

凹凸棒土对甲基乙烯基硅橡胶性能的影响

杨 慧, 翁国文, 鹿莉莉

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

摘要:研究凹凸棒土(AT)对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)的影响。结果表明:AT是一种层链状一维纳米硅酸盐黏土矿物,是MVQ新型的补强材料;AT用量80份,MVQ胶料物理性能较好;用1.2份硅烷偶联剂KH550对AT(AT用量80份)改性,MVQ胶料的物理性能进一步改善。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;凹凸棒土;硅烷偶联剂;补强材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)是一种特种合成橡胶,分子主链为Si—O链,侧基为有机基团,具有耐高低温、耐天候、耐臭氧、耐辐射、绝缘性和生物相容性优异等特点,在航空航天、电子电器、汽车制造、医疗卫生等领域应用广泛^[1,2]。但未经补强的MVQ物理性能较差,没有实际的使用价值,必须对其进行补强,常用的补强剂是白炭黑。白炭黑按制造方法可分为气相法白炭黑和沉淀法白炭黑。气相法白炭黑对MVQ的补强效果较好,但由于其制备工艺复杂,价格昂贵,生产容易造成环境污染,危害人体健康;与气相法白炭黑相比,沉淀法白炭黑价格较低,但对MVQ的补强效果稍差,生产容易产生飞扬^[3],因此寻找一种新型填料替代或部份替代白炭黑一直是硅橡胶行业努力的方向。

凹凸棒土(英文名 attapulgite,简称 AT)是一种层链状一维纳米硅酸盐黏土矿物,具有纤维状结构、较长的长径比和比表面积,还具有良好的补

强性和热稳定性。AT以纳米级单晶形式分散在聚合物中,可提高MVQ的力学性能^[4~9]。AT在我国储量丰富,价格低廉。经处理后的AT具有纳米通道结构,比表面积大且具有一定的离子交换性,广泛用作吸附剂、催化剂载体和抗菌剂载体等。AT电子显微镜照片和晶体结构模型如图1和2所示。新型纳米材料一般都具有独特的结构,如层状或准一维结构,AT将会成为MVQ新型补强材料^[10]。

1 实验

1.1 原材料

AT,牌号2#,江苏玖川科技有限公司产品;MVQ,牌号110-2,吉林东亚高分子材料厂产品;氧化锌,河南鹏鑫锌化有限公司产品;2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(DBPMH),江苏省东洋化工厂产品;硅烷偶联剂,牌号KH550,KH560,

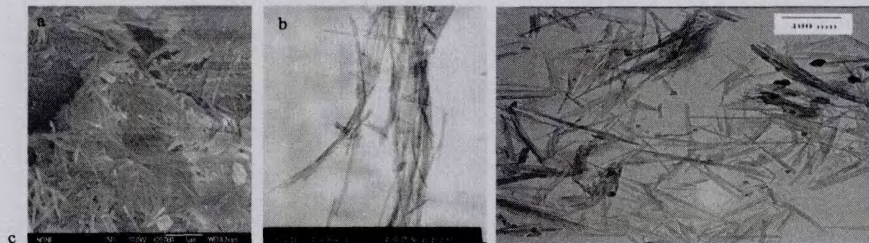


图1 AT电子显微镜照片

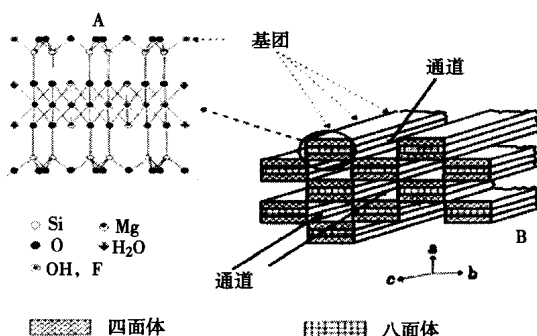


图2 AT晶体结构模型

KH570, A151 和 Si69, 南京曙光化工厂产品; 羟基硅油, 深圳科华硅胶材料有限公司产品。

1.2 仪器和设备

XK-160 型开炼机, 无锡市第一橡塑机械设备厂产品; GT-M2000-A 型无转子硫化仪和 A1-7000-GD 型高低温拉力试验机, 台湾高铁科技股份有限公司产品; QLB-50D/Q 型平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械设备厂产品; LX-A 型硬度计, 江都市新真威试验机械有限公司产品。

1.3 配方

MVQ, 100; 氧化锌, 3; DBPMH, 2; 羟基硅油, 4; AT, 变量; 改性剂(硅烷偶联剂), 变品种、变量。

1.4 混炼工艺

将 MVQ、AT、氧化锌、羟基硅油、改性剂和 DBPMH 加入开炼机中混炼, 薄通 6 次下片, 制得混炼胶。

1.5 性能测试

胶料所有性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 AT 用量对 MVQ 胶料性能的影响

在 MVQ 中分别添加 50, 60, 70, 80 份 AT, 胶料性能见表 1。可以看出: 随着 AT 用量增大, 胶料的 M_L 和 M_H 增大, t_{90} 缩短, t_{10} 变化不大。这说明 AT 对 MVQ 胶料的硫化起到了促进作用, 这可能是 AT 表面基团与 MVQ 的乙烯基团在硫化中发生了化学反应, 加速了 MVQ 胶料的交联, 使 MVQ 胶料的交联密度提高, 同时限制了高分子链的柔顺性, 使胶料硬度增大, M_L 和 M_H 增大^[10]。还可以看出, 随着 AT 用量增大, MVQ 胶料硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度逐步增大, 拉断伸长率逐步降低, 这是由于随着 AT 用量增大, 胶料出现填料聚集体网络结构, AT 聚集体在混合过程中没有完全打开, 在外力的作用下能够抵抗较大的应力, 变形较小。笔者还用 90 份 AT 填充 MVQ 胶料, 试验结果显示, AT 无法

表1 AT用量对MVQ胶料性能的影响

项 目	AT 用量/份			
	50	60	70	80
硫化仪数据(170 ℃)				
$M_L/(dN \cdot m)$	0.50	1.03	1.87	2.45
$M_H/(dN \cdot m)$	6.72	9.82	13.19	14.67
t_{10}/s	15	16	17	18
t_{90}/s	167	151	147	147
硫化胶性能 ¹⁾				
邵尔 A 型硬度/度	37	50	59	62
100%定伸应力/MPa	0.63	1.31	2.02	2.32
拉伸强度/MPa	3.79	4.99	5.07	5.16
拉断伸长率/%	198	165	158	119
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	5	7	9	9

注: 一次硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件 170 ℃ × 10 min; 二次硫化在热老化箱中进行, 硫化条件 170 ℃ × 120 min。

完全填充到 MVQ 胶料中。结果表明,当 AT 用量为 80 份时,MVQ 胶料的各项物理性能均较好。

2.2 改性剂种类对 MVQ 胶料性能的影响

AT 可以提高 MVQ 胶料的力学性能。但由于 AT 粒径较小,表面积较大,表面能较大,粒子处于非稳定状态,易产生团聚现象。同时 AT 表面具有许多亲水疏油性的羟基基团,易形成聚集体,影响其在 MVQ 中的分散。AT 表面还富含 Si—OH 极性基团,因此可以采用偶联剂对其进行改性。硅烷偶联剂 KH550, KH560, KH570, Si69 和 A151 对 MVQ 胶料(AT 用量 80 份)性能的影响见表 2。可以看出,硅烷偶联剂 KH550 胶料的 M_L 较大,硅烷偶联剂 KH570 的 M_H 较大, Si69 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 较长。同时还可以看出,与空白胶

料相比,经硅烷偶联剂改性后的 MVQ 胶料的物理性能有所提高,这是因为加入硅烷偶联剂后, AT 与 MVQ 的黏附作用增强,AT 与 MVQ 的相容性增大。改性后的 AT 形成的无机网络与有机网络相互缠绕交叉的结构增强,增大了 AT 与 MVQ 的界面结合力。总的来看,硅烷偶联剂 KH550 可在 AT 表面形成多层吸附,改善聚合物的润湿性和分散性,用硅烷偶联剂 KH550 改性 AT 的胶料物理性能较好。

2.3 硅烷偶联剂 KH550 用量对 MVQ 胶料性能的影响

硅烷偶联剂 KH550 对 MVQ 胶料性能的影响见表 3。

表 2 硅烷偶联剂品种对 MVQ 胶料性能的影响

项 目	硅烷偶联剂					
	空白	KH550	KH560	KH570	Si69	A151
硫化仪数据(170 ℃)						
$M_L/(dN \cdot m)$	2.45	3.51	3.15	2.47	3.09	2.97
$M_H/(dN \cdot m)$	14.67	15.71	15.67	18.51	16.64	17.17
t_{10}/s	18	20	19	22	39	20
t_{90}/s	147	140	151	101	246	83
硫化胶性能 ¹⁾						
邵尔 A 型硬度/度	62	61	65	63	68	63
100%定伸强度/MPa	2.32	5.37	3.80	3.92	4.28	3.99
拉伸强度/MPa	5.16	6.79	5.45	9.16	5.65	6.10
拉伸伸长率/%	119	140	127	132	134	130
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	9	11	12	12	11	10

注:同表 1。

表 3 硅烷偶联剂 KH550 用量对 MVQ 胶料性能的影响

项 目	硅烷偶联剂 KH550 用量/份				
	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
硫化仪数据(170 ℃)					
$M_H/(dN \cdot m)$	15.86	14.28	15.71	13.15	13.69
$M_L/(dN \cdot m)$	3.93	3.26	3.51	3.49	3.64
t_{10}/s	20	21	20	20	24
t_{90}/s	121	128	140	88	99
硫化胶性能 ¹⁾					
邵尔 A 型硬度/度	64	62	61	59	57
100%定伸应力/MPa	4.89	5.06	5.37	—	—
拉伸强度/MPa	5.79	5.98	6.79	4.51	4.50
拉伸伸长率/%	114	118	120	96	87
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	11	11	11	11	10

注:同表 1。

由表 3 可以看出,随着硅烷偶联剂 KH550 用量增大,胶料的 M_H , M_L 和 t_{10} 变化不大, t_{90} 先延长后缩短。还可以看出,随着硅烷偶联剂 KH550 用量增大,胶料硬度逐渐减小,拉伸强度、拉断伸长率先增大而后减小。总的来看,当硅烷偶联剂 KH550 用量为 1.2 份时,胶料物理性能较好。

3 结论

(1)AT 是一种层链状一维纳米硅酸盐黏土矿物,是 MVQ 新型的补强材料。

(2)AT 用量为 80 份时,MVQ 胶料物理性能较好。

(3)当 AT 用量为 80 份时,用 1.2 份硅烷偶联剂 KH550 对 AT 进行改性,MVQ 胶料的物理性能进一步提高。

参考文献:

- [1] 幸松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] Aziza T, Watersa M, Jagger R. Analysis of the properties of

silicone rubber maxillofacial prosthetic materials[J]. Journal of Dentistry, 2003, 31(1): 67-74.

- [3] Yoshimura K, Nakano K, Miyake T, et al. Effect of compressive and tensile strains on the electrical resistivity of carbon microcoil/silicone-rubber composites[J]. Carbon, 2007, 45(10): 1997-2003.
- [4] Mead J L, Tao Z, Liu H S. Insulation materials for wire and cable applications [J]. Rubber Chemistry & Technology, 2002, 75(4): 701.
- [5] Wang J C, Chen Y H, Jin Q Q. Synthesis of hyperbranched organo-montmorillonite and its application into high-temperature vulcanized silicone rubber systems[J]. High Performance Polymer, 2006, 18(3): 325.
- [6] Rees D, Murray J. Silica, silicosis and tuberculosis[J]. International Journal Tuberculosis and Lung Disease, 2007, 11(5): 474.
- [7] 李艳, 芦艾, 王永杰. 新型纳米材料补强硅橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2011(11): 698-701.
- [8] 徐庆, 张慎增. 硅烷偶联剂对凹凸棒土的化学改性[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(6): 523-525.
- [9] 高红云, 张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状[J]. 江西化工, 2003, (2): 30-34.
- [10] Maxwell R S, Balazs B J. Residual dipolar coupling for the assessment of cross-link density changes in γ -irradiated silica-PDMS composite materials[J]. Chemical Physics, 2002, 116(23): 80-92.

市场信息

ANRPC 修正主要成员国 2012 年天然橡胶产量

天然橡胶生产国协会(ANRPC)日前重新发布了由成员国政府提供的天然橡胶数据,并且不再对增加值进行预测或估计。

ANRPC 已把马来西亚 2012 年天然橡胶产量下调 5 万 t,至 95 万 t;越南 2012 年天然橡胶产量增至 95.5 万 t,由此跃居 2012 年世界天然橡胶生产国的第 3 位,略领先于马来西亚;印度紧随其后,2012 年印度的天然橡胶产量预计为 92 万 t。

ANRPC 表示,斯里兰卡和柬埔寨暂时将 2012 年天然橡胶产量分别减至 15.133 万 t 和 6.75 万 t。考虑到国际三方橡胶理事会(ITRC)

实施了减少天然橡胶出口的决议,马来西亚 2012 年天然橡胶出口量从 131.5 万 t 下调为 127 万 t,而越南 2012 年天然橡胶出口量增大到 98.8 万 t。

ANRPC 称,尽管 2012 年第 4 季度 ITRC 已实施削减出口量,但由于 2012 年第 2 季度和第 3 季度天然橡胶市场高增长,2012 年天然橡胶总进口量已大幅增长 11.9%,与上年同期相比增长 8.9%,这主要归因于中国、印度、马来西亚、斯里兰卡和越南分别上调了各自的天然橡胶进口量。

艾迪