

粘土中金属组分对其填充 NR 硫化胶老化性能的影响^{*}

敖宁建 陈 鹰 陈 美 王少雄 周慧玲 王 晨 钱红莲

(中国热带农业科学院产品加工设计研究所, 湛江 524001)

摘要 通过还原剂、强酸及添加金属化合物的方法处理 3 种粘土, 并制备相应的粘土填充 NR 硫化胶(简称粘土填充胶)进行热氧老化性能测试。结果表明: 粘土中的铜、锰、钴、铁 4 种金属组分对粘土填充胶老化性能产生影响, 其中以钴最为显著, 其次是铜, 最后是铁和锰。在一定范围内, 铁含量变化对粘土填充胶老化未产生明显作用。由于金属组分在粘土中存在形式的差异, 粘土填充胶的老化性能与粘土中有害金属含量不存在对应关系。

关键词 粘土, 金属组分, NR, 热氧老化

红粘土(简称粘土)是一种丰富而又价廉的矿物填料资源, 广泛分布于华南橡胶垦区。过去的研究表明, 粘土对 NR 的补强作用明显优于通用炉黑, 与高耐磨炉黑相近^[1,2], 可替代或部分替代炭黑用于生产自行车轮胎、鞋底、胶管等制品^[3]。然而, 由于粘土中含有大量金属氧化物等组分, 化学性质复杂, 使粘土填充胶耐老化性能受到影响, 从而制约了粘土填充胶的推广应用。对于有害的微量金属组分对橡胶等高分子材料性能的影响, 早在 1937 年就开始了研究^[4]。后来, Albert, Villain 等人^[5~7]也开展了系列工作, 证实了存在于天然胶乳中及胶料配合中带入的微量铜、锰、钴、铁等金属化合物杂质, 对加速橡胶的老化产生显著影响。然而, 对于矿物填料中金属组分及含量对橡胶老化性能的作用, 却未见详细介绍。

本文采用化学脱除及添加金属组分的方法, 改变粘土中金属组分含量, 研究探讨不同金属化合物含量的粘土填充 NR 硫化胶(简称粘土填充胶)热氧老化性能的变化。

1 实验

1.1 原材料

粘土取自广东南华农场、南光农场及海南

岭脚农场, 胶乳为广东前进农场天然鲜胶乳, 分散剂、凝固剂、还原剂等采用 AR 或 CP 级化学试剂。

1.2 粘土原土试样的制备

通过分散、过滤、沉降等步骤从粘土中提取原土试样, 原土试样系干土质量分数为 0.15 左右的水悬浮体。

1.3 粘土粒径的测定

采用电镜法测定粒径, 在 JEM-100CX II 型高分辨透射电镜上完成。对不规则形状粒子, 取长短径平均值。经统计, 可得各组分的数均粒径 D_n 、重均粒径 D_w 及粒径分布宽度 F ($F = D_w/D_n$)。

1.4 粘土处理试样的制备与测定

A, B, C 三种粘土分别经过①——连二亚硫酸钠、②——低浓度盐酸、③——高浓度盐酸、④——硝酸 4 种处理方法制得处理土样。

采用美国 PS-6 型等离子发射光谱仪测定各处理土样中铜、锰、钴、铁等金属组分的质量分数。

1.5 添加金属化合物土样的制备

取 A 土分别按⑤——加 10×10^{-2} (质量分数, 下同) 铁(以 Fe_2O_3 形式)、⑥——加 0.01×10^{-2} 铜(以 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 形式)、⑦——加 0.01×10^{-2} 铜(以 CuO 形式)、⑧——加 0.1×10^{-2} 锰(以 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 形式)、⑨——加 10×10^{-2} 铁 + 0.01×10^{-2} 铜 + 0.1×10^{-2} 锰(以 $Fe_2O_3 + CuO + MnSO_4 \cdot H_2O$ 形式)、⑩——加 0.01×10^{-2} 铜 + 0.1×10^{-2} 锰(以 $CuO + MnSO_4 \cdot H_2O$

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

作者简介 敖宁建, 男, 1962 年出生。副研究员, 硕士研究生导师。主要从事天然橡胶复合材料及其改性技术研究工作, 现负责一项国家自然科学基金项目和一项海南省自然科学基金项目。已发表论文 19 篇。

形式)进行处理。

1.6 粘土填充胶的制备与测试

将处理土样及添加金属化合物土样与天然胶乳经共沉、压片、干燥等步骤制备粘土填充胶,再按国家标准经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 热空气老化,测定老化前后拉伸强度、扯断伸长率及硬度等性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 粘土粒径及处理粘土金属组分质量分数

测得3种粘土的粒径及分布见表1。

表1 3种粘土的粒径 μm

项 目	A	B	C
D_n	0.11	0.12	0.11
D_w	2.50	2.70	0.71
F	22.0	19.0	6.5

从表1可以看出,3种粘土的 D_n 都很小,且差异不大,但从粒径分布来看,C土明显窄于A土和B土。

测得3种粘土各处理土样的金属组分质量分数见表2。

表2 处理粘土中金属组分质量分数

处理方式	质量分数 $\times 10^2$			
	铁	铜	钴	锰
A土				
②	5.984 9	0.003 0	0.001 3	0.008 9
③	5.041 1	0.003 0	0.001 4	0.007 4
④	9.796 4	0.003 6	0.001 5	0.019 5
原土	11.534 4	0.006 0	0.003 9	0.068 3
B土				
①	11.583 8	0.008 4	0.003 1	0.037 4
②	9.479 9	0.008 7	0.002 6	0.021 1
③	6.872 8	0.008 5	0.002 9	0.017 9
④	12.681 8	0.007 6	0.002 7	0.036 5
原土	17.226 1	0.009 1	0.004 0	0.093 4
C土				
①	8.788 4	0.004 6	0.003 0	0.021 1
②	7.394 9	0.003 4	0.001 5	0.011 0
③	5.524 3	0.003 1	0.001 5	0.008 0
④	11.493 5	0.004 0	0.002 0	0.022 1
原土	12.797 6	0.009 4	0.004 9	0.092 2

从表2可以看到,经处理的粘土,4种金属组分含量都有不同程度的变化,其中,高浓度盐酸处理的土样,铁与锰的质量分数降低最多。从整体来看,A土处理的效果最明显,B土以铁、锰变化明显,而C土则以铜、钴变化明显。

可以认为,不同来源的粘土,金属组分的存在形式不同,A土中铁、铜、锰、钴大多数是以游离状态存在,B土中则铁、锰多以游离状态存在,铜、钴多以结合进入高岭石晶胞的形式存在,而C土则相反。

2.2 粘土中金属组分含量与粘土填充胶老化性能的关系

测得各处理粘土制备的粘土填充胶热氧老化后性能变化见表3。

表3 各处理粘土填充胶老化后性能变化

处理方式	拉伸强度变化率/%	扯断伸长率变化率/%	硬度变化/度
A土			
②	-36	-40	8
③	-36	-21	3
④	-39	-29	2
原土	-32	-2	2
B土			
①	-68	-67	3
②	-31	-32	7
③	-35	-45	6
④	-25	-37	3
原土	-19	-34	4
C土			
①	-48	-56	2
②	-22	-44	4
③	-21	-53	5
④	-24	-53	4
原土	-12	-30	5

过去的研究表明,铜、锰、钴、铁等金属离子具有一定的氧化还原电位,通过降低反应的活化能,一方面加速了氧化过程的引发,另一方面又催化过氧化物分解成自由基,从而引起橡胶性能的急剧下降^[8]。

从表3可以看到,在铜、锰、钴含量差异不大的处理土样中,如经②,③试剂处理的A,C土中,铁的质量分数变化对橡胶老化性能未产生明显影响。而Albert的研究结果却表明,加入氧化铁及硫酸铁的量与老化性能呈显著比例关系。我们认为,粘土中的铁存在于整个粘土粒子中,因此,在一定范围内铁含量的变化引起粘土粒子与橡胶接触表面的铁浓度的变化并不大,而相对于其它金属来说,铁的危害最小,因此对老化性能影响也不大。

对于铜害的影响,Villain^[6]认为,不管是可溶性硬脂酸铜还是不溶性的氧化铜或硫化铜都

对橡胶的老化产生显著危害。然而, Pender-
sen^[9] 提出, 铜并非总是起到负面效果, 它也可以起到一种抗氧剂的作用。从③, ④处理的 B 土结果可以看到, 粘土中的铜对粘土填充胶老化性能是有害的, 随着铜的质量分数增大, 粘土填充胶热氧老化后性能迅速下降, 尽管铜质量分数的增大是很微小的。

进一步研究表明, 3 种土各处理土样中, 钴含量高的, 其粘土填充胶的老化后性能下降特别明显, 说明粘土中钴的存在及含量对粘土填充胶老化性能影响显著。Dunn^[7] 认为, 对于不同聚合物材料或不同抗氧剂体系, 铜、铁、锰催化活性作用程度有所变化, 但钴的催化作用始终最强烈。我们的研究结果与其一致。至于粘土中锰的影响, 我们从经②, ③处理的 A 土及③, ④处理的 B 土看到, 锰含量变化并未引起性能多少变化, 可以认为, 锰对粘土填充胶老化性能未造成多大影响。

然而, 从 3 种原土中却发现, 尽管其钴含量及其它金属含量最高, 但粘土填充胶老化后性能变化最小。我们认为, 这是因为铜、锰、钴、铁金属组分在粘土中存在形式各不相同, 其中, 钴、锰、铜多数是结合入高岭石晶胞之中, 而铁多数是自然界风化形成游离态氧化铁形式存在, 这些铁一部分吸附在粘土晶粒表面, 阻碍了其它金属组分与橡胶的相互作用, 因此, 表现出来的老化性能与其金属含量呈对应关系。这可以从 B 土原土结果得到进一步证实, 在 B 土中, 尽管其钴、铜、锰含量都很高, 而且铁含量特别高, 但其粘土填充胶老化后性能变化却最小, 表明了铁的阻隔作用。

为进一步证实这些金属组分对橡胶老化性能的影响, 我们通过加入金属化合物的方法进行了研究。表 4 为粘土中加入金属化合物后粘土填充胶老化性能变化的情况。

从表 4 可以看到, 尽管加入了大量的氧化铁, 粘土填充胶老化后的性能并没有急剧下降, 说明氧化铁对 NR 老化性能影响并不太大。加入锰后的结果也是如此。然而, 可以发现, 加入少量的铜, 老化后性能却明显下降。铜、锰、铁以组合形式加入, 并未使性能产生更多变化, 说明铜、锰、铁并没有起到协同促进老化的作用, 相反, 铜和锰的组合却起到了减缓老化的效果。

表 4 A 土添加金属化合物及其胶料性能的变化

处理 方式	金属质量分数×10 ²			拉伸强 度变化 率/%	扯断伸 长率变 化率/%	硬度 变化 /度
	铁	锰	铜			
⑤	10.0	0	0	-32	-12	2
⑥	0	0	0.010	-36	-7	0
⑦	0	0	0.010	-34	-10	-2
⑧	0	0.10	0	-28	-4	0
⑨	10.0	0.10	0.010	-34	-14	3
⑩	0	0.10	0.010	-25	-3	-2
原土	11.534 4	0.068 3	0.006 0	-27	-14	1

进一步看到, 可溶性铜盐对老化的影响明显强于不溶性铜化合物, 说明了金属化合物存在形式及其在橡胶中的溶解程度与分布情况对老化有极大的影响。同时也可以认为, 粘土中金属组分的不溶解性质及其存在形式, 使其含量与对橡胶的老化作用并不存在比例关系。

从上述结果还看到, 尽管在粘土的金属组分含量大的情况下, 粘土填充胶的拉伸强度下降明显, 但其扯断伸长率及硬度的变化并不都是处于对应关系。我们初步认为, 这可能是由于金属组分存在形式不同, 造成 Me-OH 基团与橡胶相互作用不同引起的, 但有待进一步研究证实。

3 结论

(1) 粘土中铜、锰、钴、铁等金属对粘土填充胶热氧老化性能的影响, 以钴最为强烈, 其次为铜, 最后才是铁和锰。在一定范围内, 铁含量的变化对粘土填充胶的老化性能未产生明显作用。

(2) 由于这些金属组分在粘土粒子中存在形式的差异, 使得粘土填充胶的热氧老化性能与粘土中有害金属含量并不存在对应关系。

参考文献

- 1 王少雄, 敖宁建, 黎志平. 粘土粒径对粘土胶物理性能影响的研究. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(3): 94~97
- 2 敖宁建, 王少雄, 黎志平. 粘土粒径及形态结构对粘土胶性能的影响. 应用化学, 1995, 12(2): 80~83
- 3 孟庆岩, 黎志平, 邓维用, 等. 粘土胶的开发与应用. 合成橡胶工业, 1993, 16(3): 137~142
- 4 Davis, Blake. The chemistry and technology of rubber. New York: Reinhold Publishing Corp. 1937. 513
- 5 Albert H E, Smith G E P, Gottschalk G W. Effect of iron on aging of GR-S. Rubber Chemistry and Technology, 1948, 21(4): 877~888

- 6 Villain H. The action of copper and its derivatives on the aging of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 1950, 23 (2): 352 ~ 361
- 7 Dunn J R. Unsolved problems in polymer degradation. *Rubber Chemistry and Technology*, 1978, 51(4): 686 ~ 703
- 8 朱 敏. 橡胶化学与物理. 北京: 化学工业出版社, 1984. 266 ~ 267
- 9 Pendersen H L. Relation between stress relaxation and aging resistance of rubber vulcanizates. II. Effect of copper in various accelerated stocks. *Rubber Chemistry and Technology*, 1954, 27: 528 ~ 534

收稿日期 1998-11-16

Effect of Metal Component in Clay on Aging Properties of Clay-filled NR Compound

Ao Ningjian, Chen Ying, Chen Mei, Wang Shaoxiong, Zhou Huiling, Wang Chen and Qian Honglian
(South China Tropical Agricultural Product Processing Institute 524001)

Abstract The thermal-oxidative aging properties were determined on the NR vulcanizates filled with 3 types of clays which were treated by reductant and strong acid and different metal compounds were added in. The results showed that the aging properties of clay-filled vulcanizates were influenced by the metal components in clay in order of $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mn}$; the change of iron content in a certain range did not have significant effect on the aging properties of clay-filled vulcanizate; and the aging properties of clay-filled vulcanizate were not in correspondence with the content of harmful metals in clay because the metal components in clay existed in different forms.

Keywords clay, metal component, NR, thermal-oxidative aging