

硅烷偶联剂对粘土表面改性研究

贝逸翎 黄继泰

(材料物理化学研究所)

摘要 应用硅烷偶联剂对粘土填料进行表面处理,可改善填料与橡胶基体界面的物化性质,提高补强度。本文应用红外分光光度计,研究硅烷偶联剂对高岭土、伊利石等粘土矿粉的表面改性作用。指出这些粘土矿粉经偶联剂处理后的红外吸收光谱,在铝羟基振动频带的吸收峰发生明显变化,偶联剂分子的水解基团与粘土表面的活性基团发生键合,使粘土表面有效改性。这种改性的粘土填料对橡胶有较好的补强效果。

关键词 粘土,硅烷,偶联剂,高岭土,伊利石

0 前言

粘土矿粉是橡胶工业的重要填料。在橡胶中掺入粘土矿粉形成复合材料,其力学性质很大程度上受填料和橡胶基体间应力传递的控制。这种传递要通过两相的界面,因而界面性质会影响复合材料的性质。复合材料的破坏往往从弱的界面处开始,提高界面的粘结强度是提高复合材料强度的关键。通常在橡胶中,填料与橡胶基体界面附近应力最大,使用硅烷偶联剂,对粘土矿粉进行表面改性,可使界面状况改善,提高强度。B. Helmer和H. Jolida等人指出^[1,2],用偶联剂处理高岭土,偶联剂以化学键合、化学吸附和表面复盖等方式与粘土结合,在粘土表面形成低聚物,对表面进行改性,有效地改善界面的物理、化学性质。但是,有关偶联剂对粘土改性的机理性看法,至今未见实验验证。偶联剂与粘土化学键合,是指偶联剂分子与粘土表面残缺露出的活性基团及粘土表面的羟基形成共价键,这种结合形式对粘土会有最好的改性效果。本文以福建高岭土、伊利石类粘土为原料,用酸处理方法净化表面,并用硅烷偶联剂进行表面改性。测定改性土的红外吸收光谱,发现由于偶联剂的作用,粘土的Al-OH振动频带吸收峰明显发生变化,结合应用水杨醛-乙醇溶液显色法进行测定,初步确定偶联剂与粘土可以发生键合作用,改性土对橡胶有一定的补强效果。

本文1990-02-08收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

1 实验部分

1.1 主要原料

1.1.1 精制高岭土和伊利石 以福建闽中地区高岭土矿物及闽南地区伊利石矿物为基本原料。高岭土用水浸泡，水选过筛（200目）除去石英等杂物，浆液调成弱碱性，加入分散剂，强力搅拌使之充分分散，沉降分离提取-2 μ m浆液，压滤、烘干、粉碎，测其白度为49.8%，PH=6.4，主要化学组成列于表1。伊利石经粉碎、球磨后，同法制取。

表1 精制高岭土和活性土的主要化学组成

化学成分(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO
高岭土(重量%)	63.53	23.01	1.88	0.04	0.37	0.16	0.011
活性土(重量%)	54.83	27.51	1.25	0.02	0.66	0.25	0.008

1.1.1 偶联剂 武汉大学化工厂生产WD-52 N-(β 氨基乙基) γ -氨基丙基三乙氧基硅烷H₂NCH₂CH₂NH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃; WD-10 烷基三甲氧基硅烷C_nH_{2n+1}Si(OCH₃)₃。

1.2 实验步骤

1.2.1 活性土制备 精制土500g，加水及计量H₂SO₄至1000ml，搅拌使之充分分散，于100°C加热4h，水洗至PH=5~6，110°C烘干，粉碎。测其白度为81.6%，PH=6.0，主要化学组成见表1。

1.2.2 活性土改性 溶剂共回流法：活性土50g于500ml三口瓶中，60°C，8000Pa干燥4h，加入300ml甲苯和1g偶联剂：(WD-52)，均匀混合，于90°C水浴恒温2h，120°C回流40min，离心分离，沉淀物用甲苯洗涤三次，真空干燥，粉碎。取样测定红外吸收光谱。水解偶联法：5g WD-52(或WD-10)硅烷偶联剂，于100ml PH=3~4的醋酸水溶液中水解后，加入固含量为20%的2.5kg活性土浆液中，在胶体分散机中高速分散7min，出料压滤，80°C恒温4h，110°C干燥，粉碎。取样测定红外吸收光谱，余作橡胶填料。直混法：活性土2kg于高速混合机中，120°C搅拌30min，并控制在一定时间内分三次加完20g偶联剂，出料。取样测定红外吸收光谱，余作橡胶填料。

1.2.3 水杨醛-乙醇溶液显色测定^[3] 经WD-52处理的改性土2g，加15ml 0.1%的水杨醛-乙醇溶液，于振荡器中振荡30min，离心分离，取上层清液用分光光度计测其吸光度($\lambda=404\text{nm}$)。

1.2.4 改性土对橡胶补强效应的测定 100份橡胶，40份改性土按一定的配方经混炼、硫化等工序制备胶片，测定其抗张、抗撕强度以及扯断伸长率等。

2 结果讨论

(1) 应用硅烷偶联剂对粘土表面改性，制备橡胶补强填料时，当偶联剂分子与粘土以

共价键形式结合,对粘土具有最好的改性效果。而要实现粘土与偶联剂的键合,粘土表面必须具有反应活性。

粘土矿物系由硅氧四面体和铝氢氧(氧)八面体,按一定堆叠形式构成的硅铝酸盐。在粘土结构中,所有的阳离子均处于氧四面体和氧-氢氧八面体的包围之中,因此表面带负电,极易吸附极性分子如水、偶联剂等。在天然粘土矿物中,这样一个活性表面被水、氧化物及有机腐殖质复盖,因此,必须采用适当的工艺条件,除去吸附在粘土表面而阻碍偶联剂与粘土表面作用的有害杂质,提高表面活性才能有效吸附偶联剂分子并在一定温度条件下进行化学键合。

图1为高岭土的DTA曲线。

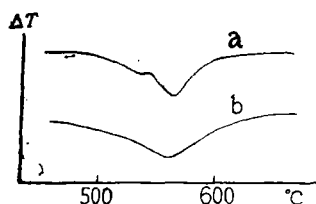


图1 高岭土的DTA曲线
a为精制高岭土; b为酸处理后精制高岭土

比较酸处理前后高岭土化学组成及差热分析曲线的变化可以看出,高岭土经酸处理,能除去部分杂质,因此,对粘土进行酸处理可以提高表面活性,控制处理过程的酸用量、酸浓度、处理温度、时间等,能取得较好的活化效果。

(2) 粘土矿粉经硅烷偶联剂处理,偶联剂分子可以与粘土发生复盖、吸附和化学键合作用,偶联剂分子复盖或吸附在粘土表面,对粘土结构中各种基团的振动能级基本不产生影响,而形成化学键则会产生新的能级并导致红外吸收光谱变化或生成新的吸收峰。图2是偶联剂及高岭土有关样品的红外吸收光谱图。图中(d)为高岭土加WD-10; (e)为高岭土加WD-52的红外光谱。与(c)高岭土的红外吸收光谱比较,可以看出,由于偶联剂的作用,使红外光谱中,高岭土的Al-OH振动频带明显变化,图中出现在780, 796, 346, 369, 395 (cm^{-1})的吸收峰,可以归属于Al(Mg)-OH基团引起的振动吸收^[4],加入偶联剂后,这些吸收峰不仅相对强度发生明显变化,而且产生出新的吸收峰755 cm^{-1} 和导致395 cm^{-1} 吸收峰的消失,这些变化,可以认为是偶联剂分子与高岭土键合的结果。一般来说,偶联剂分子既然能与高岭土的Al-OH基作用,也应该能与高岭土结构中或表面残缺处的Si-O键发生键合。但是,由于在图2中, Si-O振动吸收(1100 cm^{-1} 处)表现出的吸收频带宽、强度大,难以比较出差异。

硅烷类偶联剂分子可以用通式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 表示,式中R为有机基团,选用适宜的有机基团,可与橡胶发生交联或起化学反应。 $-\text{OR}'$ 为水解基团,当偶联剂与粘土作用时, $-\text{OR}'$ 基团必须与粘土表面的活性羟基作用形成化学键,才能产生较好的改性效果。偶联剂WD-52、WD-10的区别在于有机基团R不同,水解基团是一样的,因此,与粘土作用后,在红外吸收光谱图中(d), (e)出现同样的结果。因此,应用硅烷偶联剂对粘土进行改性时,可以根据不同的应用目的,选择带有不同有机基团的偶联剂。

高岭土系由硅氧四面体和铝氧八面体按1:1堆垛型式组成的层状硅酸盐,其八面体片有四个-OH基团;伊利石为2:1型硅酸盐,八面体片有两个-OH基团,硅烷偶联剂分子能与高岭土的羟基发生键合作用,当用偶联剂处理伊利石时,也必然有同样的结果。图3是伊利石的红外吸收光谱,从图中可以看出,经偶联剂处理后,伊利石的羟基振动频带与改性高岭土发生同样的变化。偶联剂对伊利石同样有较好的改性效果。

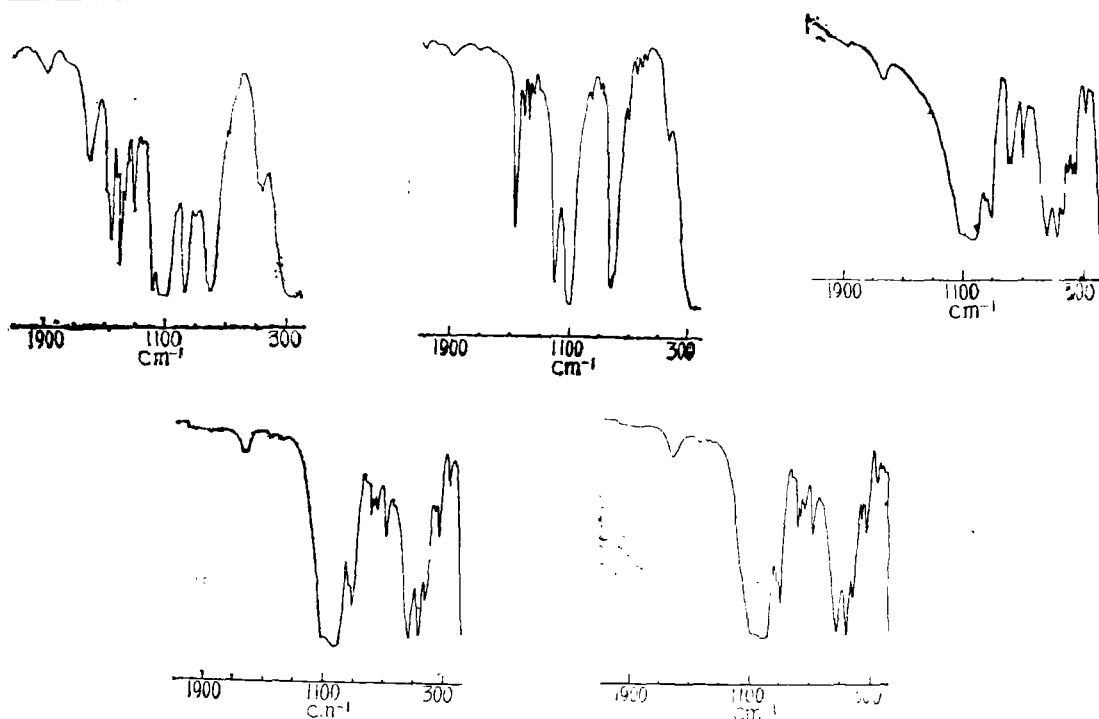


图2 偶联剂及高岭土有关样品的红外吸收光谱图
(a) WD-52; (b) WD-10; (c) 高岭土; (d) 高岭土加WD-10 (e) 高岭土加WD-52

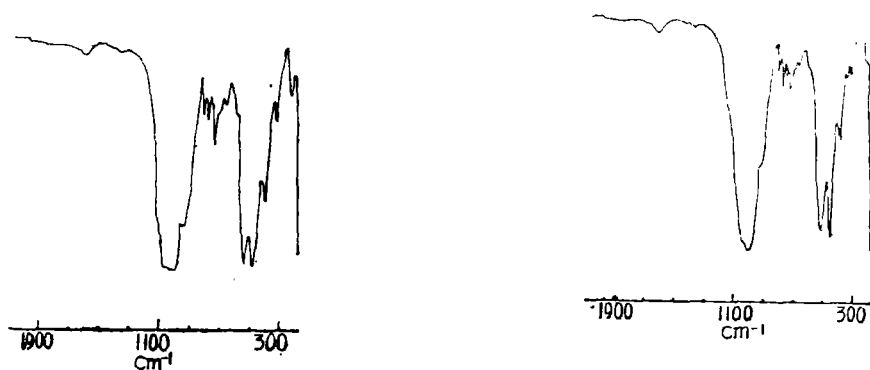


图3 伊利石的红外吸收光谱
(a) 伊利石; (b) 伊利石加WD-52

经WD-52处理的粘土矿粉, 在无水乙醇中吸附在粘土表面的偶联剂能被乙醇所萃取, 而与粘土键合的偶联剂不溶入乙醇。在改性土-无水乙醇溶液中加入水杨醛, 水杨醛能与 RNH_2 作用, 生成黄色的Schiff碱。因此, 应用水杨醛-乙醇溶液与用WD-52改性的粘土矿粉作用, 观察或测定粘土表面和溶液的颜色, 可定性地检验偶联剂分子对粘土的键合情况, 将经WD-52改性的粘土矿粉, 置于乙醇-水杨醛溶液中振荡30min, 粘土表面呈现黄色, 说明有部分偶联剂不被乙醇萃取或者说偶联剂有部分与粘土键合, 这一实验, 可以辅助说明红外光谱的测定结果。将WD-52与伊利石作用, 在空气中凉干后, 置于乙醇-水杨醛溶液中,

测得吸光度为0.46, 同一样品经80℃(乙醇气化温度)加热2 h, 测得吸光度为0.008, 这一实验结果初步证明, 加热可促使吸附在粘土表面的偶联剂分子与粘土表面的活性基团发生键合作用。

(3) 偶联剂分子中, 有两种化学活性基团, 有机基团用于与橡胶(或其它有机高分子)交联, 水解基团与粘土作用, 偶联剂分子存在于粘土和橡胶基体的界面间, 并与两相相联系, 当橡胶受外力作用时, 偶联剂分子能缓和或消除两相间应力突变, 避免断裂。因此, 偶联剂分子必须与粘土和橡胶很好的结合, 才能达到偶联效果。应用偶联剂对粘土进行表面改性, 本文选用三种实验方法: 甲苯共回流法; 直混法; 水解法。红外吸收光谱图2所用的样品: (d) 高岭土加WD-52; (e) 高岭土加WD-10, 采用甲苯共回流法制备; 图3 伊利石加WD-52的样品, 用直混法制备, 光谱测定结果证实, 这些实验方法, 都能实现偶联剂分子与粘土表面活性基团发生键合, 可用于制备作为橡胶补强剂的改性土。

(4) 将改性土作为橡胶填料, 应用在各种橡胶体系中, 其补强效应如表2、3所示。其中表2列出以高岭土为填料的高温硅橡胶老化处理前后的部分力学性能。表中样品1以50%气相白炭黑加50%精制高岭土为填料, 样品2以50%气相白炭黑加50%经WD-52偶联剂改性(用溶剂回流法制备)的高岭土为填料。

表2 以高岭土为填料的高温硅橡胶性能

性能	老化前后	样品1	样品2
抗拉强度 (kg/cm ²)	老化前	89.64	89.64
	老化后	52.08	76.50
抗撕强度 (kg/cm)	老化前	19.78	24.08
	老化后	11.10	21.10
伸长率 (%)	老化前	481	631
	老化后	266	313
永久变形 (%)	老化前	15.9	15.6
	老化后	35.5	35.0

*在山东大学有机硅实验室进行。

表3列出以伊利石为填料的天然橡胶部分力学性能。表中样品3为未改性的-2um伊利石, 样品4为经WD-52偶联剂改性(直混法)的-2um伊利石。

表3 以伊利石为填料的天然橡胶性能

性能	样品3	样品4
抗拉强度(kg/cm ²)	134.49	189.30
抗撕强度(kg/cm)	26.05	24.70
伸长率(%)	398.11	566.89

从表2、3中可以看出, 粘土矿物经偶联剂改性后, 对橡胶均有一定的补强效果。本文旨在研究偶联对粒土的表面改性, 所用偶联剂WD-52、WD-10对橡胶体系还不是理想的偶联

剂,如果选用的偶联剂其有机基团对橡胶能起很好的交联作用,可以进一步提高补强效果。

参 考 文 献

- [1] Helmer, B. et al., 31 *St Am Tech Conf Reinforced Plastics, Composites Industry In* Section 8-G, (1976).
- [2] Ishida, H. et al., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 23, (1985), 2227-2242.
- [3] Waddell, T. G. et al., *J. Am Chem. Soc.*, 103, (1981), 5303-5307.
Editor, Desk Book Second Editor,
- [4] Craver, D. C. Editor, *Desk Book of Infrared Spectra*, Second Editor, (1982), 476.

Study on Clay Surface Modified by Silane Coupling Agent

Bei Yiling

Huang Jitai

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

Abstract Clay mineral fines are the principal filler in rubber industry. It is shown that the interface of clay filler and rubber base can be modified both in its physical and chemical properties by applying silane coupling agent to the surface of clay filler, the strengthening effect of which can then be promoted. By means of IR spectrophotometer, the authors study the modifying action of silane coupling agent on the surface of clay mineral fines including kaolin and illite. In IR spectra of kaolin and illite which treated by coupling agent, the shifts of absorption peaks of aluminium hydroxyl vibrational band are observed. This may account for the bonding between the hydrolyzable group of coupling agent molecule and the active group on the clay fines surface, and thereby the effective modifying of clay fines surface. The clay filler has a fairly good strengthening effect to the rubber when it is modified by silane coupling agent.

Key words clay, silane, coupling agent, kaolin, illite