

改性石墨矸石粉补强天然橡胶性能的研究

陈 静¹, 许 遼^{2*}, 杨日敏¹, 潘荣楷¹, 彭 政²

(1. 湛江师范学院 化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048; 2. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

摘要:研究改性石墨矸石粉补强天然橡胶(NR)的性能,并以煅烧温度、煅烧时间和偶联剂用量为 3 个因子通过正交试验来研究石墨矸石粉的最佳改性条件。结果表明:与炭黑补强胶料相比,石墨矸石粉补强胶料具有相似的硫化特性,焦烧时间略长。改性石墨矸石粉对 NR 具有明显的补强作用。SPSS 软件分析的硫化胶物理性能结果显示,改性条件对补强性能影响主次顺序为偶联剂用量、煅烧温度和煅烧时间。正交试验分析确定石墨矸石粉的最佳改性条件为:煅烧温度 800 ℃,煅烧时间 1.5 h,偶联剂用量(占石墨矸石粉质量的比例) 2.2%。

关键词:石墨矸石粉;改性;天然橡胶;补强

中图分类号:TQ330.38+3;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)01-0029-04

橡胶具有很多优异的性能,是重要的工程材料。作为此类高聚物的补强填料不仅降低了橡胶制品的成本,而且可提高其性能,是高聚物材料不可缺少的组成部分。从 20 世纪 60 年代以来,由于世界能源危机,人们开始采用来源广泛的非金属矿物作为橡胶补强填料。制备性能优良、价格便宜的填料成为最近几年橡塑填料研究领域的热点^[1-3]。目前,全球每年炭黑总产量的 90%~95%用于橡胶工业,而现在橡胶制品所用的炭黑大都由天然气制造。随着天然气(包括石油)资源的日益趋紧,炭黑的价格将会不断上扬。国内外的一些工作者开展了利用煤矸石粉作为橡胶补强剂的研究,并对其活化机理进行了初步研究探讨,取得了一定的成果^[4-9]。

石墨矸石是石墨开采中副产的工业固体废弃物。石墨矸石粉是以石墨矸石为主要原料,通过细碎、表面改性等深度加工生产的有机高分子聚合物填料。其主要成分为二氧化硅、氧化铝、氧化铁及类炭黑物质^[10],具有稳定的结晶结构,分子内各质点都严格按照一定规律有序排列,化学成分稳定。本工作研究改性石墨矸石粉补强天然橡

胶(NR)的性能,并通过改变煅烧温度、煅烧时间和偶联剂用量 3 个因素来研究石墨矸石粉的最佳改性条件。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 SCR5,海南琼海天宝橡胶工贸有限公司提供;石墨矸石粉,平均粒径约 25 μm ,福建永安市新超矿业有限公司提供;炭黑 N330,天津海豚炭黑有限公司产品。

1.2 配方

基本配方:NR 100,炭黑 N330 35,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂 NS 0.7,硫黄 2.25。

试验配方采用改性石墨矸石粉(变工艺)等量替代炭黑,其余同基本配方。

1.3 设备与仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;XLB-D 型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;DHG-101-3A 型电热恒温鼓风干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司产品;JB-500D 型电动搅拌机,上海精密仪器有限公司产品;恒温磁力搅拌器,深圳市沙头角国华仪器厂产品;SX2-512 型箱式电阻炉,中国上海实验电炉厂产品;3365 型万能材料拉力机,美国英斯特朗公司产品;

基金项目:海南省自然科学基金资助项目(511118)

作者简介:陈静(1970—),女,湖南株洲人,湛江师范学院副教授,硕士,主要从事天然橡胶及胶乳的性能及应用研究工作。

* 通信联系人

MDR2000 型无转子硫化仪,美国阿尔法科技公司产品。

1.4 试样制备

取一定质量的石墨矽石粉于瓷坩埚中,盖上坩埚盖,将其置于箱式电阻炉中,于设定温度下保温一定时间后趁热取出,放入置于冰水浴上的瓷盘中急剧冷却,待冷却至室温时,进行改性处理。

改性处理采用干法工艺,称取 100 g 石墨矽石粉加入 500 mL 烧杯中,在电动搅拌器高速搅拌下,于室温下慢慢滴加添入偶联剂 KH-570 的乙醇溶液(质量分数为 0.15),高速搅拌 1 h,使偶联剂 KH-570 与石墨矽石粉充分均匀混合后即制得改性石墨矽石粉。

按正交试验设计表 $L_9(3^4)$ 安排试验,通过改变煅烧温度、偶联剂 KH-570 用量(以占石墨矽石粉质量百分比计)和煅烧时间 3 个因素对石墨矽石粉进行处理^[10-11],并以此 3 个因素为试验因子,每个因子各选 3 个水平,如表 1 所示。石墨矽石粉正交试验方案如表 2 所示。

表 1 因子与水平

水 平	因 子		
	A	B	C
1	600	1.5	1
2	700	2.2	1.5
3	800	3	2

注:A—煅烧温度(℃),B—偶联剂用量(%),C—煅烧时间(h)。

表 2 正交试验方案

试验号	因 子		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

胶料在开炼机上按照 GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及其制样方法》进行混炼,加料顺序为:NR→硬脂酸、氧化锌→改性石墨矽石粉→促进剂 NS、硫黄→薄通 3 次后下片。混炼胶

在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃×15 min。

1.5 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 石墨矽石粉组分测定结果

通过化学分析方法^[11]测得石墨矽石粉中二氧化硅质量分数为 0.316 3,氧化铁质量分数为 0.060 2,氧化铝质量分数为 0.168 1,水分质量分数为 0.014 2,灰分质量分数为 0.765 9,挥发分质量分数为 0.083 4,固定碳质量分数为 0.136 5。

2.2 硫化特性

改性石墨矽石粉补强 NR 的硫化特性如表 3 所示。

从表 3 可以看出,除 1 号试样外,其余试样的 t_{10} 和 t_{90} 均大于 0 号试样,这表明在相同的硫化体系下,采用改性石墨矽石粉等量替代炭黑 N330 补强 NR 的硫化诱导期较长,能够保证加工安全性。1~9 号试样的 t_{90} 均略大于 0 号试样,但差别不明显,说明其硫化速率比较接近。5 和 7 号试样的 M_H 最大,说明在该条件下处理的石墨矽石粉补强 NR 具有最大的弹性模量。

2.3 物理性能

改性石墨矽石粉补强 NR 的物理性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出,与炭黑 N330 补强 NR 相比,改性石墨矽石粉补强 NR 的 300% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均较小。改性石墨矽石粉对 NR 具有一定的补强作用,但补强性能受活化处理条件影响。

为了进一步探讨活化处理条件对补强效果影响的主次关系,采用方差分析方法确定最佳工艺条件。以拉伸强度作为因变量,A,B 和 C 作为自变量,通过 SPSS 软件进行方差分析^[12],结果如表 5 所示。

表 3 改性石墨矽石粉补强 NR 的硫化特性(150 ℃)

项 目	试验号									
	0*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$M_L/(dN \cdot m)$	0.56	0.79	0.72	0.34	0.44	0.63	0.60	0.48	0.56	0.62
$M_H/(dN \cdot m)$	10.45	8.79	8.52	8.32	8.48	8.90	8.64	8.90	8.74	8.60
t_{s1}/min	3.58	4.05	6.19	5.01	5.40	5.36	6.12	5.27	4.48	5.38
t_{s2}/min	4.26	4.39	6.54	5.34	6.16	6.07	6.45	5.57	5.16	6.08
t_{10}/min	4.01	3.56	6.09	4.53	5.31	5.29	6.03	5.21	4.41	5.30
t_{90}/min	10.28	10.08	11.55	10.40	11.29	11.13	11.49	10.55	10.14	11.04

注：* 基本配方。

表 4 改性石墨矽石粉补强 NR 的物理性能

项 目	试验号									
	0*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
300%定伸应力/MPa	6.85	4.08	3.80	4.03	3.94	3.70	3.85	4.02	4.15	3.84
拉伸强度/MPa	28.36	21.65	23.73	22.28	21.36	22.75	21.29	21.79	23.22	22.89
拉断伸长率/%	680	607	632	613	604	647	614	599	594	624
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	43	43	45	46	43	43	46	46	45

注:同表 3。

表 5 方差分析结果

项 目	因 子		
	A	B	C
Ⅲ型平方和	1.894	3.266	7.56
均方	9.47	1.63	3.78
$F^{(1)}$	522.574	901.100	208.535
$P^{(2)}$	0.02	0.01	0.05

注:1)表征因子影响程度的大小, F 值越大,表示该因子对考察目标影响越显著;2)表征检验因子影响的显著性。

从表 5 可以看出,3 个影响因子的 F 值分别为 522.574,901.100,208.535,3 个因子的 P 值均满足 $P \leq 0.05$,说明 3 个因子对石墨矽石粉补强性能影响显著或极显著,在试验条件下影响拉伸强度的因素主次顺序为偶联剂用量、煅烧温度和煅烧时间。

综合数据分析,改性石墨矽石粉的最佳处理条件为:煅烧温度 800 ℃、煅烧时间 1.5 h、偶联剂用量 2.2%。

自然或经热处理矽石的矿物组成与未燃矽石相比有较大差别,原有的高岭石、水云母等粘土类矿物脱水、分解、高温熔融,部分结构稳定的晶体被分解破坏,变成无定型的非晶体,例如活性二氧化硅和活性氧化铝^[13]。具有补强效果的填料主要体现在粒径大小、聚集状态、表面活性及与橡胶的结合特性方面。石墨矽石粉表面不存在与高分子相容的活性基团,自身相对难与高分子材料复

合,但由于试验中采用的石墨矽石粉粒径小,产生了适当的量子尺寸效应,增加了其与橡胶的接触面积,在橡胶的混炼过程中,产生一定的吸附效应,一定程度上改善了补强性能。石墨矽石粉在橡胶中应用时,由于比表面较大,易形成二次结构现象,造成混炼的能耗较大,分散难度较大,界面结合能力下降,因此材料性能下降。表面经偶联剂改性处理后的煤矽石粉降低了表面能,可调节疏水性,增加表面活性基团,提高与橡胶的润湿性和相互作用,改善分散性,提高胶料性能。改性石墨矽石粉能形成类似炭黑与橡胶之间的物理交联,达到半补强炭黑的补强性能,使其拉伸强度明显得到提高,可替代或部分替代炭黑,起到补强和半补强作用^[14]。

3 结论

(1)煅烧时间和煅烧温度对石墨矽石粉的活性均有影响;时间太短,不能完全破坏石墨矽石的晶体结构,石墨矽石中的粘土类矿物质分解不完全,减少了活性组分的产生;煅烧温度过高时,石墨矽石本来多孔疏松的结构会变得致密,同时会使已产生活性的二氧化硅、氧化铝、氧化铁生成新物质而失去活性。在试验条件下,石墨矽石的最佳煅烧温度为 800 ℃,最佳煅烧时间为 1.5 h。

(2)通过对石墨矽石粉进行偶联剂改性处理,

其补强胶料的物理性能有了进一步的提高,硅烷偶联剂 KH-570 最佳用量为石墨矸石粉质量的 2.2%。

(3)改性石墨矸石粉对橡胶具有一定的补强作用,但补强性能受改性条件影响。采用石墨矸石粉补强 NR 可降低材料成本,并相应地减少石墨矸石对环境的污染,具有广泛的经济效益和社会效益。

参考文献:

- [1] 原沁波,赵鸣.超细煤矸石粉作天然橡胶补强填充剂的性能研究[J].能源环境保护,2004,18(1):27-28.
- [2] 王东飞,刘庆华,张鸿波.用于橡胶填料的煤矸石表面改性机理的研究[J].硅酸盐通报,2010,29(3):547-550.
- [3] 赵鸣,尹守仁,陈清如.改性煤矸石矿粉填充橡胶(NR)的结构与性能[J].中国矿业大学学报,2005,34(4):472-475.
- [4] 张镔,王芳林.新型橡塑助剂 NRF901 补强性能的研究[J].化学研究,2000,11(3):62-64.
- [5] Zhao M,Xiang Y. Natural Rubber Vulcanizate Reinforced by Modified Coal Shale Based Fillers[J]. Journal of Applied

Polymer Science,2004,93(3):1397-1400.

- [6] 宫晨深,陶星,李东旭.煅烧煤矸石的活性和结构性能研究材料导报[J].材料导报,2005,19(2):115-120.
- [7] 吴季怀,魏从容,沈振,等.作为硅橡胶增强填料的超细改性矿物粉体研究[J].矿物学报,2001,21(3):413-418.
- [8] 钱运华,金叶玲.改性粉煤灰填充橡胶的研究[J].矿产综合利用,2004(6):44-47.
- [9] 王万军,张术根,孙振家,等.用伊利石高岭石质煤矸石试制橡胶填料[J].中南大学学报(自然科学版),2004,35(5):769-773.
- [10] 苏胜.煤矸石活化工工艺试验[J].煤炭科学技术,2009,37(5):119-121.
- [11] 张长森.煤矸石资源化综合利用新技术[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [12] 邓振伟,于萍,陈玲.SPSS 软件在正交试验设计、结果分析中的应用[J].电脑学习,2008,10(5):15-17.
- [13] 周梅,吴英强,张晓帆.自燃煤矸石复合活化的正交试验研究[J].硅酸盐通报,2009,28(6):1312-1321.
- [14] Zhao M,Wang L. Study on the Function of Reinforced Rubber of Modified Powdered Coalash[J]. Journal of Coal Science & Engineering,1999,5(2):100-102.

收稿日期:2012-07-04

Study on Properties of NR Reinforced by Modified Graphite Gangue Powder

CHEN Jing¹, XU Kui², YANG Ri-min¹, PAN Rong-kai¹, PENG Zheng²

(1. Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China; 2. Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The properties of NR reinforced by the modified graphite gangue powder were studied, and the optimum modification conditions of the graphite gangue powder were obtained by orthogonal experiment considering three main influencing factors: calcination temperature, calcination time and addition level of coupling agent. The results showed that, compared with those of carbon black reinforced NR, the graphite gangue powder reinforced NR possessed similar curing characteristics and slightly longer scorch time. The graphite gangue powder possessed obvious reinforcement on NR. It was indicated from the SPSS software analysis that, in descending order, the degree of significance of those three factors on the reinforcing properties was listed as: addition level of coupling agent, calcination temperature and calcination time. The optimum modification condition was as follows: calcination temperature at 800 °C, calcination time of 1.5 h, and addition level of coupling agent (weight percent in graphite gangue powder) at 2.2%.

Key words: graphite gangue powder; modification; NR; reinforcement

启事 《第17届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售,纸质版每本200元,光盘版每张100元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话:(010)51338490。