

膨润土的活化改性与在橡胶中的应用

张军¹, 赵丽颖², 蒋引珊²

(1. 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 吉林 长春 130025;

2. 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130026)

摘要 采用热处理与机械力化学改性相结合的方法活化膨润土,可制备橡胶补强填料。热处理能有效驱除矿物的挥发份和结合水,活化结构,保证并提高干法机械力化学表面改性效果,使改性剂用量在1%以下就能获得理想指标。采用此种方法制得的膨润土替代半补强炭黑量达30%,橡胶制品各项物理性能符合国家标准 GB3778-94;100%替代高耐磨炉黑,橡胶力学性能满足 GB318-98 技术要求。

关键词 热处理;机械力化学改性;膨润土;橡胶填料

中图分类号 TD927 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)02-0023-05

1 引言

矿物填料的改性是非金属矿物重要的深加工技术之一,它涉及材料化学、矿物学、化工等多学科领域。改性矿物填料应用于橡胶工业的研究和应用有着重要的经济和技术意义,近些年填料矿物种类和用量持续稳定增长。膨润土由于强吸水性,做矿物填料的研究工作相对较少。已有的研究主要采用湿法对其进行表面处理,在橡胶中的填充量限定在一定水平^[1]。也有部分学者采用干法改

性,但均匀程度有待提高^[2]。而机械力化学改性制备矿物填料则是一种更经济适用的方法^[3~4]。针对膨润土中主要矿物蒙脱石的结构和强吸水特性,采用热活化与机械力化学表面改性制备膨润土矿物补强填料,将有效改善膨润土矿物填料的性能,免去提纯处理造成的成本提高和资源浪费,为综合利用开辟新的途径。

2 实验部分

2.1 原料

Abstract Application and isolation of moderate thermophilic bacteria become a research hotspot during recent years. In this paper we discuss the fundamental of sample collection, analyze the culture medium selection and establish the effective method of isolating moderate thermophilic bacteria from nature. The moderate thermophilic bacteria isolated from nature named CLJ bacteria. During the test we deeply express the characteristic of physiological ecology, and test ability of bio-leaching. After the study we establish a effective method of isolating moderater thermophilic bacteria from nature.

Key words Moderate thermophilic bacteria; Isolation; High-efficiency bacteria for leaching ore

收稿日期 2003-04-18 改回日期 2003-06-25

基金项目 吉林省科学技术发展基金项目(990332)

作者简介 张军(1958-),女,工程师,主要从事材料测试分析及研究工作。

本研究采用吉林九台钙基膨润土,外观呈灰白色,化学成分和矿物组成分别见表 1~2。样品不经提纯,粉碎至 200 目直接进

行活化改性。
膨润土中的铁主要存在于蒙脱石八面体层结构中,无单独的含铁矿物存在。

表 1 原料膨润土的化学组成/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	FeO	TiO ₂	MnO	SO ₃	灼减
69.07	15.25	3.57	2.44	1.93	0.02	1.26	0.91	0.46	0.21	0.04	0.01	4.33

表 2 膨润土的矿物组成

矿物	蒙脱石	石英	方英石	长石	有机质
含量/%	75	13	9	2	1

2.2 膨润土活化改性

热处理 在不破坏膨润土中蒙脱石矿物结构的前提下,实验确定在 120~700℃ 之间保温 0.5~2h,优选最佳的热处理条件。

表面改性处理 对经过热活化的膨润土进行表面改性。采用低分子有机胺为改性剂,在 0.3%~3% 之间确定改性剂用量,并采用干法机械力研磨 20~60min。

2.3 膨润土结构与性能的测试

主要测试仪器为日本岛津公司生产的 XD-3 型 X 射线衍射仪 德国生产的 IR-75 型红外吸收光谱仪 北京产 LCT-2B 差热热重分析仪。

膨润土在有机溶剂中的分散性 取 1g 改性前后的样品分别加入 10mL 苯溶剂振荡均匀,静止,记录不同时间的分散体积。

2.4 膨润土在橡胶中的应用性实验

膨润土填充橡胶的种类主要为天然胶。橡胶制品的种类有轮胎橡胶、一般密封橡胶和鞋用橡胶三类配方。所得改性膨润土在长春市橡胶制品有限责任公司、吉林省春威集团轮胎有限公司、长春欧亚橡胶股份有限公司分别进行了代替半补强炭黑、SAC、高耐磨炉黑填充橡胶制品的力学性能测试。

3 结果与讨论

3.1 热活化—干法机械力化学改性对膨润土结构与性能的影响

热处理可改善膨润土的活性,通过燃烧土层间的易挥发杂质可使粘土矿物结构变得疏松,裸露的断键增多、比表面加大,有利于与有机物作用;另外,可驱除表面吸附水和部分结构水。实践证明采用 400℃ 焙烧效果最好,既不破坏膨润土的结构又能有效地驱除挥发份。蒙脱石在结构破坏前(700℃ 左右)具有重复吸水性,但经 600℃ 焙烧再经机械力化学改性之后则无重复吸水现象,这不仅可以保证良好的改性效果还可避免膨润土因重复吸水而使橡胶硫化过程中产生大量气泡,影响橡胶的力学性能。填料矿物在有机溶剂中的沉降行为可以反映出填料与有机溶剂的相容性,分散体积越大,沉降速度越慢,说明填料在有机溶剂中的相容性越好。图 1 中,1~6 号分别代表 120℃、200℃、300℃、400℃、600℃、700℃ 焙烧后膨润土加入相同量的改性剂,同样时间反应后得到的改性土在相同条件下于苯溶剂中不同时间的沉降体积。由图 1 可知,随着焙烧温度的升高,改性土在有机溶剂中的分散性变好,600℃ 时达到最佳,此时正是蒙脱石结构破坏前活性最高状态。综合其他改性结果,本实验确定 400℃ 为热处理温度。

图 2 为膨润土改性前后的 X 射线衍射图。由图 2 可见,蒙脱石 5.7° 处 $d_{(001)}$ 衍射峰在焙烧后强度减弱且向高角度偏移,说明层间水脱出,层间距减小,成为脱水蒙脱石,改性处理后衍射峰几乎消失,说明层间已部分剥离,结晶程度很低。而 19.7° 处 $d_{(110)}$ 衍射峰没有变化,这说明蒙脱石在改性过程中层与层之间的结构虽已一定程度被破坏,发生

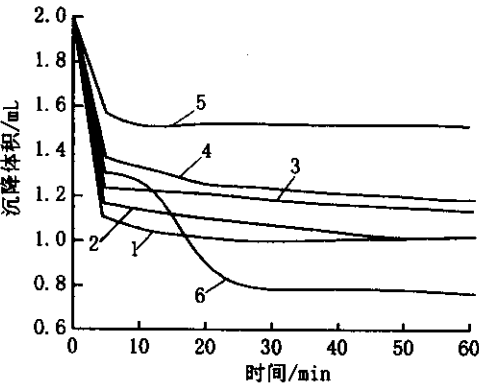


图1 不同温度热处理后改性样品在苯溶剂中的沉降体积

1. 120℃, 2. 200℃, 3. 300℃, 4. 400℃, 5. 600℃, 6. 700℃。

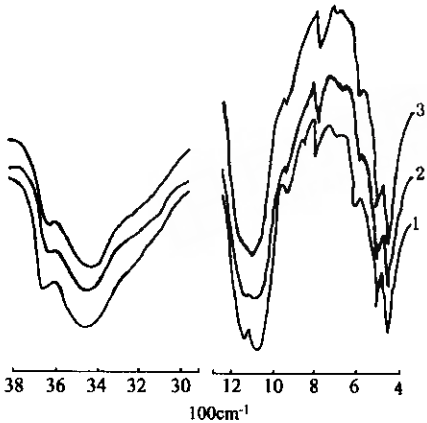


图3 改性前后样品的 IR 曲线

1. 原样, 2. 400℃ 热处理, 3. 400℃ 热处理后改性。

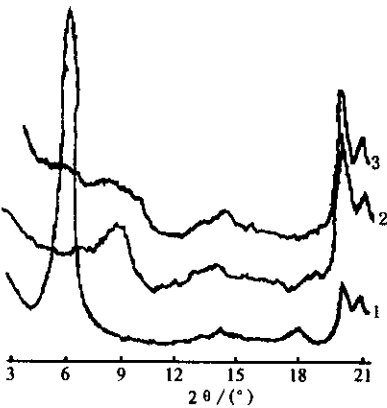


图2 膨润土改性前后 X 射线衍射图

1. 原样, 2. 400℃ 热处理, 3. 400℃ 热处理后改性。

了层间剥离使结晶度明显变差,而层内(2 : 1)结构并没有发生改变。

图3为膨润土改性前后的IR图谱,通过比较可知,改性后膨润土的 935cm^{-1} 、 530cm^{-1} 、 480cm^{-1} 处的振动谱带分别向低频移动了10、5和5个波数且振动吸收强度明显减弱,说明膨润土在改性过程中OH的弯曲振动、O-Al的振动能量发生了改变。此外改性后 H_2O 分子及 3625cm^{-1} 处OH的伸缩振动明显减弱。说明膨润土的层间水及结构水都显著减少,这有利于膨润土与其他有

机分子相容。

图4为膨润土改性前后的热分析曲线,通过比较可知,改性前膨润土在 $120\sim 240^\circ\text{C}$ 的双吸热峰在焙烧后明显变小而改性后消失,伴随着失重也变小,可知吸热峰所反映的膨润土的强吸水性已得到了改善。

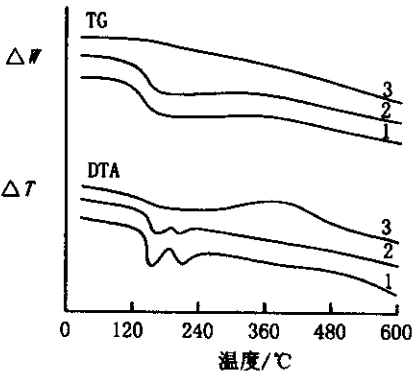


图4 膨润土改性前后的 TG - DTA 曲线

1. 原样, 2. 400℃ 热处理, 3. 400℃ 热处理后改性。

图5给出了机械力化学改性前后样品的粒度分布。由图5可见,改性后膨润土粒度降低,小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒由原土的45%提高到76%,并全部小于 $40\mu\text{m}$ 以下。采用机械力研磨化学表面改性的方法,使结合力薄弱的膨润土层间受剪切力作用而剥离开,蒙脱

石的含水量和吸水率大大降低。机械研磨的过程中,机械能转化成颗粒的表面能,颗粒表面积增大,新鲜表面积增加,高活性的膨润土颗粒与加入的有机改性剂结合,使表面能迅速降低,团聚行为得到改善,有效降低了粘土本身粒度,同时减小了膨润土的重复吸水能力,增大了膨润土与有机物的相容性,使膨润土的表面改性效果更佳。

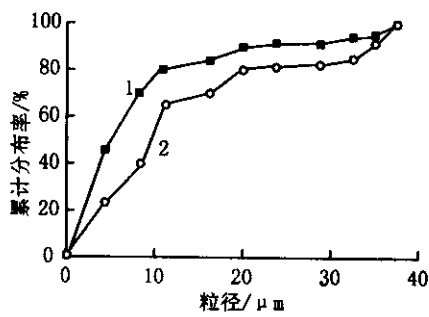


图 5 样品的粒度分析

1. 机械力化学改性后,2. 机械力化学改性前。

3.2 应用橡胶的实验研究

3.2.1 膨润土填充量对橡胶制品的影响

改性膨润土代替半补强炭黑填充橡胶时,在橡胶中的填充量是影响橡胶制品性能的重要因素。填充量太小起不到增容补强的作用,也失去了本课题的研究意义,填充量太大,在改性技术和橡胶配方不调整情况下将影响橡胶制品的物理、工艺及使用性能。为此本课题设计了多组填充试验,研究改性土在橡胶中的填充量问题,其结果见表 3。

表 3 膨润土填充量试验结果

项目	GB3778 -94	半补强 标准	膨润土替代量/% 20	30
拉伸强度/MPa	21.0	22.4	22.4	21.6
300% 定伸强力 /MPa	7.0 ~ 9.2	8.4	8.2	7.3
伸长率/%	551	530	569	562
邵尔硬度			59	56
撕裂强度/MPa			46.1	28.0

由表 3 由数据可以看出,膨润土替代半
万万数据

补强炭黑,当替代量为 20% 时,对橡胶的性能无不良影响,替代量超过 20% 后,随着填充量的增大,橡胶的拉伸强度、定伸强力、硬度都有所减小,但在 30% 以内仍然满足国家标准。

3.2.2 改性膨润土应用于不同橡胶制品的试验结果

表 4 列出膨润土替代半补强炭黑填充于轮胎橡胶后的力学性能,与半补强炭黑填充橡胶相比,其性能相近,个别性能如拉伸强度和定伸强力已经超过半补强炭黑国家标准。最大替代量可达 30%。

表 4 改性膨润土用于轮胎橡胶的力学性能

项目	国 标 GB3778-94	100% 半补强 炭黑	30% 改 性膨润土 (15 份)
拉伸强度/MPa	21.0	21.4	21.9
300% 定伸强力/MPa	7.0 ~ 9.2	8.3 ~ 10.6	8.9
伸长率/%	551	530	527
断后变形/%		32	30
邵尔硬度		59	57
门尼粘度(MS100℃)		41.4	37.9

表 5 为改性膨润土应用于密封橡胶制品的测试结果。试验证明,膨润土替代 SAC,填充量可高达 100%。

表 5 改性膨润土用于密封橡胶的力学性能

项目	国 标 318-98	100% SAC (40 份)	20% 改 性膨润土 (8 份)	100% 改 性膨润土 (40 份)
扯断力/MPa	≥9.5	16	17	17
伸长率/%	370	600	560	590
断后变形/%		25	25	25
邵尔硬度	55 ~ 70	48	50	48

表 6 为改性膨润土应用于鞋用橡胶的测试结果。膨润土填充替代高耐磨炉黑填充于鞋用橡胶时,两项主要力学性能均优于原配方标准,仅硬度稍低。若替代量低于 80%,则硬度指标可超过原标准。

上述三组试验结果说明,膨润土经过热

表 6 改性膨润土用于鞋用橡胶的力学性能

项目	国 标 318-98	100% 高 耐磨炭黑 (60 份)	100% 改 性膨润土 (60 份)
拉伸强度/MPa	≥9.5	19.3	9.9
伸长率/%	370	480	615
邵尔硬度	55~70	60	38
300% 定伸强力/MPa			2.0
断后变形/%			24

活化和机械力化学改性,可以作为橡胶的补强填料,在多种橡胶配方中应用。

吉林省九台膨润土矿物成分中除蒙脱石外的石英、长石、方英石,化学性质稳定,无对橡胶有害的金属矿物存在,石英、长石、方英石破碎时与粘土矿物的形态不同,经表面改性,有利于提高橡胶的物理性能。机械力化学表面改性是化学改性和机械力改性同时进行,机械作用有效地激活了膨润土表面活性中心,促进了有机改性剂的分散和与膨润土的结合,化学改性又保证了机械力改性的效果,两者相辅相成,实现其他方法难以达到的效果。

采用热活化—机械力化学改性制备的活性膨润土在橡胶中分散快,易混匀,在保证合理 pH 值时对橡胶硫化速度未见影响,工艺

性能稳定。应用于不同配方的天然橡胶制品中,提高了填料用量,在保证性能的基础上大大降低了成本,拓展了膨润土在橡胶填料方面的利用价值。

4 结 论

1. 采用热处理与机械力化学改性制备的膨润土可作为橡胶补强填料,其橡胶制品的性能符合国家标准。

2. 热处理温度应选择在结构活化的开始与结构塌陷之间的温度,热处理 1h 以上。

3. 机械力化学改性需同步进行,研磨时间为 30min 以上,改性剂用量小于 1%。该方法改性均匀,改性剂无损失,制备过程简单、能耗少、成本低、无污染,易于推广应用。

参考文献：

[1] 彭树文,赵振民,鲁建春,等. 合成橡胶工业[J]. 1998,21(3) 178~179.
[2] 吴季怀,黄金陵,陈耐生,等. 岩石矿物学杂志[J]. 1999,15(1) 74~79.
[3] 杨南如. 机械力化学过程及效应(Ⅰ)[J]. 建筑材料学报,2000,3(1) 19~26.
[4] 杨南如. 机械力化学过程及效应(Ⅱ)[J]. 建筑材料学报,2000,3(2) 93~97.

Activating Modification of Bentonite
and Its Application in Rubber Industry

ZHANG JUN, ZHAO Li-ying, JIANG Yin-shan
(Jilin University, Changchun, Jilin, China)

Abstract :A combined method of thermal treatment and mechano-chemical modification of bentonite is briefly presented in this paper. The modified bentonite can be used as an intensifying stuffing of rubber. The thermal treatment can effectively eliminate volatimatter and combined water from mineral surface,and activate structure,thus,improving efficiency of chemical modification of bentonite surface. Using modified bentonite can replace 30% carbon black of half mend,the physical properties of rubber products can satisfy technical requirements of national standard of GB3778-94. The activating modified bentonite can replace 100% carbon black of high wear-resisting,the physical properties of tire rubber produced can satisfy technical requirements of national standard of GB318-98.

Key words :Thermal treatment ; Mechano-chemical modification ; Bentonite ; Stuffing of rubber