

# 新型橡胶补强剂的研究\*

魏从容 魏永聪 吴季怀

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州, 362011)

**摘要** 通过对粘土的物理和化学改性途径, 探索偶联剂 Si69 和 NT-105 对高岭土、绢云母的改性效果, 以及它们替代白炭黑作橡胶补强剂的可行性。

**关键词** 偶联剂, 粘土, 改性, 补强

**分类号** TQ 330.387

半个多世纪以来, 白炭黑以其优良的补强效果在橡胶工业中得到广泛应用。但是白炭黑的生产较烦杂, 成本高。随着橡胶工业迅速发展, 近年来一些先进国家致力于研究并应用生产成本较低的改性粘土取代白炭黑作为橡胶的功能填料, 已取得明显经济效益。我国是一个粘土矿产资源丰富的国家, 但粘土资源的应用与开发仅停留在作一般陶瓷原料和橡胶体积充填剂的使用水平上, 效益不高。因此, 对粘土进行深入应用研究具有积极的意义。

几年来, 我们从本省粘土矿物特点出发进行全面研究。通过对粘土的物理、化学综合改性, 提高其比表面积和表面活性, 使之达到或接近白炭黑的补强效果。我们与大型运动鞋厂合作, 以改性粘土取代鞋用白炭黑作为高级运动鞋鞋底补强剂进行试产, 经质量检验部门检测, 产品的机械性能及稳定性均符合生产要求, 达到或超过国家颁布的一类运动鞋性能指标。本文介绍部分有关的研究结果。

## 1 实验与结果

### 1.1 粘土样来源与制备

以福建某高岭土矿(a)和绢云母矿(b)为原料分别进行水洗精选、除杂、去表面水, 得到325目干样, 其化学成分如表1所示。

表1 粘土样品的化学组成(%)

| 样品 | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> 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                          | 0.24                           | 0.38             | 1.38 | 2.57 | 0.73             | 0.22              | 4.39  |

### 1.2 物理改性

取粘土样品 a、b 分别进行气流粉碎, 控制适当的添加量及气流流速, 得微米级粉料 A 和 B, 其粒度分布如表 2。

\* 本文 1996-09-23 收到; 福建省自然科学基金资助项目

表2 粘土样品和气流粉碎后样品的粒度分布(%)

| 样品 | 粘土样品的粒度分布        |                   |                    |                   | 样品 | 气流粉碎后样品的粒度分布     |                   |                    |
|----|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|----|------------------|-------------------|--------------------|
|    | <2 $\mu\text{m}$ | 2~5 $\mu\text{m}$ | 5~10 $\mu\text{m}$ | >10 $\mu\text{m}$ |    | <2 $\mu\text{m}$ | 2~5 $\mu\text{m}$ | 5~10 $\mu\text{m}$ |
| a  | 76.11            | 13.45             | 1.77               | 8.67              | A  | 96.25            | 3.75              | 0                  |
| b  | 33.26            | 17.46             | 10.64              | 4.68              | B  | 68.85            | 28.81             | 2.34               |

### 1.3 化学改性

分别取一定量的A和B,在一定温度和高速搅拌下以喷雾方式分别加入适量的硅烷偶联剂(Si69)或钛酸脂偶联剂(NT-105)<sup>[1]</sup>制得以下四种改性粘土.

- (1) A\* 为 A+硅烷偶联剂(Si69).
- (2) A<sup>1</sup> 为 A+钛酸脂偶联剂(NT-105).
- (3) B<sup>1</sup> 为 B+硅烷偶联剂(Si69).
- (4) B\* 为 B+钛酸脂偶联剂(NT-105).

### 1.4 胶片的制备及测试

1.4.1 配方 NR:110 g;SBR:30 g;M:3 g;DM:3.5 g;SPC:4 g;石蜡:1 g;硬脂酸:5 g;ZnO:8 g;二甘醇:4 g;S:5 g;填充剂及其配比见表3(比较基准:表中白炭黑80为最佳填充).

1.4.2 测试方法 在同等条件下混炼,硫化后,胶片室温静置24 h,切片测试.

1.4.2 测试结果 测试结果见表3,表中填充剂配比量 $w$ ,抗拉强度 $\sigma$ ,撕裂强度 $\tau$ ,磨耗 $v$ ,硬度 $h$ ,延伸 $\eta$ ,比重 $\rho$ .

表3 胶片的机械性能

| 样品             | $w/(%)$ | $\sigma/\text{MPa}$ | $\tau/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$ | $v/\text{cm}^3 \cdot (1.6 \text{ km})^{-1}$ | $h/\text{邵氏}$ | $\eta/(%)$ | $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|----------------|---------|---------------------|---------------------------------------|---|---------------|------------|--------------------------------------|
| a              | 60      | 3.2                 | 14.1                                  | 1.21  | 50            | 370        | 1.18                                 |
|                | 70      | 4.3                 | 15.7                                  | 1.10  | 51            | 381        | 1.19                                 |
|                | 80      | 5.1                 | 18.2                                  | 1.12  | 54            | 377        | 1.21                                 |
|                | 90      | 5.9                 | 14.6                                  | 1.16  | 56            | 360        | 1.23                                 |
|                | 100     | 4.1                 | 10.5                                  | 1.27  | 56            | 338        | 1.24                                 |
| A              | 60      | 6.4                 | 20.3                                  | 1.01  | 47            | 438        | 1.18                                 |
|                | 70      | 8.3                 | 22.6                                  | 0.96  | 51            | 443        | 1.21                                 |
|                | 80      | 9.8                 | 23.1                                  | 0.93  | 53            | 450        | 1.24                                 |
|                | 90      | 9.6                 | 21.7                                  | 1.02  | 58            | 447        | 1.24                                 |
|                | 100     | 8.9                 | 21.6                                  | 1.14  | 59            | 429        | 1.26                                 |
| A*             | 60      | 9.3                 | 24.7                                  | 0.64  | 50            | 453        | 1.17                                 |
|                | 70      | 12.0                | 27.1                                  | 0.60  | 55            | 470        | 1.19                                 |
|                | 80      | 14.3                | 29.2                                  | 0.56  | 59            | 491        | 1.22                                 |
|                | 90      | 15.2                | 29.1                                  | 0.49  | 62            | 483        | 1.23                                 |
|                | 100     | 14.1                | 28.9                                  | 0.57  | 64            | 471        | 1.24                                 |
| A <sup>1</sup> | 60      | 6.8                 | 22.1                                  | 1.02  | 51            | 425        | 1.19                                 |
|                | 70      | 9.7                 | 25.5                                  | 0.96  | 53            | 437        | 1.21                                 |
|                | 80      | 10.5                | 26.7                                  | 0.91  | 54            | 440        | 1.23                                 |
|                | 90      | 10.4                | 26.6                                  | 0.94  | 54            | 431        | 1.23                                 |
|                | 100     | 9.6                 | 24.6                                  | 1.04  | 57            | 439        | 1.25                                 |

续表 3

| 样品             | $w/(%)$ | $\sigma/\text{MPa}$ | $\tau/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$ | $v/\text{cm}^3 \cdot (1.6 \text{ km})^{-1}$ | $\eta/\text{邵氏}$ | $n/(%)$ | $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|----------------|---------|---------------------|---------------------------------------|---|------------------|---------|--------------------------------------|
| b              | 80      | 4.1                 | 16.1                                  | 1.02  | 64               | 405     | 1.22                                 |
| B              | 80      | 7.8                 | 22.7                                  | 0.67  | 62               | 463     | 1.20                                 |
| B*             | 80      | 13.6                | 33.1                                  | 0.42  | 65               | 498     | 1.21                                 |
| B <sup>1</sup> | 80      | 9.8                 | 24.3                                  | 0.59  | 64               | 437     | 1.21                                 |
| 白炭黑            | 80      | 14.1                | 30.5                                  | 0.53  | 56               | 499     | 1.16                                 |

## 2 讨论

### 2.1 补强效果与粘土物理改性关系

由表 3 可知,无论粘土改性与否,随粘土添加量增加,橡胶抗拉、撕裂强度、延伸率等性能均呈上升趋势,磨损略呈下降趋势,尤其经物理、化学综合改性后更显著。同时,它们都具有一饱和添加量。超过此量后,橡胶性能反而随之衰变,且此饱和度以及超过饱和度后,橡胶性能随添加量增加的衰变率(每添加 10 份粘土性能的改变值)均因粘土改性程度而变,改性越好,粘土添加量越多且衰变率越小。这说明粘土对橡胶补强作用不仅与粘土的粒度分布有关,而且与粘土表面活性密切相关,粒度越细粘土颗粒在橡胶中易于均匀分散、铺展,且粘土表面固有的 Lewis 酸点和 Bronted 酸点等活性点也随比表面积增大而显著增加<sup>[2]</sup>。这不仅增加了橡胶与粘土颗粒间的吸附(物理和化学吸附)强度,同时也大大提高了粘土的偶联反应。因此,粘土对橡胶补强效果不仅随添加量增加而增强,且随改性程度而显著增强。但当粘土超过一定添加量时,造成铺展不均匀,部分出现土包胶,这种不均匀的充填对橡胶的不良影响,尤其以没改性的粗粒度为突出,这也许是粘土添加饱和度及随后的衰变率随粘土改性程度而异的原因。

### 2.2 补强效果与粘土物理、化学综合改性关系

从表 3 可看出,物理改性尽管可提高粘土的补强性,但由于它仅是粒度和表面状态的变化,这对其表面活性的提高显然是有限的,故补强效果并不太显著。若在物理改性基础上再进行化学改性,其补强效果即可接近或达到白碳黑的水平。表 3 中所述粘土是一种亲水的无机化合物,它与疏水的有机聚合物橡胶很难直接作用。但是,粘土预先与一种既有亲水基团又有疏水基团两性基团组成的低分子化合物如偶联剂反应,生成表面具有疏水基团的粘土化合物。此化合物与橡胶在混炼、硫化过程中发生化学反应,形成稳定的粘土——橡胶共价化合物。这样,就可以根本上提高粘土对橡胶的补强效果。但是,要获得高活性的改性粘土,首先必须提高粘土的品位,并进行不可缺少的物理改性(如气流粉碎,煅烧等提高粘土与偶联剂的反应活性)后选择最佳的偶联剂。因此,物理改性是改性粘土的必要条件,而化学改性是改性粘土的充分条件。

### 2.3 补强效果与粘土类型、偶联剂关系

从表 3 可知,改性粘土对橡胶补效果不仅与粘土的矿物性质有关,而且与偶联剂的化学性质有关。如用(Si69)偶联剂改性的高岭土其补强效果明显优于(NT-105)偶联剂改性的高岭土,而绢云母的改性效果正好相反。对于相同偶联剂,如 NT-105 对高岭土、绢云母的改性,改性的绢云母对橡胶的补强效果显著优于改性高岭土。这说明了粘土和橡胶的种类不同,其组

成和结构各异. 它们各自对偶联剂的亲水或疏水基团都有最佳的化学性能和结构亲合性的要求. 因此, 必须根据粘土和有机高聚物的性能和结构、探索、筛选相适应的偶联剂才能获得理想的补强效果.

#### 2.4 改性粘土替代白碳黑的可能性

研究结果还表明, 目前改性粘土作橡胶补强剂存在较要害的问题是橡胶制品的比重比白碳黑补强的橡胶制品比重大一些, 显然, 对制作高档运动鞋底是不利的, 倘若欲降低比重就得适当提高用胶量. 这又不利于大幅度降低成本. 但在基本符合质量要求前提下, 可以通过适当增加改性粘土填充量来降低用胶量(如表3中90份A\*与80份白碳黑的补强效果接近), 经试产后核算, 采用改性粘土作补强剂可大大降低生产成本, 具有相当诱人的实用价值. 我们认为, 只要坚持不断探索橡胶高聚物与偶联剂及粘土性能结构的匹配, 筛选、改进橡胶制品配方, 不久的将来定能获得超过白碳黑的改性粘土补强剂.

### 参 考 文 献

- 1 戴梅英. 偶联剂在非炭黑填充胶料中的应用. 橡胶工业, 1986, (1): 45~51
- 2 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.

## A Study on a New Type of Rubber Reinforcer

Wei Congrong Wei Yongcong Wu Jihui

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

**Abstract** By physical and chemical modification, the authors explore the effect of modifying kaolin and sericite with the coupling agents Si69 and NT-105; and the feasibility of replacing white carbon with them as rubber reinforcer.

**Keywords** reinforcer clay, modification, coupling agent, reinforcement