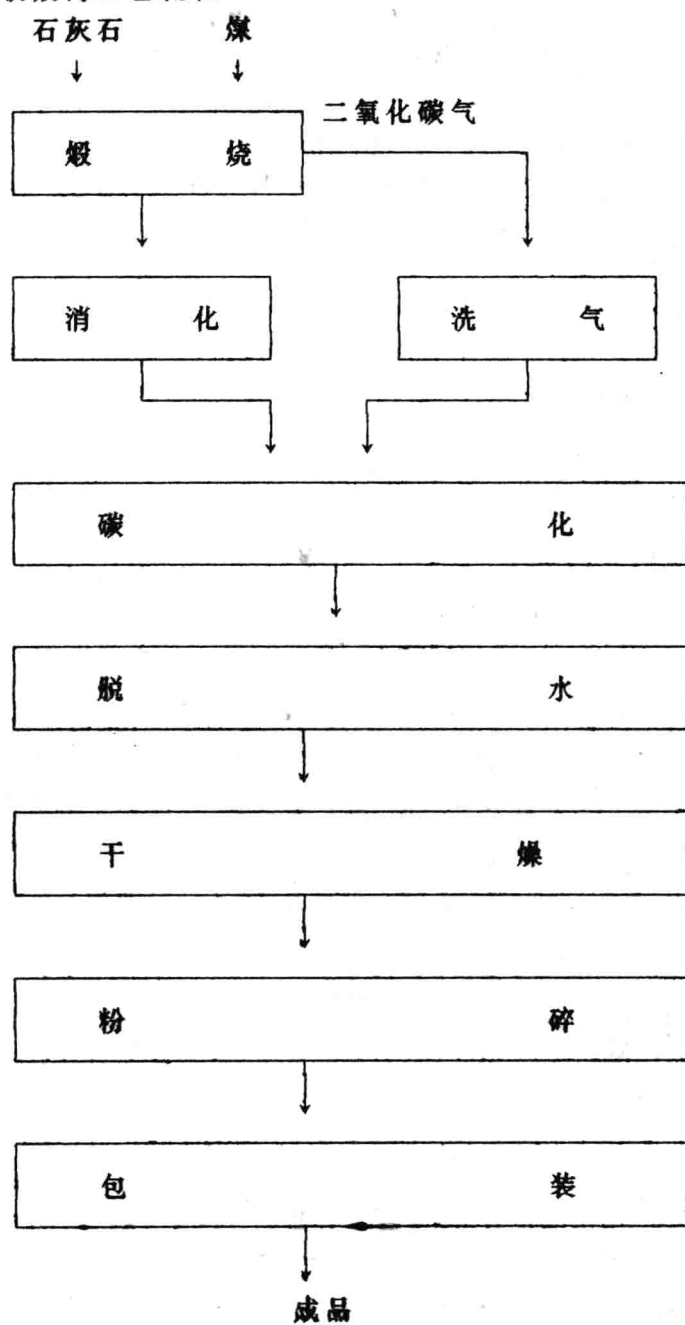
工艺流程见下页

(2). 作为纯碱副产物的沉淀 CaCO_3



在此过程中，天然 CaCO_3 为起始原料，而沉淀碳酸钙为副产物。还有其它方法，但应用较少。

碳酸钙工艺流程



(3). 表面包裹 CaCO_3

为了改善碳酸钙在橡胶和塑料中的分散性，提高补强性和其它性能，常用表面活性物质处理碳酸钙粒子表面，以增加粒子对聚合物的亲合力。常用的表面处理剂是脂肪酸、树脂酸、胺类等各种有机表面活性剂。经表面处理过的碳酸钙称活性碳酸钙或胶体碳酸钙。近年来常用钛酸酯偶联剂处理碳酸钙粒子表面，它不仅可以改善熔融流动性，而且可以增进物理性质。

(4). 改良型碳酸钙 这是日本近年报导的一种新产品，这种碳酸钙粒子有一个核心和从这个核心伸长的突出物，其特性是针状、柱状、链状等碳酸钙所没有的。因为突出物在其核的纵向上，彼此间没有任一部分有联结或接触，突出物自身有超高的强度，颗粒自身也是硬的。因此，即使当碳酸钙粒子经历冲击类型的粉化处理，突出物可能部份被粉碎，但是核心将保持完整的原样。

这种碳酸钙采取三阶段反应方法制备。第一步从反应器顶部喷淋下氢氧化钙水悬浮液，而含二氧化碳的气体从塔底进入反应器，将部份氢氧化钙转化为碳酸钙；第二步将第一步反应制得的混合物悬浮液从第二个反应器顶部喷下，含二氧化碳的气体从塔底进入，将氢氧化钙进一步碳酸化；第三步是将第二步反应得到的混合物悬浮液从底部喷入第三个反应器，而含二氧化碳的气体从反应器底部逆流向上，完成氢氧化钙的碳酸化反应。在进行第一步或第二步反应时至少有一种磷酸或它的水溶性盐存在，即制得碳酸钙 A；在第一步反应中加有含羧基化合物时，制得碳酸钙 B，其特性如下：

	CaCO_3 —A	CaCO_3 —B
平均核直径，即具有象核同样体		
积的球体直径(μ)	0.5—6.5	0.2—2.0
突出物数量	100—4000	100—4000
突出物长度(Z), μ	0.25—2.0	0.15—4.0
突出物平均直径(D), 即具有象	0.08—0.2	0.05—0.2
突出物一样的长度和体积的圆柱体直径		

纵横比(L/D)	3—10	3—20
空间体积(ml/g)	1.0—1.8	1.8—3.3
油吸收量(ml/g)	45—60	50—100

(三) 碳酸钙的性质

碳酸钙为无色无臭的白色粉末。重质碳酸钙粒子的形状不规则，相对密度2.71，折光率1.65，莫氏硬度3。

轻质碳酸钙多呈纺锤形、棒状和针状，粒子较细，粒径范围1.0—16微米，比表面积5—25米²/克。相对密度2.65。折光率1.65。莫氏硬度3。吸油值20—65。表1—2为轻质碳酸钙的一般质量标准，表1—3为活性碳酸钙的一般质量标准。碳酸钙不溶于水和醇，灼烧至800℃或在酸液中分解为氧化钙和二氧化碳，在空气中有轻微的吸潮能力。

用于食品包装塑料的CaCO₃的标准见表1—4。

表1—2 轻质碳酸钙的一般质量标准

性 能	一级品	二级品
碳酸钙含量，%	≥98.2	≥97
水分，%	≤0.30	≤0.40
盐酸不溶物，%	≤0.10	≤0.20
铁锰含量，%	≤0.2	≤0.3
游离碱(以CaO计)，%	≤0.10	≤0.15
120目筛余物，%	0	0.01
沉降体积，毫升/克	3.0	2.8

表1-3 活性碳酸钙的一般质量标准

性 能	指 标
平均粒径, 微米	0.03—0.08
氮吸附比表面积, 米 ² /克	30—87
吸油值, 毫升/100克	23—56
视体积, 毫升/克	1.4—1.7
PH值	8.3—9.0
灼烧减量, %	44—46
水 分, %	< 1.0
氧化钙含量, %	52—54
铁、铝氧化物含量, %	0.2

表1-4 用于食品包装塑料的CaCO₃质量标准

	研磨石灰石	沉淀碳酸钙
化验: CaCO ₃ 经干燥后, 不少于	94.0%	98.0%
干燥失重, 最大	2.0%	2.0%
镁和碱性盐, 最大	3.5%	1.0%
酸不溶物, 最大	2.5%	0.2%
氟化物, 最大	0.0050%	0.0040%
重金属(例如铅), 最大	0.0040%	0.0030%
铅, 最大	0.0003%	0.0010%
砷, 最大	0.0003%	—
汞, 最大	0.00005% (0.5PPm)	—

④ 用途：碳酸钙是在塑料、橡胶中使用最早、用量最大的填充剂之一。

1. 在橡胶中的应用：本品能在橡胶中大量填充，工艺性能较好，不影响硫化，制品表面光滑，有耐油性。广泛应用于胶管，胶板、胶布、胶鞋及医疗制品中，是降低成本的良好填料。常与其它补强剂如炭黑、白炭黑、陶土、活性碳酸钙等并用。

当然所用碳酸钙要尽可能少含杂质，少含水份。粒度愈细，补强效果愈好。

经过表面处理的活性碳酸钙与橡胶分子的湿润性和亲和性都比轻质碳酸钙高，补强效果也好得多。表面处理除补强以外，还有以下好处：

(1). 利于分散，炼胶周期可以缩短30—50%，并可以解决存放过程中的粒子结团现象；

(2). 改进成型和润滑性能；

(3). 增进耐裂口性；

(4). 由于疏水性而提供了极好的绝缘性能；

(5). 同样填充，炭黑、白炭黑在胶料中一般只配合到50%（体积），而活性碳酸钙则能配合到100%，且补强性能不降低，混炼、分散也很容易。

2. 在塑料中的应用：碳酸钙是塑料中使用最广泛的填充剂之一，除具有增量作用外，还有改善加工性能和制品性能的功效。这种材料质地较软，对混炼机和成型机的磨损小。

一般轻质碳酸钙的粒子比重质碳酸钙细，纯度高，含无机杂质少，在同样用量下，填充轻质碳酸钙的制品表面划伤性和折弯白化性比填充重质碳酸钙小。轻质碳酸钙的最大特点是有补强作用，可以提高制品的冲击强度，在硬质聚氯乙烯中使用5—10份超细碳酸钙可以显著改善冲击强度，经偶联剂等进行过表面处理的超细碳酸钙，补强作用更强，可作为抗冲击剂的廉价代用品，在硬质聚氯乙烯中的用量可达2—30份。轻质碳酸钙在某些软质聚氯乙烯中有热稳定作用，它的使用可减少热定剂的用量，或允许使用比较价廉的稳定剂如钡锌、钙锌

代替钡镉或钡镉锌等价格较高的热稳定剂。

碳酸钙主要用于聚氯乙烯，即可用于管材、板材等硬制品，也可用于电线包皮，人造革等软制品，它可提高制品的色调稳定性。用于聚氯乙烯糊时可作为粘度调节剂。碳酸钙与聚氯乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂复合可制造钙塑材料。由于本品的吸油值较高，吸增塑剂的量较大，在软质聚氯乙烯中的分散均匀性较差，配合量多时，会降低压出制品的表面光滑性。与白碳黑并用，可提高分散均匀性。

3. 其它应用 本品也广泛应用于造纸，涂料、油墨工业及日用化工产品中。

(d) 毒性 碳酸钙为无毒性物质，美国食品和药物管理局认为本品为“安全性物质”，允许用于与食品接触的制品，联邦德国、日本等许多国家也都有类似的规定。

(e) 国内外生产厂

1. 国内多数省都有生产、主要厂家如下：

上海碳酸钙厂	辽宁本溪助剂厂
上海长江化工厂	天津市油墨制造厂
上海天原化工厂	上海新桥石粉厂
四川绵竹化工厂	重庆松山化工厂
广州风雷化工厂	昆明化工厂
安顺化工厂	桂林临桂化工厂
牡丹江化工三厂	陕西省岐山电石一厂
安庆造纸厂	山东张家店湖田化工厂

2. 国外生产公司

美国：Calcium Carbonate 公司

Harry T. Campbell Sons' 公司，Flintkote 公司分公司

Georgia Marble 公司

Diamond Shamrock 公司

National Gypsum 公司

North Georgia 公司

Ohio Lime 公司, General Refractories 公司的子公司

Pfizer, Inc., Minerals, Pigment & Metals 分公司

Pure stone 公司

Sylacauge Calcium Products 公司

White Pigment 公司

Mississippi Lime 公司

日本: 白石工業株式会社

日東粉化工業株式會社

三共精粉株式會社

二、陶 土

陶土又叫高岭土、白土、瓷土、粘土。

主要化学组成: 水合硅酸铝 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

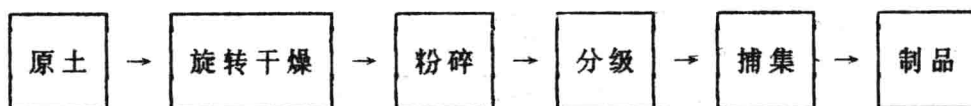
(一) 主要来源: 是由岩石中的火成岩、水成岩等母岩在自然风化作用下分解而成, 主要成份为二氧化硅、氧化铝、水等, 此外还含有铁、碱金属等。由于母岩的风化作用不同, 形成的层状陶土结构和组成也不相同。作为橡胶和塑料的填充剂, 最广泛使用的陶土是高岭土, 其组成是含有不同结晶水的氧化铝和氧化硅结晶物, 一般为纯高岭土和多水高岭土的混合物。

我国陶土的矿源分布广, 藏量丰富, 山东、湖南、江西、江苏、广东等省均盛产此物。除主要用于陶瓷工业外, 亦为橡胶和塑料工业中一种价廉质优的填充剂。其中以苏州和新会所产的陶土质量最好。

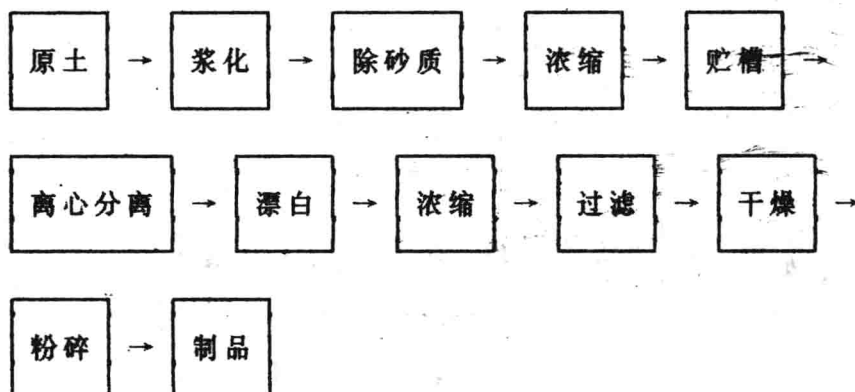
(二) 制法: 生产过程包括采矿和加工两个阶段, 加工过程又分为湿法和干法两种。一般由湿法制得的产品较干法产品纯净, 粒度分布好。

1. 用于塑料的陶土多数在 $450-600^\circ\text{C}$ 经煅烧除去水份的品样, 又称煅烧陶土。

2. 干法工艺过程:



3. 湿法工艺过程：



4. 表面处理类：

所有上面的高岭土在经表面活性剂和偶联剂处理后，在橡胶、塑料中的分散性能、电性能、耐水性以及增强作用得到提高。

(三) 性质：纯陶土的粒子呈薄六角板状结晶，多水陶土粒子呈中空管状、针状等结晶，用于塑料的陶土最好是呈六角板状体。陶土的颜色随产地和杂质(特别是铁)含量而异，为浅灰色、淡黄色甚至棕色，颜色较深者不适宜用作填充剂。煅烧陶土的色泽较好，纯白而明亮。湿法陶土经强还原剂如亚硫酸氢钠漂白后色泽大为改善。陶土的其它性质也随产地和加工方法而异，一般纯品的相对密度为 2.6—2.63，折光率1.56，PH值5—6。常温下稍溶于盐酸或醋酸，遇氟硅酸(H_2SiF_6)即分解，表1—5为我国苏州陶土的性质，表1—6为美国和日本陶土的一般性质。

(四) 用途：1. 在橡胶工业中的应用：

配合本品的胶料易于加工，胶料表面光滑。