复配偶联剂改性粉煤灰及其对氯丁橡胶性能的影响

张友南[1],刘永明[2,3],熊紫薇[3],孟子毅[3],曾雨婷[3],胡圣飞[2,3],刘清亭[2,3*]

(1.株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007;2. 绿色轻工材料湖北省重点实验室,湖北 武汉 430068;3. 湖北工业大学 材料与化学工程学院,湖北 武汉 430068)

摘要:采用物理球磨法和复配偶联剂化学接枝法相结合对粉煤灰进行改性,研究改性粉煤灰对氯丁橡胶(CR)性能的影响。结果表明:改性粉煤灰平均粒径减小至5.79 μm,复配偶联剂在粉煤灰表面形成完整包覆层,使其疏水性增强,Zeta电位绝对值减小,达到良好的表面改性效果;在CR中填充10～20份改性粉煤灰,其可与炭黑具有良好的协同作用,硫化胶综合性能最优。

关键词:粉煤灰;复配偶联剂;物理球磨;接枝改性;氯丁橡胶

中图分类号:TQ330.38^{+}3;TQ333.5　　**文章编号**:1000-890X(2019)05-0343-06

文献标志码:A　　**DOI**:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.05.0343

粉煤灰属于硅铝酸盐无机材料,具有孔洞结构、低密度、较高表面活性和较大比表面积等特点,在高分子材料中具有广阔的应用前景。然而与大多数的无机填料一样,粉煤灰存在与高分子材料相容性差的问题[1]。此外,粉煤灰表面能大、易团聚,严重影响粉煤灰-高分子复合材料的物理性能[2]。因此,对粉煤灰进行改性不仅可以提高其在高分子材料中的相容性和分散性,而且可以解决火力发电厂的排放问题[3]。

目前粉煤灰的改性方法主要分为物理法和化学法。物理法包括超细化、掺杂其他粉体材料、高聚物涂敷和高能活化等,由于这些方法工艺复杂、耗能大、成本高,限制了其工业化应用。M. T. Ramesan[4]对粉煤灰进行超细化至粒径为0.5～5 μm,并填充到丁苯橡胶中,胶料具有较高的模量、拉伸强度和拉断伸长率,但粉煤灰在橡胶基体中难以分散均匀。利用表面改性剂进行处理的方法通称为化学法,处理剂分子一端的极性基团通过与填料表面发生物理吸附或化学反应而连接在一起,另一端的亲油性基团与高分子基体进行物理缠绕或化学反应,即处理剂在粉煤灰与高分子之间起到分子桥的作用,增强了两者之间的相互作用。唐忠锋等[5]在高速混合机中利用偶联剂Si69对粉煤灰进行改性后填充天然橡胶,胶料的硬度、拉伸强度和拉断伸长率明显增大且最佳用量为20份,但偶联剂用量大,成本相对较高。曹兰柱等[6]利用复配偶联剂在高速混合机中对粉煤灰进行改性后填充橡胶,当改性粉煤灰替代30%(质量)炭黑时,胶料的综合性能优,但干法改性提升性能有限。S. A. Satapathy等[7]用改性粉煤灰与废聚乙烯/回收橡胶熔融混合,体系的拉伸强度、弹性模量、冲击强度和硬度都有所提高,热稳定性显著提高,但是选用的偶联剂在高分子基体材料中功能性不强。

本工作采用物理球磨法和复配偶联剂化学接枝法相结合对粉煤灰进行改性,即先球磨细化粉煤灰,再根据粉煤灰富含硅、铝的特点,采用硅烷类、铝酸酯类和钛酸酯类3种偶联剂复配的偶联剂在微波辅助下对粉煤灰进行表面改性,最后将改性粉煤灰与炭黑N774按不同比例填充氯丁橡胶(CR)。测试粉煤灰改性前后表面形貌和性质变化,表征其表面改性效果,并研究其对CR性能的影响。

基金项目:湖北省自然科学基金资助项目(2017CFB575);绿色轻工材料湖北省重点实验室基金项目(201611B02,201806A07)

作者简介:张友南(1972—),男,湖北黄石人,株洲时代新材料科技股份有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶的配方、工艺设计及减震、密封等橡胶制品研究。

*通信联系人(liuqt@hbut.edu.cn)

1 实验

1.1 主要原材料和试剂

CR，牌号2321，重庆长寿化工有限责任公司产品；炭黑N774、氧化锌、氧化镁（高活性）、硬脂酸和促进剂ETU-80，莱茵化学（青岛）有限公司产品；粉煤灰取自山西省中电神头发电有限责任公司粉煤灰储存库；硅烷偶联剂（FD1106）、铝酸酯偶联剂（DL-411）和钛酸酯偶联剂（NDN-311），浙江沸点化工有限公司产品；无水乙醇和直链烷烃苯磺酸钠，市售品；去离子水，实验室自制。

1.2 主要设备和仪器

DECO-PBM-V-2L型行星式球磨机，长沙市德科仪器设备有限公司产品；MOBILELAB型微波化学工作站，唐山纳源微波热工仪器制造有限公司产品；LN-1L型橡胶密炼机，东莞利拿实业有限公司产品；Φ160 mm×320 mm型开炼机，青岛亚东机械集团有限公司产品；MS2000型激光粒度仪，英国马尔文仪器有限公司产品；Zeta plus型Zeta电位仪，美国布鲁克海文仪器公司产品；JSM-6390LV型扫描电镜（SEM），日本电子株式会社产品；JC2000D型接触角测量仪，上海中晨电子商务股份有限公司产品；MH-3000A型无转子硫化仪，中国台湾高铁检测仪器有限公司产品；25 t平板硫化机，成都航发液压工程有限公司产品；RG1-5型电子万能试验机，深圳瑞格尔仪器有限公司产品；WBE-GW型橡胶热空气老化箱，东莞市精卓仪器设备有限公司产品；Q800型动态力学分析（DMA）仪，美国TA公司产品；LFA467型激光法导热分析仪，德国耐驰公司产品。

1.3 样品制备

1.3.1 粉煤灰改性

粉煤灰置于行星式球磨机中，在300 r·min^{-1}转速下球磨10 min，得到球磨细化粉煤灰；将1 g硅烷偶联剂、0.8 g铝酸酯偶联剂和0.2 g钛酸酯偶联剂倒入烧杯中，加入10 mL蒸馏水，2 mL无水乙醇，置于微波化学工作站80 ℃水解10 min，得到复配偶联剂。再向微波化学工作站中依次加入去离子水50 mL、直链烷烃苯磺酸钠0.5 g、球磨细化粉煤灰100 g，在80 ℃下反应15 min后取出，抽滤、洗涤后干燥24 h，得到改性粉煤灰。

1.3.2 粉煤灰改性胶料混炼

胶料试验配方如下：CR 100，氧化锌 5，氧化镁 4，硬脂酸 1，防老剂RD 1，促进剂ETU-80 0.625，炭黑N774/改性粉煤灰 40（配方编号CR-1，CR-2，CR-3，CR-4，CR-5中炭黑N774的用量分别为40，30，20，10，0，改性粉煤灰用量分别为0，10，20，30，40）。

CR在密炼机中塑炼5 min，然后依次加入氧化锌、氧化镁、硬脂酸、防老剂RD、促进剂ETU-80，密炼5 min；最后加入补强体系，密炼5 min。将密炼机倒辊，翻料，取出混炼胶，在开炼机上开炼3 min，薄通5次，出片，停放24 h。

1.4 测试分析

（1）粉煤灰粒径分布。采用激光粒度仪测试，溶剂为两性溶剂，通过颗粒的衍射光或散射光的空间分布分析颗粒大小。

（2）粉煤灰Zeta电位。采用Zeta电位仪测试，将50 mg粉煤灰分散到1 L质量分数为0.02的乙醇水溶液中，抽取配制溶液到比色皿中。测试原理为双电层理论：在平行场中分散粒子表面带有电荷而吸引周围的电性相反离子，这些电性相反离子在两相界面呈扩散状态分布而形成扩散双电层。

（3）粉煤灰原材料中矿物成分分析。委托山西省建筑科学研究院完成。

（4）硫化胶动态力学性能。采用DMA仪测试，条件如下：剪切模式，频率 1 Hz，应变 1%，升温速率 3 ℃·min^{-1}，温度范围 −20～120 ℃。

（5）硫化胶导热性能。采用激光法导热分析仪测试，正方形试样边长为10 mm，温度为23 ℃。

（6）硫化胶断面形貌。采用SEM对硫化胶淬断断面形貌进行观察，断面喷金处理。

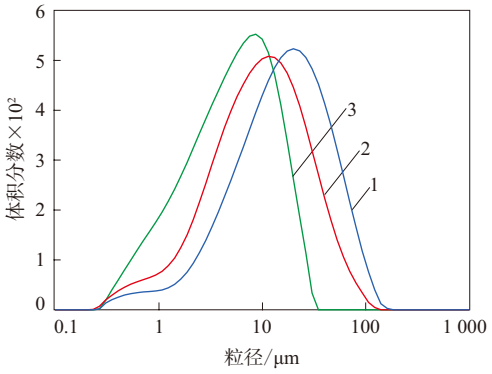
（7）其他性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布和Zeta电位分析

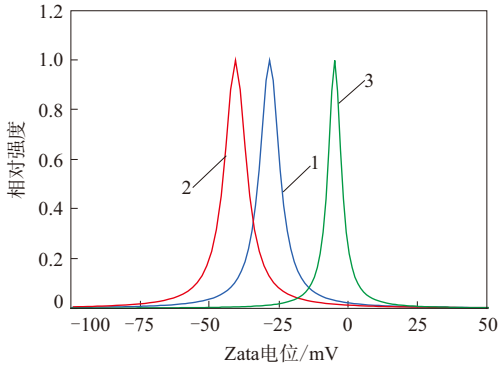
改性前后粉煤灰的粒径分布和Zeta电位分别如图1和2所示。

由图1可见，原粉煤灰平均粒径为17.41 μm，球磨细化粉煤灰减小至10.37 μm，改性粉煤灰进一步减小至5.79 μm，且粒径分布变窄。这是因为粉煤灰常出现结团现象，球磨细化可使结团分散，



1—粉煤灰；2—球磨细化粉煤灰；3—改性粉煤灰。

图1　改性前后粉煤灰的粒径分布



注同图1。

图2　改性前后粉煤灰的Zeta电位

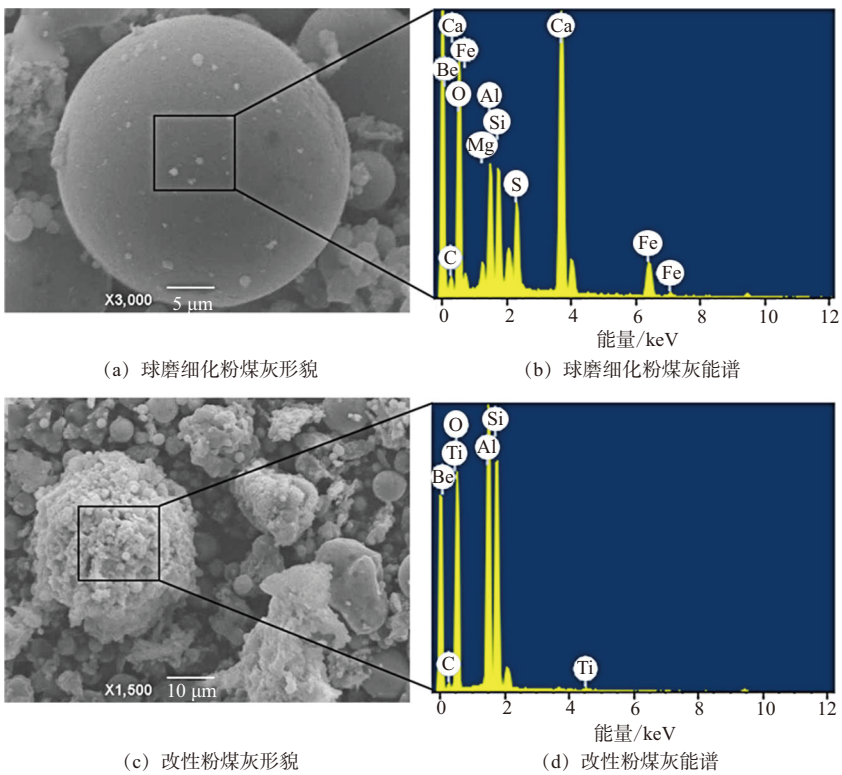
但球磨细化粉煤灰在静置过程中仍会重新团聚，而改性粉煤灰表面形成偶联剂的包覆层，阻隔了粉煤灰粒子的团聚。

由图2可以看出，原粉煤灰的平均Zeta电位为－28.33 mV，球磨细化粉煤灰降低至－40.66 mV，改性粉煤灰显著提高到－4.87 mV。这是因为粉煤灰表面解离出硅氧、铝氧等负离子，导致粉煤灰表面带负电。球磨细化使粉煤灰表面生成大量带负电荷的缺陷，使球磨细化粉煤灰的Zeta电位比原粉煤灰小[8]。改性粉煤灰表面形成偶联剂包覆层，其疏水的非极性烷基链带有正电荷，对粉煤灰颗粒所带负电荷起到中和或屏蔽作用[9]。

2.2　SEM和能谱分析

原粉煤灰的二氧化硅、三氧化二铝、氧化镓、三氧化二铁、三氧化硫、氧化镁和水分及其他物质质量分数分别为0.478 5，0.416 7，0.032 8，0.031 1，0.005 3，0.002 7，0.001 0和0.031 9。改性前后粉煤灰的SEM照片及能谱分析结果见图3。

由图3可见：球磨细化粉煤灰为典型的光滑微珠形貌，改性粉煤灰表面被一层凹凸不平的膜状



（a）球磨细化粉煤灰形貌　（b）球磨细化粉煤灰能谱

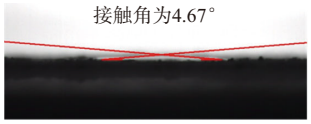
（c）改性粉煤灰形貌　（d）改性粉煤灰能谱

图3　改性前后粉煤灰的SEM照片和能谱分析

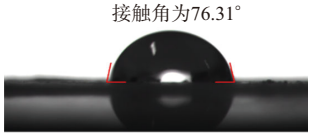
物完整包覆，表明复配偶联剂较好地实现了对粉煤灰的表面包覆改性；改性粉煤灰主要包含复配偶联剂元素，也验证了偶联剂在粉煤灰表面良好包覆效果。改性包覆显著增大了粉煤灰表面的粗糙度，并引入有机官能团，有利于增强粉煤灰与橡胶基体的相容性。

2.3 接触角分析

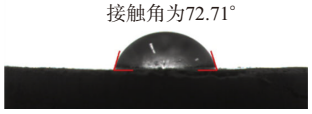
图4显示了改性前后粉煤灰亲水和亲油接触角的变化。粉煤灰孔隙率相对较大，因此与水和油的接触角均为锐角[10]。粉煤灰表面含有大量的羟基基团，表面亲水性极强，与水的接触角为4.67°，亲油性相对较差，与油的接触角为76.31°。改性粉煤灰表面的羟基基团与偶联剂的羟基基团发生缩合反应，使得改性粉煤灰表面的Si—OH和Al—OH数量显著减少，且偶联剂未发生缩合反应的另一端为憎水性有机官能团，导致亲水性变弱，亲油性变强，从而有利于增强与橡胶基体的相容性，达到补强效果[11]。



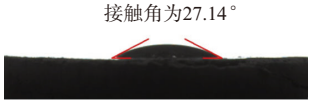
(a) 粉煤灰-水



(b) 粉煤灰-油



(c) 改性粉煤灰-水



(d) 改性粉煤灰-油

图4 改性前后粉煤灰的亲水和亲油接触角

2.4 硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。由表1可以看出，填充改性粉煤灰对CR胶料的t_{10}几乎无影响，但是会缩短t_{90}，降低F_L和F_{max}。这是因为改性粉煤灰表面呈弱酸性，会略延长焦烧时间；改性粉煤灰结构为空心微球，内润滑作用减小了橡胶分子之间以及橡胶分子与填料分子之间的摩擦，使橡胶分子链更易于滑移，导致F_L下降；改性粉煤灰与CR高分子链的结合能力不如炭黑N774，导致F_{max}下降。

表1 胶料的硫化特性(170 ℃)

项 目	配方编号				
	CR-1	CR-2	CR-3	CR-4	CR-5
F_L/(dN·m)	1.63	1.38	1.24	1.06	0.71
F_{max}/(dN·m)	23.17	19.26	17.45	16.12	14.25
t_{10}/s	29	28	29	32	32
t_{90}/s	332	299	312	311	314

2.5 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。由表2可以看出：改性粉煤灰替代炭黑N774后，硫化胶的硬度和拉伸强度度均下降，但是拉断伸长率提高，且改性粉煤灰替代量越大，变化越明显；老化后，填充改性粉煤灰的硫化胶性能下降率较小，且改性粉煤灰替代量越大，耐老化性能越好。

表2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	CR-1	CR-2	CR-3	CR-4	CR-5
邵尔A型硬度/度	67	61	62	60	61
100%定伸应力/MPa	3.17	2.83	2.28	2.04	1.88
拉伸强度/MPa	23.43	22.01	20.39	19.91	18.39
拉断伸长率/%	457	554	684	791	932
70 ℃×72 h老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+5	+5	+6	+6	+6
100%定伸应力/MPa	2.71	2.38	2.01	1.87	1.65
拉伸强度/MPa	21.43	20.51	19.03	18.85	17.79
拉断伸长率/%	251	316	381	450	612

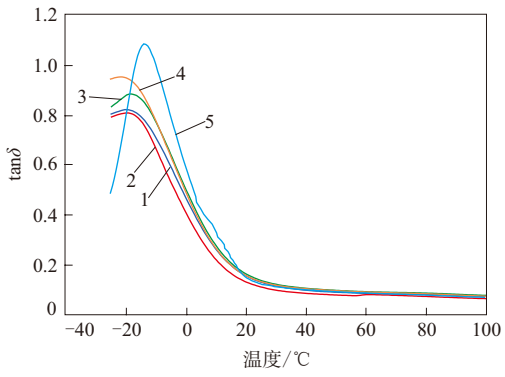
注：硫化条件为170 ℃×10 min。

2.6 动态力学性能

硫化胶的动态损耗因子(tanδ)如图5所示。由图5可以看出，随着改性粉煤灰用量的增大，硫化胶的tanδ增大，且tanδ峰略向高温方向移动，改性粉煤灰全部替代炭黑N774的CR-5配方硫化胶移动最明显。这是因为加入改性粉煤灰后，粉煤灰表面的偶联剂基团与橡胶分子链发生物理缠绕和化学接枝，提供内摩擦的链段数量增大，导致玻璃化温度附近的tanδ增大；另外粉煤灰颗粒较大，会阻碍橡胶分子链的活动，导致玻璃化温度向高温区偏移[12-13]。

2.7 导热性能

CR-1，CR-2，CR-3，CR-4和CR-5配方硫化胶



1—CR-1；2—CR-2；3—CR-3；4—CR-4；5—CR-5。

图5　硫化胶的tan δ-温度关系曲线

的热扩散系数分别为0.145，0.142，0.139，0.138和0.135 $mm^2 \cdot s^{-1}$。可以看出，填充改性粉煤灰减小了硫化胶的热扩散系数，且填充量越大，热扩散系数越小。这是因为改性粉煤灰本身为中空微球，这种结构阻止了热传导，降低了对流，导致硫化胶的导热性能下降[14]。

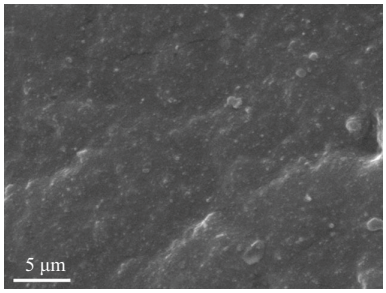
2.8　分散性

硫化胶的断面形貌如图6所示。由图6可以看出：炭黑在橡胶基体中分散较均匀，且炭黑与橡胶结合较好；加入少量改性粉煤灰，补强粒子依旧保持着良好的分散性和相容性；进一步增大改性粉煤灰的用量，改性粉煤灰与橡胶相容性变差，且有明显的团聚现象。这是因为，炭黑的比表面积大于改性粉煤灰，改性粉煤灰与橡胶的结合能力不如炭黑；添加少量改性粉煤灰时，其在橡胶基体中的分散较为均匀，与炭黑的协同增强作用较好。

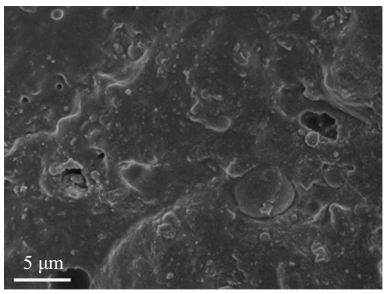
3　结论

（1）球磨处理可使粉煤灰到细化的效果，球磨细化粉煤灰表面产生大量带负电荷位点，增强其表面活性；复配偶联剂改性可对粉煤灰表面实现完整的包覆改性，改性粉煤灰疏水性增强并可减少团聚，有利于提高其与橡胶基体的相容性。

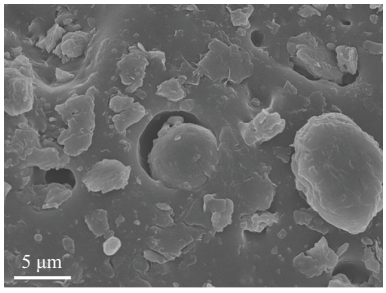
（2）改性粉煤灰填充CR，硫化胶的拉伸强度和导热性能下降，拉断伸长率提高，tanδ增大，耐老化性能改善；在CR中填充10～20份改性粉煤灰，其可与炭黑具有良好的协同作用，硫化胶综合性能最优。



（a）CR-1



（b）CR-3



（c）CR-5

图6　硫化胶淬断断面的SEM照片

参考文献：

[1] 何维娟，邱祖民，郑楠. 无机填料改性及其在高分子材料中的应用[J]. 化工新型材料，2015，43（8）：28-30.

[2] Kosiorkazberuk M，Wiedzka D J W. Influence of Fly Ash Form Co-combustion of Coal and Biomass on Scalling Resistence of Concrete[J]. Archives of Civil Engineering，2010（3）：239-254.

[3] He Y，Luo Q，Hu H.Situation Analysis and Countermeasures of China’s Fly Ash Pollution Prevention and Control[J]. Procedia Environmental Sciences，2012，16：690-696.

[4] Ramesan M T. Processing Characteristics，Mechanical and Electrical Properties of Chlorinated Styrene Butadiene Rubber/Fly Ash Composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials，2015，28（9）：1286-1300.

[5] 唐忠锋，王继虎，陈有双，等. 活化粉煤灰/NR复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业，2009，56（10）：611-614.

[6] 曹兰柱，乔铁虎. 粉煤灰作补强填料的研究[J]. 露天采矿技术，2007（3）：69-71.

[7] Satapathy S A，Nag G B Nando. Thermoplastic Elastomers from Waste Polyethylene and Reclaim Rubber Blends and Their

Composites with Fly Ash[J]. Process Safety & Environmental Protection,2010,88(2):131-141.
[8] 胡红英,胡慧萍,陈启元. 非水环境中球磨作用对改性SiO_2晶体结构、粒度和Zeta电位的影响[J]. 过程工程学报,2007,7(4):827-831.
[9] 赵计辉,王栋民,王学光,等. 改性三乙醇胺助磨剂对粉煤灰水泥的助磨性能[J]. 非金属矿,2015(1):25-28.
[10] 肖翠微. 粉煤灰在水处理领域的应用进展[J]. 洁净煤技术,2016,22(4):45-51.
[11] 万祥龙,张海军,叶漫,等. 粉煤灰改性及其疏水薄膜研究[J]. 化工新型材料,2013,41(11):171-173.
[12] 赵旭升,贾德民,罗远芳,等. NR/NBR共混物动态力学性能研究[J]. 橡胶工业,1999,46(2):75-77.
[13] 李安,王巧玲,高光涛. 制备工艺对环保型白炭黑/氯丁橡胶/顺丁橡胶复合材料结构和性能的影响[J].橡胶工业,2017,64(3):149-152.
[14] 冯俊杰,张瑞芳,龚伦伦,等. 基于粉煤灰的多孔无机保温材料的研制[J]. 材料科学与工程学报,2014,32(5):638-642.

收稿日期:2018-12-05

Modification of Fly Ash by Complex Coupling Agents and Its Effect on Properties of CR

ZHANG Younan[1],*LIU Yongming*[2,3],*XIONG Ziwei*[3],*MENG Ziyi*[3],*ZENG Yuting*[3],*HU Shengfei*[2,3],*LIU Qingting*[2,3]
(1. Zhuzhou Times New Material Technology Co. ,Ltd,Zhuzhou 412007,China;2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry,Wuhan 430068,China;3. Hubei University of Technology,Wuhan 430068,China)

Abstract:The fly ash was modified by physical ball milling and chemical grafting of complex coupling agent,and the effect of the modified fly ash on the properties of chloroprene rubber(CR) was studied. The results showed that the average particle size of the modified fly ash was reduced to 5. 79 μm,and the complex coupling agent formed a complete coating on the surface of the fly ash. The hydrophobicity of the fly ash was enhanced and the absolute value of the Zeta potential was reduced, indicating achievement of good surface modification. With 10～20 phr of modified fly ash with carbon black,a good synergistic effect was obtained, and the compound had optimal comprehensive properties.

Key words:fly ash;complex coupling agent;physical ball milling;graft modification;CR

•国内外动态•

一种减震橡胶及其制备方法 由启东市亿方密封科技有限公司申请的专利(公开号 CN 107602959A,公开日期 2018-01-19)“一种减震橡胶及其制备方法”,涉及的减震橡胶配方为:丁腈橡胶(NBR) 100,高耐磨炭黑 30～35,喷雾炭黑 35～40,白炭黑 10,氧化锌 5,硬脂酸 1.5～2,芳纶纤维 8～10,防老剂 4～5,促进剂 3,硫载体 2.5～3,硫黄 0.3～0.5。该发明通过添加芳纶纤维对NBR进行改性,使其滞后性生热降低,动态条件下的撕裂性能提高,耐动态疲劳与冲击疲劳性能显著改善,从而提高了减震橡胶的耐久性能和延长了疲劳寿命。该减震橡胶还具有良好的耐油性能和耐高温性能。

(本刊编辑部 赵 敏)

日本橡胶软管市场向好 近日,日本橡胶软管工业协会公布2018年市场统计数据。数据显示,2018年日本橡胶软管产量达3.845万t(新橡胶量),同比增长3.9%,超过预期1 700 t。出货金额1 420亿日元,同比增长2.2%。协会预测,2019年橡胶软管产量为3.853万t,同比微增0.2%。

协会表示,市场增长的原因主要在于日本国内汽车生产形势稳定,汽车用软管产量超过2018年的水平,另外,土木建筑机械和机床市场需求旺盛,高压软管产量同比大幅增长。

在进出口方面,亚洲出口量同比增长5%,面向欧美的出口也表现良好。2018年出口总额达480亿日元,同比增长3%;进口总额为160亿日元,同比降低1%。

(摘自《中国化工报》,2019-03-07)