

坡缕石提纯和改性及其在 NBR 中的应用研究

汤庆国^{1,2}, 沈上越¹, 胡 珊¹

(1. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 地矿部甘肃省中心实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:对坡缕石进行提纯和改性, 考察多种改性坡缕石对 NBR 胶料性能的影响。结果表明, 提纯后坡缕石的质量分数达到 0.93, 平均粒径仅为 0.92 μm ; 硅烷偶联剂 KH-560 对坡缕石的改性效果较好; 与填充未改性坡缕石相比, 填充改性坡缕石 NBR 胶料的物理性能普遍提高; 改性坡缕石在 NBR 中可替代炭黑 N330。改性提纯坡缕石的价格仅为炭黑 N330 的 1/5~1/4。

关键词:坡缕石; 提纯; 表面改性; NBR

中图分类号: TQ330.38⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)08-0467-05

炭黑和白炭黑是橡胶工业中最主要的补强剂, 但其价格相对较高。粘土矿物资源丰富, 通过提纯富集和进一步加工可制得超细粘土补强材料, 再经适当的物理和化学处理后, 可进一步提高其与橡胶的结合力, 并且粘土补强材料的价格大大低于炭黑和白炭黑。

坡缕石(Palygorskite)用做橡胶补强材料的研究^[1~3]表明, 改性坡缕石加入 NR 和 SBR 以及它们与再生胶的并用胶中均可使胶料性能明显改善。但是, 这些研究中所采用的坡缕石均为坡缕石纤维状原矿, 它的成分受地质条件变化的影响, 并且杂质含量较高, 不利于工业化生产工艺的定形和完善。本研究选用了甘肃省临泽县板桥开采的土状和鳞片状结构的含碘坡缕石。该地区此种坡缕石的已探明工业级储量超过 1 亿 t。

本研究考察了此种坡缕石的基本性质和其作为补强剂在 NBR 胶料中的应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号 N6850, 丙烯腈质量分数为 0.33, 门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]为 50, 中国石油兰

州石化分公司产品; 坡缕石, 砖红色, 以碎屑矿物为主, 采自甘肃省临泽县板桥坡缕石矿; 硅烷偶联剂 KH-560 和钛酸酯偶联剂 NDZ-101, 南京曙光化工总厂产品; 十六烷基三甲基溴化铵(CAMTB)和硬脂酸, 分析纯, 上海化学试剂厂产品; 邻苯二甲酸二辛酯(增塑剂 DOP), 浙江华泰精细化工有限公司产品; 炭黑 N330, 苏州宝化炭黑有限公司产品。

1.2 测试仪器与设备

厚度仪, 精度为 0.01 mm, 沈阳量具仪表厂产品; LX-A 型邵氏橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品; XL-250A 型拉力试验机, 广州试验仪器厂产品; 偏反光显微镜, 日本奥林巴斯公司产品; JSM-35CF 扫描电镜(SEM), 日本电子公司产品; CM12/STEM 透射电镜(TEM), 飞利浦公司产品; Rigaku D/max-III A X 射线衍射仪, 日本理学公司产品; JL-1155 型激光粒度分布测试仪, 四川省轻工业研究设计院产品; YX-25 0.25 MN 半自动压力成型机, 350 mm $\times$ 350 mm $\times$ 2, 上海西玛伟力机械有限公司产品。

1.3 坡缕石提纯和改性

在装有坡缕石样品的搅拌桶中加入分散剂, 将坡缕石样品制浆分散, 经高速离心后制得精制矿浆, 再经脱水、洗涤、干燥和粉碎便得到提纯坡缕石。

硬脂酸改性是在振动磨中将一定数量的提纯坡缕石和硬脂酸放在已磨热的磨罐中, 在振

基金项目:甘肃省地勘局科研资助项目(GD2002Y2.4); 甘肃省科技厅资助项目(GS022-B52-104)

作者简介:汤庆国(1963-), 男, 河南信阳人, 地矿部甘肃省中心实验室高级工程师, 中国地质大学在读博士研究生, 主要从事岩矿分析以及矿物新材料的开发。

动频率为 750 min^{-1} 下磨 10 min, 取出后装袋密封备用。

其它改性剂(硅烷偶联剂 KH-560、钛酸酯偶联剂 NDZ-101、CAMTB 和增塑剂 DOP)改性时, 先将提纯坡缕石在 105°C 下烘 2 h, 稍置片刻, 趁热定量称取放入混合机, 在高速搅拌条件下喷入改性剂或改性剂活化液, 搅拌 10~15 min 后取出, 再在 105°C 下烘 2 h, 冷却后装入塑料带中密封备用。

1.4 试样制备

试验胶料配方为: NBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 促进剂 M 1, 促进剂 D 1, 促进剂 CZ 1, 防老剂 RD 1, 增塑剂 DOP 5, 硫黄 1.5, 补强剂 变品种、变量。

在 X(S)K-160 型开炼机上直接将橡胶、坡缕石和配合剂混炼, 混炼胶片在 $150^\circ\text{C}/15 \text{ MPa}$ 下硫化 20 min(特殊说明的除外)制得试样。

1.5 性能测试

坡缕石贮存状态观察: 将有代表性的块状样品煮胶、切片, 将粒径为 2~3 cm 的坡缕石样品用冷杉胶粘附在载玻片上, 以煤油或柴油和金刚砂为研磨介质, 在圆盘磨片机上依次进行粗磨、细磨和抛光, 制得厚度为 20~30 μm 的光薄片, 然后在偏反光显微镜下观察。

X 射线衍射仪的测试条件为: Cu 靶, $K\alpha$ 线, 石墨单色器, 狭缝宽度 0.2 mm, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 电压 40 kV, 电流强度 30 mA, 提纯前后坡缕石样品的扫描范围(2θ)分别为 $2\sim 60^\circ$ 和 $2\sim 80^\circ$ 。

坡缕石粒度分布的测定: 用水将提纯坡缕石分散并充分摇匀, 制成质量分数为 0.1 的泥浆。在粒度分布测试仪的检测池中装满清水, 启动超声波和搅拌器, 仪器校准后加入 0.5 mL 的坡缕石泥浆, 开始检测, 待显示数据基本稳定后, 按确认键, 计算机自动计算并给出分析数据及粒径分布谱图。

成分含量的确定: 在 X 射线衍射谱上, 特定成分和晶体结构表现为具有自身指纹特征的一系列衍射峰。衍射峰的强度与其含量成正比, 因此, 在同样的测试条件下, 将未知含量试样的衍射峰强度与已知含量的标准物质的衍射峰进行对比即

可得到试样中各成分含量。

微观结构和形貌观察: 将提纯坡缕石粉体直接用乙醇分散在样品台上, 喷金后用 SEM 观察; 将提纯坡缕石粉体用超声波分散后, 用滴膜法制得试样, 然后在 TEM 下观察。

2 结果与讨论

2.1 坡缕石的组成和微观结构

在偏反光显微镜下观察, 本研究所采用的坡缕石主要为碎屑结构和显微鳞片状结构, 粒径为 $0.2\sim 0.7 \mu\text{m}$, 粘土矿物主要聚集在碎屑颗粒之间, 呈致密分布。

图 1 所示为提纯前后坡缕石样品的 X 射线衍射谱。

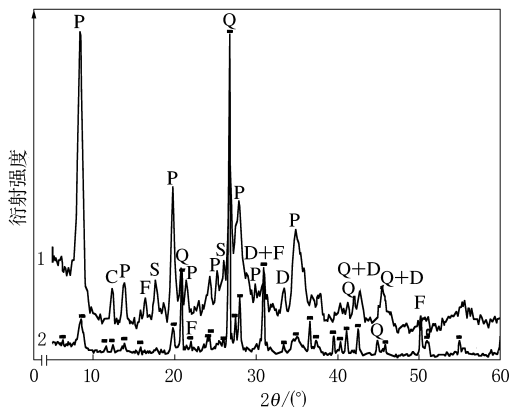


图 1 提纯前后坡缕石的 X 射线衍射谱

1—提纯后试样; 2—原矿。P—坡缕石; Q—石英;

D—白云石; S—绢云母; F—长石; C—绿泥石。

X 射线衍射谱分析结果表明, 原矿样品中各成分的质量分数分别为: 坡缕石 0.36, 石英 0.28, 长石 0.11, 白云石 0.15, 绢云母和绿泥石 0.07, 白云母 0.01~0.02, 其它为微量成分。提纯坡缕石中各成分的质量分数分别为: 坡缕石 0.93, 绿泥石 0.03, 石英 0.02, 白云石 0.02。

提纯后坡缕石中主要化学成分质量分数为: 二氧化硅 0.536 0, 氧化铝 0.215 3, 三氧化二铁 0.076 4, 氧化镁 0.060 4, 氧化钙 0.020 1, 氧化钾 0.035 2, 氧化钠 0.010 7。

粒度分布测定结果表明, 提纯矿浆中固体颗粒的平均粒径为 $0.92 \mu\text{m}$, 最大粒径也不超过 $3 \mu\text{m}$, 具体粒径分布情况见表 1。

表 1 提纯坡缕石固体粒度分析结果

最大粒径/ μm	累积分布率/%
0.2	15.38
0.5	35.83
0.8	49.82
1.0	59.25
1.6	81.90
2.0	91.09
2.6	98.26
3.0	100.00

提纯坡缕石微观形貌如图 2 所示。

由图 2(a)可见,提纯坡缕石粉体颗粒的粒径主要集中在 0.2~0.5 μm ,虽然有较大的颗粒,但也是由许多这样的小颗粒聚集而成的松散集合体。由图 2(b)可见,坡缕石的细小颗粒包括直径约 20 nm、长度 100~500 nm 的短纤维和粒径为 200~500 nm 的鳞片状坡缕石。通过加入分散剂搅拌和超声波高频振荡就可将其解离成为纳米级

颗粒晶束或晶片,新生的坡缕石纳米纤维和鳞片呈松散分布,这使得采用机械共混法制备纳米坡缕石/橡胶复合材料成为可能。

图 3 所示为硅烷偶联剂 KH-560 改性坡缕石的 SEM 照片。由图 3 可见,改性后的坡缕石颗粒变为很有规则的麦粒状,直径约为 0.2 μm ,长度约为 0.8 μm ,表面好似有许多蓬松的细小纤维。

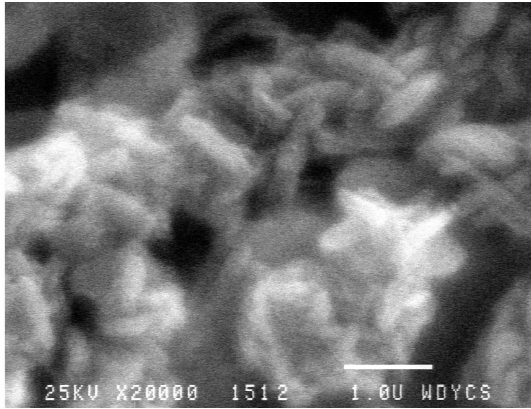


图 3 硅烷偶联剂 KH-560 改性坡缕石 SEM 照片
放大 2 万倍。

2.2 改性剂品种对坡缕石填充 NBR 性能的影响

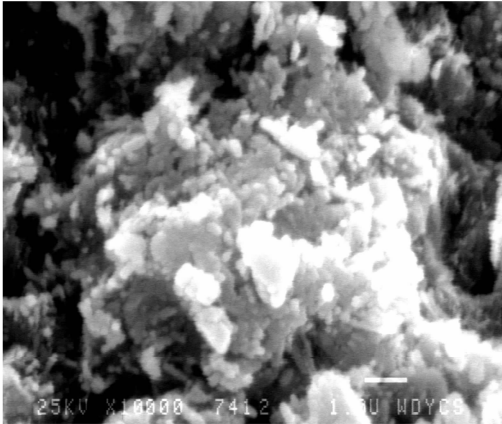
各种改性坡缕石对 NBR 硫化胶性能的影响如表 2 所示。

表 2 各种改性坡缕石对 NBR 硫化胶物理性能的影响

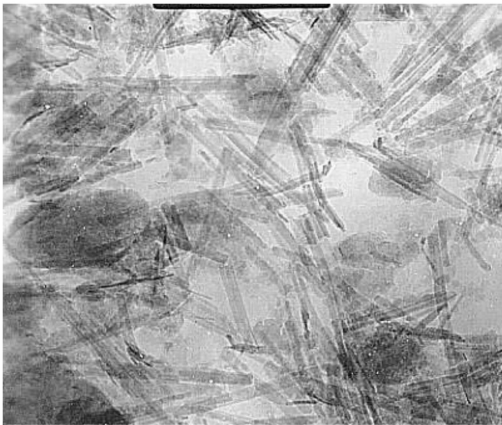
性 能	未改性	改性剂品种 ¹⁾				
		1	2	3	4	5
邵尔 A 型硬度/度	53	51	53	52	54	53
300%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.8	2.9	3.8	2.8
拉伸强度/MPa	19.3	19.4	21.2	17.8	20.4	20.8
拉断伸长率/%	717	722	725	717	725	701

注:1)改性剂品种 1~5 依次为硬脂酸、硅烷偶联剂 KH-560、钛酸酯偶联剂 NDZ-101、增塑剂 DOP 和 CAMTB。胶料中改性和未改性坡缕石用量均为 30 份。

由表 2 可见,多数填充改性坡缕石 NBR 硫化胶的拉伸强度比填充未改性提纯坡缕石的有所提高,其中硅烷偶联剂 KH-560 为最好,CAMTB 次之,只有填充钛酸酯偶联剂 NDZ-101 改性坡缕石 NBR 硫化胶的拉伸强度有所下降;所有填充改性坡缕石 NBR 的拉断伸长率都高于 700%,其中用硅烷偶联剂 KH-560 和增塑剂 DOP 改性的最好,CAMTB 改性的最差。



(a) SEM 照片 (放大 1 万倍)



(b) TEM 照片 (放大 5 万倍)

图 2 提纯坡缕石微观形貌照片

2.3 改性剂用量对坡缕石填充 NBR 性能的影响

改性坡缕石所用的硅烷偶联剂 KH-560 用量对 NBR 硫化胶性能的影响如图 4 所示。

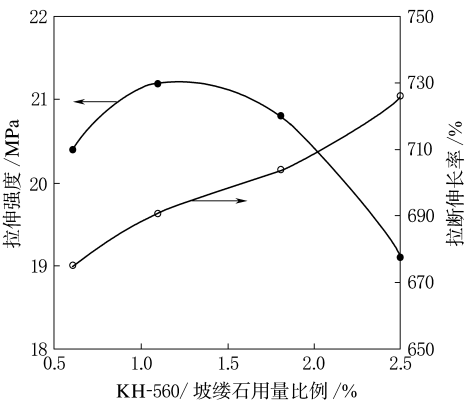


图 4 KH-560 用量对 NBR 硫化胶性能的影响
胶料中改性坡缕石用量为 30 份。

由图 4 可见,KH-560 用量为坡缕石用量的 1.1%时,改性坡缕石填充 NBR 硫化胶的拉伸强度最大,为 21.2 MPa;硫化胶的拉断伸长率随 KH-560 用量的增大而增大,当 KH-560 用量为坡缕石用量的 2.5%时,其拉断伸长率为 725%,而同样条件下,即每 100 份 NBR 中加入 30 份炭黑 N330 时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率分别为 19.8 MPa 和 465%。

2.4 硫化时间对坡缕石填充 NBR 性能的影响

硫化时间对填充改性坡缕石 NBR 硫化胶的物理性能影响如表 3 所示。

表 3 硫化时间对 NBR 硫化胶物理性能的影响

性 能	硫化时间/min						
	5	7	10	13	17	20	25
邵尔 A 型硬度/度	51.5	52.0	52.0	52.5	53.0	53.5	53.5
100%定伸应力/MPa	1.6	1.7	1.8	1.7	1.8	2.0	1.8
300%定伸应力/MPa	3.1	3.2	3.4	3.3	3.5	4.0	3.8
拉伸强度/MPa	20.2	23.4	21.4	19.2	18.8	20.1	19.1
拉断伸长率/%	752	781	724	690	664	642	642

注:改性剂 KH-560 用量为坡缕石用量的 1.8%,胶料中改性坡缕石用量为 30 份。

由表 3 可见,填充坡缕石 NBR 硫化胶(硫化时间 7 min)的拉伸强度比填充炭黑 N330 的 NBR 提高了 18.4%,拉断伸长率提高了 68%,表明改性提纯坡缕石可以替代炭黑 N330 用于 NBR 胶料。

2.5 坡缕石填充 NBR 的物相变化

图 5 所示为提纯坡缕石、KH-560 改性坡缕石、未硫化的改性坡缕石填充 NBR 胶料和改性坡缕石填充 NBR 硫化胶的 X 射线衍射谱。

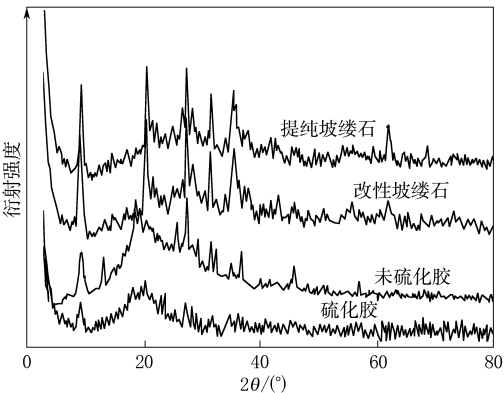


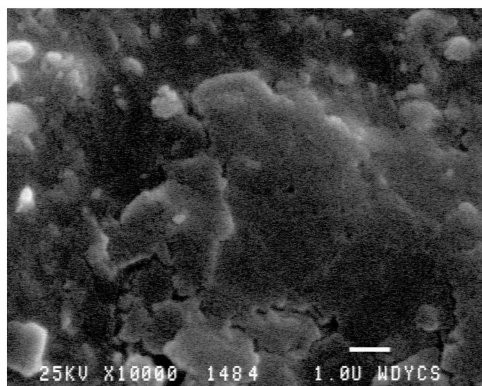
图 5 坡缕石与复合材料 X 射线衍射谱

由图 5 可见,提纯坡缕石和改性坡缕石的 X 射线衍射谱没有明显差异,但与 NBR 机械共混后坡缕石的特征峰却发生了巨大的变化。硫化前其主要特征峰变低变宽,趋于消失,表现出非晶态的雏形;当胶料硫化后,坡缕石的特征峰几乎完全消失,呈现出明显的非晶态特征。因此可以推断坡缕石在橡胶中已完全分散并形成纳米级复合材料,坡缕石特征峰的消失说明橡胶与坡缕石晶体表面发生了化学反应,形成了新的物相结构。

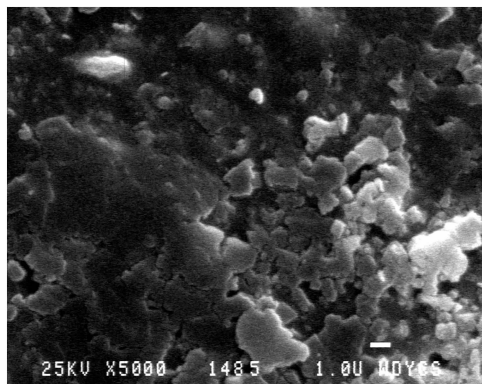
2.6 坡缕石填充 NBR 硫化胶的断口分析

图 6 所示为填充坡缕石的 NBR 硫化胶撕裂断口的 SEM 照片。

由图 6 可见,坡缕石在 NBR 中达到了较完全的分散,形成了质地均匀的复合材料。材料撕裂断口具有许多薄层状不规则的撕裂断痕,表明坡缕石颗粒在机械共混时解离,坡缕石与橡胶通过键合产生结合作用,形成纳米级的原生粒子分散在橡胶中,从而改善了胶料的性能。但从断口上分散不均匀的区域[见图 6(b)]也可看出,橡胶中仍存在许多粒径为 0.5~3.0 μm 的坡缕石颗粒,其表面光滑,表明其未能与橡胶形成良好的结合;同时,胶料中还存在一些极其微小的气孔,这些颗粒和微孔可能会影响到硫化胶的物理性能,这是下一步工作要研究和解决的问题。



(a) 放大 1 万倍



(b) 放大 5 000 倍

图 6 填充坡缕石 NBR 硫化胶撕裂断口的 SEM 照片

3 结论

(1) 提纯处理可以使坡缕石纯度提高, 杂质含量降低, 从而使性能更稳定。提纯还能使坡缕石颗粒充分解离, 形成纳米级的纤维状和鳞片状坡缕石晶束或晶片, 有利于其分散在聚合物中形成纳米级的填充复合物。

(2) 改性坡缕石填充橡胶的性能明显优于未改性产品; 不同偶联剂改性的坡缕石对 NBR 性能的影响不同, 硅烷偶联剂 KH-560 效果较好, 其最佳用量为提纯坡缕石质量的 1.1%。

(3) 提纯坡缕石填充 NBR 性能优异, 表明坡缕石可以替代炭黑作为橡胶补强材料。改性提纯坡缕石的价格只为炭黑 N330 的 1/5~1/4, 使用提纯坡缕石有利于降低橡胶制品的生产成本。

参考文献:

- [1] 金叶玲, 钱运华, 费泽才, 等. 凹凸填充剂在汽车轮胎垫带中的应用[J]. 化学工程师, 1997(4): 18-19.
- [2] 彭书传. 凹凸棒土粘土橡胶填料改性研究[J]. 非金属矿, 1998(1): 15-16.
- [3] 王益庆, 张立群, 张慧峰, 等. 凹凸棒土/橡胶纳米复合材料结构和性能研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(3): 25-29.

收稿日期: 2003-06-20

Purification and modification of palygorskite and its application in NBR

TANG Qing-guo, SHEN Shang-yue, HU Shan

(China University of Geoscience, Wuhan 430074, China)

Abstract: The palygorskite was purified and modified, and the influence of several modified palygorskites on NBR compound was investigated. The results showed that the purity of the purified palygorskite reached 93%, but its average particle size was only 0.92 μm ; the better effectiveness was obtained for the palygorskite modified with coupling agent silane KH-560; the physical properties for the NBR compound filled with modified palygorskite improved generally when compared to those filled with unmodified palygorskite; and the modified palygorskite could be used in NBR compound instead of black N330, but its price was 75%~80% lower than that of the latter.

Keywords: palygorskite; purification; surface modification; NBR

启事 第 13 届全国轮胎技术研讨会论文集尚有部分剩余, 每本售价 100 元。如有需要者, 请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话: (010)68156717。