

# 伊利石在天然橡胶中的应用研究

郭爱锋 严春杰 胡珊 姜磊

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

**摘 要** 将伊利石超细粉碎、表面改性后, 添加到天然橡胶中制备硫化胶。并与未改性伊利石、炭黑、轻质碳酸钙填充的硫化胶相比较。结果表明, 活性伊利石填充体系的拉伸强度为 23.0MPa, 300% 的定伸应力为 5.0MPa, 优于未改性伊利石、炭黑和轻质碳酸钙填充体系。

**关键词** 伊利石 填料 天然橡胶 应用

**中图分类号:** TQ332; TD985 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0005-03

## Study on Application of Illite in Nature Rubber

Guo Aifeng Yan Chunjie Hu Shan Jiang Lei

(Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geoscience, Wuhan 430074)

**Abstract** After super-fine grinding and surface modification, the illite powder was added into the natural rubber to prepare the vulcanized rubber, which was compared with the systems filled with the non-modified illite, carbon black and PCC. The results showed that the tensile strength and 300% modulus at a definite elongation of the system filled with modified illite were 23.0MPa and 5.0MPa respectively, which were superior to the performances of the systems filled with non-modified illite, carbon black and PCC.

**Key words** illite filler nature rubber application

伊利石是一种常见的黏土矿物, 从矿物学意义上讲, 伊利石系指呈胶体分散状态的水白云母, 但一般已将伊利石视为水白云母的同义词, 属于富钾的硅酸盐黏土矿物, 因最早发现于美国的伊利诺斯州而得名。其代表性晶体化学式为:  $K_{0.75}(Al_{1.75}R_{2+0.25})(Si_{3.50}Al_{0.50})O_{10}(OH)_2$ , 伊利石呈白色鳞片状, 玻璃光泽, 集合体为土状光泽, 硬度 1~1.5, 比重 2.6~2.9。解理平行 {001} 完全。因其天然粒度细, 分散性好, 可作塑料、橡胶、造纸、油漆等的填充剂使用<sup>[1-3]</sup>。

利用伊利石作为主要原料, 经过粉碎、表面改性等加工, 作为橡胶填料, 应用于天然橡胶中取代或部分取代昂贵的炭黑, 既可降低橡胶的成本, 提高其性能, 又可充分利用伊利石矿<sup>[4,5]</sup>。本研究采用的是福建大田县伊利石, 在当地伊利石矿价格低廉, 使用价值低, 仅用于陶瓷原料烧制日用陶瓷。根据目前市场情况, 伊利石制成橡胶填料后价格约在 1000 元/t, 大大提高了伊利石的价值, 使矿产资源得到了更好的利用, 同时也推动了当地经济发展。

### 1 实验部分

**1.1 主要原材料** 实验原料为福建大田县伊利石; 天然橡胶; 铝钛复合偶联剂; 其它试剂均为市售。

**1.2 试验设备** 振动磨 XZM-100, 武汉探矿机械厂; 快速研磨机 KNM, 湘潭市仪器仪表有限公司; 双辊

筒塑炼机 SK-160B, 上海拓林橡塑机械厂; 平板硫化机 2LB-400×400×2, 南京橡塑机械厂; 橡胶硬度计 LX-A, 上海六菱仪器厂; 拉力试验机 XL-250A, 广州试验仪器厂; D/MAX-3BX 射线粉晶衍射仪, 日本理学; quanator-200 扫描电镜, 荷兰。

**1.3 伊利石的粉碎与改性** 先将伊利石样品烘干, 再在振动磨中振动 10min, 之后在快速研磨机中研磨 20min。将研磨好的样品在 105℃ 下烘干 2h, 称取一定质量的伊利石加入到 500ml 的三口烧瓶中, 加入一定量的铝钛复合偶联剂, 在一定的温度下搅拌改性, 搅拌转速为 1500r/min。通过改变偶联剂的加入量、反应温度及改性时间, 进行多组实验。确定最佳改性条件为: 改性温度 110℃, 改性时间 30min, 偶联剂添加量为 1.2%。

**1.4 硫化胶的制备** 试验胶的配方为: 天然橡胶, 100; 硫磺, 2.5; 促进剂 D, 1; 促进剂 M, 1.5; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1; 防老剂 RD, 1; 防老剂 4010NA, 1.5; 邻苯二甲酸二丁酯, 1.5; 填料, 50。橡胶填料分别为: 活性伊利石、炭黑、轻质碳酸钙、伊利石。

**硫化胶试样制备:** 首先将天然橡胶塑炼至包辊, 然后依次加入各种配合剂。在开炼机上混炼均匀后打三角包, 继续混炼至包辊。取出胶料陈化 24h 后, 在 150℃、15MPa 压力下硫化制得硫化胶。

**1.5 样品测试** 采用 D/MAX-3BX 射线粉晶衍射仪对样品进行分析。检测条件: Cu 靶, 电压 40kV, 电

流 50mA,扫描速度 12°/min。化学成分分析,采用 X 荧光 PANalytical Axios advanced XRF( 荷兰 ) 检测。实验条件: 电压 30~60kV, 电流 60~120mA, 按 GB/T 16597-1996 标准检测。硫化胶片拉伸强度测试按 GB/T 528-1998,撕裂强度测试按 GB/T 529-1991,硬度测试按 GB/T 531-1998 进行。

2 结果与讨论

2.1 化学组成及物相分析 伊利石的化学成分采用 X 荧光分析。其化学成分 (wt%) 如下: SiO<sub>2</sub>, 63.363; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24.845; K<sub>2</sub>O, 3.272; TiO<sub>2</sub>, 0.881; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.761; MgO, 0.544; Na<sub>2</sub>O, 0.300。由此可看出,伊利石成分以 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O 为主。

伊利石的物相采用 X 射线粉晶衍射进行检测, 见图 1。由图 1 可看出,原矿中含有约 30% 的伊利石、45% 左右的石英及微量的长石,10% 左右的高岭石。

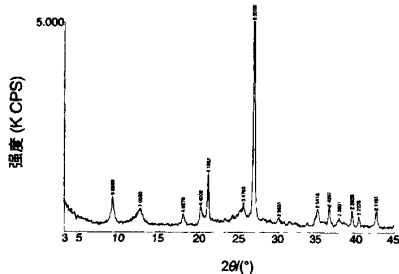


图1 伊利石原矿XRD图谱

图 2 为伊利石的扫描电镜照片。由图 2 可看出,伊利石的片层状结构以及夹杂少量的石英颗粒。

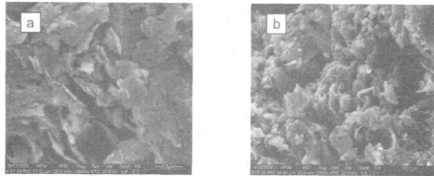


图2 伊利石环境扫描电镜图  
a- ×10000; b- ×2500

混合粉体中片状的伊利石、高岭石与粒状的石英,它们的工艺物理化学性能具有相似性、互补性,能够提高填料的堆砌效果,即在以片状为主的矿物填料中掺入颗粒状填料,可使薄片之间距离撑开,有利于树脂充填,使矿物填料达到最佳的增强效果。因此,该种粉体适宜于做填料<sup>[6]</sup>。

2.2 伊利石的超细粉碎 伊利石超细粉碎后的粒径分布,见图 3。由图 3 可看出,其粒度分布在 0.92~19.5μm,平均粒径 5.06μm,分布比较均匀,这使其在橡胶中的填充有利于减轻对复合材料力学性能的影响。

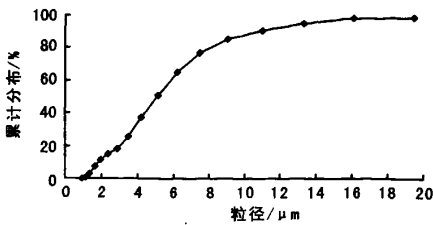


图3 伊利石超细粉碎后粒径分布图

2.3 不同填充料对天然橡胶性能的影响 在基本配方的基础上,添加不同的橡胶填料,填充量为 50 份,制备天然橡胶硫化胶,测试其硫化胶性能,结果见表 1。

表1 硫化胶性能测试结果

填料	活性伊利石	炭黑	轻质碳酸钙	伊利石
拉伸强度 /MPa	23.0	21.0	17.5	20.2
扯断伸长率 /%	600	620	600	580
300% 定伸强度 /MPa	5.0	4.5	4.3	5.0
撕裂强度 /kN·m <sup>-1</sup>	55	58	56	52
硬度(邵尔 A) /度	54	55	56	56
磨耗减量 /cm <sup>3</sup> ·1.61km <sup>-1</sup>	1.12	1.0	1.23	1.22
热空气老化(70℃ ×72h)				
拉伸强度变化率 /%	-3.2	-7.5	-6.3	-4.0
扯断伸长率变化率 /%	-4.2	-5.2	-4.7	-4.5
硬度(邵尔 A) 变化 /度	+2	-2	+2	-1

由表 1 可看出,活性伊利石填充体系的拉伸强度为 23.0MPa,300% 的定伸应力为 5.0MPa,均优于未改性伊利石、炭黑和轻质碳酸钙填充体系;耐热空气老化的效果优于炭黑和轻质碳酸钙填充体系;撕裂强度稍低于炭黑和轻质碳酸钙填充体系;扯断伸长率和硬度变化不大;磨耗减量大于炭黑体系,低于轻质碳酸钙体系。

由上可知,活性伊利石可用于天然橡胶的补强填充,其填充效果优于轻钙,部分性能超过了炭黑。

3 结论

1. 伊利石的化学成分以 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O 为主,原矿中含有约 30% 的伊利石,45% 左右的石英及微量的长石,10% 左右的高岭石。

2. 活性伊利石填充体系的拉伸强度为 23.0MPa,300% 的定伸应力为 5.0MPa,均优于未改性伊利石、炭黑和轻质碳酸钙填充体系;耐热空气老化的效果优于炭黑和轻质碳酸钙填充体系;撕裂强度稍低于炭黑和轻质碳酸钙填充体系;扯断伸长率和硬度变化不大。

参考文献:

[1] 孙宝岐,等. 非金属深加工 [M]. 北京: 冶金工业出版社,1995.  
[2] 金光龙. 温州伊利石矿及目前利用情况简介 [J]. 非金属矿,1998(3): 42-44. (下转第 9 页)

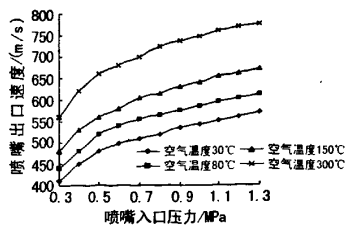


图5 不同入口压力、不同入口温度时喷嘴的出口速度

杆式空压机的后面增加了25kW的电加热器,并可无级调节加热温度,空压机排除的压缩空气经如图6所示的电加热器进行加热,温度范围为70~180℃,实验的其他条件不变时,对滑石粉和云母做了在热空气状态下的粉碎实验。

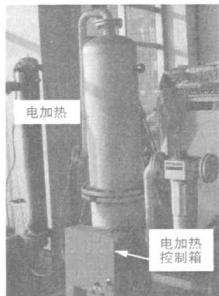


图6 电加热器

3.1 滑石粉的实验 对滑石粉的加工进行对比实验,进料325目,在不同加工粒度条件下,在加热和不加热的条件下测试了滑石粉加工的吨能耗指标(见图7),结果证明:在将空气加热到150℃时,比常温加工时节约能耗26%~31%,采用热空气是经济的。

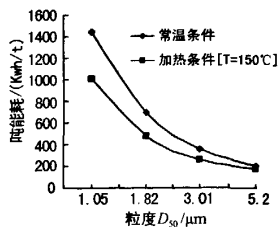


图7 空气温度对加工能耗的影响

3.2 云母的实验 对云母的加工进行了对比实验,选用80℃作为粉碎气流的温度,为获得较好的径厚比,作了高低压二种流化床入口压力的实验,低 pressures 通过设计的大喷嘴并前端节流获得。粒度测试采用日本进口的特种45μm、25μm、10μm的三层小筛筛分(北京利帮贸易公司提供),分析时采用酒精冲洗粉

体进行筛分; $D_{50}$ 、厚度以及径厚比均由该公司送样日本进行测试。实验结果见表1。从表1可知,无论高压还是低压状态,热空气的加工产量高、 $D_{50}$ 较细、径厚比较大。因此,试验证明了热空气气流磨的加工的能耗较低,与前述的理论分析具有一致性,而且热空气粉碎具有较好的剥片性,能有效保护云母等矿物的片状结构特性。

表1 云母的粉碎实验

入口压力 MPa	温度 ℃	+45 μm	+25 μm	+10 μm	-10 μm	$D_{50}$ μm	厚度 μm	径厚 比	产量 kg/h
7	32	4.6%	23.9%	48.9%	22.6%	18	0.97	19	37.5
1.9	26	18%	33.7%	32.1%	15.8%	26	1.01	26	12.5
7	80	3.1%	15.7%	36.5%	44.7%	16.2	0.82	23.1	47.2
1.9	80	12%	25.2%	46.0%	16.4%	22	0.98	30.1	21.6

4 结论

1. 喷嘴出口截面的计算压力与喷嘴背压相匹配的值才能产生最好的粉碎效果。对任何一个超音速喷嘴,只有实际状态与计算状态一致或相近时,才能使喷嘴获得最大的喷射气流或速度。

2. 热的压缩空气作为气流粉碎机的工作介质,通过相同马赫数的喷嘴,热空气产生的高速气流远高于常温。在入口温度为80℃、150℃、300℃时分别比30℃时的喷嘴出口速度高8%、18%、38%。

3. 将压缩空气加热到150℃用于粉碎,比常温压缩空气节约26%~31%的粉碎能耗;同时热空气粉碎具有较好的剥片性,能有效保护云母等矿物的片状结构特性。

参考文献:

[1] Jennifer McMillan, Cedric Briens, Franco Berruti, et al. High velocity attrition nozzles in fluidized beds[J]. Powder Technology, 2007, 175(3): 133-141.

[2] S Voropayev, D Eskin. Optimal particle acceleration in a jet mill nozzle[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(6): 447-449.

[3] 田威,李小宁.叶栅型气动喷嘴三维流场数值模拟[J].机床与液压, 2006(6): 140-143.

[4] 王明波,王瑞和.喷嘴内液固两相射流流场的数值模拟[J].石油大学学报(自然科学版),2005,29(5): 46-49.

[5] 吴明珠.单颗粒破碎试验和研究[C].第五届全国粉碎工程学术会议论文集,北京:1991,5:7-13.

[6] 金振中,王洪斌,等.压缩空气在气流粉碎中的应用及其加料器喷嘴设计[J].化工矿物与加工,2006(9): 18-34.

(上接第6页)

[3] 李晓敏,寇晓成.伊利石:一种前景广阔的新型黏土矿物材料[J].世界地质,2000,19(4): 346-349.

[4] 郭国甫.叶营伊利石矿及其在橡胶制品中的应用[J].非金属矿,1997,20(3): 58-60.

[5] 姬清海.平顶山市伊利石在橡胶中的应用研究[J].矿产保护与利用,1999,6(3): 25-27.

[6] 王万军,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,2004,35(5): 769-773.