

研究简报

硅土/白炭黑复合填料对天然橡胶硫化胶性能的影响

陈 静¹, 钟杰平², 潘荣楷¹, 许 逵³, 苗碗根¹, 何 成¹

(1. 岭南师范学院化学化工学院, 广东高校新材料工程技术开发中心, 物理化学研究所, 湛江 524048;

2. 广东海洋大学理学院, 湛江 524088; 3. 中国热带农业科学院农产品加工研究所,

农业部热带作物产品加工重点实验室, 湛江 524001)

摘要:硅土主要是由低温石英和粘土矿物组成的非金属矿物, 具有独特的粒片叠置结构。本工作采用经改性处理的硅土与白炭黑并用, 测定硅土/白炭黑复合填料对天然橡胶(NR)的硫化特性和力学性能, 探讨填料并用对天然橡胶性能的影响。实验结果表明: 经改性处理, 硅土平均粒径减小, 疏水性增强。硅土与白炭黑并用, 有利于增强 NR 硫化初期的流动性, 延长焦化时间而不明显降低硫化速率, 能改善橡胶的加工性能。拉伸性能测试结果表明, 复合填料与白炭黑或硅土单独使用相比, 能显著提高填充 NR 硫化胶的拉伸强度、定伸应力、交联密度, 而不降低橡胶弹性。当硅土占复合填料质量为 40% 时, NR 硫化胶的拉伸强度达到最大。动态机械性能测定结果表明, 相比白炭黑, 硅土更有利于减小硫化胶的生热和滚动阻力。

关键词:硅土; 白炭黑; 天然橡胶; 补强性能

随着绿色轮胎在国内的广泛推进, 推动着白炭黑越来越多地应用在在轮胎胎面胶料中。与炭黑相比, 白炭黑在胎面胶中达到一定用量以后, 可以降低轮胎的生热、滚动阻力和油耗并兼顾抗湿滑性^[1]。但由于白炭黑表面大量的硅羟基使其呈强极性, 与大多数烃类橡胶相容性很差, 较高的表面能使得白炭黑粒子间团聚现象严重, 导致其在橡胶中更加难以分散^[2]。为了改善白炭黑的分散, 最常采用的方法是使用偶联剂进行改性, 另一途径是采取液相混炼白炭黑母炼胶工艺, 通过对白炭黑浆料进行表面处理以提高与橡胶的相容性及结合力。

硅土是一种新的非金属矿产, 首先在德国的 Neuburg 发现, 因此也称为 Neuburg 硅土。我国在上世纪 80 年代初开始发现并认识。目前已知的硅土主要产地有德国的 Neuburg、印度 Rajasthan 以及中国广西穿山、浙江余杭、福建等地^[3-7]。硅土主要是由二氧化硅(75%~91%)、氧化铝(3%~14%)以及少量的铁(0.6%~2.1%)、镁(0.4%~1.4%)等组成。其晶体结构是由微粒状的二氧化硅(硅酸)和薄片状的高岭石天然结合而成, 形成二氧化硅为主, 含少量粘土矿物的具有独特粒片叠置结构的聚集体。岩石结构疏松, 具天然微细颗粒, 经简单加工处理, 即可获得微粉产品。作为一种新型工矿填料的硅土具有较高的氧化硅含量、微细的粒度、独特的粒片叠置结构和稳定的物理化学性能, 矿石易加工成粉体, 混炼时分散性好, 吃粉快, 不粘辊, 污染少, 成本低等优点, 在橡胶、塑料和油漆涂料等工业中广泛应用, 是一种质优价廉的新型增强填充剂^[8,9]。

目前, 国内外对硅土作为天然橡胶补强填料的研究报道较少。我国在福建漳州发现了大型硅土矿, 并加工成满足不同需求的硅土产品。本工作拟利用硅烷偶联剂 KH570 改性硅土, 与白炭黑作为复合填料填充天然橡胶, 研究硅土/白炭黑复合填料对天然橡胶的硫化特性、力学性能和交联密度的影响, 探索

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2016. 07. 008

收稿: 2015-09-19; 修回: 2016-03-17;

基金项目: 湛江市科技计划项目(201502021), 岭南师范学院自然科学研究培育项目(YL1402), 公益性行业(农业)科研专项(201403066);

作者简介: 陈静(1970—), 女, 湖南株洲人, 副教授, 研究方向为无机/有机复合材料的制备与性能; Tel: 13652841136, E-mail: chchjing@163. com.

硅土和白炭黑并用对 NR 性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

天然橡胶(SCR5):海南琼海天宝橡胶工贸有限公司产品;硅土(800目,BET比表面积 $9.6\text{m}^2/\text{g}$),福建长泰万泰矿物制品有限公司提供;硅烷偶联剂(KH570),上海耀华化工厂;沉淀白炭黑(800目,BET比表面积 $52.6\text{m}^2/\text{g}$),型号WC-5801,广州市人民化工厂;甲苯、无水乙醇、丙酮为分析纯。

DHG-101-3A 电热恒温鼓风干燥箱:巩义市予华仪器有限责任公司;恒温磁力搅拌器:深圳市沙头角国华仪器厂产品;JB-500D 电动搅拌器:上海精密仪器有限公司;超声波清洗机 SB3200DT,宁波新芝生物科技有限公司;SX2-512 箱式电阻炉:上海实验电炉厂;XK-160 开放式炼胶机:湛江机械厂;XLB-D 平板式硫化机:湖州宏桥橡胶机械有限公司;

1.2 样品制备

1.2.1 白炭黑和硅土的改性 改性处理采用干法工艺,称取 100g 白炭黑或硅土,加入 500mL 烧杯中,在电动搅拌器高速搅拌下,于室温下慢慢滴加 KH570 的 10% 乙醇溶液(质量比),KH570 的加入为填料质量的 1%。高速搅拌 1h,使偶联剂与煤矸石粉充分均匀混合,制得活化改性白炭黑和硅土。

1.2.2 混炼胶的制备和硫化 天然橡胶混炼配方(份数):橡胶 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 2.0,促进剂 NS 0.7,硫磺 2.25,填料 30。

表 1 复合填料组成表
Table 1 Composition of fillers

样品	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
白炭黑	30	27	24	21	18	15	0
硅土	0	3	6	9	12	15	30

混炼按照 GB/T 15340-2008 进行。胶料在开放式炼胶机上进行混炼,加料顺序为天然橡胶→硬脂酸、氧化锌→复合填料→促进剂、硫磺→薄通,6 次后放宽辊距下片。制备得到的混炼胶经平板硫化机于 143°C 下硫化,硫化时间为 T_{90} 。

1.3 测试与表征

硅土的粒度分布采用粒度分布测定仪(MASTERSIZER2000, Malvern Instruments Ltd 美国)测定。硅土的晶体结构和形貌分别采用 X 射线衍射分析仪(D8 Advance)(德国布鲁克 AXS 有限公司)和冷场发射扫描电镜(S-4800, 日本日立公司)进行测定。硫化特性测试采用 MDR2000 无转子硫化仪(美国 ALPHA 科技公司)按 GB/T6038-2006 测定,硫化温度 143°C ;拉伸性能采用 3365 万能材料拉力机(美国 INSTRON)按 GB/T528-2009 进行测定;动态力学性能采用动态力学分析仪(DMA)(DMA 242, NETZSCH instruments, Germany)进行分析,试验条件为:频率 5Hz,温度 $-120\sim+100^\circ\text{C}$ 。

硫化胶交联密度的测定方法:称取 2.0g 的填料橡胶,采用平衡溶胀法将直径试样放在装有适量甲苯(没过胶膜)的磨口瓶中,盖紧瓶盖,放在 25°C 的恒温烘箱中溶胀 48h 后取出。用滤纸迅速吸净表面的溶剂,立即放入已经称过质量的称量瓶中,盖好瓶盖,用分析天平称取其质量;然后将试样在 50°C 的真空干燥箱中干燥至质量恒定,再称其质量。

根据文献计算出交联点间的相对分子质量(M_c)及硫化胶的交联密度。

$$v_e = \rho_d/M_c = -[\ln(1 - V_r) + V_r + xV_r^2]/[V_1(V_r^{1/3} - V_r/2)]$$

ρ_d 为聚合物的密度(g/cm^3), M_c 为两交链点之间分子链的平均分子量(g/mol), V_r 定义为橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分数, V_1 为溶剂的摩尔体积,对于甲苯为 $106.3\text{cm}^3/\text{mol}$; x 是 Flory-Huggins 橡胶-

溶剂相互作用参数,对甲苯-天然橡胶取值 $x=0.391$ 。

$$V_r = [w_d/\rho_d]/[(w_d/\rho_d) + (w_s/\rho_s)]$$

w_d 和 w_s 分别为干天然橡胶和溶剂体中溶剂的质量, ρ_d 和 ρ_s 分别为天然橡胶和溶剂的密度, (0.950g/cm^3 和 0.867g/cm^3)。(对有填料的橡胶,干胶的质量=混炼胶的总质量-填料质量)

2 结果与讨论

2.1 硅土的组成及结构

硅土的主要化学组成列于表 2。XRD 和 SEM 图谱分别见图 1 和图 2。

表 2 硅土的化学组成表

Table 2 Chemical composition of siliceous earth

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	挥发份
质量百分比/%	79.57	13.44	0.25	0.18	0.57	0.09	0.13	2.55

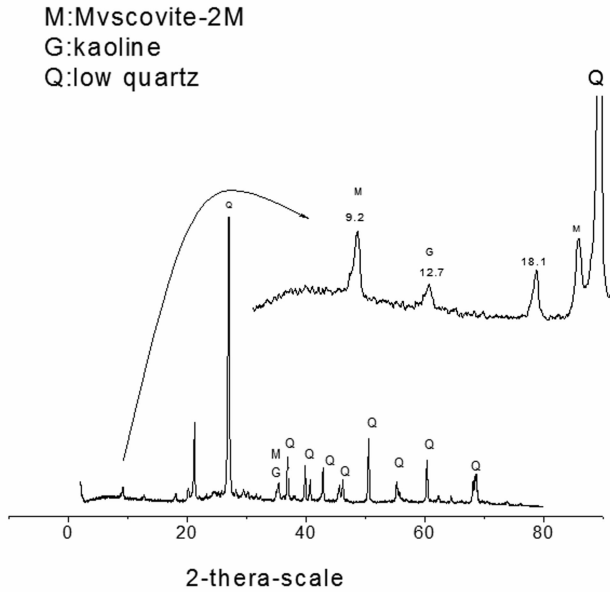


图 1 硅土的晶体结构

Figure 1 XRD spectra of siliceous earth

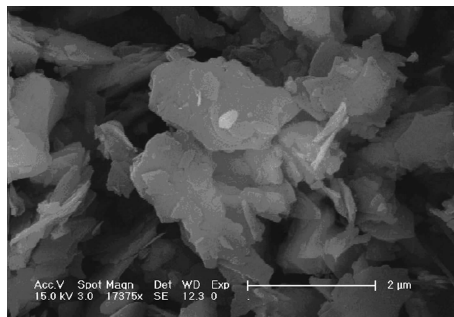


图 2 硅土的扫描电镜图

Figure 2 Electron microscopy image of siliceous earth

将 XRD 图谱与标准 PDF 进行对比, 硅土的主要矿物由低温型石英(α - SiO_2)、白云母和高岭石等组成。由图 2 可见, 硅土是由粒状石英和板状高岭土和白云母的天然结合, 这两种成分形成一种松散的结构, 赋予硅土作为高聚物填充剂的一些特别优点, 如迅速混合和分散、无凝聚倾向、分散性能优良。

2.2 粒度分布

图 3 的结果表明, 用 KH570 改性后的硅土的平均粒径为 539nm, 与未改性的硅土平均粒径 741nm, 相比减小了 202nm, 而且粒径分布更加集中。说明改性后的硅土颗粒间的团聚减少, 分散性增强。

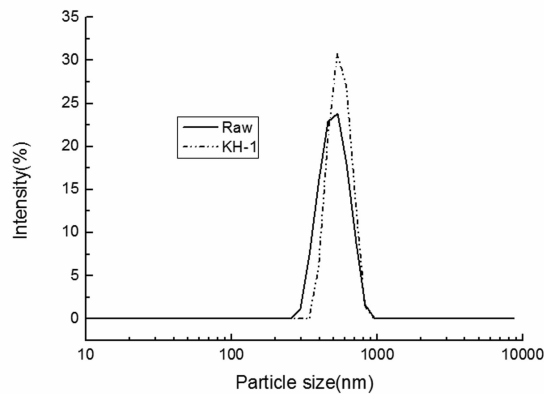


图 3 硅土的粒度分布曲线

Figure 3 Particle size distributions of siliceous earth

2.3 混炼胶的硫化特性曲线分析

NR 混炼胶的硫化特性测试结果见图 4 和表 3。 M_L 反映未硫化橡胶和填料体系的初始粘度。在填料均为 30phr 时, 单独填充硅土(B6)样品的 M_L 值明显低于单独填充白炭黑填充(B0)样品, 表明同样份数的填料, 硅土具有更好的分散性。分析 B1-B5 样品的硫化曲线, 随着硅土的加入而降低, 胶料的流动性明显改善。当硅土占填料的质量分数为 10% 时(B1), M_L 达到最低, 随着硅土用量增加, M_L 增大。由于白炭黑的粒径小, 团聚倾向大, 当加入一定量粒片状的硅土时, 能起到分散作用, 使得胶料在硫化初期的流动得到改善。 M_H 反映橡胶复合材料的刚性。由表 3 结果可以看出, 单独填充白炭黑(B0)的 M_H 值明显高于单独填充硅土(B6)样品, 随着硅土含量的增加, M_H 值有逐渐减小的趋势。这是由于白炭黑的比表面积明显大于硅土, 结合胶的含量高, 因而具有更大的刚性。

焦烧时间 T_{10} 和正硫化时间 T_{90} 是橡胶加工安全性和硫化速率的主要指标。CRI 反映胶料硫化速率快慢, CRI 越大, 硫化速率越快。 T_{90} 和 CRI 的结果可以得出, 硅土对硫化具有显著的延迟效应。这是由于硅土对促进剂的吸附作用更大, 因为硅土属于天然硅酸盐介孔材料, 可以通过酸碱相互作用、氢键、电荷转移等方式吸附有机物^[10]。

表 3 NR 复合材料的硫化特性

Table 3 Results of the analysis of rheograms of various NR compounds

样品	M_L / dNm	M_H / dNm	T_{10} / min	T_{90} / min	T_{S1} / min	T_{S2} / min	硫化速率常数 / (CRI, min^{-1})
B0	1.73	10.89	2.49	8.26	2.52	3.13	17.42
B1	0.74	10.00	3.21	9.25	3.23	3.45	16.61
B2	1.13	10.40	3.58	10.27	4.01	4.25	15.97
B3	1.21	10.20	4.52	10.51	4.12	4.61	15.64
B4	1.19	9.85	4.45	11.23	4.49	5.16	14.83
B5	1.00	9.53	4.34	12.19	4.39	5.07	13.29
B6	0.73	7.25	9.51	18.37	10.15	11.07	12.16

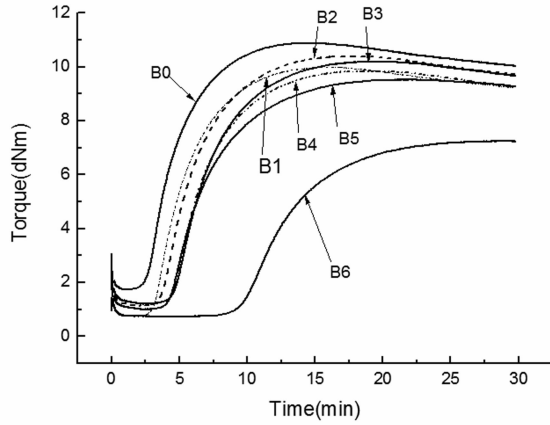


图 4 NR 复合材料的硫化曲线

Figure 4 Rheometric cure curves of NR compounds

2.4 硫化胶的力学性能分析

不同含量复合填料对天然橡胶的力学性能的影响如表 4 所示。结果表明,加入硅土样品的拉伸强度均大于 B0 和 B6。当硅土的含量占填料的 40% 时(B4),复合填料橡胶体系的拉伸强度达到最大。300% 定伸应力是表征填料补强能力的重要指标,复合填料的 300% 定伸应力均显著高于 B0 和 B6。表明硅土和白炭黑对 NR 天然具有协同补强作用。B6 具有最大的扯断伸长率,其它样品大致 B0 和 B6 之间。硅土和白炭黑并用,在提高复合材料刚性的同时,同时具有较好的弹性。

表 4 NR 硫化胶的物理机械性能

Table 4 Mechanical properties of NR composites

样品	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	100%定伸应力/MPa	300%定伸应力/MPa	500%定伸应力/MPa
B0	17.78	620.92	1.34	4.01	10.41
B1	21.58	614.68	1.40	4.67	12.24
B2	20.90	619.84	1.38	4.41	11.96
B3	20.86	604.16	1.45	4.64	13.16
B4	21.99	637.36	1.35	4.46	12.04
B5	21.64	645.52	1.32	4.26	11.42
B6	20.75	688.62	1.05	3.31	8.61

2.5 NR 硫化胶的交联密度分析

NR 硫化胶交联密度测定结果见图 5。结果表明,B6 的交联密度明显低于 B0,白炭黑相比硅土有较大的比表面积,使得填料体系有更多的交联点,交联密度大于硅土填充 NR。白炭黑和硅土共同填充样品的交联密度均大于 B6 和 B0,其变化规律是随着硅土含量的增加,出现先升高后降低的变化趋势。当硅土占填料质量的 30% 时,达到最大。这可以解释为当加入硅土时,因其延迟硫化效应,能为填料与 NR 之间产生化学键提供充足的时间,使得硫化反应进行完全以完成交联网络。当硅土含量继续升高时,由于本身的比表面积小,表面交联点少,因而交联密度下降。

2.6 NR 硫化胶复合材料的 DMA 分析

动态机械性能测试(DMA)用于测定白炭黑和硅土填充天然橡胶的动态响应。储能模量(E')和损耗因子 $\tan\delta$ 为温度的函数见图 6。 E' 是表征是材料变形后回弹性能的指标,在填料填充体系可以反映填料分散性和填料与基体之间的相互作用。两种样品的 E' 随温度变化均出现三个不同阶段。第一阶段,在

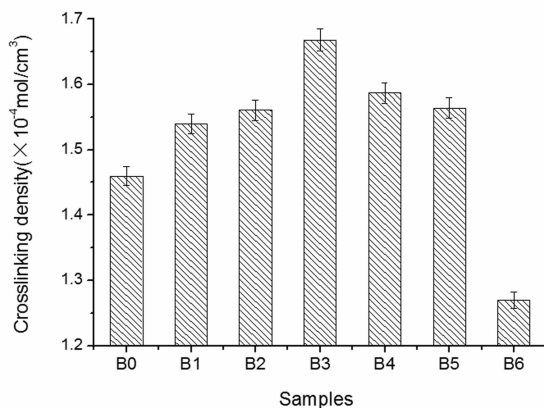


图5 NR硫化胶的交联密度

Figure 5 Crosslinking density of NR composites

温度低于 -80°C 时, E' 基本保持不变。在 $-80^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 左右 E' 急剧下降, -50°C 下降速率最大, 对应于NR硫化胶的玻璃化转变温度(T_g), 此时材料的刚度大大减少, 储能模量下降显著和损耗模量达到最大。随后, 随着温度升高 E' 保持基本恒定。对比硅土(B6)和白炭黑(B0)填充样品, 在低于玻璃化转变温度区域, 硅土具有较大的 E' , 而在室温时白炭黑的 E' 更大。 $\tan\delta$ 峰值高度可以反映橡胶分子与填料之间的相互作用, 当橡胶-填料相互作用较强时, 可以限制橡胶分子链的运动, 从而降低峰值高度。结果表明, 白炭黑具有更强的橡胶-填料相互作用。 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围内, 硫化胶 $\tan\delta$ 下降, 表明硫化胶滞后损失减小、生热降低; 60°C 时 $\tan\delta$ 反映胶料的滚动阻力。由此可见, 硅土比白炭黑更有利于减小生热和滚动阻力。

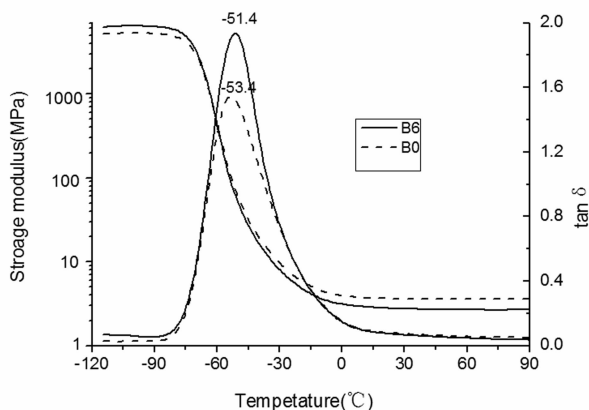


图6 NR硫化胶的动态机械性能曲线

Figure 6 Storage modulus and $\tan\delta$ vs temperature for the NR vulcanizations

2.7 硅土作用机理初步分析

对于传统填料, 填料-橡胶的相互作用对补强性能起重要作用, 而对于纳米粘土等填料, 填料网络的形成是对橡胶补强作用的重要途径。关于粘土的补强机理, Nie 等^[11]应用三相网络模型配合黏超弹性本构模型较好地解释粘土与炭黑补强作用的区别, NR 的填料网络结构示意图如图 7 所示。图中, A、B 相分别表示高、低网链密度区域, 而 C 相表示极低的网链密度或无交联区域。在外加负载作用下, 除了 A 和 B 相的超弹性响应外, 还存在由 C 相产生的黏弹性连续变化和应力积累。A 相由于有很高的网络链密度, 对橡胶补强起主要作用。而超弹应力主要由 B 相产生贡献。用黏超弹性本构方程对应力-应变曲线进行拟合, 由拟合出的参数得出 A 相和 C 相缩小, 而 B 相加大, 因此可以提高填料网络的均匀性。即加入粘土相比炭黑的填料网络更均匀。这可以解释为粘土具有较弱的填料-橡胶界面相互作用力, 粘土

的补强更多来自于填料网络。硅土与粘土相比,除了有片层状结构的粘土外,还存在粒状的石英晶体。对 NR 填料网络的影响与粘土类似。相比白炭黑,硅土有较小的比表面积,硅土填充 NR 的交联密度明显低于白炭黑,但拉伸强度和扯断伸长率均明显高于白炭黑。但当硅土与白炭黑并用时,与邻近白炭黑聚集体或硅土间通过“桥接”等方式形成更发达的“双相填料网络”^[12],交联密度显著增加。这与硫化特性和交联密度测定结果一致。

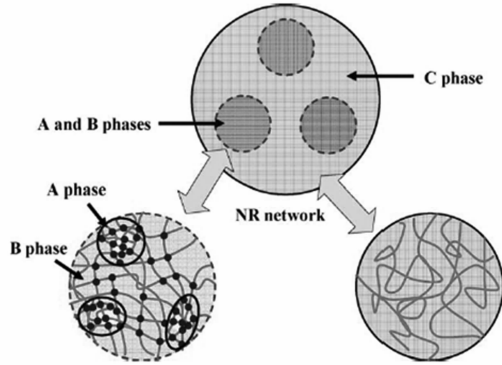


图 7 NR 复合填料网络结构示意图^[11]

Figure 7 Inhomogeneous network structure of NR^[11]

3 结论

经改性的硅土与白炭黑作为复合填料于填充 NR。硅土对 NR 混炼胶的硫化具有显著的延迟效应。当白炭黑中加入一定量粒片状的硅土时,能起到分散作用,使得胶料在硫化初期的流动得到改善。白炭黑对天然橡胶刚性的贡献明显大于硅土。当硅土与白炭黑并用时,能显著提高填充天然橡胶的拉伸强度、定伸应力、交联密度而不降低橡胶弹性。当硅土的质量占填料的 40% 时,复合填料橡胶体系的拉伸强度达到最大。而当硅土质量占填料的 30% 时, NR 硫化胶具有最大的交联密度。白炭黑和硅土对天然橡胶具有一定的协同补强作用。

参考文献:

[1] 张立,王礼,王廷山,戴圣佳,刘振锋. 橡胶工业,2015,62(9):571~574.
 [2] 傅秀成. 中国, 201410645853.0. 2014-11-5.
 [3] Jürgen G, Werner K. Micros Analys, 2008, (9):23~24.
 [4] 马金龙. 中国非金属矿工业导刊,1990,56(2):43~50.
 [5] Sathy C, Latha L T. Indian Ceram Soc, 1996, 55(5):135~137.
 [6] 蒋叙良,潘建强,李长江. 非金属矿,1995,(106):43~45.
 [7] Deng M J, Liu Q X, Xu Z H. Miner Eng, 2013, 22(4):46~47.
 [8] 胡长存,章永化,游华燕,等. 绝缘材料,2006,39(2):32~35.
 [9] 杨林泰,周丽玲,庄涛. 非金属矿,2007,30(4):17~19.
 [10] Du L L, Guo B C, Lei Y D. Polym, 2008, 49: 4871~4876.
 [11] Nie Y J, Qu L L, Huang G S, Wang X A, Weng G H, Wu J R. J Appl Polym Sci, 2014, Doi: 10. 1002/ App. 40324.
 [12] 刘春亮,李莉. 高分子材料科学与工程,2012,28(9):64~68.

The Influence of Siliceous Earth/Silica Hybrid Filler on Properties of Natural Rubber

CHEN Jing¹, ZHONG Jie-ping², PAN Rong-kan¹, XU Kui³, MIAO Wan-gen¹, HE Cheng¹

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University; Development Center for New Materials Engineering & Technology in Universities of Guangdong, Institute of Physical Chemistry, Zhanjiang 524048, China;* 2. *Institute of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;* 3. *Agriculture Ministry Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China*)

Abstract: Siliceous earth is a non-metallic minerals mainly composed of low quartz and clay mineral such as Kaolin and muscovite, has a unique particles and layer superimposed structure. This work adopts silica and siliceous earth as hybrid filler on Natural Rubber (NR). The vulcanization characteristics and mechanical properties of NR composites were discussed. The results show that after modification, average particle size of siliceous earth decreases. When silica and siliceous earth work together, which is beneficial to enhance liquidity at the beginning stage of NR vulcanization, extend the scorch time and not significantly lower curing rate, can improve the processing performance of rubber. Tensile test results show that the hybrid filler compared with silica or siliceous earth used alone, can improve the tensile strength, modulus and crosslinking density of the NR composites, and in the meanwhile don't reduce elasticity of NR composites. Siliceous earth and silica has synergistic reinforcement effect on NR. Dynamic mechanical analysis results show that siliceous earth is more advantageous to reduce the heat and rolling resistance of NR vulcanizates.

Key words: Siliceous earth; Silica; Natural rubber; Reinforcing properties