包覆重钙粉为填充剂的橡胶加工及性能

范天博[a] 陈 思[a] 姜 宇[a] 蔡 勋[b] 亢 萍[c] 李 莉[d] 张 利[e] 刘云义[a*]

([a]沈阳化工大学化学工程学院,辽宁省化工应用技术重点实验室 沈阳 110142;
[b]中化泉州石化有限公司 福建 泉州 362103;[c]沈阳化工大学材料科学与工程学院 沈阳 110142;
[d]沈阳化工大学计算机科学与技术学院 沈阳 110142;[e]沈阳化工研究院 沈阳 110021)

摘 要 重钙粉作为填充剂被广泛应用于橡胶加工过程,但由于其表面具有极性,分散性较差,导致与橡胶材料界面结合较差,影响了橡胶产品的抗拉强度、断裂伸长率等力学性能。本文采用沉淀法,在 $CaCl_2$-H_2O-NH_3-CO_2体系中生成碳酸钙直接结晶于重钙粉颗粒表面,实现对重钙粉的表面包覆,将 $n(CaCl_2)$:n(重钙粉) = 1:100、5:100、10:100 的包覆重钙粉填充到天然橡胶和再生胶中,橡胶的力学性能与填充未包覆重钙粉的橡胶相比有了一定的提升。通过比较,在填充量较大(8.5%、15%)时,包覆重钙粉橡胶产品在硬度、定伸应力等力学性能上要好于轻钙粉橡胶产品;在填充量(5%、8.5%)时,包覆重钙粉橡胶产品的抗拉强度、断裂伸长率接近于白炭黑,硬度高于白炭黑橡胶产品。

关键词 重钙粉;包覆;轻钙粉;橡胶;力学性能
中图分类号:O611.4 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2019)07-0790-08
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2019.07.180326

在橡胶加工过程中添加无机填料,不但可以改善橡胶加工性能,提高橡胶的力学性能,而且降低生产成本[1]。无机填料包括硅酸盐类、碳酸盐类、硫酸盐类、白炭黑等,粒子的补强性能通过填料的粒径、结构和表面性质所决定[2]。其中相同粒径下,其它无机填料补强性能不及白炭黑。在碳酸盐类无机填料中,轻质碳酸钙的补强作用一般优于重质碳酸钙,在天然橡胶和合成橡胶中应用更为广泛。针对重钙粉表面具有尖锐的棱角及光滑的解理面,与橡胶相容性较差的特点[3-4],研究人员提出利用沉淀法粉体包覆技术改善其表面性能。

沉淀法粉体颗粒包覆技术已发展成熟,并得到广泛应用。刘银等[5]在 $Ca(OH)_2$-H_2O-CO_2体系中对重质碳酸钙进行表面修饰,结果发现经过纳米包覆的重钙粉表面性能提高,用作造纸填料,填料留着率提升,纸张吸收率变小,同时纸张强度增加。樊世民等[6]利用化学方法对重钙粉表面包覆修饰,填加到聚丙烯(PP)塑料基体中,填料与基体间界面结合强度增强,PP 复合材料的力学性能得到较大的改善。王慧萍[7]以原淀粉、阳离子淀粉和烷基烯酮二聚物-淀粉作为改性物,对碳酸钙填料进行交联包覆改性,将改性碳酸钙填料应用于造纸中,与未包覆改性碳酸钙填料相比,改性碳酸钙填料的填纸强度增加,光学性能略有降低,填料的留着率提高。

由于进行碳酸钙包覆常用的 $Ca(OH)_2$-H_2O-CO_2 体系中,$Ca(OH)_2$ 为难溶化合物,溶度积为 5.5×10^{-5},因此限制了对粉体包覆的 $CaCO_3$ 的量。本文以 $CaCl_2$ 作为原料,在 $CaCl_2$-H_2O-NH_3-CO_2 体系中,在重钙粉表面包覆通过沉淀反应生成的 $CaCO_3$,以达到使重钙粉表面棱角钝化和提高解理面粗糙度的目的,将包覆重钙粉作为填充剂用于天然胶和再生胶的改性。对比研究了改性重钙粉与白炭黑、轻钙粉和重钙粉的结构和性能,考察了包覆重钙粉改性天然胶和再生胶的抗拉强度、断裂伸长率和定伸应力等力学性能。

2018-10-11 收稿,2019-01-09 修回,2019-03-22 接受
国家自然基金(61102041)、辽宁省高校创新团队支撑计划(2013010)、国家科技支撑计划(2013BAB09B01)、辽宁省教育厅项目(L2013169)、辽宁省精细化工协同创新中心资助项目和辽宁省自然基金(201602582)资助
通讯联系人:刘云义,教授; Tel/Fax:024-89383118; E-mail:liuyunyia@163.com; 研究方向:环境与能源化工

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

再生胶购自海南橡胶金福橡胶加工分公司;氧化锌购自大连金石氧化锌有限公司,分析纯;硬脂酸购自南通凯塔化工科技有限公司,分析纯;促进剂 CZ 购自沈阳东北助剂化工有限公司,分析纯;促进剂 TMTD 购自天津市有机化工一厂,分析纯;防老 4010NA 购自江苏圣奥化学科技有限公司,分析纯;硫磺购自临沂星泰化工有限公司产品,分析纯;白炭黑购自山东海化集团有限公司,分析纯;轻钙粉购自丹东亿龙高科技材料有限公司,试剂纯度均为工业级;中位径(D_{50})为 2.5 μm 重钙粉购自丹东亿龙高科技材料有限公司,$CaCO_3$纯度为 98.11%,杂质为 SiO_2。

BT-9300H 型激光粒度分布仪(丹东百特仪器有限公司);JSM-6360LV 型电子扫描电镜(SEM,日本 JEOL 有限公司);WSB-3 型白度仪(上海昕瑞仪器仪表有限公司);JY-82B 型视频接触角测定仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司);XSS300 型转矩流变仪(上海科创橡塑机械设备有限公司);XK-660 型密闭炼胶机(青岛环球机械股份有限公司);GT-M200 型无转子硫化仪(台湾高铁科技股份有限公司);XL-QD 型平板硫化仪(青岛第三橡胶机械厂);CP-25 型冲片机(上海化工机械四厂);RGD-5 型电子拉力试验机(深圳市瑞格尔仪器有限公司);XHS-A 型邵尔橡塑硬度计(营口市材料试验机厂);GT-7017-M 型老化箱(高铁检测仪器有限公司)。

1.2　实验方法

1.2.1　沉淀法包覆重钙粉

沉淀法包覆重钙粉是在 $CaCl_2$-H_2O-NH_3-CO_2体系中进行的,以 $CaCl_2$溶液作为钙源,置于四口烧瓶中,分别按照 $n(CaCl_2)$∶n(重钙粉) = 1∶100、5∶100、10∶100 加入 $CaCl_2$用量。在室温下,通入 30 min 的氨气,流速为 300 mL/min,搅拌,使氨气在溶液中均匀分散并达到饱和,再通入 60 min 的 CO_2,流速为 80 mL/min,继续搅拌使气-固-液三相均匀混合,反应结束后,经 3 次过滤,将滤饼 105 ℃干燥 12 h,所得的包覆重钙粉样品分别记为 $CaCl_2$-1、$CaCl_2$-5 和 $CaCl_2$-10,并将作为填充剂用于天然胶和再生胶的加工改性。

1.2.2　再生胶的制备

按照 m(再生胶粒)∶m(煤焦油)∶m(固体油)∶m(408 活化剂) = 100∶2.3∶0.8∶0.1,填充剂分别为橡胶原料质量的 5%、8.5%、15%,将物料放入转矩流变仪混合均匀,然后在开炼机上塑炼,待生胶表面光滑后,按照m(再生胶粒)∶m(硬脂酸)∶m(氧化锌) = 100∶2∶5,依次加入硬脂酸和氧化锌,最后按照 m(再生胶粒)∶m(硫黄) = 100∶2,加入硫黄,打三角包,薄通后出片,放置 4 h,150 ℃,硫化 30 min,100 ℃,分别老化 12 和 24 h。

1.2.3　天然胶的制备

将块状天然胶放入 1.5 mm 辊距的开炼机中过辊,压成片状。之后再调小辊距至 0.5 mm,将片状的胶料塑炼至表面较为光滑后,加入一定量的填充剂以及其它配合剂进行混炼,其中填充剂分别为天然胶质量的 5%、8.5%、15%;配合剂比例为 m(天然胶)∶m(氧化锌)∶m(硬脂酸)∶m(防老化剂 4010NA)∶m(促进剂 CZ)∶m(促进剂 TMTD)∶m(硫磺) = 100∶5∶2∶1∶1∶1∶2。进行混炼,混合均匀后,调大辊距至 2 mm,压成长条形,室温下,放置 12 h 后,145 ℃,硫化 30 min,100 ℃,老化 48 h。

2　结果与讨论

2.1　包覆重钙粉表征

实验发现,工艺参数如重钙粉填加量和氯化钙质量等对重钙粉表面包覆修饰结果有明显影响。根据 1.2.1 节所提到的方法完全反应生成 $CaCO_3$包覆重钙粉,对表面包覆层进行 XRD、吸油值、中位径、白度、电子显微镜以及接触角分析对比。

包覆重质碳酸钙的 XRD 衍射图谱(图 1)与国际标准卡 No. 83-0577 对应,可得出颗粒表面包覆的

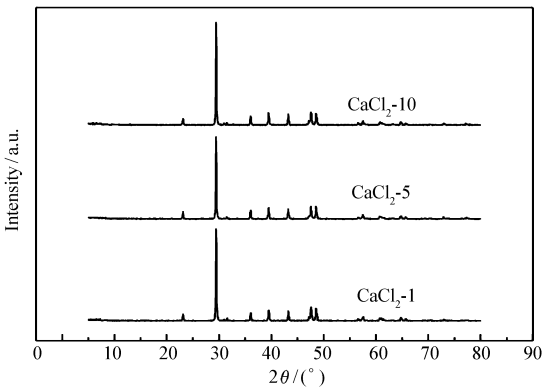


图 1 不同比例包覆重钙粉颗粒 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of heavy calcium powder particles coated with different proportions

纳米颗粒均为碳酸钙,2θ 分别为 23.16°、29.45°、36.11°、39.58°、43.30°、47.52°、48.59°和 57.67°,分别对应方解石 012、104、110、113、202、018、116、122 晶面,其结构为方解石结构。包覆颗粒和重钙粉颗粒具有相同的结构和成分,因此体系中反应新形成的碳酸钙在重钙粉颗粒表面成核所需克服势能较小。

如表 1 所示,经过表面包覆修饰后的重钙粉的吸油值降低,中位径略有变大,白度降低。说明碳酸钙颗粒均匀分散或生长在重钙粉颗粒的表面,但未造成重钙粉颗粒相互团聚,孔隙率降低,导致吸油值降低,轻钙粉表面折光性差,重钙粉表面光滑折光性好,白度更高,因此包覆后的重钙粉白度降低,说明碳酸钙颗粒对重钙粉颗粒的表面进行包覆。

表 1 重钙粉包覆效果

Table 1 Coating effect of heavy calcium powders

Filler	Oil absorption value/(mL·100 g^{-1})	Middle diameter/μm	Whiteness/%
Heavy calcium powder	28.10	2.041	96.6
$CaCl_2$-1	18.74	2.736	94.6
$CaCl_2$-5	21.63	2.739	96.3
$CaCl_2$-10	19.34	2.512	95.0

图 2 结果表明,未包覆重钙粉(图 5B)颗粒表面呈现光滑的解理面,有尖锐的棱角;以 $CaCl_2$-1 包覆重钙粉表面呈现膜包覆,膜包覆均未完全,颗粒表面仍较为平滑,颗粒棱角依然可见,包覆颗粒大;$CaCl_2$-5 包覆重钙粉表面呈现不完全的颗粒包覆,包覆颗粒粒径较小;$CaCl_2$-10 包覆重钙粉表面有较多颗粒包覆,包覆颗粒粒径小些,重钙粉颗粒表面解理面相对粗糙和棱角相对钝化。

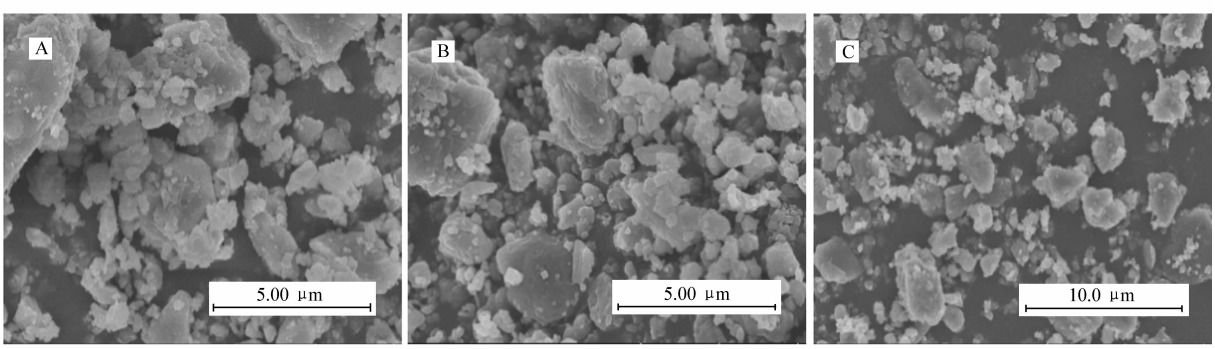


图 2 不同比例包覆重钙粉颗粒形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of heavy calcium powder particles coated with different proportions

A. $CaCl_2$-1; B. $CaCl_2$-5; C. $CaCl_2$-10

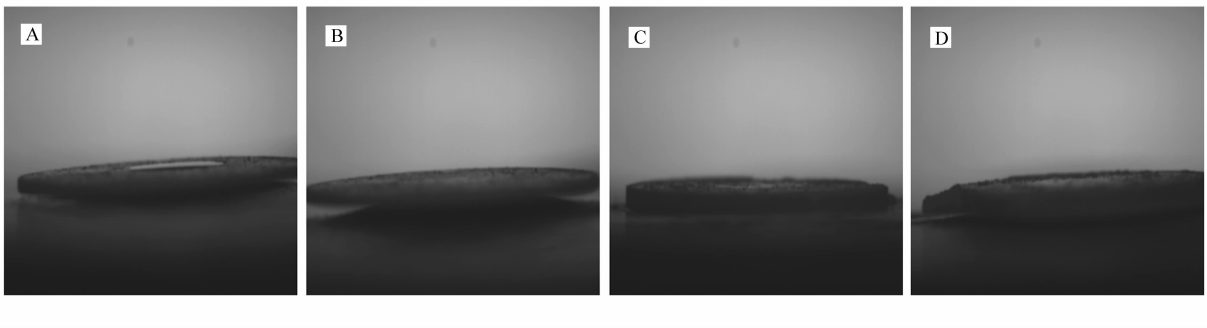


图 3　重钙粉与包覆重钙粉的水接触角图

Fig. 3　Contact angle diagrams of heavy calcium powders and coated heavy calcium powders

A. heavy calcium powders; B. $CaCl_2$-1; C. $CaCl_2$-5; D. $CaCl_2$-10

为了考察包覆后重钙粉的包覆效果,用视频接触角测定仪包覆后样品的水接触角,结果见图 3。重钙粉、$CaCl_2$-1、$CaCl_2$-5 以及 $CaCl_2$-10 包覆重钙粉的水接触角分别为 5.15°、5.65°、6.45°、8.05°。表明随着包覆比例的增大,颗粒疏水性增加,填充到橡胶中,容易被胶料浸润,在橡胶中可以均匀分散。这说明,采用沉淀法在 $CaCl_2$- H_2O-NH_3-CO_2体系中对重质碳酸钙进行表面包覆,包覆比例会影响重钙粉颗粒的表面形貌。

2.2　轻钙粉、重钙粉、白炭黑和改性重钙粉性能

轻钙粉、重钙粉、白炭黑和改性重钙粉的粒径、白度、吸油值存在一定的差异,见表 2。

表 2　轻钙粉、重钙粉、白炭黑和改性重钙粉的性能

Table 2　Properties of light calcium powder, heavy calcium powder, silica and $CaCl_2$-10

Sample	D_{50}/μm	D_{97}/μm	Whiteness/%	Oil absorption value/(mL·100 g^{-1})
Light calcium powder	2.041	8.986	89.0	59.0
Heavy calcium powder	3.958	14.30	96.6	28.1
Silica	8.937	14.15	90.2	353.9
$CaCl_2$-10	2.512	12.37	95.0	19.34

从表 2 中的性质参数可知,重钙粉粒径大于轻钙粉,小于白炭黑,其中所测出的白炭黑的粒径较大,是因为白炭黑的二次团聚严重。3 种填充剂,重钙粉的白度最高,白炭黑吸油量大,这反映了白炭黑中的有效空隙容积大,在橡胶中的分散性好,而重钙粉表面有较多羟基及其吸附水,亲水疏油性高,因此吸油值低。

本文采用激光粒度分布仪对轻钙粉、重钙粉、白炭黑进行粒径分布分析对比,如图 4 所示。轻钙粉粒径分布曲线峰少且尖锐,因此轻钙粉粒径分布窄;相对于轻钙粉,重钙粉粒径分布曲线的峰较平缓,因此重钙粉粒径分布较宽;白炭黑的粒径分布曲线峰多且均平缓,因此白炭黑粒径分布更宽些,$CaCl_2$-10 包覆重钙粉粒径分布锋面较宽,但从激光粒度仪数据显示,D_{50}为 2.512 μm,粒径较小,比轻钙粉的粒径稍大,远小于重钙粉和白炭黑的粒径。

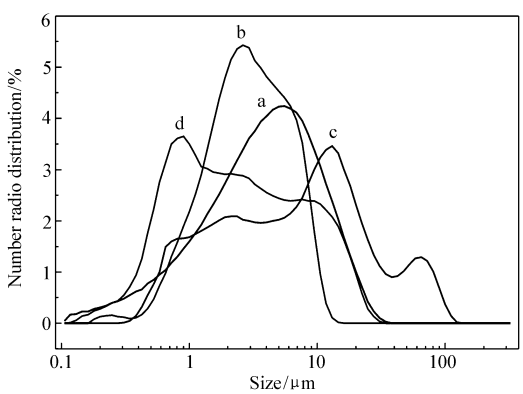


图 4　轻钙粉(a)、重钙粉(b)、白炭黑(c)和 $CaCl_2$-10(d)粒径分布图

Fig. 4　Particle diameter distribution of light calcium powder(a), heavy calcium powder(b), silica(c) and $CaCl_2$-10(d)

本文采用 SEM 对轻钙粉、重钙粉、白炭黑及 $CaCl_2$-10 包覆重钙粉进行微观形貌分析,如图 5 所示。轻质碳酸钙粒子大小形状几乎是一致的片状结

构,而重质碳酸钙呈不规则块状结构,均匀性较差,颗粒大小相差较明显。白炭黑是多孔微粒的松散团聚,分散性较好,二次团聚造成颗粒较大,颗粒间大小相差明显。与重钙粉相比,$CaCl_2$-10 包覆重钙粉颗粒粒径小且分散,颗粒大小较均匀。

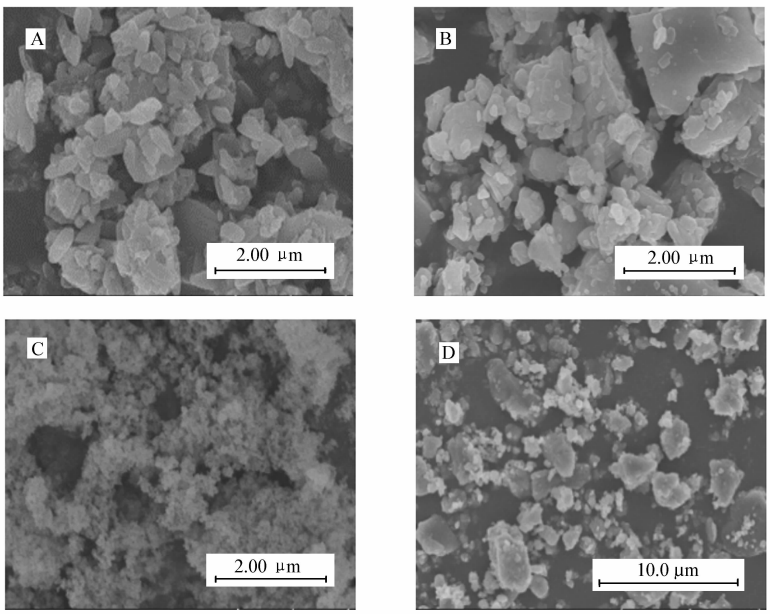


图 5 轻钙粉、重钙粉、白炭黑及 $CaCl_2$-10 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of light calcium powder(A), heavy calcium powder(B), silica(C), and $CaCl_2$-10(D)

2.3 包覆重钙粉复合材料的力学性能

在室温常压下,将天然胶放入开炼机中混炼,在包辊的胶料上依次加入一定量的填充剂以及其它一些配合剂,本实验将空白(重钙粉)、$CaCl_2$-1、$CaCl_2$-5、$CaCl_2$-10 分别作为填充剂填充到天然橡胶中,其填充量分别为橡胶原料质量的 5%、8.5%、15%(本文以下简称为 5%、8.5%、15% 填充)。考察在不同质量分数下包覆重钙粉对天然胶料的力学性能的影响,结果见图 6。

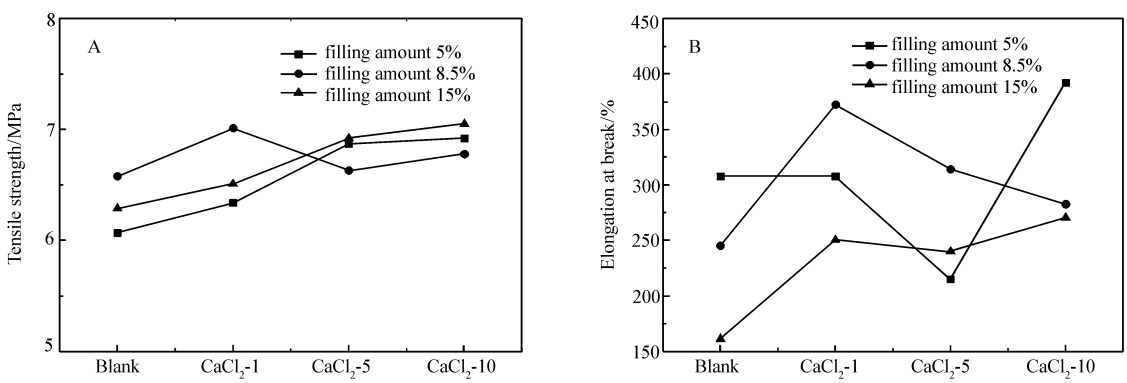


图 6 重钙粉与包覆重钙粉改性橡胶样品的抗拉强度(A)和断裂伸长率(B)

Fig. 6 Tensile strength(A) and elongation at break(B) of rubber samples modified by heavy calcium powders and coated heavy calcium powders

由图 6 可知,在填料量相同时,橡胶产品的抗拉强度整体上是随着包覆比例增加呈现出先增大直至到平缓趋势,断裂伸长率随着包覆比例增大先增加后逐渐减小,以 $CaCl_2$-10 为填充剂,5% 填充时,包覆重钙粉橡胶产品的综合力学性能达到最大,力学性能也明显优于添加未包覆重钙粉的力学性能,其抗拉强度和断裂伸长率分别提高 14.1% 和 27.5%。可见在不同比例下对重钙粉进行包覆,当比例较小时,

包覆重钙粉的表面仍较为平滑,填充橡胶后,填料粉体与橡胶基体间的界面性能较差,随着比例增加,包覆重钙粉不仅具有纳米颗粒的结构,同时在包覆过程中,平整解理面的粗糙度大大增加,填充填充橡胶后,对橡胶产品的力学性能有明显改善作用。

2.4　不同填料填充再生胶橡胶性能对比

在同等条件下进行了再生胶的制备,本实验将重钙粉、$CaCl_2$-10 包覆重钙粉、轻钙粉与白炭黑这 4 种填充剂,其填充量分别为橡胶原料质量的 5%、8.5%、15%,分别对橡胶进行填充,性能对比如表 3 所示。

表 3　重钙粉、$CaCl_2$-10 包覆重钙粉、轻钙粉与白炭黑改性橡胶样品的力学性能

Table 3　Mechanical properties of rubber samples modified by heavy calcium powders, $CaCl_2$-10, light calcium powder and silica

Sample	Hardness/A	Tensile strength/MPa	Stretching stress/MPa	Elongation at break/%
Heavy calcium powder 5%	47.14	6.07	5.05	307.68
Heavy calcium powder 8.5%	43.43	6.58	4.07	245.42
Heavy calcium powder 15%	44.80	6.29	4.45	161.46
$CaCl_2$-10-5%	54.00	6.92	5.21	392.2
$CaCl_2$-10-8.5%	55.50	6.78	5.54	282.81
$CaCl_2$-10-15%	55.00	7.05	6.14	270.80
Light calcium powder 5%	50.23	6.82	5.17	310.45
Light calcium powder 8.5%	51.50	7.01	5.43	276.13
Light calcium powder 15%	52.00	7.11	6.09	377.62
Silica 5%	54.00	7.73	6.15	390.01
Silica 8.5%	53.50	7.71	5.37	453.68
Silica 15%	58.00	7.76	6.99	266.46

从表 3 可知,填充量较小(5%)的情况下,包覆重钙粉填料对橡胶的力学性能影响不大,橡胶产品的抗拉强度、硬度、定伸应力和断裂伸长率与以未包覆重钙粉为填料比较接近。但在较高填充量(8.5%、15%)时,包覆重钙粉与普通未包覆重钙粉,二者因其与橡胶的界面结合效果不同而造成橡胶材料力学性能的差异就显现出来,包覆重钙粉对橡胶材料的硬度、抗拉强度、定伸应力和断裂伸长率均有所提高,且定伸应力随着填充量的增加有升高;在相同填充量时,以包覆重钙粉为填充剂的橡胶,在硬度、定伸应力上要好于以轻钙粉为填充剂的橡胶,且前者的抗拉强度比较接近后者;与白炭黑橡胶相比,以包覆重钙粉为填料的橡胶,其力学性能比较接近于价格较贵的白炭黑的补强效果,在填充量(5%、8.5%)时,包覆重钙粉橡胶产品的硬度高于白炭黑橡胶产品。这说明经过包覆后填料和橡胶界面的结合性能更好,使得橡胶力学性能得到改善。

2.5　老化拉伸性能

以重钙粉、$CaCl_2$-10 包覆重钙粉、轻钙粉和白炭黑分别作为填充剂,15% 填充,放入老化箱进行耐热空气老化性能测试,老化后的试样经过硬度与拉伸测试数据如表 4 所示。

表 4　重钙粉、$CaCl_2$-10 包覆重钙粉、轻钙粉和白炭黑改性橡胶样品的老化性能

Table 4　Aging properties of rubber samples modified by heavy calcium powders, $CaCl_2$-10, light calcium powder and silica

	Hardness/A		Tensile strength/MPa	
	12 h	24 h	12 h	24 h
Heavy calcium powder	57.30	62.90	4.52	4.14
$CaCl_2$-10	60.00	64.80	4.97	4.45
Light calcium powder	59.20	63.30	5.01	4.40
Silica	62.10	67.50	6.41	5.15

从表 4 中可以看出,随着老化时间的延长,各种填料改性的再生橡胶产品的硬度均增加,而抗拉强

度降低,这是因为在老化过程中,分子链结构变化会导致硬度增加,同时分子链发生断裂或过度的交联,引起橡胶抗拉强度下降。力学性能测试结果表明,老化后,加入包覆重钙粉填充剂的再生胶与未包覆重钙粉相比,硬度变化值及抗拉强度变化率较小,这说明通过包覆改性后的重钙粉耐热空气老化性能得到改善,与轻钙粉填充改性的再生胶的老化拉伸性能基本相当,但与白炭黑的老化拉伸性能还存在一定的差距。

3 结 论

本文在 $CaCl_2$-H_2O-NH_3-CO_2体系中,利用沉淀反应对重钙粉表面进行包覆,随着 $CaCl_2$投料量的增加,重钙粉表面的棱角被钝化,解理面变得粗糙,不易团聚,与橡胶结合紧密,进而提高橡胶的力学性能。同等条件下制备出的再生胶的橡胶性能对比,表明 $CaCl_2$-10 包覆重钙粉为填料胶料在硬度、拉伸强度和定伸应力方面均较未包覆重钙粉填料胶料有明显提高,且其补强效果在硬度及定伸应力方面稍好于轻钙粉,在应用上可替代轻钙粉,在抗拉强度、断裂伸长率性能上接近于白炭黑。老化测试表明,对重质碳酸钙进行表面包覆,不仅可以提高橡胶的力学性能,还可以改善橡胶的耐老化性能。$CaCl_2$-H_2O-NH_3-CO_2体系还有待进一步优化,提高重钙粉的包覆效果,将其填充到橡胶后,能够进一步的提升橡胶产品的性能。经过表面包覆处理的重钙粉将在橡胶、橡胶和涂料等领域具有更好的应用价值。

参 考 文 献

[1] CHEN Yunxi, WU Wenbiao, CHEN Shuming. Reinforcing Properties of Inorganic Fillers in Rubber from Sericite Powder [J]. *Rubber Sci Tech*, 2004, (5): 6-9 (in Chinese).
陈运熙, 吴文彪, 陈述明. 从绢云母粉看无机填料在橡胶中的补强性能[J]. 橡胶科技, 2004, (5): 6-9.

[2] PENG Limin. Effect of Lignin Combined with Inorganic Filler on Compression Set of Nitrile Rubber[D]. Hunan Normal University, 2016 (in Chinese).
彭丽敏. 木质素与无机填料并用对丁腈橡胶压缩永久变形的影响[D]. 湖南师范大学, 2016.

[3] LV Bailing. Application of Calcium Carbonate in Rubber Industry[J]. *China Rubber/Plast Technol Equip*, 2003, **29**(8): 28-30 (in Chinese).
吕百龄. 碳酸钙在橡胶工业中的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2003, **29**(8): 28-30.

[4] LI Xiaoyun. Surface Modification of Heavy Calcium Carbonate and Its Application in Polymers[D]. Lanzhou University, 2008 (in Chinese).
李小云. 重质碳酸钙表面改性及其在聚合物中的应用[D]. 兰州大学, 2008.

[5] LIU Yin, WU Yan, YANG Yufen, *et al*. Study on Nano-coated Heavy Calcium Carbonate Used as Papermaking Filler[J]. *CN PPR*, 2013, **32**(2): 16-21 (in Chinese).
刘银, 吴燕, 杨玉芬, 等. 纳米包覆重质碳酸钙用作造纸填料的研究[J]. 中国造纸, 2013, **32**(2): 16-21.

[6] FAN Shimin. Research and Application of Surface Nano-modification Technology of Mineral Powder[D]. Beijing: Tsinghua University, 2004 (in Chinese).
樊世民. 矿物粉体表面纳米化修饰技术研究与应用[D]. 北京: 清华大学, 2004.

[7] WANG Huiping. Coating Modification of Heavy Calcium Carbonate by Starch and Its Application in Papermaking[D]. Shanxi University of Science and Technology, 2010 (in Chinese).
王慧萍. 淀粉对重质碳酸钙的包覆改性及在造纸中的应用研究[D]. 陕西科技大学, 2010.

[8] GAI Guosheng, YANG Yufen, FAN Shimin, *et al*. Surface Modification Technology and Development of Heavy Calcium Carbonate[C]//National Powder Engineering Conference and Related Equipment and Product Exchange Conference Papers, 2003 (in Chinese).
盖国胜, 杨玉芬, 樊世民, 等. 重质碳酸钙表面改性技术及发展[C]//全国粉体工程学术会暨相关设备、产品交流会论文专辑, 2003.

[9] DING Yang, REN Yangyang, WANG Dan, *et al*. Study on Controllable Synthesis of Calcium Carbonate in Microemulsion System[J]. *J Inorg Salts*, 2017, **49**(6): 33-36 (in Chinese).
丁杨, 任洋洋, 王丹, 等. 微乳液体系中形貌可控合成碳酸钙的研究[J]. 无机盐工业, 2017, **49**(6): 33-36.

[10] Bertora A, Castellano M, Marsano E, *et al*. A New Modifier for Silica in Reinforcing SBR Elastomers for the Tyre Industry

[J]. *Macromol Mater Eng*,2011,**296**(5):455-464.

Processing and Properties of Rubber Modified by Coated Heavy Calcium Powder as the Filler

FAN Tianbo[a], CHEN Si[a], JIANG Yu[a], CAI Xun[b], KANG Ping[c], LI Li[d], ZHANG Li[e], LIU Yunyi[a*]

([a]*Liaoning Provincial Key Laboratory of Chemical Application Technology, College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang* 110142, *China*;
[b]*Zhonghua Quanzhou Petrochemical Company Limited, Quan zhou, Fujian* 362103, *China*;
[c]*College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang* 110142, *China*;
[d]*College of Computer Science and Technology, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang* 110142, *China*;
[e]*Shenyang Research Institute of Chemical Industry, Shenyang* 110021, *China*)

Abstract Heavy calcium powder is widely used as a filler in rubber processing, but the interface with the rubber material is poorly combined due to high polarity and poor dispersibility of powders, which affects the mechanical properties such as tensile strength and elongation at break of the rubber product. In this paper, the precipitation method is used to form calcium carbonate which is directly crystallized on the surface of heavy calcium powder particles in $CaCl_2$-H_2O-NH_3-CO_2 system. If $n(CaCl_2):n$(heavy calcium powder) = 1∶100, 5∶100, 10∶100 coated calcium powder are filled into natural rubber and recycled rubber, the mechanical properties of rubber are some what improved compared to rubber filled with uncoated calcium powder. The filling amount is 8.5% and 15%, in the mechanical properties such as hardness and modulus, the coated calcium powder rubber product is obviously superior to the light calcium powder rubber product; when it comes to 5% or 8.5%, the tensile strength and elongation at break of the coated heavy calcium rubber product are close to that of silica, and the hardness is higher than rubber products filled with silica.

Keywords heavy calcium powder; coating; light calcium powder; rubber; mechanical properties

Received 2018-10-11; Revised 2019-01-09; Accepted 2019-03-22

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 61102041), the Liaoning Provincial Innovation Team Support Program(No. 2013010), the National Science and Technology Support Program(No. 2013BAB09B01), the Liaoning Provincial Department of Education Project(No. L2013169), the Liaoning Provincial Fine Chemicals Collaborative Innovation Center Project, and the Liaoning Province Natural Fund(No. 201602582)

Corresponding author: LIU Yunyi, professor; Tel/Fax: 024-89383118; E-mail: liuyunyia@163.com; Research interests: environment and energy chemicals