

粘土矿物增强硅橡胶性能的研究^{*}

魏从容 吴季怀 沈 振 胡东红

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 通过物理化学方法的处理, 使粘土成为能改善有机硅橡胶机械物理性能的增强剂, 并探讨不同生产工艺对硅橡胶制品机械物理性能的影响.

关键词 硅橡胶, 超细改性, 粘土, 增强剂

分类号 TQ 333.93

在橡胶制品中, 粘土矿物作为一种廉价的补强剂的应用已有报道, 不过粘土矿物作为有机硅橡胶的增强剂报道甚少. 如何利用粘土自身特殊性, 通过一定方法提高其表面性能, 增加表面活性点, 增强有机硅橡胶机械物理性能的能力是粘土应用研究的一个新方向. 我们在这方面作了一些有益的尝试, 通过物理化学方法的处理使某些粘土矿物具有一定的增强性, 以部分取代气相白炭黑作硅橡胶的增强剂. 本文报道部分工艺和研究结果.

1 实验部分

1.1 设备与原料

高速气流粉碎机, 恒温高速搅拌机, 炼胶机, 平板硫化机, 模具, 拉力测验机, 切片机沉降天平, 硬度计.

A-380 气相白炭黑(福建南安高岭土, 代号 A), 滑石(江西上高硅灰石厂, 代号 B), 偶联剂 KH-921(三甲基乙烯基硅烷, 南京建业化工研究所). A, B 两种原料的粒度分布如表 1 所示.

1.2 粘土改性

以粘土 A, B 为原料进行气流粉碎分别得到产品 a, b, 用沉降法测定其粒度分布, 结果如表 2 所示.

表 1 粘土样品未经气流粉碎后的粒度分布(%)

样 品	< 2 μ m	2 ~ 5 μ m	5 ~ 10 μ m	> 10 μ m
A	46.30	36.66	14.47	2.57
B	55.67	29.84	12.74	1.75

表 2 粘土样品经气流粉碎后的粒度分布(%)

样 品	< 2 μ m	2 ~ 5 μ m	5 ~ 10 μ m	> 10 μ m
a	87.00	13.00	0	0
b	66.41	24.58	9.01	0

恒温条件下, 分别以经气流粉碎得到产品 a, b 为原料, 在搅拌机内进行高速搅拌, 加入适

量偶联剂 KH-921 进行偶联改性, 可得到产品 a, b. 把 a, b 各分成两份, 其中一份密闭保存, 代号为 M_a, M_b; 另一份置于空气中 7 d 的时间再收存, 代号为 K_a, K_b.

1.3 硅橡胶制品机械物理性能测试

分别以 A, a, M_a, K_a, B, b, M_b 和 K_b 等 8 种样品为填料, 按常规方法分别进行混炼和硫化. 硫化条件为压力 14 MPa, 温度 140 °C, 时间 15 min. 硅橡胶制品在室内搁置 24 h 后切片测试, 其机械物理性能如表 3 所示. 表中 σ 为抗拉强度, σ_0 为 100% 定伸模量, P 为撕裂强度, φ 为伸长率, h 为硬度, Q^* 为纯气相白炭黑(作增强剂).

表 3 硅橡胶制品的机械物理性能比较表

填 料	σ /MPa	σ_0 /MPa	P /kg·cm ⁻¹	φ (%)	h /邵尔
Q*	6.3	4.1	18.0	171	77
A	2.3	-	9.8	93	65
a	4.1	3.3	11.3	137	72
K _a	5.4	4.2	158	156	76
M _a	5.8	4.5	167	163	75
B	2.4	2.3	7.2	108	59
b	3.7	3.2	10.2	133	69
K _b	4.3	3.7	14.3	136	75
M _b	5.7	4.5	153	155	74

再以样品 a, M_a, b, M_b 为填料, 配方和硫化条件与上述一致, 但需改变混炼工艺(如适当延长炼胶时间、改变进料速率、增加“薄通”次数)等方法以制得硅橡胶制品. 按同样方法测试其机械物理性能, 结果如表 4 所示.

表 4 改变混炼工艺的硅橡胶制品机械物理性能比较表

填 料	σ /MPa	σ_0 /MPa	P /kg·cm ⁻¹	φ (%)	h /邵尔
Q*	6.3	4.1	18.0	171	77
a	4.6	3.7	12.7	145	75
M _a	6.1	5.1	17.7	165	76
b	4.2	3.6	11.3	142	71
M _b	6.4	5.3	18.2	150	79

2 结果与讨论

2.1 硅橡胶与增强剂的关系

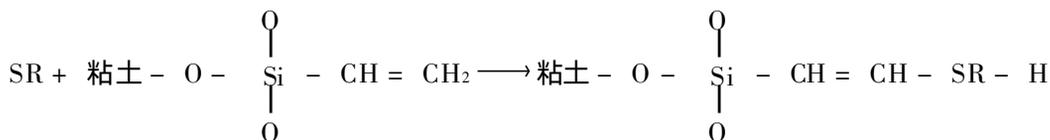
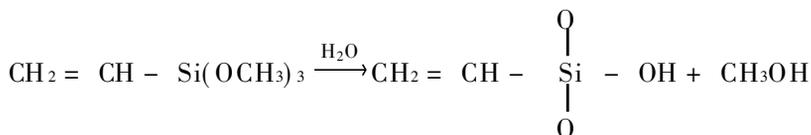
不添加硫化剂、增强剂的纯硅橡胶制品的强度、硬度等机械物理性能均很低, 没有应用价值. 因此, 除了硫化剂外还须添加一种能与之进行交联反应的填料, 加大硅橡胶内部网状结构结合力, 增加交联密度, 提高结合橡胶含量以增强硅橡胶制品的机械物理性能. 如何提高填料与硅橡胶的结合能力, 是填料能否作为硅橡胶增强剂的关键. 目前, 工业上大都使用气相白炭黑作增强剂, 其价格昂贵, 每吨约 3~5 万元.

由于粘土矿物存在表面缺陷, 表面羟基以及 Lewis 和 Brønsted 酸点等特性, 通过极性吸附、脱羟等方式可与有机硅橡胶作用^[1]. 实验中, 我们利用超细粉碎来提高其比表面积, 增加表面活性点, 使粘土/硅橡胶结合力增大, 改善了硅橡胶制品的机械物理性能, 如表 3 的填料

a, b 的增强效果均优于填料 A, B 的增强效果. 然而, 超细粉碎仅是增加粉体的表面积, 对硅橡胶的机械物理性能改善是有限的. 在此基础上, 利用偶联剂与粘土发生水解反应, 使粘土表面富含能与硅橡胶起反应生成稳定共价化学物的有机基因^[2]. 这样, 大大增加了硅橡胶制品内部网状结构的结合力, 使粘土对硅橡胶的增强能力显著增强(表 3).

2.2 分散性与增强效果的关系

比较表 3, 4 可以看出, 粘土经超细改性后增强效果有明显提高, 但其制品的机械物理性能显然不如同等条件下仅通过改善混炼工艺后制品的机械物理性能. 这是因为粘土粒度降低, 偶联剂的亲水性基团在微量水的作用下水解, 形成带有羟基的偶联剂^[3]. 它们在某温度范围内与粘土上的羟基相互作用, 脱水键合, 使偶联剂复盖在粘土的表面, 其反应式为



至一定粒级后, 表面积、表面能的提高使其易于聚集, 如图 1(a) 中的粘土(白者)聚集较明显. 这样就影响了粘土在硅橡胶网状结构中的均匀分散, 造成部分粘土表面活性点无法与硅橡胶有效结合, 所以硅橡胶制品的机械物理性能虽有很明显的提高, 却不能达到其应有的量级. 因此, 解决好降低粒度以提高填料表面活性与粒度降低使填料不易分散这一矛盾, 是进一步提高填料增强效果的一种行之有效的方法. 实验结果表明: 采用适当延长炼胶时间、增加“薄通”次数等工艺方法较好地解决这一问题, 如图 1(b) 中的粘土分散较图 1(a) 的好.



(a) 正常混炼工艺



(b) 改变混炼工艺

图 1 硅橡胶制品的电镜扫描图

2.3 水分对增强性能的影响

从表3还可看出, 密闭保存的改性粘土增强性优于置于空气中7 d后收存的同种改性粘土的增强性. 究其原因, 可能因为粘土矿物是亲水性无机物, 在放置过程中易吸附空气中的水分形成表面水, 在3~7 d内吸收水分约1.2%~3.0%. 这些表面水在交联硫化过程中破坏粘土与硅橡胶的有效结合, 降低粘土的增强性. 因此在改性粘土制备过程中, 应注意采取适当的保护措施.

3 结束语

(1) 某些超细改性粘土可增强硅橡胶的机械物理性能, 可以部分取代气相白炭黑作硅橡胶增强剂.

(2) 改性粘土在硅橡胶制品中的分散性越好, 对硅橡胶的增强性越高.

(3) 经核算, 改性粘土的价格大约是气相白炭黑的1/8, 部分取代气相白炭黑作硅橡胶制品增强剂可以降低生产成本.

参 考 文 献

- 1 黄继泰, 邵 伟. 活性白土性质及若干应用研究. 华侨大学学报(自然科学版), 1990, 11(3): 45~51
- 2 魏从容, 吴季怀. 超细改性粘土对橡胶的补强作用. 华侨大学学报(自然科学版), 1996, 17(4): 365~370
- 3 吴季怀. 一种橡胶补强剂——改性粘土超细微粉. 材料研究学报, 1997, 11(5): 535~539

A Study of Clay Minerals Which Reinforce the Performance of Silicone Rubber

Wei Congrong Wu Jihuan Shen Zhen Hu Donghong

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

Abstract By physical and chemical treatment, clay became reinforcer of silicone rubber which reinforces the mechanical performance of organosilicone rubber. A comparison was made on this effect of clay produced by different technologies.

Keywords silicone rubber, ultrafine modification, clay, reinforcer