

改性粘土作为橡胶补强剂的研究*

魏从容 魏永聪 吴季怀 张敬阳
(华侨大学材料物理化学研究所,福建泉州 362011)

摘要 通过对粘土进行物理和化学改性,可制成橡胶补强剂,其补强效果接近或达到白炭黑水平。在对橡胶制品密度要求不高的情况下以它替代白炭黑,可明显降低成本。研究了偶联剂 KH-845-4和 KR-38S对高岭土、绢云母的改性效果,结果表明,用偶联剂 KH-845-4改性高岭土,其补强效果明显优于 KR-38S,而用 KR-38S改性绢云母,其补强效果优于 KH-845-4。

关键词 粘土,改性,偶联剂,橡胶,补强剂

自本世纪人们发现炭黑、白炭黑对橡胶有补强作用以来,橡胶工业得到了迅猛发展。但是由于能源危机等因素的影响^[1],造成橡胶制品的生产成本不断增加。因此,一些先进工业国家致力于研究、开发应用地球上蕴藏丰富、价格便宜的粘土,并对其进行物理、化学改性,使之具有补强橡胶的性能,从而替代白炭黑作为橡胶补强剂,取得了良好的经济效益。

我国是一个粘土矿产资源丰富的国家,但粘土资源的开发应用与先进国家相比较,水平相对较低,仅停留在作一般陶瓷原料和橡胶体积填充的应用水平,经济效益不高^[2]。因此对粘土进行深入研究,提高粘土产品附加值具有积极的意义。几年来,我们对粘土资源进行了系统的研究与开发,利用粘土矿物的自身特性,通过物理化学综合改性,取得了良好效果。同时,我们还与大型运动鞋厂合作试验开发,以改性粘土替代原鞋用白炭黑作高级运动鞋底补强剂进行试生产,也获得了成功。本文介绍部分研究结果。

* 国家自然科学基金及福建省自然科学基金资助项目。

作者简介 魏从容,男,28岁,助理研究员。1990年毕业于福州大学化学工程系,从事实验、教学工作。参与课题“无碳复写纸显色剂制备”通过部级鉴定,已发表论文2篇。

1 实验

1.1 粘土样品来源与制备

以福建某高岭土矿(a)和绢云母矿(b)为原料,分别水洗精选、除杂、去表面水得325目干样,其化学成分和粒径分布分别见表1和2。

表1 粘土样品的化学组成 %

组 分	样 品	
	a	b
二氧化硅	45.74	53.52
三氧化二铝	36.44	34.93
三氧化二铁	0.34	0.73
二氧化钛	0.03	0.24
氧化钙	0.13	0.38
氧化镁	1.03	1.38
氧化钾	1.38	2.57
氧化钠	0.08	0.22
灼烧减量	12.83	4.39

表2 粘土样品的粒径分布 %

样 品	< 2 μ m	2~ 5 μ m	5~ 10 μ m	> 10 μ m
a	76.11	13.45	1.77	8.67
b	33.26	17.46	10.64	38.64

1.2 物理改性

取粘土样品 a和 b分别进行气流粉碎,适当控制填充量及气流流速,得到微米级粉料 A和 B,其粒径分布如表3所示。

1.3 化学改性

分别取适量的 A和 B,在一定温度和高

表 3 气流粉碎后样品的粒径分布 %

样品	< 2 μm	2~ 5 μm	5~ 10 μm
A	96.25	3.75	0
B	68.85	28.81	2.31

速搅拌下以喷雾方式分别加入定量的硅烷偶联剂 KH-845-4 [双-(γ-三乙氧基甲硅烷丙基)四硫化物]和钛酸酯偶联剂 KR-38S [异丙基(二辛基焦磷酸氧基)乙二胺钛酸酯]^[3], 制得以下改性粘土: A* —— A+ KH-845-4, A' —— A+ KR-38S, B* —— B+ KR-38S, B' —— B+ KH-845-4

1.4 试样的制备

配方: NR+ SBR 100; 促进剂 M 2.1; 促进剂 DM 2.5; 防老剂 SPC 2.9; 石蜡 0.7; 硬脂酸 3.6; 氧化锌 5.7; 二甘醇 2.9; 硫黄 3.6(补强剂及其配比见表 4, 表

中白炭黑 57份为较佳填充量, 作为比较基准)。

硫化采用平板硫化机, 温度为 160℃, 压力为 15MPa。硫化胶在室温下静置 24h 后切片测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化胶的力学性能

硫化胶的力学性能如表 4 所示

2.2 粘土粒径和用量对橡胶力学性能的影响

粘土粒径和用量对橡胶力学性能的影响见表 4 和图 1~3

由表 4 可以看出, 不论粘土改性与否, 随着粘土填充量的增大, 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率等力学性能均呈上升趋势

表 4 硫化胶的力学性能

样品	用量 / 份	拉伸强度 / MPa	撕裂强度 / kN° m ⁻¹	磨耗量 (1.61km) / 邵尔 A 型		扯断伸长率 / %	密度 / Mg° m ⁻³
				cm ³	硬度 / 度		
白炭黑	57	14.1	30	0.53	56	499	1.16
a	43	3.2	14	1.21	50	370	1.18
a	50	4.3	15	1.10	51	381	1.19
a	57	5.1	18	1.12	54	377	1.21
a	64	5.9	14	1.16	56	360	1.23
a	71	4.1	10	1.27	56	338	1.24
A	43	6.4	20	1.01	47	438	1.18
A	50	8.3	22	0.96	51	443	1.21
A	57	9.8	23	0.93	53	450	1.24
A	64	9.6	21	1.02	58	447	1.24
A	71	8.9	21	1.14	59	429	1.26
A*	43	9.3	24	0.64	50	453	1.17
A*	50	12.0	27	0.60	55	470	1.19
A*	57	14.3	29	0.56	59	491	1.22
A*	64	15.2	29	0.49	62	483	1.23
A*	71	14.1	28	0.57	64	471	1.24
A'	43	6.8	22	1.02	51	425	1.19
A'	50	9.7	25	0.96	53	437	1.21
A'	57	10.5	26	0.91	54	440	1.23
A'	64	10.4	26	0.94	54	431	1.23
A'	71	9.6	24	1.04	57	439	1.25
b	57	4.1	16	1.02	64	405	1.22
B	57	7.8	22	0.67	62	463	1.20
B*	57	13.6	32	0.42	65	498	1.21
B'	57	9.8	24	0.59	64	437	1.21

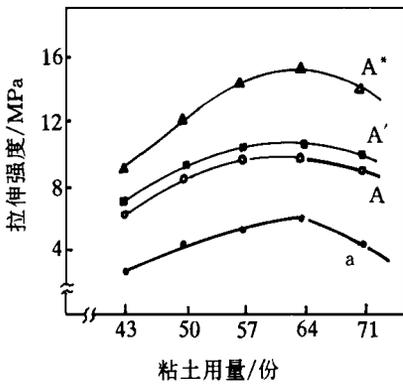


图 1 粘土用量对拉伸强度的影响

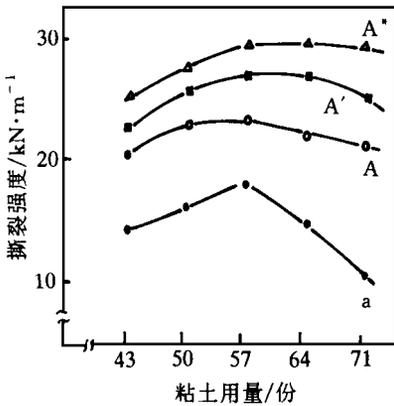


图 2 粘土用量对撕裂强度的影响

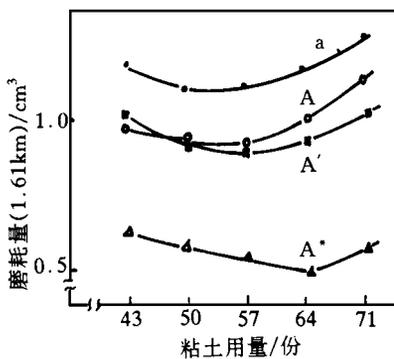


图 3 粘土用量对磨耗量的影响

势,磨耗量略呈下降趋势,尤其是经物理化学综合改性后更为明显。同时,它们都有一个最佳的填充量,超过此量后,硫化胶的力学性能反而下降,且在此最佳量以及超过此量后,硫

化胶的力学性能随填充量增大的变化率均因粘土改性程度而变:改性程度越高,粘土填充量越大,变化率越小。这说明粘土对橡胶的补强作用不仅与粘土的粒径分布有关,同时与粘土表面活性密切相关,粒径越小,粘土颗粒在橡胶中越容易均匀分散、铺展,且粘土表面固有的 Lewis (路易斯)酸点和 Bronsted (布朗斯台德)酸点等活性点也随比表面积增大而显著增加^[4]。这不仅增大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与橡胶的偶联反应效果。因此,粘土对橡胶的补强效果不仅是随填充量的增大而增强,而且也随粘土改性程度的增大而显著增强。但是当粘土填充量超过一定值后,会造成胶料中粘土颗粒结块,如果继续填充,甚至会出现“土包胶”,引起硫化胶的力学性能急剧下降,这种不均匀填充对橡胶力学性能会产生不良影响,尤其以不经改性的粗粒子粘土更为突出。这也许就是粘土最佳填充量随粘土改性程度而异的原因。

2.3 偶联改性对橡胶力学性能的影响

从表 4 和图 1-3 中也可看出,物理改性尽管可以提高粘土的补强效果,但由于它仅是粒径和表面状态的变化,对其表面活性的提高显然有限,故其补强效果并不显著,不能达到橡胶制品行业的生产要求。若在物理改性的基础上再进行化学改性(即偶联改性),其补强效果即可接近或达到白炭黑的水平,从而达到橡胶制品行业的生产要求(见表 4)。由于粘土是一种亲水的无机化合物,它与疏水的有机聚合物难以直接作用,倘若粘土预先与一种既含有亲水基团,又含有疏水基团的偶联剂发生反应,使粘土表面带有有机官能团,此有机官能团与橡胶分子在混炼、硫化过程中发生化学反应,生成稳定的粘土-橡胶共价键^[5],就可从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,首先必须对粘土进行精选,并进行不可缺少的物理改性(如水洗、除杂、气流粉碎等工

艺,以提高粘土与偶联剂的反应活性),然后再选择最佳的偶联剂

2.4 粘土与偶联剂的选择与匹配

由表 4 和图 1-3 可知,改性粘土对橡胶的补强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。如用偶联剂 KH-845-4 改性的高岭土,其补强效果明显优于偶联剂 KR-38S 改性的高岭土,而绢云母的情况正好相反。对于相同偶联剂(如 KR-38S),对高岭土和绢云母进行改性后发现,它们对橡胶的补强效果后者优于前者。这说明粘土与橡胶的种类不同,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。

2.5 改性粘土替代白炭黑的可行性

实验结果还表明,改性粘土作为橡胶补强剂存在着一个不利因素:其橡胶制品的密度比以白炭黑作补强剂的橡胶制品稍大。显然,这对工业生产中欲以改性粘土替代白炭黑作补强剂来降低生产成本是不利的。在实际生产中,如对制品密度要求严格,为了降低密度就必须适当增大用胶量,而橡胶的价格又远远高于白炭黑和改性粘土,此消彼长,根本不能降低成本,也就没有多大的实用价值。但如果生产中制品密度要求不高,以改性粘土替代白炭黑就可以明显降低成本,甚

至可适当增大改性粘土填充量以相对降低用胶量(如表 4 中 64 份 A* 与 57 份白炭黑的补强效果相近,仅密度稍大),我们在与厂家合作试生产后进行了成本核算,结果发现采用改性粘土替代白炭黑作橡胶补强剂,可大幅度降低成本,具有较高的实用价值。

3 结论

(1)以粘土为原料,经过物理化学改性后,可制成橡胶补强剂,其补强效果可接近或达到白炭黑水平。

(2)通过超细粉碎等物理改性可提高粘土的补强性能,但若要求大幅度提高补强性能就必须对其进行化学改性。

(3)不同的偶联剂适应不同的粘土矿物,要获得良好的补强性能必须选择适当的偶联剂。

参考文献

- 1 安又桢. 白炭黑表面性质对填充硅橡胶体系结构变化及补强性能影响. 特种橡胶制品, 1987; 8(1): 42~45
- 2 吴季怀. 高增值粘土精加工产品. 中国矿业, 1993; 2(6): 78
- 3 戴梅英. 偶联剂在非炭黑填充胶料中的应用. 橡胶工业, 1986; 33(1): 45~51
- 4 黄继泰. 活性白土性质及若干应用探讨. 华侨大学学报, 1990; 11(3): 273~277
- 5 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; 38(11): 655~658

收修改稿日期 1996-12-28

Study on Use of Modified Clay as Reinforcing Agent of Rubber

Wei Congrong, Wei Yongcong, Wu Jihuai and Zhang Jingyang

(Oversea Chinese University 362011)

Abstract A reinforcing agent of rubber has been developed by the physical and chemical modification of clay. The reinforcing effect of said agent is similar to that of silica. The cost is significantly decreased when it is replaced for silica in the rubber product whose density is not so critical. The effects of the coupling agents KH-845-4 and KR-38S on the modifi-

cation of clay and silk mica have been investigated. The results show that the reinforcing effect of the clay modified with KH-845-4 is much better than that of the clay modified with KR-38S; in contrast, KR-38S is more effective than KH-845-4 for the silk mica.

Keywords clay, modification, coupling agent, rubber, reinforcing agent

微机控制在胶鞋硫化工艺中的应用

传统的胶鞋硫化工艺是采用时间控制方法,即在硫化温度和压力一定时,用控制硫化时间来完成。硫化工艺确定了硫化时间是一个定值。在实际生产过程中,由于种种因素,本应不变的硫化温度是在一定范围内波动的,因而胶鞋的硫化程度波动较大,造成胶鞋硫化质量不稳定。为了克服这一缺点,保证即使在硫化温度有波动的情况下仍能使硫化程度达到要求,我们对厂现有硫化罐进行了改造,并利用微机控制硫化工艺,获得了满意的效果。

胶鞋硫化微机控制系统采用计算机两级网络控制。一级控制采用的是 PC 可编程序控制器,一台 PC 机控制一台硫化罐,完成对硫化罐的程序控制。二级控制采用 IBM 兼容高档微机,配置彩监和记录打印机,完成对每台硫化罐的等效硫化计算及温度、压力等参数的检测和调节计算。

编入微机的硫化工艺控制软件均采用等效硫化的控制方式,即首先计算出胶料达到正硫化时的硫化效应值,在硫化工艺的控制过程中利用微机具体分析处理硫化温度等对硫化程度的影响,适当延长或缩短硫化时间,使胶料达到适宜的硫化效应值,也就是利用硫化效应来反映硫化程度,从而实现等效硫化的控制。

采用微机控制后,应用情况及效益分析如下:

(1)在硫化条件正常的情况下,使产品达到了最佳硫化程度,杜绝了过硫和欠硫现象,产品外观与内在质量都得到了提高。即使在停风、停电、停汽或气压不足等情况下,如果在延时范围内,微机均可自动调节,保证工作

正常进行。

(2)避免了人工操作易出现的目测仪表不准、忘操作、估算等各种失误和误差,较好地实现了硫化工艺参数的精确控制。风压控制精度 $\pm 0.02\text{MPa}$,温度控制精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

(3)硫化时间随温度变化自动调整,可缩短硫化时间,提高效率,节约能源。而且还可减轻劳动强度,改善劳动环境。

此外,微机还能把各种硫化过程的参数储存、打印,记录准确,便于管理。

(牡丹江橡胶四厂 胡志平供稿)

不阻塞型聚氨酯橡胶筛板开发成功

山西省化工研究所合成材料厂开发成功的不阻塞型聚氨酯橡胶筛板已被煤炭部列为新技术推广项目。

这种橡胶筛板是山西省化工研究所合成材料厂自行设计、生产的与国产筛机配套的系列化聚氨酯筛板。它包括方孔筛板、弛张筛板和条缝筛板三大系列 20 多个品种。它充分利用聚氨酯优良的耐磨性、高强度、高伸长率和高弹性等特性,并采取合理的筛孔结构和安装结构,具有耐磨性突出、寿命长、成本低、耐腐蚀、不易燃烧、筛分率高等特点,是钢板冲孔筛、不锈钢编织(焊接)筛理想的替代产品。该产品在亚洲最大的选煤厂——山西安太堡露天矿选煤厂使用表明,性能超过进口同类产品,而价格仅为进口产品的 1/3。该产品还在选煤、选矿、洗煤等行业中得到广泛的应用,并取得良好的经济效益和社会效益。这一产品先后通过了山西省和中国统配煤矿总公司的技术鉴定,并被评为国家级新产品。

(摘自《中国化工报》,1997,1,17)