

# 超细改性粘土粉料对橡胶的补强作用\*

魏从容 吴季怀 吴伟端 张敬阳

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

**摘要** 以粘土矿物为原料,通过超细粉碎、偶联改性,制成了超细改性粘土粉料. 探讨不同的粘土矿物、粒径、偶联剂、偶联工艺所得的粉料对橡胶制品力学性能的影响,从而获得了具有良好性能的橡胶补强剂.

**关键词** 粘土,超细粉碎,表面改性,橡胶,补强剂

**分类号** TQ 330.15

当前,白炭黑因其良好的补强性能在橡胶工业,特别是制鞋行业中得到广泛应用.但是由于白炭黑生产条件要求严格、成本高,而阻碍了它在橡胶制品工业的进一步应用.因此,研究开发一种成本较低,同时又能满足橡胶补强要求的替代产品来取代白炭黑,越来越得到有关研究者及橡胶制品生产厂家的重视.超细改性粘土作为一种新型的补强剂,因其生产工艺简单,成本低同时又能适合不同橡胶制品的补强要求而受到各方的重视并得到深入、全面的开发应用研究<sup>[1~2]</sup>.我省粘土矿产资源丰富,品位高.然而大部份仅仅作为陶瓷原料以及某些橡胶制品的填料,低值使用而未能进一步挖掘潜力,发挥其特殊的性能,经济效益不高.多年来,对粘土矿物进行了深入系统的研究,根据粘土矿物的物理、化学特性,采用超微粉碎、表面改性等一系列加工处理.使之具备较好的补强性能,可替代价格昂贵的白炭黑作为橡胶制品的补强剂,降低橡胶制品成本并提高粘土产品的附加值.

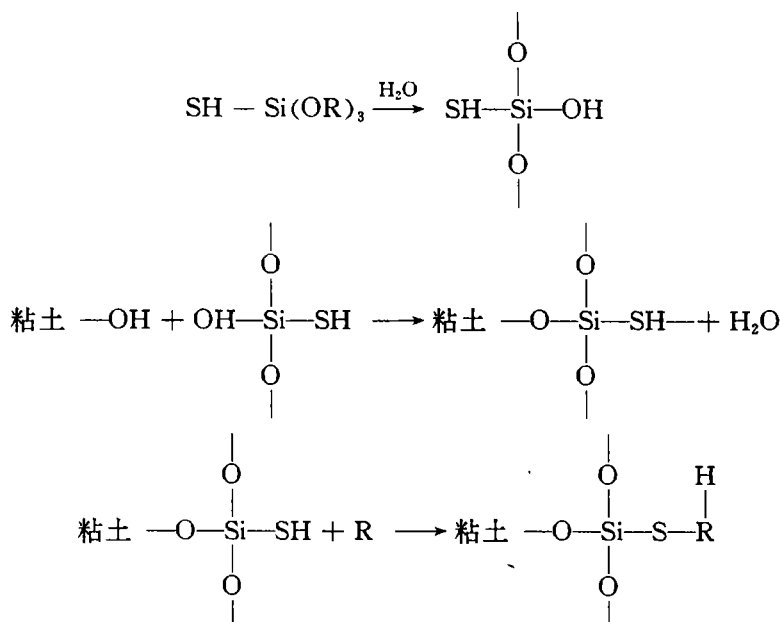
## 1 偶联机理

粘土矿物属亲水性硅铝酸盐,是由硅氧四面体和铝氧八面体按一定的结构组成的无机物,其表面存在着羟基.橡胶为链状高分子有机聚合物,两者不易直接结合.因而,以前橡胶制品生产中所加入的粘土矿物仅能起到体积填料的充填作用,而不能明显加强橡胶制品的机械物理性能,粘土矿物在橡胶制品的应用效果不很理想.因此需要寻找一种既能与粘土反应,同时又能与橡胶结合的中介物把两者结合起来.偶联剂能起到这种连结作用<sup>[3]</sup>.

偶联剂作为一种含有有机官能团,又含有水解性烷氧基团的化合物:在一定条件下它既可通过水解反应与表面存在亲水性羟基的粘土矿物结合,又可通过自身所含的有机官能团和橡胶高分子有机物反应.这样,利用偶联剂的特殊性能就可把粘土矿物和橡胶有效地结合起来,形成粘土-橡胶稳定的共价键结构.使本来仅能起充填作用的粘土矿物变为能增加橡胶制

\* 本文 1996-04-05 收到;国家自然科学基金与福建省自然科学基金的资助项目

品模量,提高橡胶制品物理机械性能的补强剂,起到了与白炭黑补强剂相似的作用,达到补强橡胶制品的目的. 现以巯基硅烷( $\text{SH} \sim \text{SiOR}$ )为例,其偶联反应式为



式中 R 为橡胶分子,从中不难看出橡胶分子和粘土通过偶联剂的桥梁作用形成了稳定的共价键结构,使橡胶制品的模量增加从而提高橡胶制品的物理机械性能. 因此,改性粘土起到了补强作用. 当然,不同的偶联剂、不同的粘土改性后对不同的橡胶补强效果各不相同. 我们通过大量的实验、比较测试结果,得到偶联剂 KH-845-4 及 KR-38S 对我省粘土矿物-高岭土、绢云母有较好的改性作用,能更好地提高橡胶制品的机械强度、达到替代白碳黑的目的.

## 2 实验

### 2.1 原料

325 目福建某地产高岭土和绢云母经水洗干燥得到涂料级原料,样品代号分别为 a, b, 样品的化学成分(质量分数)分析见表 1.

表 1 粘土样品的化学成分(%)

样品	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	烧失
a	45.74	36.44	0.34	0.03	0.13	1.03	1.38	0.08	12.83
b	53.52	34.93	0.73	0.24	0.38	1.38	2.57	0.22	4.39

### 2.2 超细粉碎

把 a, b 两矿物样品置于气流粉碎机中进行气流粉碎得到产品 A, B, 并用沉降天平方法测定其粒度分布下 a, b, A, B 的质量分数, 如表 2 所示.

表 2 粘土样品的粒度分布(%)

样品	$<2 \mu\text{m}$	$2 \sim 5 \mu\text{m}$	$5 \sim 10 \mu\text{m}$	$>10 \mu\text{m}$
a	76.11	89.46	91.33	100.00
A	96.25	100.00	100.00	100.00
b	33.26	50.12	61.36	66.04
B	68.85	97.66	100.00	100.00

## 2.3 偶联剂

通过反复实验检测比较后,确定偶联剂如下:(1) KH-845-4(国营南京曙光化工厂产品);(2) KR-38S(国营南京曙光化工厂产品)。

## 2.4 偶联改性

改性过程采用干法改性。

(1) 取 500 g 粘土 A 于搅拌机中升温低速搅拌至温度  $T$  分别为  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $140^{\circ}\text{C}$  时恒定,再变为高速搅拌,滴入 5 g 偶联剂 KH-845-4( $\eta=1\%$ ),继续高速搅拌若干分钟,得到改性粘土。同样步骤得到  $\eta=2\%$ ,  $\eta=3\%$  改性粘土。

(2) 取粘土 B 改用 KR-38S 偶联剂改性,可得到  $\eta=1\%$ ,  $\eta=2\%$ ,  $\eta=3\%$  改性粘土。

## 2.5 硫化及物化参数测试

(1) 设备:双滚筒混炼机、平板硫化机、拉力机、磨耗测试机、硬度计等。

(2) 配方:80 g 标胶(1\*), 20 g 丁苯胶(1502\*), 3 g DM, 3 g M, 3 g SPC, 0.5 g 石蜡, 2.5 g 硬酯酸, 5 g 氧化锌, 3 g 二甘醇, 3 g 硫磺。补强剂为:白炭黑, a, b, A, B 及改性粘土各 60 g。

(3) 硫化条件:温度  $T=150^{\circ}\text{C}$ , 时间  $t=10\text{ min}$ , 压力  $P=15\text{ MPa}$ 。

(4) 测试:硫化后胶片静置 24 h 切片测试,结果见表 3。在表 3 中,300%定伸强度为  $\sigma_1$ ,抗拉强度为  $\sigma_2$ ,撕裂强度为  $\sigma_3$ ,磨耗为  $p$ ,密度为  $\rho$ ,硬度为 Rh。

表 3 橡胶制品性能测试

参 数	a	A	1%KH-845-4 改性			2%KH-845-4 改性			3%KH-845-4 改性		
			100℃	120℃	140℃	100℃	120℃	140℃	100℃	120℃	140℃
$\sigma_1/\text{MPa}$	3.0	6.3	7.0	7.5	7.2	7.2	8.5	8.0	8.1	8.1	8.4
$\sigma_2/\text{MPa}$	6.1	10.7	14.3	15.6	16.2	14.5	16.4	16.4	14.5	16.4	16.2
$\sigma_3/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$	20.2	29.0	29.0	31.4	35.0	30.3	37.2	23.7	33.4	34.6	33.3
$p/\text{cm}^3 \cdot (1.61\text{ km})^{-1}$	1.12	0.95	0.60	0.59	0.60	0.57	0.53	0.55	0.52	0.51	0.52
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.24	1.23	1.21	1.22	1.21	1.22	1.24	1.24	1.23	1.22	1.24
Rh/邵尔	49	54	66	64	60	64	65	66	64	66	66

参 数	b	B	1%KR-38S 改性		2%KR-38S 改性		3%KR-38S 改性		行业 <sup>(a)</sup> 标准	白炭黑
			100℃	120℃	100℃	120℃	100℃	120℃		
$\sigma_1/\text{MPa}$	2.9	6.8	6.3	6.6	6.5	6.6	7.2	6.8		6.9
$\sigma_2/\text{MPa}$	5.2	10.1	15.0	15.4	18.0	17.7	19.1	18.6	13.3	14.3
$\sigma_3/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$	21.2	28.2	29.6	31.1	32.2	31.7	32.2	33.1		32.0
$p/\text{cm}^3 \cdot (1.61\text{ km})^{-1}$	0.91	0.85	0.55	0.55	0.51	0.53	0.53	0.51	0.7	0.52
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.30	1.24	1.21	1.20	1.21	1.21	1.23	1.20		1.20
Rh/邵尔	51	40	64	65	65	64	66	63	55~75	66

## 3 讨论

(1) 填料对橡胶的补强作用取决于填料自身的物化性能。可看出填粒要达到一定的补强效果应具有较小的粒径,较高的比表面和表面活性。本实验采用对粘土进行超细粉碎以及对超细粘土进行表面偶联改性,从而降低填料的粒径、增加填料的比表面及改善填料的表面活性。

(2) 高岭土,绢云母等粘土矿物粗加工后粒子形状不规则,粒度亦不均匀。但由于其颗粒

为薄片形状易于剥片分离,利用高速气流带动颗粒在气流粉碎机粉碎室里进行高速碰撞,激烈摩擦使颗粒碎裂即采用气流粉碎.控制适当的压力、流速和加料量可使颗粒破碎至微米级,提高颗粒的比表面积.通过混炼工艺,超细粘土可均匀地分散到橡胶的网状结构中.当橡胶制品受到外力(如拉力、撕力等)作用时,这些分散于橡胶制品的粘土超细颗粒把橡胶制品产生的应力向四周分散从而提高橡胶制品的抗拉、抗撕、耐磨等机械强度,起到一定的补强作用.

(3) 前述偶联机理提出偶联剂对粘土与橡胶起着桥梁作用,使它们产生稳定的共价键结构.我们利用偶联剂在一定的工艺条件下对粘土进行表面改性使粘土表面含有有机官能团,通过混炼、硫化等工艺过程使粘土表面的有机官能团与橡胶分子反应生成稳定的共价键.这时分散于橡胶制品网状结构中的超细改性粘土不仅有分散橡胶制品内部应力的作用.同时由于其内部稳定的粘土-橡胶共价键使橡胶制品内部网状结构更致密牢固,模量增大从而使其物理机械性能进一步提高.如表3中以白碳黑作为增强剂的橡胶制品力学性能大于经超细粉碎而未经表面改性的粘土样品A.而经偶联改性的超细粘土作增强剂橡胶制品的力学性能与白碳黑的补强效果相近,均大于前述未经偶联改性超细粘土作填充剂的补强效果.实验结果也较好地证实这一观点.

(4) 在对粘土进行偶联改性时,应选择有机官能团结构与橡胶所用硫化体系相适应的偶联剂.使有机官能团在硫化时参与反应,生成硫化橡胶的化学键来达到更为理想的补强效果.本实验采用偶联剂 KH-845-4 及 KR-38S 达到预想的补强效果.实验结果(图1~4)还表明,随

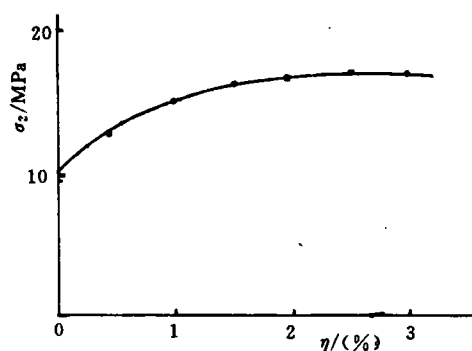


图1 KH-845-4的抗拉强度-偶联剂用量关系

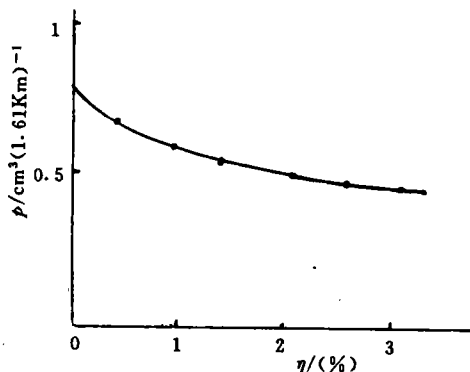


图2 KH-845-4的磨损-偶联剂用量关系

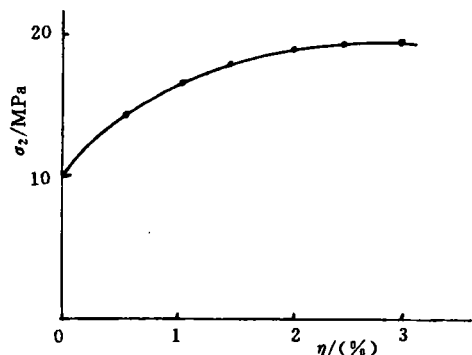


图3 KR-38S的抗拉强度-偶联剂用量关系

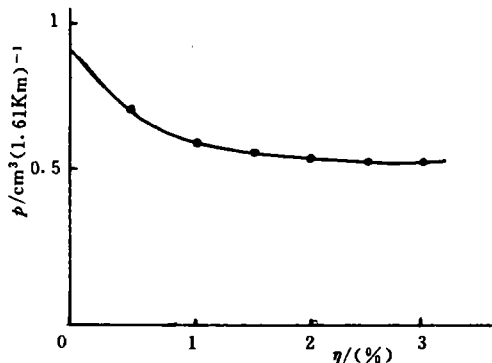


图4 KR-38S的磨损-偶联剂用量关系

着偶联剂用量增加,橡胶制品的物理机械性能增强,但当偶联剂用量超过2%以后,橡胶制品的物理机械性能变化不大.由于偶联剂价格较高,考虑改性粘土成本因素,采用2%偶联剂改性既能达到与白炭黑相近的补强效果又不至于使改性粘土价格太高,有较明显的经济效益.

总之,在一定工艺条件下经过超细粉碎和表面改性制成的粘土矿物粉料具有较好的补强效果,可与传统补强剂白炭黑相媲美.由于粘土矿物价格低廉,改性过程简单,其生产成本远低于白炭黑生产成本.采用超细改性粘土粉料作补强剂具有明显的经济效益.改性粘土作为一种新型的补强剂在橡胶工业特别是制鞋行业有非常广阔的应用前景.

### 参 考 文 献

- 1 吴季怀.高增值粘土精加工产品.中国矿业,1993,(9),78~90
- 2 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
- 3 方昭芬.硅烷偶联剂在鞋用浅色胶料中的性能研究.橡胶工业,1991,(11):655~657
- 4 化学工业部北京橡胶工业研究设计院编.化工产品手册——橡胶和橡胶制品.北京:化学工业出版社,1992.451~452

## Reinforcing Action of Ultrafine Modified Clay Dust on Rubber

Wei Congrong Wu Jihuan Wu Weiduan Zhang Jingyang

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

**Abstract** By ultrafine crush and coupling modification, ultrafine modified clay dust are prepared from clay mineral which are rich in Fujian. The effect of clay dust on mechanical performance of rubber products are studied theoretically and experimentally. These clay dust, varying in grain size, are prepared by different coupling technologies and coupling agents. A rubber reinforcer with good performance is thus obtained.

**Keywords** clay, ultrafine crush, surface modification, rubber, reinforcer