

文章编号 1000-5013(2000) 03-0260-04

# 矿物粉体作硅橡胶制品增强剂的研究

魏从容 吴季怀

( 华侨大学化工学院, 泉州 362011 )

**摘要** 以天然矿物为原料, 通过超细粉碎和表面化学改性, 改变矿物粉体的性质和表面性质, 制备硅橡胶增强填料. 通过粉体表面能和硫化胶力学性能的测定, 研究不同矿物、表面积、表面能和偶联剂对硅橡胶制品性能的影响.

**关键词** 矿物, 表面改性, 硅橡胶, 增强剂

**中图分类号** TQ 336 **文献标识码** A

随着橡胶工业的不断发展, 特种橡胶制品因其独特的优良性能而广泛地应用到各行各业. 硅橡胶是特种橡胶体系的一个重要成员, 它具有耐高温、耐寒、耐候及良好电气特性等优良性能, 因而得到国防、航天航空、电子和医疗卫生等行业的青睐<sup>[1]</sup>. 然而, 目前工业上主要采用价格昂贵的气相白炭黑作硅橡胶的增强剂, 使得硅橡胶制品的成本偏高. 这就限制了硅橡胶的普及应用, 阻碍了硅橡胶工业的发展. 我国矿物贮量丰富、价格低廉, 表面富含 Lewis, Bronsted 酸点等活性点<sup>[2]</sup>. 我们利用矿物粉体的这些特殊性, 通过一系列物理化学方法处理, 使某些矿物具备与硅橡胶结合的能力, 增强硅橡胶的模量, 提高制品的力学性能. 用它们替代气相白炭黑作硅橡胶的增强剂, 不但可降低制品的成本, 而且提高粘土产品的附加值.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与设备

选用经除杂后的粉状硅灰石(f)、针状硅灰石(z)、滑石(h)等 3 种粘土矿物, 以及沈阳产 A-380 气相白炭黑(Q 作比较用)作样品. 它们的化学成分(w)如表 1 所示.

表 1 样品的化学成分表

样品	w SiO <sub>2</sub>	w Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	w Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	w CaO	w MgO	w K <sub>2</sub> O	w Na <sub>2</sub> O
f	0.530 4	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	0.441 0	0.022 3	0.4 × 10 <sup>-3</sup>	1.6 × 10 <sup>-3</sup>
z	0.531 8	5.3 × 10 <sup>-3</sup>	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	0.451 1	6.3 × 10 <sup>-3</sup>	1.4 × 10 <sup>-3</sup>	2.4 × 10 <sup>-3</sup>
h	0.606 8	0	5.1 × 10 <sup>-3</sup>	0.044 6	0.268 9	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	2.1 × 10 <sup>-3</sup>

设备有高速气流粉碎机, 恒温高速搅拌机, 炼胶机, 平板硫化机, 拉力机, 表面孔径测定仪, 沉降天平和硬度计等.

1. 2 粘土矿物的物理化学改性

分别取上述矿物置于气流粉碎机中进行气流粉碎. 控制适当的进料速率及气流流速, 得到产品 F, Z 和 H, 用沉降天平测定其粒度. 粘土矿物原料和粉碎产品的粒度分布, 如表 2 所示.

表 2 样品的粒度分布(%)

样品	< 2 $\mu\text{m}$	2 ~ 5 $\mu\text{m}$	5 ~ 10 $\mu\text{m}$	> 10 $\mu\text{m}$
f	16. 79	5. 60	10. 60	67. 01
F	34. 24	55. 25	9. 71	0. 80
z	0	34. 69	9. 00	56. 31
Z	21. 27	25. 49	23. 83	29. 41
h	46. 30	36. 66	14. 47	0
H	87. 00	13. 00	0	0

取定量 F 于高速搅拌机中升温高速搅拌, 至一定温度后恒温. 加入适量硅烷偶联剂 G, 继续恒温高速搅拌一定时间, 得到改性粘土  $F_G$ . 同样以钛酸酯偶联剂 T 改性粘土 F, 得到改性粘土  $F_T$ . 以上述方法改性粘土样品 Z, H, 分别得到改性粘土样品  $Z_G$ ,  $Z_T$ ,  $H_G$ , 和  $H_T$ .

1. 3 比表面积及表面自由能测定

采用氮吸附法(BET)测定粉体的比表面积  $S_m$ , 结果如表 3 所示. 采用双液法测定粉体的浸润角, 根据 Young 方程及 Fowkes 理论计算粘土样品的表面自由能及界面张力, 结果如表 4 所示. 表中  $F_s$  为表面自由能,  $F_{sl}$ 为色散分量,  $F_{sp}$ 极性分量,  $F_{sl}$ 表面张力.

表 3 样品的比表面积

样品	f	F	z	Z	h	H
$S_m/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	46. 5	54. 6	33. 5	53. 3	80. 2	99. 8

表 4 样品的表面自由能

样品	$F_s/\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$F_{sl}/\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$F_{sp}/\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$F_{sl}/\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$
f	36. 00	26. 50	9. 46	6. 05
$F_G$	12. 00	11. 50	0. 50	4. 93
$F_T$	31. 66	31. 64	0. 02	0. 27
h	54. 00	53. 90	0. 10	3. 89
$H_G$	30. 27	30. 20	0. 07	0. 18
$H_T$	13. 76	13. 73	0. 03	3. 09
z	82. 80	57. 90	24. 90	—

1. 4 硅橡胶制品的性能测试

硅橡胶制品由硅橡胶外加 33% 的填料、1. 5% 的二苯基硅二醇和 1. 0% 的过氯化苯甲酰制得. 硫化条件: 压力  $p$  为 14 MPa, 温度  $T$  为 140 , 时间  $t$  为 10 min. 分别以 f, F,  $F_G$ ,  $F_T$ , h,  $H_G$ ,  $H_T$ , z, Z,  $Z_G$ ,  $Z_T$  和 ( $F_G$ +  $H_T$ ) 为填料, 进行混炼、硫化. 按常规方法分别测定制品的抗拉强度  $\sigma_T$ 、撕裂强度  $\sigma_F$ 、延伸率  $\eta$ 、邵尔硬度  $H$  和结合橡胶的质量分数  $W$ , 结果如表 5 所示. 表中 Q 以气相白炭黑(占 55%)作填料, 作比较用.

表 5 制品的力学性能

填料	$\sigma_T/\text{MPa}$	$\sigma_F/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\eta/(\%)$	$H$	$W$
Q	6. 3	18. 0	171	76	0. 401
f	4. 5	14. 3	129	75	0. 302
F	5. 0	14. 7	133	76	0. 337

续表

填料	$\sigma_T/\text{MPa}$	$\sigma_F/\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\eta/(\%)$	$H$	$W$
F <sub>G</sub>	5.5	17.4	148	73	0.352
F <sub>T</sub>	6.1	14.9	203	71	0.396
h	4.2	13.3	146	69	0.311
H	5.4	15.2	160	74	0.347
H <sub>G</sub>	5.9	16.5	138	73	0.382
H <sub>T</sub>	5.4	13.2	237	64	0.362
z	4.4	14.4	124	78	0.316
Z	4.9	15.7	132	73	0.322
Z <sub>G</sub>	5.7	16.8	107	72	0.346
Z <sub>T</sub>	5.7	17.3	147	71	0.346
F <sub>G</sub> + H <sub>T</sub>	6.1	17.8	178	74	0.411

2 结果与讨论

2.1 超细粉碎对制品性能的影响

从表 5 可以看出,以物理改性的矿物粉体作填料,硅橡胶制品的力学性能比用原土样品作填料的硅橡胶制品在不同程度上均有所提高.这是因为矿物经超细粉碎(物理改性)后粒度变小,随着粉体粒度变小,其比表面积增大,矿物表面的活性点增多.这将增强矿物/硅橡胶基体界面间的相互作用力,使硅橡胶制品中“结合橡胶”含量提高.因此,硅橡胶制品的力学性能得到提高.

2.2 偶联改性对制品性能的影响

从表 5 可以看出,随着偶联改性(化学改性)的进一步进行,偶联剂在一定条件下通过水解反应与粘土牢固结合,使粘土表面带有可与硅橡胶发生共价化学反应的有机官能团<sup>[6]</sup>.这些有机官能团不仅能改善矿物与硅橡胶的相容性和矿物填料在硅橡胶中的分散效果,而且在硫化过程中能与硅橡胶发生共价反应.这样增大矿物与硅橡胶之间的结合力,提高硅橡胶中“结合橡胶”的含量<sup>[6]</sup>,从而使硅橡胶制品的力学性能得到显著提高.由此可见,偶联改性是矿物填料增强硅橡胶力学性能的关键.

矿物/硅橡胶间的粘附功与界面张力的比值( $W/F_{si}$ )越大,硅橡胶制品的力学性能越好<sup>[6]</sup>.从表 4 可以看出,随着超细粉碎、偶联改性的进行,矿物的表面自由能降低.矿物的界面张力与表面自由能的关系为  $F_s = F_{sd} + F_{sp}$ ,  $F_{sl} = (F_{sd}^{1/2} - F_{sl}^{1/2})^2 + (F_{sp}^{1/2} - F_{lp}^{1/2})^2$ .式中  $F_{ld}$ ,  $F_{lp}$  分别为测定用浸润液的色散分量和极性分量,均为一定值.由此式可以看出,矿物的界面张力和表面自由能与色散分量、极性分量均成正比关系,因此它们之间也成正比关系.所以,随着粘土表面自由能的降低,矿物硅橡胶间的粘附功与界面张力的比值上升,硅橡胶制品的力学性能亦随之提高.

2.3 矿物与偶联剂的匹配分析

由表 4、5 可知,不同偶联剂对不同矿物的改性效果不同,因而它们对硅橡胶制品力学性能的改变程度不同.硅烷偶联剂 G 改性的矿物粉体,对硅橡胶制品的撕裂强度有较好的改善.而钛酸酯偶联剂 T 改性的矿物粉体对硅橡胶制品的抗拉强度提高较多.这是因为不同偶联

剂所含的有机官能团不同, 它们与硅橡胶分子的结合亦不相同. 所以处理好矿物、偶联剂和硅橡胶三者间的匹配关系, 可以使硅橡胶制品获得最佳的力学性能. 实验中将硅烷偶联剂 G 改性的超细矿物粉体  $F_G$  和用钛酸酯偶联剂 T 改性的超细矿物粉体  $H_T$  按一定比例混合, 用作硅橡胶的增强剂. 发现硅橡胶制品的力学性能与纯气相白炭黑增强剂的制品的力学性能相近. 这说明改性矿物粉体基本上可以代替气相白炭黑用作硅橡胶增强剂.

### 参 考 文 献

- 1 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 11 ~ 23
- 2 黄继泰. 活性白土性质及若干应用探讨[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1990, 11(3): 273 ~ 277
- 3 方昭芬. 硅烷偶联剂在鞋用浅色橡胶中的性能研究[J]. 橡胶工业, 1991, 11: 655 ~ 657
- 4 吴季怀. 一种橡胶补强剂—改性粘土超细微粉[J]. 材料研究学报, 1997, 11(5): 535 ~ 538
- 5 胡东红. 矿物粉体的表面自由能及硅橡胶增强作用的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(2): 173 ~ 178

## A Study on Mineral Fines as Strengthening Agent to the Products of Silicone Rubber

Wei Congrong      Wu Jihuai

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Natural mineral is taken as raw material. By ultrafine crushing and surface chemical modification, the property of mineral fines and their surface property in particular are changed so as to prepare strengthening filler for silicone rubber. By measuring surface energy of mineral fines and mechanical performance of vulcanized rubber, a study is devoted to the influence of different minerals, surface area, surface energy and coupling agent on the performance of silicone rubber products.

**Keywords** mineral, surface modification, silicone rubber, strengthening agent