

硅烷修饰粘土对橡胶的补强作用*

戴劲草 贝逸翎 林庆扬 黄继泰

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 采用福建高岭土、伊利石类粘土矿粉($<2 \times 10^{-6} \text{m}$), 经酸活化处理后, 用1%硅烷偶联剂对其进行表面修饰, 并利用IR光谱对亲水性粘土矿物的表面修饰方式进行初步的探讨. 修饰后的粘土矿粉作为补强填料应用于橡胶体系, 改善了填料与橡胶基体之间的复合性能, 从而提高补强效果和室温硅橡胶的存放稳定性.

关键词 粘土, 表面修饰, 硅烷偶联剂, 橡胶, 补强作用

分类号 TQ 330.15

利用粘土矿粉作为填充剂与有机高分子材料形成陶-塑复合材料, 是近十几年来发展起来的一类新型材料^[1~3]. 由于粘土矿物与高分子材料之间的协同作用而产生的复合效应, 使得复合材料不仅具有不同于传统单一高分子材料的各种物理、化学特性和力学、机械性能, 而且价格便宜, 因而格外引人注目^[2,4]. 作为制备陶-塑复合材料的重要原料, 粘土的表面化学性质对复合效应有着极其重要的影响. 粘土类粉末填料在结构特征上有许多引人注目的优点: 其表面具有一定活性的羟基基因, 其层间亦有较强的吸附活性, 且颗粒微细, 比表面大. 故粘土蕴藏着可被活化利用的特殊结构^[3]. 然而粘土是亲水性无机铝硅酸盐矿物, 难以直接与疏水性高分子材料结合产生复合效应. 利用硅烷偶联剂作为粘土填料与高分子材料之间接合的媒介, 可以改善两者界面之间接合的性能, 从而增强了复合材料整体的综合性能. 本文报导粘土的活化、表面修饰及其在天然橡胶体系和硅橡胶体系中的应用. 粘土经酸处理, 可以改变其化学组成, 从而导致表面性能的变化. 用硅烷偶联剂对粘土进行表面修饰处理, 在IR光谱中出现新的吸收峰, 表明部分偶联剂与粘土发生了键合作用, 从而在粘土结构中引入亲油性的有机基团, 改善了粘土与橡胶基体之间界面的接合性能. 实验结果表明, 修饰后的粘土作为天然橡胶及硅橡胶补强剂效果较好.

1 实验部分

1.1 粘土矿粉

以福建高岭土、伊利石类粘土矿物为基本原料, 经水浸泡、水选过筛(250目)除去砂石杂物; 浆液经分散剂处理, 沉降分离出粒度 $<2 \times 10^{-6} \text{m}$ 级品; 再经压滤、烘干、粉碎成矿粉, 其白

* 本文 1994-10-28 收到; 国家自然科学基金资助项目

度为 90%，化学成分如表 1.

表 1 粘土矿粉的化学成分 ($w_B \times 10^2$)

粘土	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO
高岭土	48.96	33.30	2.59	0.13	—	1.13
伊利石	51.02	33.39	1.45	0.36	—	0.56

1.2 粘土矿粉的酸处理

在 100 g 粒度 $< 2 \times 10^{-6}$ m 的粘土矿粉中, 加入 400 mL H_2SO_4 溶液, 加热回流 6 h, 并水洗、压滤、干燥和粉碎, 制备系列酸处理土. 取样测定化学成分及 600 °C 失重量.

1.3 粘土矿粉的表面修饰

取粒度 $< 2 \times 10^{-6}$ m 的酸处理土 100 份、硅烷偶联剂 1 份和适量的溶剂, 在反应设备中边加热边搅拌, 并控制适宜的反应温度. 当物料反应完全后, 保温一定时间, 然后出料、过滤、烘干、粉碎. 粘土修饰后的白度保持不变, 且具有滑爽感, 视比重 $< 0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 取样测 IR 光谱, 并与原料土 IR 光谱作比较.

2 结果与讨论

2.1 粘土矿粉的结构与酸活化处理

粘土矿物可看作由 Si-O 四面体和 Al-O(OH) 八面体的理想结构按一定比例堆垛而成的硅酸盐. 在酸的作用下, 八面体中心阳离子 Al^{3+} 较易被溶出. 图 1 表示高岭土和伊利石经酸处理后, 化学组成中 Si/Al 随酸浓度的变化情况. 从图中可看出, 随着酸浓度的提高, Si/Al 增大. 这说明 Al^{3+} 较易被溶出, 并随酸浓度提高溶出量增大. Al^{3+} 的溶出导致粘土结构中层电荷的增加. 为平衡电性, 在粘土表面上必然会吸附 H^+ 而形成 Lewis 酸, 从而在表面上形成能吸电子或与 Lewis 碱起反应的活性点. 在粘土酸处理过程中, 过高的酸浓度会发生四面体中心离子 Si^{4+} 的部分溶解. 但是, 四面体中心离子 Si^{4+} 的溶解会导致粘土结构的破坏^[5]. 因此, 以活化粘土表面为目的的酸处理, 一般不采用过高的酸浓度^[5].

由于粘土八面体结构中心离子 Al^{3+} 结合两个 OH 配位基团, 故随着粘土中每个 Al^{3+} 的溶出, 与之配位的两个 OH 基团亦被溶出. 把不同酸浓度处理后的高岭土于 120 °C 下脱水并恒重后, 在 600 °C 下恒温 2 h 脱羟, 测其失重量, 表 2 列出这个实验的结果.

表 2 酸处理高岭土在 600 °C 下的失重量

$w_{H_2SO_4} \times 10^2$	10	20	30	40	50	60
$w_{失重} \times 10^2$	9.61	8.21	6.65	6.55	5.37	4.25

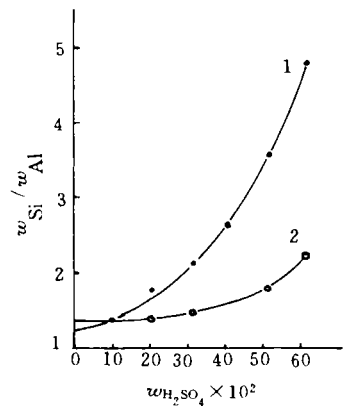


图 1 酸处理土的 Si/Al 随酸浓度的变化情况
1. 高岭土; 2. 伊利石

由于高岭土在550℃左右脱羟基形成偏高岭石,略去有机物挥发失重等因素的影响,则600℃下高岭土的失重量可视为其相对脱羟基量.表2的数据说明,随着酸浓度的增加,高岭土在600℃时的相对脱羟基量变小,表明其结构中羟基的含量逐渐减少.控制适当的酸浓度,使粘土表面羟基含量有利于用硅烷偶联剂对其进行修饰改性.英国瓷土公司(ECC)的研究表明^[4],在粘土表面吸附或反应的硅烷形态,取决于表面羟基的浓度.粘土表面羟基浓度低,用硅烷处理会取得更加显著的效果.

2.2 硅烷修饰粘土的 IR 光谱特征

有机硅烷偶联剂是一端能与亲水性粘土增强材料结合,另一端能与憎水性橡胶基体材料交联的一类化合物.其通式一般为 X_3SiR ,其中 X 为可水解基团,如 $-OC_2H_5$, $-OCH_3$ 等;R 为能与某些树脂

起反应的基团,如 $\begin{matrix} -CH-CH_2 \\ | \\ O \end{matrix}$, $-CH_2NH_2$ 等.在一定的

条件下,偶联剂以化学键合、化学吸附和表面覆盖等方式与粘土作用^[1,2,6].在粘土表面形成单分子层膜或低聚物膜^[6],从而对粘土表面进行修饰改性,有效地改善粘土与聚合物间界面的物理化学性质.图2是有关粘土及其相应修饰处理后的 IR 光谱.如果偶联剂分子是覆盖或吸附于粘土表面上,则对粘土结构中各种基团的振动能级基本不产生影响;如果偶联剂分子与粘土以化学键形式结合,则会产生新的能级并导致 IR 吸收光谱变化或生成新的吸收峰.比较图2中1,2及3,4可以看出,由于偶联剂的作用,使 IR 光谱中粘土的 Al-OH 基团振动频带发生明显变化.图2中1,3中出现在 780 cm^{-1} , 796 cm^{-1} , 346 cm^{-1} , 369 cm^{-1} , 395 cm^{-1} 的吸收峰可以归属于 Al(Mg)-OH 基团引起的振动吸收^[7].经偶联剂表面修饰处理后,这些吸收峰不仅相对强度发生了明显变化,而且产生了新的吸收峰 755 cm^{-1} ,同时还导致 395 cm^{-1} 吸收峰的消失.粘土二八面体表面羟基层形成的 Al-O-Si 的面内振动吸收出现在 750 cm^{-1} 处,考虑到 Si 原子上的 R 基团所引起的振动位移,本文认为 755 cm^{-1} 新峰的出现大致可以归属于形成 Al-O-Si-R 所致.结合 395 cm^{-1} 吸收峰的消失,可以认为所有这些变化是偶联剂分子与粘土键合的结果^[6].应该指出的是,偶联剂分子既然能与粘土的 Al-OH 基团作用,也可能与粘土结构中或表面残缺的 Si-O, Si-OH 等基团发生键合.但是由于 Si-O 基团振动吸收在 1100 cm^{-1} 处所表现出来的吸收频带宽、强度大,于是在图2中难以比较出其差异.

2.3 粘土/橡胶复合效应

橡胶中掺入粘土矿粉形成复合材料,其力学性能很大程度上受填料和橡胶基体间应力传

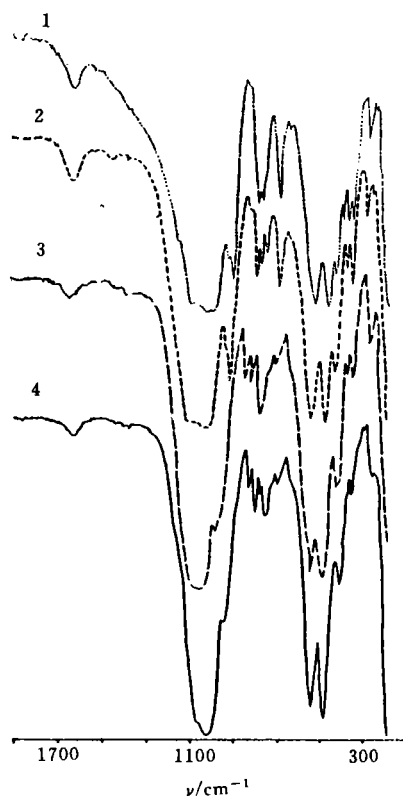
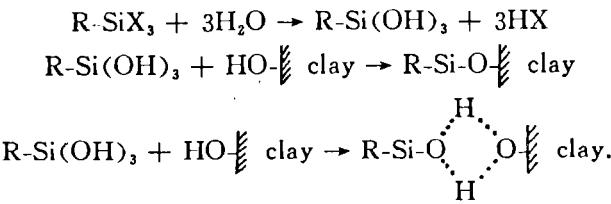


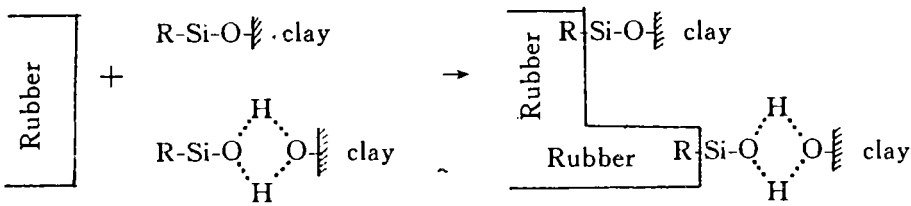
图2 粘土的红外光谱图

1. 高岭石; 2. 修饰高岭石;
3. 伊利石; 4. 修饰伊利石

递的控制。这种传递要通过两相的界面,因而界面的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产生,提高界面的结合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进行表面修饰改性,可使界面状况得到改善。粘土的表面改性及其与橡胶材料形成复合材料,可以分为下面两个过程。首先是硅烷偶联剂的 X 基团水解后形成的羟基与粘土表面残缺露出的活性基团或粘土表面羟基形成化学键或氢键,即



其次是修饰后的粘土与橡胶形成复合材料,即



在这样的复合材料中,偶联剂分子存在于粘土与橡胶基体的界面间,通过这个媒介形成了复合界面结合力。当材料受到外力作用时,偶联分子能缓和、消除两相间的应力突变,从而提高了复合材料整体的综合性能。表 3 是各种修饰粘土与橡胶材料形成复合材料的力学性能情况。这些数据表明硅烷偶联剂对粘土表面的修饰改性,提高了粘土与橡胶基体的互溶性。对橡胶的补强效果比未进行修饰的粘土有明显的提高,抗拉强度(σ_b)一般均可提高 5.0 MPa 以上。在抗撕强度(σ_t)及扯断伸长率(δ)上也有不同程度的提高。

表 3 修饰粘土及白炭黑对橡胶的补强效果

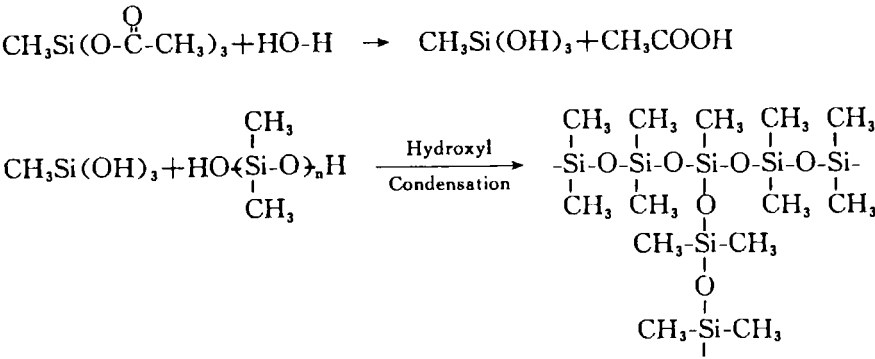
性能	硅烷偶联剂 ^①							
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
σ_b/MPa	13.3	18.6	21.8	18.4	19.1	17.9	18.5	18.8
$\sigma_t/\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	294.2	324.6	415.8	329.5	347.2	376.6	335.4	331.5
$\delta/(\%)$	375.7	440.3	420.1	289.6	278.4	320.5	299.3	304.0

① 0[#]表示空白; 1[#]为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; 2[#]为 $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 3[#]为 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 4[#]为 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 5[#]为 $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; 6[#]为 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; 7[#]为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_{2-4}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 8[#]为白炭黑

2.4 修饰粘土在硅橡胶体系中的应用

单组份室温硫化硅橡胶是一种优良的密封、防震材料。它是把填料、107[#]硅橡胶以及助

剂等按照一定的配方混炼、装管和密封而制成的。使用时挤出的胶料与空气中的 H₂O 作用，发生缩合交联固化，也即



如果填料表面含有过多的结构羟基，势必在密封套中引起交联固化，使产品不易存放而达不到用户的要求。采用硅烷偶联剂对表面羟基浓度低的粘土进行修饰处理，并作为室温硅橡胶的补强填料，其补强效果如表 4 所示。

表 4 填料对室温硫化硅橡胶的补强效果

填料 ^①	$d^{(2)}$ /mm	σ_s /MPa	$d^{(2)}$ /mm	σ_b /N·cm ⁻¹
425-1	2.8	0.63	2.8	33.24
425-2	1.7	0.97	1.68	55.41
425-3	1.87	1.79	2.0	105.42
425-4	1.35	0.57	1.4	38.25

① 425-1 为未修饰粘土，425-2 为未酸化的修饰粘土，425-3 为酸化后的修饰粘土，425-4 为白炭黑；② d 为厚度

胶料密封存放 6 个月保持柔软不固化。另外，以硅烷修饰粘土作为补强剂应用于高温硫化硅橡胶体系中，其实验结果如表 5 所示。

表 5 修饰粘土为补强剂的高温硅橡胶性能

性能	老化试验 (220℃, 4 h)	样品 ^①	
		1	2
σ_s /MPa	老化前	8.79	8.79
	老化后	5.11	7.50
σ_b /N·cm ⁻¹	老化前	193.98	236.14
	老化后	108.85	206.92
δ /(%)	老化前	481	631
	老化后	266	313
$E^{(2)}$ /(%)	老化前	15.9	15.6
	老化后	35.5	35.0

① 样品 1 中填料为 50% 白炭黑和 50% 未修饰的粘土，样品 2 中填料为 50% 白炭黑和 50% 修饰粘土；② E 为永久变形量

比较样品 1 和样品 2 的数据,可以说明粘土矿粉经过硅烷偶联剂的修饰后,明显有效地提高对硅橡胶的补强效果,尤其是提高其抗老化性能。

参 考 文 献

- 1 Thomas G W, Donald E L, Mary T D. The nature of organosilane to silica-surface bonding. *Journal of American Chemical Society*, 1981, 103(18): 5303~5307
- 2 Ishida H, Miller J D. Cyclization of methacrylate-functional silane on particulate clay. *Journal of Polymer Science (Polymer Physics Edition)*, 1985, 23: 2227~2242
- 3 黄继泰, 邵伟. 活性白土性质及若干应用探讨. *华侨大学学报(自然科学版)*, 1990, 11(3): 273~277
- 4 Griffiths J. 矿物的表面改性. *国外非金属矿*, 1989, (1): 22~30
- 5 黄继泰, 贝逸翎, 陈秀琴, 洪掌珠. 粘土酸处理及其产物的 X 射线衍射测定. *华侨大学学报(自然科学版)*, 1992, 13(4): 488~493
- 6 贝逸翎, 黄继泰. 硅烷偶联剂对粘土表面改性研究. *华侨大学学报(自然科学版)*, 1990, 11(3): 278~283

Reinforcement of Rubber by Silane Modified Clay

Dai Jingcao Bei Yiling Lin Qingyang Huang Jitai

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Silane modified clay fines are applied to the rubber system as reinforcing fillers. Their application improves the composite performance of rubber substrate and filler, and promotes the reinforcing effect and the storing stability of saline rubber at room temperature. For preparing saline modified clay, the clay mineral fines ($2 \times 10^{-6} \text{m}$) of kaolinite and illite originated in Fujian are activated by acid; and then surface modified by 0.01 : 1.00 saline coupling agent. For inquiring into the mode of surface modification, the hydrophilic clay minerals are inspected by infrared spectra.

Keywords clay, surface modification, silane coupling agent, rubber, reinforcing action