

天然矿物作为硅橡胶补强剂的研究^{*}

沈 振 吴季怀 魏从容 张敬阳 胡东红

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 以天然矿物为原料, 通过选料处理, 超细粉碎, 可制成性能较好的硅橡胶补强剂. 探讨不同的矿物种类、粒径对硅橡胶制品力学性能的影响. 制成的硅橡胶补强剂可部分取代气相白炭黑.

关键词 硅橡胶补强剂, 超细粉碎, 天然矿物

分类号 TQ 333.93

硅橡胶与一般的有机橡胶相比, 具有非常优良的耐热性、耐寒性和耐候性以及电气特性, 其需要量正在稳步增长. 传统的硅橡胶补强剂是采用气相白炭黑, 因其价格昂贵 (3~5 万元/t) 使得硅橡胶制品的成本大为提高. 如果能通过某些物理化学加工, 把天然矿物 (3~5 百元/t) 制成硅橡胶补强剂, 不仅可以大大降低硅橡胶制品的成本, 同时还能提高天然矿物的附加值, 为矿物的利用提供一条新途径. 自然界的矿物, 在长期的成岩风化淋洗过程中, 其表面有结构残缺、表面羟基、Lewis 和 Brønsted 酸性点, 通过极性吸附、脱羟等形式可与有机化合物相互作用. 超细粉碎和表面改性能有效地提高天然矿物的比表面积和表面活性, 从而制成能替代白炭黑 (无定形 SiO_2) 使用的浅色硅橡胶补强剂.

本文报道我们在这方面的研究结果.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

原料采用 8 种不同的天然矿物 (A~H) 以及沈阳产 A-380 气相白炭黑 (S_1) 和江西产沉淀白炭黑 (S_2), 其化学成分如表 1. 其它材料有甲基乙烯基硅橡胶、二苯基硅二醇和过氧化苯甲酰等.

仪器设备有 QS-350 型超音速气流粉碎机、GH-10 型电热控温变速搅拌机、SK-160B 型双辊筒炼塑机、QLB-D400×400×2 型平板硫化机、硬度计、拉力机等.

1.2 超细粉制备

对原料 A, B, C, D 进行分离、提纯、分级, 得到较纯的初级产品, 然后用 QS-350 型超音速气流粉碎机进行超细粉碎. 加料速度、气压适宜时, 可获得粒度较细的微粉. 加工前后样品的粒度分布见表 2.

表 1 原料的化学成分(%)

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
A	60.68		0.51	4.46	26.89		0.11	0.21
B	99.50		0.05	0.31	0.07		0.02	0.05
C	53.04	0.17	0.10	44.10	2.23		0.04	0.16
D	53.18	0.53	0.12	45.11	0.63		0.14	0.24
E	45.74	36.44	0.34	0.13	0.03	0.03	1.38	0.08
F	74.37	19.38	0.25	0.27			0.68	0.04
G	53.52	34.93	0.73	0.38	1.38	0.24	2.57	0.22
H	0.32	0.40		53.40	0.72		0.085	0.20

表 2 样品超细前后的粒度分布(%)^①

粒级/ μm	A ₀	A ₁	A ₂	B ₀	B ₁
< 2	46.30	55.20	87.0	55.67	66.41
2~5	36.66	41.10	13.0	29.84	24.58
5~10	14.47	3.70		12.74	9.01
> 10	2.57			1.75	
粒级/ μm	C ₀	C ₁	C ₂	D ₀	D ₁
< 2	16.79	20.97	34.24		21.27
2~5	5.60	48.83	55.25	34.69	25.49
5~10	10.60	21.81	9.71	9.0	23.83
> 10	67.01	8.39	0.80	56.31	29.41

① 表头横项目各字母代号的下标 0 表示未超细粉,下标 1 表示一次超细微粉,下标 2 表示二次超细微粉

1.3 性能测试

取筛选出的四种天然矿物及其超细微粉、气相白炭黑(S₁)和沉淀白炭黑(S₂)作为填料,按表 3 的配方制成硅橡胶试样.其硫化条件为温度 140℃,时间 15 min,压力 14 MPa.采用常规方法测定硅橡胶试样的物理性质,其结果如表 4.

表 3 硫化硅橡胶配方表(按质量份数计)

组别	硅橡胶	二苯基硅二醇	过氧化苯甲酰	S ₁	S ₂	A	B	C	D
	120	2.5	2.0	60	—	—	—	—	—
	120	2.5	2.0	40	40	—	—	—	—
	120	2.5	2.0	40	—	40	—	—	—
	120	2.5	2.0	40	—	—	40	—	—
	120	2.5	2.0	40	—	—	—	40	—
	120	2.5	2.0	40	40	—	—	—	40

表 4 不同天然矿物对硅橡胶制品物理性能的影响

原料	抗拉强度/ MPa	100%定伸模量/ MPa	抗撕强度/ $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$	伸长率/(%)	硬度/邵尔 A	回弹率/(%)
A	4.14	3.33	13.3	147	67	56
B	4.64	3.10	13.1	167	66	59
C	4.34	3.70	14.3	126	75	58
D	4.18	3.96	15.7	114	78	60

续表 4

原料	抗拉强度/ MPa	100% 定伸模量/ MPa	抗撕强度/ $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$	伸长率/ $(\%)$	硬度/ 邵尔 A	回弹率/ $(\%)$
E	1. 26	—	6. 0	54	25	10
F	2. 55	2. 25	9. 7	127	64	39
G	3. 43	2. 40	12. 2	193	67	49
H	3. 53	2. 28	11. 9	193	63	42

2 结果与讨论

2. 1 矿物种类与补强性能的关系

为了解不同矿物种类与补强性能之间的关系,同时也从经济、来源等角度考虑,本文选取 8 种较具代表性的天然矿物作对比实验. 配方和硫化条件与上述相类似,制品的物理性能如表 4. 从表中可看出,矿物 A, B, C, D 的抗拉强度, 100% 定伸模量和抗撕强度比其它 4 种矿物要好; 矿物 H, G, F 的补强效果居中; 矿物 E 的补强效果最差. 主要原因是由于其内部存在较多的结构水,降低了补强效果. 以上分析说明矿物的品种不同,成分、结构、性能差异比较大,从而对硅橡胶的补强作用也有所不同. 为进行更深入的探讨,经比较筛选出补强效果较好的 4 种天然矿物 A, B, C, D, 作进一步的补强研究.

2. 2 粉体粒度对补强作用的影响

为探讨粉体粒度对硅橡胶补强作用的影响,将筛选出的 4 种矿物 A, B, C, D 分别进行超细粉碎,然后与硅橡胶进行硫化、物性测试,结果如表 5. 从表中不难发现,矿物 A, B, C, D 经超细粉碎后,抗拉强度、100% 定伸模量均有不同程度的提高. 另外还可以看到,对同一种矿物而言,二次超细微粉的补强效果要好于一次超细微粉,一次超细微粉的补强效果又要好于未超细微粉. 这表明天然矿物经超细粉碎或再次超细粉碎后,矿物粒度变得愈小,其表面积就愈大,表面活性愈高,与橡胶的作用面积也愈大,相互作用也就愈强,补强作用就愈显著.

表 5 超细微粉对硅橡胶制品物理性能的影响

组别	填料	抗拉强度/ MPa	100% 定伸模量/ MPa	抗撕强度/ $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$	伸长率/ $(\%)$	硬度/ 邵尔 A	回弹率/ $(\%)$
S ₁		6. 07	3. 92	18. 0	171	79	61
S ₂		4. 86	4. 41	16. 0	116	79	41
A ₀		4. 14	3. 33	13. 3	147	67	56
A ₁		5. 09	4. 17	15. 2	153	72	53
A ₂		5. 19	4. 34	14. 9	147	74	56
B ₀		4. 64	3. 10	13. 1	167	66	59
B ₁		5. 03	3. 66	14. 0	160	70	61
C ₀		4. 34	3. 69	14. 3	126	75	58
C ₁		4. 59	4. 01	13. 7	123	74	52
C ₂		4. 94	4. 25	14. 4	128	76	53
D ₀		4. 17	3. 95	15. 7	114	78	60
D ₁		4. 68	4. 13	14. 4	130	73	54

2.3 超细粉体与白碳黑的比较

为了进一步验证所筛选的4种天然矿物A、B、C、D及其超细微粉的补强效果,我们选取了气相白炭黑(S₁)和沉淀白炭黑(S₂)作为对照,其结果如表5。表中, 组分别为气相白炭黑(S₁)和沉淀白炭黑(S₂); , , 组分别为矿物A、B、C、D。从表5可以看到, 组中A₁、A₂、C₁、C₂、D₁的100%定伸模量已经超过气相白碳黑,硬度、回弹率也已接近气相白碳黑。此外,表5, 组中A₁、A₂、B₁、C₂的抗拉强度、回弹率、伸长率已经超过沉淀白碳黑,100%定伸模量、抗撕强度、硬度也已接近沉淀白碳黑。这表明我们研制的补强剂,其性能已接近白碳黑,有些性能甚至已经超过白碳黑。

以上分析表明,我们研制的超细矿物粉体可部分取代气相白炭黑作为硅橡胶补强剂。并且由于白碳黑价格昂贵,而我们研制的超细矿物粉体价格低廉,用于硅橡胶上可大大降低硅橡胶制品的成本,具有较高的经济价值和良好的应用开发前景。

参 考 文 献

- 1 吴季怀,魏从容,吴伟端等.一种橡胶补强剂——改性粘土超细微粉.材料研究学报,1997,11(5):535~538
- 2 魏从容,吴季怀,吴伟端.超细改性粘土粉料对橡胶的补强作用.华侨大学学报(自然科学版),1996,17(4):365~369
- 3 Dannenberg E M. Filler choices in the rubber industry. Rubber Chemistry and Technology, 1982, 55: 860~861

A Study of Natural Mineral as Reinforcing Filler of Silicone Rubber

Shen Zhen Wu Jihuai Wei Congrong

Zhang Jingyang Hu Donghong

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

Abstract With natural mineral as raw material, a reinforcing filler of silicone rubber with fairly good performance is prepared by way of material selection and ultrafine crush. A discussion is devoted to the effects of variety of minerals and grain size on the mechanical performance of silicone rubber product. The prepared re-inforcer of silicone rubber will partly replace precipitated silica or fumed silica.

Keywords re-inforcer of silicone rubber, ultrafine crush, natural mineral