

# 哈密硅灰石表面包覆改性及在顺丁橡胶中的应用研究

杨超松<sup>1</sup> 庞桂林<sup>1\*</sup> 甄卫军<sup>1</sup> 刘月娥<sup>1</sup> 陈进江<sup>2</sup> 常朝锋<sup>2</sup> 李榆生<sup>3</sup>

(1 新疆大学化学化工学院,新疆 乌鲁木齐 830046; 2 新疆兵团农十三师兴达矿业公司,新疆 哈密 839000; 3 新疆昆仑股份有限公司,新疆 库尔勒 841000)

**摘要** 采用不同种类的改性剂对新疆哈密硅灰石进行表面化学包覆改性,其中用硬脂酸和铝酸酯复合改性剂效果较好,红外光谱与界面接触角分析结果表明改性硅灰石粒子表面具有亲油性。TEM结构分析和SEM形貌分析表明,改性硅灰石粉料与橡胶基质相容性良好。TGA表明,改性硅灰石/顺丁橡胶比硅灰石/顺丁橡胶提高了25.9℃,显示其热稳定性得以提高。将改性硅灰石用于填充顺丁橡胶替代白炭黑,制备的复合硫化胶片的力学性能为:邵尔硬度64,伸长率610%,扯断强力22.1MPa,磨耗量0.039cm<sup>3</sup>/km。研究表明改性硅灰石可以替代白炭黑应用于顺丁橡胶。

**关键词** 硅灰石 表面包覆改性 顺丁橡胶 力学性能

**中图分类号**: TD97; TQ333 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8098(2009)01-0035-04

## Study on Surface Modification of Wollastonite from Hami and Its Application in Butadiene Rubber

Yang Chaosong<sup>1</sup> Pang Guilin<sup>1\*</sup> Zhen Weijun<sup>1</sup> Liu Yue<sup>1</sup> Chen Jinjiang<sup>2</sup> Chang Chaofeng<sup>2</sup> Li Yusheng<sup>3</sup>

(1 College of Chemistry & Chemical Engineering of Xinjiang University, Urumqi 830046; 2 Xingda Mining Industry Co. of Farming Thirteen Division of Bingtuan, Hami 839000; 3 Xinjiang Kunlun Co., Ltd, Korla 841000)

**Abstract** Surface modification of wollastonite from Hami was studied by different modifiers, and stearic acid and aluminum coupling agent had better modification effect than other agents. The characterization of FT-IR and interface contact angle showed that the surface of modified wollastonite particle was hydrophobic. TEM and SEM morphology analysis showed that the compatibility between the modified wollastonite particle and rubber matrix was good. TGA analysis showed that the heat distortion temperature of the rubber which mixed modified wollastonite increased by 25.9℃, which showed the heat stability was increased. The modified wollastonite was applied in filling the butadiene rubber in order to substitute the silica, and the mechanical properties of sulfuration rubber composite were as following: Shaw hardness of 64, elongation of 610 percent, tear strength of 22.1 MPa, and abrasion loss of 0.039cm<sup>3</sup>/km. It was shown that the modified wollastonite can be used to substitute silica in butadiene rubber.

**Key words** wollastonite surface coated modification butadiene rubber mechanical property

硅灰石优异、独特的物化性能,使其作为一种新型非传统矿物原料,在陶瓷、涂料、橡胶、塑料、造纸及建筑、生物、绝缘、耐火、防水材料等众多部门,有着重要的作用和巨大的开发潜力<sup>[1,2]</sup>。但由于硅灰石粒子表面的亲水疏油性,使其在有机高聚物体系中的应用受到一定程度的限制。通过表面化学改性后,硅灰石表面会变为非极性,这将明显改善它在有机体系中的分散性<sup>[3]</sup>。本实验采用哈密硅灰石,通过化学包覆改性制备了改性硅灰石,并将其应用于橡胶填料,为硅灰石替代价格昂贵的、传统的白炭黑橡胶填料提供一定的研究依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验试剂及原料

硅灰石,来源于新疆哈密砂泉子独峰山。

硬脂酸,分析纯,天津福辰化学品公司;铝酸酯偶

联剂 A3,工业级,产自江苏省仪征市天扬化工厂。

#### 1.2 实验方法

1.2.1 改性硅灰石的制备:将硅灰石粉和水配成浓度为40%的料浆,搅拌并升温。当反应瓶内温度达到60℃后,停止加热,并加入1wt%~3wt%的硬脂酸和铝酸酯的复配改性剂,继续搅拌40min,停机,抽滤出料,得到表面改性的硅灰石。

1.2.2 填充橡胶硫化胶片的制备:先将生橡胶在开放炼胶机(广东汕头化工橡胶机械厂)上塑炼20~30min,然后按顺序加入一定量的活性剂硬脂酸、活性剂氧化锌、促进剂、填料、硫化剂进行混炼,最后下片陈化,置入平板硫化机(湖州宏桥橡胶机械有限公司)在143℃和15~16MPa压力下硫化30min硫化成型,制备出各种样品。

#### 1.3 分析表征方法

红外光谱分析:采用德国BRUKER EQUINOX55型红外光谱仪,KBr压片法。

接触角:采用上海中晨数字技术有限公司的

收稿日期:2008-10-30

基金项目:新疆自治区高校科研计划重点项目(XJEDU2006114)

\*通讯作者: E-mail: pgl@xju.edu.cn; Tel: 13999113798。

JJ2000B2 旋转滴界面张力 / 静滴接触角测量仪,样品用 SSP-10A 型压片机压成 2mm 左右的薄片。

TEM: 样品硫化后用环氧树脂包埋,由超薄切片机进行切片,在日本日立公司生产的 H-600 型透射电镜上观察,加速电压为 75kv,电子束流小于 10mA。

TGA: 用德国耐驰公司 NETZSCH STA 449C 热重分析仪进行热失重分析,测试条件: 升温速率 20℃/min,测试范围为 20~900℃,空气气氛。

2 实验结果及讨论

2.1 硅灰石矿物学及化学成分分析 未经人工精选的哈密硅灰石原矿中硅灰石含量在 90% 以上,白度在 83.5%~88.4%。针状晶体长度一般为 0.1~0.5mm,最长 15mm,以 0.2~0.5mm 最多。矿石新鲜面为瓷白色,具有玻璃光泽或珍珠光泽。其化学组成 (wt%) 为: CaO, 43.69; SiO<sub>2</sub>, 51.17; K<sub>2</sub>O, 0.06; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.47; MgO, 1.70; MnO<sub>2</sub>, 0.06; Na<sub>2</sub>O, 0.14; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.38; FeO, 0.29; 烧失量, 2.24。由于硅灰石中氧化物理论含量为 CaO 48.25%, SiO<sub>2</sub> 51.75%, 从化学组成分析可知,哈密硅灰石原矿中硅灰石含量较高,属于高品位矿,有较高开发价值。

2.2 改性条件的影响 影响硅灰石粉的表面改性效果的因素有表面改性剂种类、表面改性剂用量、改性时间、搅拌速度等。本实验通过界面接触角来表征改性效果,以确定最优的改性工艺参数。

2.2.1 改性剂种类对界面接触角的影响: 硅灰石表面改性剂有不饱和有机酸、高级脂肪酸及其盐类、偶联剂等<sup>[6]</sup>。根据偶联剂的化学键理论,铝酸酯的亲无机基团可与硅灰石粉端面上的羟基发生化学反应,生成化学键,其反应式如下:  $-(OH)+(R-O)_m-Al-(OX-R)_n \rightarrow -O-Al-(OX-R)_n+mR-OH$ , 另一端亲有机基团则可与有机树脂产生交联缠绕,形成类似桥梁的相互连接,改善硅灰石粉与有机树脂的亲合性<sup>[5]</sup>。同时硅灰石表面钙离子和硬脂酸能发生下面的反应:  $-COOH \rightarrow -COO^- + H^+$ ,  $-COO^- + Ca[Si_3O_9]^{2-} \rightarrow -COOCa[Si_3O_9]$ <sup>[7]</sup>。本实验采用硬脂酸 (2wt%)、橄榄油 (2wt%)、硅烷 (2wt%)、铝酸酯 (2wt%) 以及硬脂酸和铝酸酯复配 (质量比 1:1, 2wt%) 对硅灰石进行了表面包覆改性,结果见表 1。

表1 不同改性剂对界面接触角的影响

改性剂	硬脂酸	硅烷	橄榄油	铝酸酯	复合改性剂
界面接触角 / °	35.5	51	102	105	117

由表 1 可看出,不同种类的改性剂对硅灰石粒子的接触角影响较大。其中经复合改性剂处理后的效果最佳,可能是偶联剂和硬脂酸的协同效应,使得改

性效果增强,改性后的硅灰石粒子界面接触角可达到 117°。因此,本实验选择硬脂酸和铝酸酯复合改性剂进行硅灰石改性。

2.2.2 表面改性剂用量对界面接触角的影响: 表面改性剂用量不足,会造成硅灰石与橡胶的相容性不好,硅灰石与橡胶的连接界面缺陷增多,使橡胶制品的力学性能下降,同时也不利于硅灰石针状粉的分散;若改性剂用量过大,不但会增加橡胶制品的成本,而且还会影响硫化胶的硫化特性,更重要的是会导致改性剂在硅灰石表面的多层物理吸附,使橡胶与填料界面之间的粘结力下降,同样导致橡胶制品力学性能的下降。复合改性剂用量对硅灰石表面改性效果,见图 1。从图 1 可看出,当硬脂酸和铝酸酯复合改性剂用量达到 2wt% 时,界面接触角达到最大,为 118.5°,因此选择 2wt% 为最佳改性剂用量。

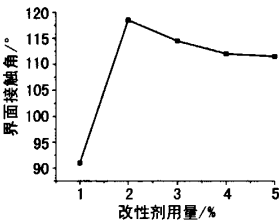


图1 复合改性剂用量对界面接触角的影响

2.2.3 改性时间对界面接触角的影响: 改性时间过短,表面改性剂不能彻底均匀分散在硅灰石针状粉中,导致局部改性剂过多,降低橡胶制品质量的稳定性;改性时间过长,从生产效率角度来讲是不利的,而且过长的改性时间还会使改性剂产生分解、挥发损耗现象。改性时间对硅灰石表面的改性效果,见图 2。从图 2 可看出,当改性时间为 40min 时,界面接触角达到最大 120°,因此改性 40min 为最佳改性时间。

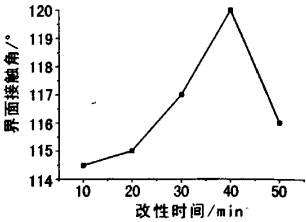


图2 改性时间对界面接触角的影响

2.2.4 搅拌速度对界面接触角的影响: 由于搅拌速度对硅灰石粒子与改性剂的良好相接触具有重要的作用,从而影响硅灰石包覆改性效果。因此,试验中选择不同搅拌速度考查硅灰石表面改性的效果,结果见图 3。从图 3 可看出,当搅拌速度为 1000r/min 时,改性硅灰石粒子的界面接触角达到 118°,因此搅拌速度为 1000r/min 为最佳搅拌速度。

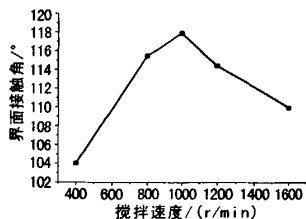


图3 搅拌速度对界面接触角的影响

2.3 表征与分析

2.3.1 FT-IR 表征: 硅灰石改性前后的红外光谱图, 见图 4。从图 4 可看出, 谱线 b 在 810、1742、2862、2940、2650 $\text{cm}^{-1}$  等处有新峰生成, 2862 $\text{cm}^{-1}$  和 2940 $\text{cm}^{-1}$  处出现了硬脂酸中 C—H ( $\text{CH}_3$ —和— $\text{CH}_2$ —) 的伸缩振动峰, 810 $\text{cm}^{-1}$  为 Si—O—Al 的振动峰 (760~900 $\text{cm}^{-1}$ ), 1742 $\text{cm}^{-1}$  为铝酸酯的 C=O 振动峰, 改性后的硅灰石粉在 1472 $\text{cm}^{-1}$  处的谱带变宽, 这是由于铝酸酯改性剂在硅灰石粉表面吸附及键合作用, 使 Si—O 键的伸缩振动增强所致, 而在谱线 a 中没有这些特征峰的存在, 说明硅灰石颗粒表面吸附改性剂, 从而在表面形成有机包膜。

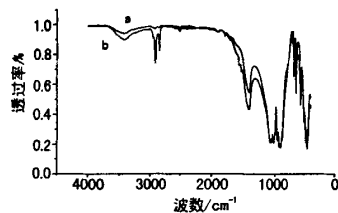


图4 硅灰石改性前后IR图谱

a-原硅灰石; b-改性硅灰石

2.3.2 接触角测定: 通过测定液体 (水滴) 在样品表面的接触角<sup>[8]</sup>, 可比较出样品与液体的润湿性, 从宏观上反映粉体的表面性质, 结果见图 5。

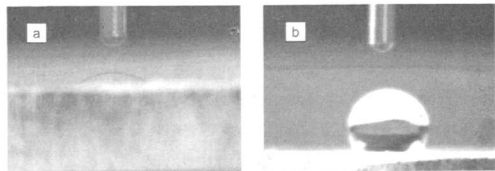


图5 硅灰石改性前后接触角照片

a-原硅灰石的接触角; b-改性硅灰石的接触角

从图 5 可看出, 原硅灰石表面具有亲水性, 接触角  $<90^\circ$ , 而改性硅灰石的亲水性减弱, 接触角  $>90^\circ$ , 由此表明改性硅灰石粒子表面具有亲油性, 表面性能发生变化。

2.3.3 微观形貌结构表征: 改性硅灰石与改性硅灰石 / 顺丁橡胶复合材料的 TEM 照片, 见图 6。图 6a 为改性硅灰石的 TEM 照片, 硅灰石呈现为明显的针状

体。图 6b 中, 白色区域为橡胶基体, 分散在其中的黑线为针状改性硅灰石。在高放大倍数下显示 (图 6c), 改性硅灰石保持针状结构, 且较均匀分散在橡胶基体中, 表明二者间有较好的相容性。

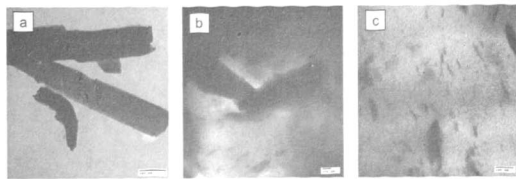


图6 改性硅灰石与改性硅灰石/顺丁橡胶复合材料的TEM照片

a-改性硅灰石 ( $\times 30000$  倍); b-改性硅灰石 / 顺丁橡胶 ( $\times 50000$  倍); c-改性硅灰石 / 顺丁橡胶 ( $\times 100000$  倍)

各类填料填充硫化胶片横切面的 SEM 形貌, 见图 7。从图 7 可看出, 原硅灰石填充胶片, 粉体无明显取向, 局部聚集成团 (图 7b)。改性硅灰石填充胶片和白炭黑填充胶片混合较均匀<sup>[9]</sup>, 有明显取向, 并均匀分散在橡胶基质中, 两者结合紧密 (图 7a, 图 7c)。当胶片体系中两相物质相容性良好, 界面粘接紧密时, 能有效传递载荷, 松弛内应力, 从而增强胶片的力学性能。

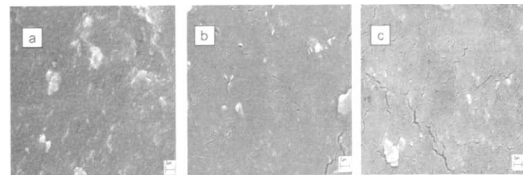


图7 填充硫化胶片横切面SEM形貌

a-白炭黑填充胶片 ( $\times 10000$  倍); b-原硅灰石填充胶片 ( $\times 10000$  倍); c-改性硅灰石填充胶片 ( $\times 10000$  倍)

2.3.4 TGA 分析: 改性硅灰石 / 顺丁橡胶和硅灰石 / 顺丁橡胶复合材料的 TGA 曲线, 见图 8、图 9。在 200 $^\circ\text{C}$  时, 首先是顺丁橡胶开始分解, 到 350 $^\circ\text{C}$  时, 天然橡胶中聚异戊二烯开始大量分解, 在 500 $^\circ\text{C}$  后, 改性硅灰石 / 顺丁橡胶比硅灰石 / 顺丁橡胶提高了 25.9 $^\circ\text{C}$ , 表现出了更好的热稳定性。

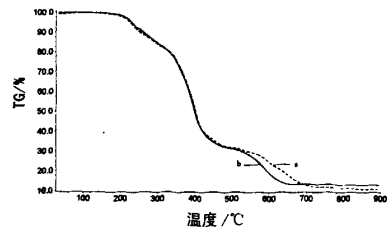


图8 改性硅灰石/顺丁橡胶和硅灰石/顺丁橡胶复合材料的TG曲线

a-改性硅灰石/顺丁橡胶 b-硅灰石/顺丁橡胶

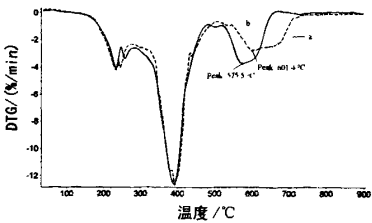


图9 改性硅灰石/顺丁橡胶和硅灰石/顺丁橡胶复合材料的DTG曲线

a-改性硅灰石/顺丁橡胶 b-硅灰石/顺丁橡胶

2.4 改性硅灰石对橡胶填充增强效果 硫化胶片力学性能: 磨耗用 MH-74 磨耗试验机, 按 HG/T3836-2006 测定, 硬度用 LX-77A 型橡胶硬度计, 按 HG/T3846-2006 测定, 伸长率和扯断强力用 DXLL-500 电子拉力试验机按 HG/T3849-2006 测定。三种硫化胶片主要力学性能, 见表 2。从表 2 可看出, 改性硅灰石的硫化胶片力学性能明显优于原硅灰石的硫化胶片; 与白炭黑的硫化胶片相比, 主要力学性能指标、硬度、扯断强力、300% 定伸、磨耗量等优于白炭黑硫化胶片, 尤其在磨耗量上, 改性硅灰石胶片比白炭黑低 20%, 具有更好的耐磨性。因此改性硅灰石粉可作为昂贵白炭黑的替代品。

表2 三种硫化胶片主要力学性能

填充胶片类型	硬度 A/°	伸长 率/%	扯断强 力/MPa	300%定 伸/MPa	3分变 形/%	撕裂 /(kN/m)	磨耗量 /(cm <sup>3</sup> /km)
白炭黑	59	620	21.6	7.5	16	151	0.049
原硅灰石	60	590	21.2	8.9	16	127	0.069
改性后硅灰石	64	610	22.1	9.2	18	135	0.039

3 结论

(上接第 34 页) /CPAM 微粒助留体系对高岭土悬浮液的絮聚作用均随氢氧化镁铝和 CPAM 加入后搅拌速度的提高而降低, 且加入第二助留组分后提高搅拌速度对高岭土悬浮液的絮聚影响更大, 但先加氢氧化镁铝时絮聚受搅拌速度的影响相对较小。

4. 在先加 0.15% 氢氧化镁铝、后加 0.02% CPAM 时留着率最高, 而且形成了松散的聚集体。

参考文献:

[1] Wagberg L, et al. On the mechanism of flocculation by microparticle retention-aid systems[J]. Tappi J., 1996, 79 (6): 157-158.  
[2] Shubin V, Linse P. Effect of electrolytes on cationic polyacrylamide on silica: ellipsometric study and modeling[J]. J. Phys.Chem., 1995(99): 1285-1291.  
[3] Yan Z, Deng Y. Cationic microparticle based flocculation and retention systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 80: 31-36.

新疆哈密硅灰石经表面包覆改性后与原硅灰石相比, 界面接触角明显增大, 有机憎水改性效果明显。改性的最优条件为: 铝酸酯和硬脂酸复配为改性剂, 改性剂用量 2w%, 改性时间 40 min, 搅速为 1000 r/min。经化学包覆后, 与橡胶等有机聚合物的亲和性、相容性和分散性得到了明显的改善。对橡胶的热稳定性也有一定的提高。包覆改性后硅灰石的硫化胶片主要力学性能优于白炭黑, 是优良的橡胶增强、增韧填充原料。

参考文献:

[1] 林仟同, 葛学贵, 周秉贵, 等. 南平硅灰石特性及填充橡胶研究 [J]. 非金属矿, 2007(7): 25-26.  
[2] Tabtiang A, Venables R. The performance of selected unsaturated coatings for calcium carbonate filler in polypropylene [J]. European Polymer Journal, 2000, 36(1): 137-148.  
[3] 许丽, 徐杭庆, 盖国胜, 等. 硅灰石针状粉的表面改性及在橡胶中的应用 [J]. 高分子科学与工程, 2004, 20(3): 175-178.  
[4] 赵宇龙, 沈上越. 我国硅灰石产业现状及其表面改性及表征 [J]. 化工矿物与加工, 2003(5): 1-4.  
[5] 刘婷婷, 张培萍, 吴永功. 铝酸酯改性滑石粉的反应机理及其在橡胶中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 608-610.  
[6] 钱海燕, 叶旭初, 张少明. 非金属矿粉体改性及其效果评价 [J]. 非金属矿, 2001, 24(2): 10-12.  
[7] 赵宇龙, 沈上越, 苏芳. 硬脂酸改性硅灰石机理的红外光谱研究 [J]. 矿产保护与利用, 2003, 4(2): 17-20.  
[8] 池波, 沈上越, 李珍, 等. 硅灰石表面改性实验研究 [J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 57-59.  
[9] 吴季怀, 魏从容, 沈振, 等. 超细改性矿物粉体增强硅橡胶 [J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(4): 253-258.

[4] Xiao H, Liu Z, Wiseman N. Synergetic effect of cationic polymer microparticles and anionic polymer on fine clay flocculation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 216: 409-417.  
[5] Honig D S, Harris E. Charged organic polymer microbeads in paper-making process[P]. United States Patent, 1993, US 5,274,055.  
[6] Ovenden C, Xiao H, Wiseman N. Retention aid systems of cationic microparticles and anionic polymer: experiments and pilot machine trials[J]. Tappi J., 2000, 83(3): 80-85.  
[7] Ovenden C, Xiao H. Flocculation behaviour and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems[J]. Colloids and Surfaces, 2002, 197: 225-234.  
[8] Ono H, Deng Y. Flocculation and retention of precipitated calcium carbonate by cationic polymeric microparticle flocculants[J]. Colloid Interface Sci., 1997, 188: 183-184.  
[9] 王松林, 刘温霞. 阳离子微粒氢氧化镁铝的合成及其微粒助留作用 [J]. 中国造纸学报, 2004, 19(1): 66-69.  
[10] 王松林, 刘温霞. 不同阴离子型氢氧化镁铝正电胶体的合成和造纸助留实验 [J]. 造纸化学品, 2004, 16(3): 10-12, 18.