

滑石-硅灰石复合矿物填料作为硅橡胶补强剂的研究^{*}

沈 振 吴季怀^{* *}

(浙江省技术监督检测研究院, 杭州 310013)

摘要 将滑石、硅灰石等天然矿物通过超细粉碎、表面改性制成填料, 作为硅橡胶补强剂, 探讨粉体的粒度、偶联剂种类及不同改性填料相互间的协同作用对硅橡胶硫化胶力学性能的影响。结果表明, 滑石、硅灰石经超细粉碎后, 其拉伸强度和 100% 定伸应力提高; 硅烷类偶联剂对硅灰石的补强效果较好, 硼酸酯类偶联剂对滑石的补强效果较好; 滑石-硅灰石复合矿物填料的补强性能优于沉淀法白炭黑, 接近气相法白炭黑, 可部分替代气相法白炭黑作为硅橡胶补强剂。

关键词 硅橡胶, 补强剂, 复合矿物填料, 滑石, 硅灰石, 偶联剂

硅橡胶作为特种合成橡胶的一大胶种, 具有耐高温、耐寒, 电气特性好及无毒、无味等一系列优异性能, 对工业、国防和医疗卫生等事业的发展具有特殊作用。传统的硅橡胶补强填料采用气相法白炭黑, 但其价格昂贵, 生产成本低, 阻碍了硅橡胶制品的广泛使用。若通过某些物理化学处理, 把储量丰富且廉价的滑石、硅灰石等天然矿物加工成硅橡胶补强填料, 可促进硅橡胶工业的发展, 为天然矿物的开发利用开辟一条新途径^[1, 2]。

矿物粉体的物理形态、表面化学性质、粉体与聚合物的界面行为是决定粉体补强性能的关键因素。滑石、硅灰石等天然矿物具有层状和纤维状结构, 对聚合物的补强十分有利; 另外它们表面存在各种各样的结构残缺、表面羟基、Lewis 和 Bronsted 酸性点, 通过极性吸附、脱羟等形式可与聚合物基体作用。近代粉体工程和表面技术的进展为改善矿物的物理形态和表面性能提供了强有力的手段, 通过超细粉碎可使矿物的粒度达到亚微米级, 通过接枝改性可改变矿物表面的基团和亲和性。本文在超细微粉^[3]和表面改性^[4]研究的基础上, 重点介绍滑石-硅灰石复合矿物填料补强硅橡胶的研究结果。

1 实验

1.1 主要原材料

滑石(A), 营口滑镁集团公司产品; 硅灰石(C), 江西上高硅灰石总厂产品; 气相法白炭黑 A-380(S₁), 沈阳永新化工股份有限公司产品; 沉淀法白炭黑(S₂), 江西南吉化工集团公司产品; 硅烷偶联剂(G₁ 和 G₂)和硼酸酯类偶联剂(P₁)等均为市售工业品。滑石和硅灰石的化学组成见表 1。

表 1 原料的化学组成质量分数

组 分	滑石	硅灰石
二氧化硅	60.68×10^{-2}	53.04×10^{-2}
三氧化二铝	0	0.17×10^{-2}
三氧化二铁	0.51×10^{-2}	0.10×10^{-2}
氧化钙	4.46×10^{-2}	44.10×10^{-2}
氧化镁	26.89×10^{-2}	2.23×10^{-2}
氧化钾	0.11×10^{-2}	0.04×10^{-2}
氧化钠	0.21×10^{-2}	0.16×10^{-2}

1.2 试验设备

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 平板硫化机。

1.3 材料制备

1.3.1 超细粉制备

对滑石和硅灰石进行分离、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。在加料速度、气压适宜时获得粒度较小的微粉。超细加工前后填料粒度分布如表 2 所示。

^{*} 国家自然科学基金资助项目。
^{*} * 现任华侨大学材料物理化学所所长。

作者简介 沈振, 男, 1973 年出生。1995 年毕业于福建华侨大学生化工程专业, 1998 年获材料专业硕士学位。

表 2 填料超细粉碎前后的粒度分布 %

粒径/ μm	填 料 代 号			
	A ₀	A ₁	C ₀	C ₁
< 2	46.30	55.20	16.79	20.97
2~5	36.66	41.10	5.60	48.83
5~10	14.47	3.70	10.60	21.81
> 10	2.57	—	67.01	8.39

注: A₀ 和 C₀ 为未超细粉, A₁ 和 C₁ 为超细微粉。

1.3.2 改性矿物微粉的制备

(1)干法改性

称取经超细粉碎后的矿物微粉 A₁ 和 C₁, 置于控温器中快速搅拌, 加热至适当温度后分别加入适量硅烷偶联剂 G₁ 和 G₂, 恒温一段时间后缓慢降至室温, 得到干法改性微粉 A_{G₁}, A_{G₂}, C_{G₁} 和 C_{G₂}。

(2)机械力化学改性

分别称取未超细粉 A₀ 和 C₀, 掺入一定量的硼酸酯类偶联剂 P₁, 置于搅拌器中快速混合均匀, 然后用 QS-350 型超音速气流粉碎机进行超细粉碎, 得到机械力化学改性微粉 A_{P₁} 和 C_{P₁}。

1.4 试验配方

硫化硅橡胶配方如表 3 所示。

表 3 硫化硅橡胶配方 份

组 分	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
硅橡胶	120	120	120	120	120
二苯基硅二醇	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
过氧化苯甲酰	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
气相法白炭黑	60	40	40	40	40
沉淀法白炭黑	0	40	0	0	0
超细改性粉 A ¹⁾	0	0	40	0	30(A _{P₁}) ³⁾
超细改性粉 C ²⁾	0	0	0	40	30(C _{G₂}) ³⁾

注: 1) 包括 A₁, A_{G₁}, A_{G₂} 和 A_{P₁}; 2) 包括 C₁, C_{G₁}, C_{G₂} 和 C_{P₁};
3) A_{P₁} 与 C_{G₂} 同时加入。

1.5 试样制备与性能测试

以超细改性微粉、气相法白炭黑和沉淀法白炭黑作为填料, 按配方制成硅橡胶试样, 硫化条件为 140 ℃× 15 min, 压力为 14 MPa。采用常规方法测定硅橡胶硫化胶的物理性能。

2 结果与讨论

2.1 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, 将超细粉碎前后的滑石和硅灰石粉体分别填充硅橡胶中, 测试其物理性能, 结果如表 4 所示。从表 4 可以看出, 滑石和硅灰石经超细粉碎后, 其拉伸强度和 100% 定伸应力提高。这表明天然矿物经超细粉碎后, 矿物粒度愈小, 其表面积就愈大, 表面活性愈高, 与硅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 4 粉体粒度对硅橡胶硫化胶物理性能的影响

项 目	填 料 代 号			
	A ₀	A ₁	C ₀	C ₁
邵尔 A 型硬度/度	67	72	75	74
拉伸强度/MPa	4.1	5.1	4.3	4.6
100%定伸应力/MPa	3.3	4.2	3.7	4.0
扯断伸长率/%	147	153	126	123
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	13.0	13.9	14.0	12.8
回弹值/%	56	53	58	52

2.2 偶联剂种类对补强作用的影响

为研究偶联剂种类对硅橡胶补强作用的影响, 选用 3 种不同的偶联剂(G₁, G₂ 和 P₁) 进行比较。按干法改性和机械力化学改性微粉的制备方法得到 6 种不同改性超细微粉 A_{P₁}, A_{G₁}, A_{G₂}, C_{P₁}, C_{G₁} 和 C_{G₂}。将这 6 种改性超细微粉及未改性超细微粉 A₁ 和 C₁ 作为填料, 按配方制成硅橡胶试样, 测试其物理性能, 结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出, 改性后试样的拉伸强度和撕裂强度比未改性试样有所提高。这说明矿物微粉经偶联剂改性后, 增强了与硅橡胶的相容性, 改善了矿物填料在硅橡胶中的分散效果, 从而提高了补强作用。从表 5 还可以看出, 硅烷类偶联剂(G₂) 对硅灰石的补强效果较好, 硼酸酯类偶联剂对滑石的补强效果好。这说明偶联剂种类不同对不同填料体系的硅橡胶的补强作用也不同。

2.3 复合矿物填料对补强性能的影响

将滑石用硼酸酯类偶联剂改性, 硅灰石用硅烷偶联剂改性, 然后将其混合掺入硅橡胶中, 考察复合材料的性能是否会因两种填料的协同作用而有所提高。为此, 按配方进行混炼、硫化, 测试其物理性能, 并与气相法白炭黑和沉淀法白炭黑进行比较, 结果如表 6 所示。

从表 6 可以看出, 填料 A_{P₁} 和 C_{G₂} 填充硅橡

表 5 偶联剂种类对硅橡胶硫化胶物理性能的影响

项 目	填 料 代 号							
	A ₁	A _{P₁}	A _{C₁}	A _{C₂}	C ₁	C _{P₁}	C _{C₁}	C _{C₂}
邵尔 A 型硬度/ 度	72	71	71	73	74	65	72	73
拉伸强度/ MPa	5. 1	5. 6	5. 2	5. 3	4. 6	5. 2	5. 1	5. 6
100%定伸应力/ MPa	4. 2	3. 6	4. 4	4. 5	4. 0	3. 0	5. 0	5. 1
扯断伸长率/ %	153	213	138	135	123	237	107	118
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	13. 9	17. 1	14. 3	14. 5	12. 8	16. 2	13. 5	12. 9
回弹值/ %	53	53	55	56	52	46	58	58

表 6 复合矿物填料对硅橡胶硫化胶物理性能的影响

项 目	填 料 代 号				
	S ₁	S ₂	A _{P₁}	C _{G₂}	A _{P₁} +C _{G₂}
邵尔 A 型硬度/ 度	82	79	71	73	75
拉伸强度/ MPa	6. 3	4. 9	5. 6	5. 6	5. 9
100%定伸应力/ M Pa	3. 7	4. 4	3. 6	5. 1	4. 9
扯断伸长率/ %	225	116	213	118	150
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	17. 7	15. 7	17. 1	12. 9	16. 1
回弹值/ %	48	41	53	58	39

胶的拉伸强度虽已超过沉淀法白炭黑, 接近气相法白炭黑水平, 但尚有某些性能仍未达到最优, 如填料 A_{P₁} 的 100%定伸应力较低, 填料 C_{G₂} 的撕裂强度还不够理想。

将由两种填料互相掺合而得到的新型补强填料加入到硅橡胶中, 胶料的性能有较大改善。填料 A_{P₁} 和 C_{G₂} 的同时加入, 不仅提高了 100%定伸应力, 而且增大了拉伸强度, 其性能优于沉淀法白炭黑; 胶料的拉伸强度、撕裂强度和回弹值已接近气相法白炭黑水平, 100%定伸应力超过了气相法白炭黑。

3 结 论

通过以上分析表明, 滑石、硅灰石经超细粉碎后, 其拉伸强度和 100%定伸应力提高; 硅烷偶联剂对硅灰石的补强效果较好, 硼酸酯类偶联剂对滑石的补强效果较好。经超细粉碎、表面改性制成的滑石-硅灰石复合矿物填料可部分替代气相法白炭黑作为硅橡胶补强剂, 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——改性粘土超微粉. 材料研究学报, 1997, 11(5): 535

2 Cochrane H, Lint C S. The influence of fumed silica properties on the processing curing and reinforcement properties of silicone rubber. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(1): 48

3 沈 振, 吴季怀, 魏从容, 等. 天然矿物作为硅橡胶补强剂的研究. 华侨大学学报(自然科学版), 1998, 19(1): 31

4 沈 振, 吴季怀, 魏从容, 等. 表面改性在硅橡胶补强制备中的应用. 中国矿业, 1998, 7(1): 73

收稿日期 1998-12-12

东明县玉皇实业有限公司化工分公司

玉皇牌系列溶剂油

本公司是以生产溶剂油为主的石油化工企业, 产品有: 甲基发泡剂、6[#]、120[#]、260[#]溶剂油。其中 120[#]溶剂油主要用于橡胶工业, 轮胎工业作溶剂, 本产品具有溶解性好, 渗透性强, 扩散速度快等优点, 而且无色、无毒、无污染, 十余年来, 客户遍及苏、鲁、豫、皖、冀、京、津等省市, 深受用户好评。

地址: 山东省东明县海头乡 玉皇庙 邮编: 274512 电话: (0530)7611121

联系人: 王金生 开户行: 东明县工行 帐号 24501937 税号: 372930869294885