

绢云母表面改性及其在天然橡胶中应用研究

张 军 王庭慰 李立洪

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘 要 选择绢云母 100 份、钛酸酯偶联剂 NDZ-201 1 份、液体石蜡(白油)1 份(质量份)制得的活性绢云母,对天然橡胶硫化胶的补强效果较好。改性绢云母对天然橡胶硫化胶的补强效果,随其粒径的减小(目数增大)而加强。改性绢云母的补强效果优于轻钙和重钙,与陶土相当,但低于半补强炭黑、喷雾炭黑和滑石粉。

关键词 天然橡胶 钛酸酯偶联剂 改性 补强 绢云母

绢云母为层状构造的铝硅酸盐矿物,属单晶斜系,自然色为银灰色,并具有丝绢感觉,其化学式为 $KAl_2[AlSi_2O_{10}](OH)_2$,主要化学成份为二氧化硅(49%~58%)、三氧化铝(19%~28%)^[1]。有关它在塑料和橡胶中的应用报道较少^[2~4]。由于它是亲水性的无机填料,如不进行表面处理,则表面活性很差,与橡胶的界面结合力低。若作为橡胶的填充材料,必须经过表面改性处理。本文选择不同品种的偶联剂处理绢云母,探讨了偶联剂品种、用量以及活化处理后绢云母的用量等因素,对天然橡胶硫化胶力学性能及微观结构的影响,并同橡胶工业常用补强剂进行了对比。

1 实验部分

1.1 实验用主要原料 天然橡胶(NR),1# 标准颗粒胶,海南农垦公司生产;氧化锌(ZnO),工业品,河南水口山化工厂生产;促进剂 CZ,工业品,南京化工厂生产;促进剂 DM,工业品,沈阳新生化工厂生产;防老剂 D,工业品,南京化工厂生产;绢云母,600 目、800 目、1000 目、1500 目,滁州格锐矿业公司生产;半补强炭黑(SBF),泸州炭黑厂生产;喷雾炭黑,抚顺炭黑厂生产;白陶土,425 目,中国高岭土公司生产;滑石粉,800 目,格锐矿业公司生产;重钙,800 目,格锐矿业公司生产;活性轻钙,1000 目,淄博华信化工集团生产;白炭黑,通用型,济南华幸化工集团生产;硬脂酸(SA),一级品,南京油脂化工厂生产;氯化石蜡,含氯量 52%(质量),南京玉明化工有限公司生产;钛酸酯偶联剂,NDZ-101、NDZ-102、NDZ-201、NDZ-311,南京曙光化工厂生产;硅烷偶联剂,KH-550、KH-570,南京曙光化工厂生产。

1.2 主要仪器与设备 SK-160B 双辊筒塑炼机,上海橡胶机械厂生产;XK-160 炼胶机,湛江机械厂生产;QLB-350 \times 350 \times 2 25t 平板硫化机,上海第一橡

胶厂生产;XQ-250 橡胶强力试验机,上海非金属试验机厂生产;邵氏 A 硬度计,上海六菱仪器厂生产;V-10L 高速混合机,常州武进通用机械厂生产;SX-40 扫描电镜,日本明石公司生产。

1.3 试样制备

1.3.1 填料活化处理:首先称量填料 1kg 加入高速混合机,再按配方要求称取偶联剂和稀释剂,并将它们在烧杯中混匀后一同加入高速混合机中。低速混合 1min 后,再高速混合 6min,即可得到经偶联剂处理的活化绢云母。

1.3.2 混炼胶制备:在开炼机中首先加入经一段素炼的天然橡胶,包辊后逐渐加入活化绢云母、氧化锌、防老剂、硫化促进剂、硫磺等助剂,混匀后再薄通 3 次,使助剂进一步分散均匀。

1.3.3 硫化:采用 25t 加热平板硫化机硫化,温度为 160,时间为 10min,压力为 12MPa。硫化胶停放 24h 后,进行性能测试。

1.3.4 性能测试:力学性能按国标进行测试;扫描电镜分析,将试片先在液氮中脆断,表面喷金后,观察绢云母在天然橡胶中的分散和界面结构。

2 结果与讨论

2.1 不同偶联剂品种改性绢云母对天然橡胶性能的影响 偶联剂的结构中含有亲水基团和亲油基团,能在无机填料和天然橡胶之间起到“分子桥”作用。因此,采用合适的偶联剂来改善绢云母的表面性质,才能增加它与天然橡胶的相容性。实验中共选择 4 种钛酸酯类偶联剂(NDZ-101、NDZ-102、NDZ-201、NDZ-311)、2 种硅烷偶联剂(KH-550、KH-570)以及氯化石蜡和硬脂酸等 8 种偶联剂各 1 份,对绢云母进行活化处理;其对天然橡胶硫化胶性能的影响,见表 1。结果表明,采用钛酸酯类偶联剂 NDZ-201 活化处理的绢云母,加入天然橡胶中,所

得硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和伸长率均较好,但相应的硫化胶的永久变形也最大、硬度较低。

表 1 不同偶联剂品种改性绢云母对天然橡胶性能的影响

偶联剂品种	钛酸酯偶联剂				硅烷偶联剂		氯化石蜡	硬脂酸
	NDZ-101	NDZ-102	NDZ-201	NDZ-311	KH-550	KH-570		
硬度(邵氏 A)	56	56	55	56	54	56	54	55
拉伸强度/MPa	11.95	12.80	13.86	13.26	12.66	12.09	12.10	10.24
伸长率/%	484	505	534	486	473	462	516	448
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	28.36	30.75	34.22	30.55	31.72	29.65	29.15	29.53
永久变形/%	19	20	22	20	18	17	18	15

配方:天然橡胶,100;ZnO,5;硬脂酸,3;硫化剂,2.5;催化剂 DM,0.6;催化剂 CZ,1.0;抗氧化剂 D,1.0;改性绢云母,50(改性绢云母配方:绢云母,100;偶联剂,1;液体石蜡,2)。

2.2 不同偶联剂用量改性绢云母对天然橡胶性能的影响 选择偶联剂 NDZ-201 用量 0~2 份,考察其不同用量分别处理绢云母后对天然橡胶硫化胶性能的影响(表 2)。结果表明:随偶联剂 NDZ-201 用量增加,天然橡胶硫化胶的拉伸强度上升,伸长率下降,硬度基本不变。尤其是偶联剂用量达 1 份后,其用量增加对力学性能的影响不再明显,这是因为随偶联剂的加入,改善了绢云母表面性质,导致其与橡胶有很好的界面作用。不过,在偶联剂用量较大时,绢云母对天然橡胶硫化胶的补强作用反而下降,可能是与偶联剂作为一种液体起到稀释剂的作用,降低了绢云母与橡胶的界面间相互作用有关。

表 2 不同偶联剂用量改性绢云母对天然橡胶性能的影响

偶联剂用量	0	0.5	1.0	1.5	2.0
硬度(邵氏 A)	55	56	55	56	56
拉伸强度/MPa	14.22	14.93	15.81	16.17	16.03
伸长率/%	484	646	606	600	596
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	21.37	23.58	25.18	22.38	24.02
永久变形/%	18	26	27	26	27

配方:同表 1,但改性绢云母配方为:绢云母,100;NDZ-201 偶联剂,0~2;液体石蜡 1。

2.3 不同稀释剂用量改性绢云母对天然橡胶性能的影响 选择液体石蜡(白油)作为稀释剂,其用量(0~4 份)对天然橡胶硫化胶性能的影响,见表 3。结果表明,合适的稀释剂用量为 1~2 份,与不加稀释剂相比,硫化胶的拉伸强度提高 16.5%~24.6%、伸长率提高近 100%、撕裂强度提高 14%~21.7%,这是因为稀释剂对偶联剂在填料中分散起一定的作用所致。如果偶联剂分散不好,将影响填料的补强效果。至于稀释剂用量较多,硫化胶的拉

伸强度、撕裂强度反而下降,是由于白油是一种直链烷烃,它与天然橡胶的相容性较好,用量较多时则起到了液体软化剂的作用。

表 3 不同用量液体石蜡及偶联剂改性绢云母对天然橡胶性能的影响

液体石蜡用量/份	0	1.0	2.0	3.0	4.0
硬度(邵氏 A)	59	56	56	54	50
拉伸强度/MPa	11.50	14.33	13.40	12.52	11.03
伸长率/%	484	582	580	599	576
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	21.37	26.00	24.35	25.17	17.80
永久变形/%	18	22	24	23	23

配方:同表 1,但改性绢云母配方为:绢云母,100;NDZ-201 偶联剂,1;液体石蜡,0~4。

2.4 绢云母用量对天然橡胶性能的影响 活性绢云母的用量对天然橡胶硫化胶性能的影响,见表 4。随填料用量的加大,天然橡胶的拉伸强度、伸长率下降,永久变形和硬度上升,而撕裂强度变化不大。绢云母的加入量对拉伸强度的影响最大,当用量为 20 份时,硫化胶的力学性能下降幅度不大;当用量为 40~80 份时,拉伸强度下降幅度较大;当用量为 100 份时,拉伸强度下降达 48.5%,但天然橡胶硫化胶的拉伸强度仍为 10.63MPa。

表 4 改性绢云母用量对天然橡胶性能的影响

改性绢云母用量/份	0	20	40	60	80	100
硬度(邵氏 A)	45	48	53	56	58	62
拉伸强度/MPa	20.64	19.36	16.44	14.39	11.58	10.63
伸长率/%	677	663	599	584	589	546
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	25.23	24.50	24.12	22.43	24.50	24.93
永久变形/%	10	16	24	29	35	35

配方:同表 1,但改性绢云母用量为 0~100,其配方为:绢云母,100;NDZ-201 偶联剂,1;液体石蜡,1。

表 5 改性绢云母目数对天然橡胶性能的影响

改性绢云母/目	600	800	1000	1500
硬度(邵氏 A)	57	57	59	59
拉伸强度/MPa	15.03	15.41	16.31	17.57
伸长率/%	608	629	597	616
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	26.08	27.06	30.91	33.26
永久变形/%	33	41	44	59

配方:同表 1,但改性绢云母配方为:绢云母,100;NDZ-201 偶联剂,1;液体石蜡,1。

2.5 绢云母的目数对天然橡胶性能的影响 不同目数(600~1500 目)的绢云母对天然橡胶硫化胶性能的影响,见表 5。结果表明,当活性绢云母用量不变时,随填料的粒度变细,天然橡胶的拉伸强度、撕裂强度、永久变形和硬度上升,而伸长率变化不大,尤其是撕裂强度随绢云母粒度变小上升较大。这是

因为绢云母粒度细,在天然橡胶中分散好所致。

2.6 不同填料品种对天然橡胶性能影响的比较
选择半补强炭黑、喷雾炭黑、白炭黑、轻钙、陶土、滑石粉、重钙、绢云母等 8 种补强填充剂,各 50 份,在天然橡胶中进行对比实验,考察其对天然橡胶硫化胶的拉伸强度和撕裂强度的影响,结果见图 1。除半补强炭黑、喷雾炭黑、白炭黑未进行活化处理和轻钙为商品化的活性碳酸钙以外,陶土、滑石粉、重钙、绢云母等 4 种填料均采用 1 份 NDZ-201 偶联剂和 1 份白油稀释剂进行活化处理。从拉伸强度的角度看,绢云母的补强效果优于轻钙和重钙,与陶土相当,但低于半补强炭黑、喷雾炭黑和滑石粉。绢云母填充天然橡胶的撕裂强度与轻钙和重钙相近,但明显低于其他填料。

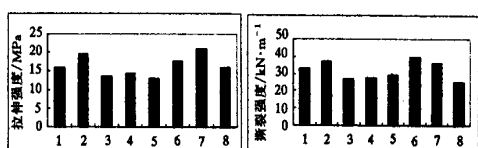


图 1 填料对天然橡胶拉伸强度及撕裂强度的影响
1-陶土;2-滑石粉;3-轻钙;4-重钙;5-硅粉;6-喷雾炭黑;7-半补强炭黑;8-绢云母

2.7 改性绢云母与半补强炭黑并用对天然橡胶性能的影响
在选择半补强炭黑与改性绢云母并用时,采用的是加入一定量的半补强炭黑,改变改性绢云母的用量,探讨其在橡胶体系中的协同效应,结果见表 6。实验结果显示,在固定半补强炭黑用量为 50 份时,天然橡胶硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、伸长率,均随绢云母填料的增多而下降。改性绢云母的用量超过 30 份以后,力学性能的下降不再明显;硬度则随着改性绢云母的用量增加而升高。

2.8 偶联剂改性绢云母在天然橡胶中的微观结构
在未经偶联剂处理的绢云母和 100 份绢云母中,加入 1 份钛酸酯偶联剂 NDZ-201、1 份液体石蜡稀释剂活化处理后得到的活性绢云母,各 50 份,分别加入天然橡胶中。加入两种不同绢云母的天然橡胶硫化胶的扫描电镜照片,见图 2 和图 3。通过放大 2000 倍的扫描电镜照片可看出,钛酸酯偶联剂处理过的绢云母表面与天然橡胶的结合较好,两者的界面变得更加模糊,表明其与天然橡胶的相容性改善,从而增强了橡胶与改性绢云母的作用力,最终导致材料的力学性能提高。而且,改性绢云母在天然橡

胶中的分散程度,也相对较均匀。

表 6 改性绢云母与炭黑并用对天然橡胶性能的影响

	0	10	20	30	40	50
改性绢云母/份 炭黑/份	0 50	10 50	20 50	30 50	40 50	50 50
硬度(邵氏 A)	61	65	66	69	69	70
拉伸强度/MPa	20.75	15.74	14.53	11.02	11.74	11.69
伸长率/%	465	336	336	247	285	308
撕裂强度/kN·m ⁻¹	35.90	30.10	31.85	26.22	26.96	28.03
永久变形/%	18	11	13	8	10	14

配方:同表 1,但改性绢云母用量为 0~50、炭黑用量为 50;改性绢云母的配方为:绢云母,100;NDZ-201 偶联剂,1;液体石蜡,1。



图 2 绢云母填充的天然橡胶(×2000)



图 3 改性绢云母填充的天然橡胶(×2000)

3 结论

选择绢云母 100 份、钛酸酯偶联剂 NDZ-201 1 份、液体石蜡(白油)1 份(质量份)得到的活性绢云母,对天然橡胶硫化胶的补强效果,较采用其它偶联剂时好,且随其粒径的减小而加强;其补强效果优于轻钙和重钙,与陶土相当,但低于半补强炭黑、喷雾炭黑和滑石粉。

参考文献

- 1 绢云母矿开发利用专辑[J]. 安徽地质科技,1997(2):15
- 2 陈运熙,等. MCA 系列绢云母粉在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,1998,45(5):285~288
- 3 张敬阳,等. 绢云母深加工产品在橡胶中的应用[J]. 矿产保护与利用,1998(1):17~19
- 4 刘卫平. 绢云母在尼龙 6 中的应用[J]. 塑料科技,1999(1):27~29

收稿日期:2002-12-28

《非金属矿》的影响因子及在全国科技期刊中的名次
据中国科技信息研究所《中国科技期刊引证报告(2002 年版)》。

《非金属矿》在该所统计源期刊中,当年的影响因子值为 0.275,分别列“矿业类”的第 3 位及全国第 496 位。(范文田)