

矿物粉体的表面能及 对硅橡胶增强作用的影响*

胡东红 吴季怀 沈 振 魏从容 赵 煌

(华侨大学材料物理化学研究所, 福建泉州 362011)

主题词 矿物粉体 表面能 硅橡胶 增强作用

提 要 采用平衡接触角法测定了几种矿物粉体及硅橡胶基体的表面能,对矿物/硅橡胶的界面张力、平衡粘附功等热力学参数进行了计算,分析探讨了矿物填料/硅橡胶之间界面相互作用与复合材料力学性能的关系,提出粘附功(W_a)与界面张力(γ_{SL})的比值(W_a/γ_{SL})是衡量矿物填充硅橡胶的力学性能的一个重要参数。

1 引 言

硅橡胶因其独特的优良性能,在许多领域中有广泛的用途。我国具有丰富的粘土矿产资源,开发价廉的天然矿物作为硅橡胶增强填料,不仅可以降低硅橡胶产品的生产成本,而且可提高天然矿物的附加值,这是一项很有意义的工作^[1,2]。

矿物填料的表面特性对填料在硅橡胶中的增强性能有重要的影响。矿物填料/硅橡胶基体界面间的相互作用直接影响混炼胶的力学性能^[3]。因此,研究矿物的表面特性及其与硅橡胶的相互作用,对于合理选择矿物的类型及表面改性的途径、改善增强剂的表面结构、提高增强性能、能动地设计具有优良性能的复合材料等方面均具有重要的意义。

由于固体表面能的直接测定比较困难,目前尚难对粉末填料与硅橡胶基体间的界面相互作用进行定量研究,关于这方面的报道也比较少。本文采用平衡接触角法测定了几种矿物粉体及硅橡胶基体的表面自由能,并计算其界面张力、粘附功等热力学参数,分析探讨了矿物填料/硅橡胶之间界面相互作用与其复合材料力学性能的关系。

2 实验部分

2.1 原 料

采用滑石、石英、粉状硅灰石、针状硅灰石、高岭石、重钙等六种天然矿物(分别用A、B、C、D、E、H表示)及沈阳产的A-380气相白炭黑为主要原料,几种天然矿物的化学成分如表1所示。

* 本课题系国家自然科学基金资助项目(59572033)

第一作者简介 胡东红,女,1959年生,讲师,物理化学专业,现在福建泉州师范高等专科学校化学系工作。

收稿日期 1998-01-04,改回日期 1008-03-19

表1 矿物原料的化学组成(%)

Table 1 Chemical composition of mineral raw material(%)

矿物	代号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
滑石	A	60.68		0.51	4.46	26.89	0.11	0.21
石英	B	99.50		0.05	0.31	0.07	0.02	0.05
粉状硅灰石	C	53.04	0.17	0.10	44.10	2.23	0.04	0.16
针状硅灰石	D	53.18	0.53	0.12	45.11	0.63	0.14	0.24
高岭石	E	45.74	36.44	0.34	0.13	1.03	1.38	0.08
重钙	H	0.32	0.40		53.40	0.72	0.09	0.20

矿物的表面改性采用硅烷偶联剂(G1)和硼酸酯偶联剂(P1)等作为表面改性剂。炼制硅橡胶试样的原、辅料有甲基乙烯基硅橡胶、二苯基硅二醇、过氧化苯甲酰等。

2.2 实验方法

2.2.1 超细改性矿物微粉的制备^[4]

对矿物原料进行分离、提纯、分级等初步加工后,再用超音速气流粉碎机进行超细粉碎,得到矿物微粉A、B、C、D、E、H。对A、C进行表面化学改性和机械力化学改性,得到超细改性矿物微粉A_{G1}、A_{P1}、A_{G1+P1}、C_{G1}、C_{P1}(下标G1表示经硅烷偶联剂改性;P1表示经硼酸酯偶联剂改性)。

2.2.2 固体表面自由能的测定

采用平衡接触角法间接测定了矿物粉体和硅橡胶的表面自由能。其中,矿物微粉采用双液法^[5],即用压机把矿粉压成薄片,用水为浸润液,一系列正烷烃为参比液,测定矿粉薄片在参比液中与水浸润的平衡接触角,通过计算求出其表面能;硅橡胶基体的测定采用单液法^[5],即在大气中测定硅橡胶基片与水(W)或乙二醇(E)等浸润液的平衡接触角,进而求出其表面能。上述浸润液和参比液的有关表面能数据分别列于表2和表3。

2.2.3 力学性能的测试

以上述几种改性矿物微粉作填料,按表4的配方和工艺条件炼制硅橡胶试样,用常规方法测定各试样的力学性能。

表2 浸润液的表面自由能值^[5]

Table 2 Surface energy of infiltration liquid

浸润液	γ_{L^d} (mJ·m ⁻²)	γ_{L^d} (mJ·m ⁻²)	γ_{L^p} (mJ·m ⁻²)
水	72.8	22.1	50.7
乙二醇	48.3	29.3	19.0

表3 参比液的表面自由能及其与水的界面自由能值^[5]

Table 3 Surface energy of reference liquid and its interfacial energy with water

参比液	γ_{H} (mJ·m ⁻²)	γ_{HW} (mJ·m ⁻²)
正己烷	18.4	51.1
正辛烷	21.3	51.0
正癸烷	23.4	51.0
正十六烷	27.1	51.3

表4 矿物填充的硅橡胶配方及硫化工艺条件*

Table 4 Cure prescription and condition

硅橡胶生胶	过氧化苯甲酰	二苯基硅二醇	气相白炭黑	矿物填料
120	2.0	2.5	40	40

* 硫化条件: 温度 140℃, 压力 14MPa, 时间 15mins

3 主要仪器设备

JY-82 型接触角测定仪(河北承德试验机厂)、QS-350 型超音速气流粉碎机(上海启东机械厂)、GH-10 型电热恒温变速搅拌机(北京塑料机械厂)、SK-160B 型双辊筒炼塑机(上海橡胶机械厂)、QLB-D 400×400×2 型平板硫化机(青岛机械厂)、拉力机、硬度计等。

4 结果与讨论

4.1 硅橡胶基体的表面自由能

硅橡胶基体的表面自由能是通过测定平衡接触角间接求得的。表面自由能本质上是由分子间的相互作用引起的,分子间作用力可分为极性力和色散力,相应地,表面自由能 γ 也可分为极性分量 γ^p 和色散分量 γ^d ,即 $\gamma = \gamma^p + \gamma^d$,对于固体 S,则

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (1)$$

根据 Fowkes 理论^[6],任意两相间的界面自由能与各相间的表面自由能及其分量间有如下关系:

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2 \\ \gamma_{12} &= [(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_1^p)^{1/2} - (\gamma_2^p)^{1/2}]^2 \end{aligned} \quad (2)$$

若 1 相为固相 S,2 相为液相 L,结合 Young 公式:

$$\cos \theta = (\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L$$

可得: $\cos \theta_{SL} = 2 [(\gamma_S^d)^{1/2} (\gamma_L^d)^{1/2} / \gamma_L + (\gamma_S^p)^{1/2} (\gamma_L^p)^{1/2} / \gamma_L] - 1$

即: $(1 + \cos \theta_{SL}) \gamma_L / 2 = (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (3)$

(3) 式中, θ_{SL} 为液体 L 在固体 S 表面上的接触角; γ_S 、 γ_S^d 、 γ_S^p 及 γ_L 、 γ_L^d 、 γ_L^p 分别为固体 S 和液体 L 的表面自由能及其色散分量和极性分量。

根据(3)式,若选用已知表面能及其分量的两种浸润液体,分别测定它们对固体表面的接触角 θ_1 和 θ_2 ,则通过解联立方程可求得固体的表面自由能的色散分量和极性分量。

分别以水和乙二醇作浸润液,测定硅橡胶试样的平衡接触角,按式(3)计算得到其表面自由能的数据如表 5 所示。

4.2 矿物粉体的表面自由能

矿物粉体的浸润角采用双液法测定。根据 Fowkes 理论^[6],在液体 L_2 之下的液体 L_1 (与 L_2 互不相溶)对固体 S 的接触角与固体和两种液体的表面自由能及其分量有如下关系:

$$\begin{aligned} \gamma_{L_1} - \gamma_{L_2} + \gamma_{L_1 L_2} \cos \theta_{SL_1/L_2} &= 2 (\gamma_S^d)^{1/2} [(\gamma_{L_1}^d)^{1/2} - (\gamma_{L_2}^d)^{1/2}] + \\ &2 (\gamma_S^p)^{1/2} [(\gamma_{L_1}^p)^{1/2} - (\gamma_{L_2}^p)^{1/2}] \end{aligned} \quad (4)$$

若 L_1 选用水(W), L_2 选用正烷烃(H),又正烷烃的表面自由能的极性分量为零,则上式可改

表 5 硫化硅橡胶的表面自由能值

Table 5 Surface energy of cured silicone rubber

γ_S (mJ·m ⁻²)	γ_S^d (mJ·m ⁻²)	γ_S^p (mJ·m ⁻²)
32.01	31.57	0.44

写为:

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H} = 2 (\gamma_S^d)^{1/2} [(\gamma_W^d)^{1/2} - (\gamma_H^d)^{1/2}] + 2 (\gamma_S^p \gamma_W^p)^{1/2} \quad (5)$$

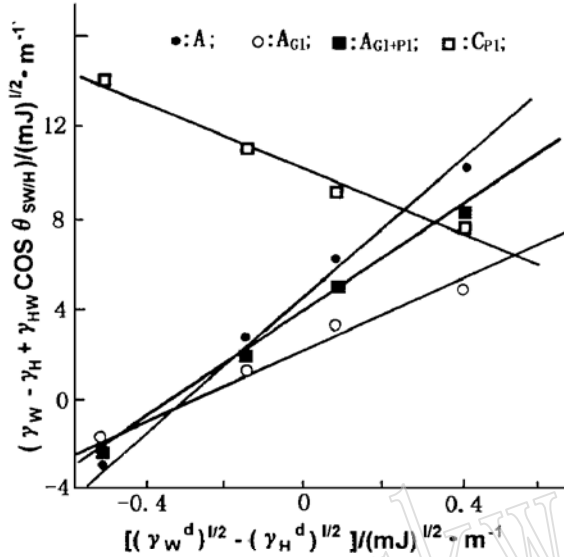


图1 表面自由能与接触角关系曲线
Fig. 1 Surface energy versus contact angle

(5) 式中 $\theta_{SW/H}$ 为在正烷烃之下水对固体 S 的界面接触角; γ_{HW} 为水与正烷烃的界面自由能, γ_W 、 γ_W^d 、 γ_W^p 分别表示水的表面自由能及其色散分量和极性分量; γ_H 、 γ_H^d 分别表示正烷烃的表面自由能及其色散分量。

根据(5)式,测定在一系列正烷烃中固体与水之间的接触角,然后以 $(\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H})$ 对 $[(\gamma_W^d)^{1/2} - (\gamma_H^d)^{1/2}]$ 作图,可得到一直线,由直线的斜率和截距可求得固体表面自由能的色散分量和极性分量。

图1是几种矿物微粉的表面自由能与接触角的关系曲线。表6列出了按上述方法处理得到的几种矿物微粉的表面自由能。

由表6的上半部分的数据可见,不同的矿物其表面能及其分量的差别

较大。这是由于不同的矿物具有组成、结构不同的表面基团,因而表面能也不同。

由表6的下半部分的数据可见,矿物A和C经偶联剂表面改性后,表面自由能均明显下降。这是因为改性后,偶联剂的有机基团覆盖在矿物的表面,矿物的表面极性下降,表面能降低。有趣的是,两种偶联剂出现了不同的改性效果,G1使A矿物的表面能下降较多,P1使C矿物的表面能下降较多。这可能是由于不同的矿物对不同偶联剂的选择性所致。

4.3 矿物/硅橡胶界面相互作用及对复合材料力学性能的影响

填料与硅橡胶基体之间界面的粘结情况及相互作用的程度可由矿物填充硅橡胶复合材料的粘附功 W_a 、内聚功 W_c 及界面张力 γ_{SL} 来衡量^[5]。

$$W_a = \gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_L = 2 [(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}] \quad (6)$$

表6 矿物粉体的表面自由能

Table 6 Surface energy of mineral fine powders

粉体	γ_S ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_S^d ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_S^p ($mJ \cdot m^{-2}$)
A	54.0	53.9	0.095
B	73.4	72.0	1.42
C	36.0	26.5	9.46
D	82.8	57.9	24.90
E	443.4	434.1	9.26
H	255.9	241.5	14.44
AP1	30.27	30.20	0.068
AG1	13.76	13.73	0.029
CP1	12.00	11.50	0.500
CG1	31.66	31.64	0.021
AG1+P1	33.49	33.41	0.075

$$W_c = 2 \gamma_L \quad (7)$$

$$\gamma_{SL} = [(\gamma_S^d)^{1/2} - (\gamma_L^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_S^p)^{1/2} - (\gamma_L^p)^{1/2}]^2 \quad (8)$$

表 7 是根据上述公式计算得到的几种矿物填充硅橡胶系的 W_a 、 W_c 、 γ_{SL} 及所形成的相应的复合材料的抗拉强度 σ_B 。

表 7 矿物/硅橡胶复合材料的平衡粘附功、内聚功、界面张力和抗拉强度
Table 7 Equilibrium work of adhesion, cohesive energy, interfacial tension and tension strength of mineral/silicone rubber composites

矿物粉体	W_a (mJ·m ⁻²)	W_c (mJ·m ⁻²)	γ_{SL} (mJ·m ⁻²)	W_a/γ_{SL}	σ_B (MPa)
A	82.9	64.0	3.09	26.8	52.3
B	96.9	64.0	8.97	10.8	51.3
C	62.0	64.0	6.05	10.2	49.6
D	92.2	64.0	22.66	4.1	42.7
E	119.1	64.0	237.00	0.5	12.9
H	179.7	64.0	108.20	1.7	36.0
A _{PI}	62.2	64.0	0.18	347.3	57.0
A _{GI}	41.9	64.0	3.89	10.8	54.1
C _{PI}	39.2	64.0	4.93	7.9	53.5
C _{GI}	63.4	64.0	0.27	233.2	57.2
A _{GI+PI}	65.3	64.0	0.18	365.0	57.6

由表 7 的数据可见,不同矿物与硅橡胶的粘附情况不同,界面相互作用不同。从未改性矿物填料 A → B → C → D → H → E,随着矿物/硅橡胶的粘附功与界面张力比值(W_a/γ_{SL})的减小,相应的复合材料的抗拉强度一般也随之下降。改性矿物填料也有类似的规律。这是因为粘附功是液固界面结合能力及分子间作用力大小的标志,粘附功大,矿物与硅橡胶界面的粘附较牢固,有利于提高复合材料的力学性能。而界面张力小,有利于矿物填料的分散,增大与基体的接触面积,增强矿物/基体的界面相互作用,提高增强性能。又据式(6)可知, γ_{SL} 越小, W_a 越大,因此,较小的 γ_{SL} 有利于两相界面的粘结。另外,矿物的表面自由能及其分量与基体的匹配程度也是影响复合材料性能的重要因素之一,由(8)式可见, γ_{SL} 值的大小反映了这种匹配情况。综合考虑粘附功、界面张力等因素,可把 W_a/γ_{SL} 作为衡量矿物填料/硅橡胶基体相互作用强弱的一个重要参数; W_a/γ_{SL} 值越大,矿物填料/硅橡胶基体的相互作用越强,所形成的复合材料一般具有较好的力学性能。

影响复合材料力学性能的因素很多,除上述讨论的外,填料与基体间的界面化学结合也是影响增强作用的一个重要因素。由表 7 的下半部分数据可见,改性后的矿物填料 A_{GI}、C_{PI},相对于未改性填料,其 W_a/γ_{SL} 值有所下降,但其复合材料的抗拉强度却提高了。这是由于经过改性提高了矿物的表面化学活性和反应性,增强了它们与硅橡胶的化学键结合,增强了界面相互作用。

参 考 文 献

- 1 吴季怀, 许承晃, 黄继泰等. 高增值粘土精加工产品. 中国矿业, 1993, 2(6): 78.
- 2 Dannenberg E M. Filler Choices in the Rubber Industry. *Rubb. Chem. and Tech.*, 1982, 55: 860.
- 3 Wang M J, Wolff S. Filler_Elastomer Interactions with Model Compounds. *Rubb. Chem. and Tech.*, 1991, 64: 559.
- 4 吴季怀, 魏从容, 吴伟端等. 一种橡胶补强剂——改性粘土超细微粉. 材料研究学报, 1997, 11(5): 535.
- 5 于振中, 欧玉春, 刘 列. 尼龙 6/ 高岭土界面相互作用对其复合材料力学性能和流变行为的影响. 高分子学报, 1992, (6): 737.
- 6 Fowkes F. M., *Ind. Eng. Chem.*, 1964, 56: 40.

Surface Energy of Mineral Fine Powders and Its Influence on Reinforcing Effect upon Silicone Rubber

Hu Donghong Wu Jihuai Shen Zhen Wei Congrong Zhao Huang
(Institute of Material Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

Key words: mineral fine powder; surface energy; silicone rubber; reinforcing effect

Abstract

The surface characteristics of mineral fine powders will affect the reinforcement effect of mineral filler upon silicone rubber matrix, and the interfacial interaction between mineral filler and silicone rubber matrix will be the mechanical properties of silicone rubber filled with mineral fine powder. Using double liquid method the authors measured the equilibrium contact angles of the surface modified and surface_unmodified mineral fine powders of talc, quartz, granular wollastonite, fibrous wollastonite, kaolinite and ground CaCO_3 . According to Fowkes' and Young's theory, the surface energy of the above mineral fine powders were calculated. The results show that surface energies, dispersion components and polar components are different for different mineral fine powders caused by difference in composition, structure and surface group for different mineral powders. After surface modification of mineral powders, their surface energy will decrease, and the extent of decrease of surface energy will be affected by kinds and concentrations of coupling agents. Based on the surface energy, the interfacial tension (γ_{SL}) and the adhesive work (W_a) between mineral fillers and silicone rubber were calculated. Analyzing and comparing W_a , γ_{SL} and tension strength (σ_B) of mineral powder silicone rubber composite materials reveal that there exists positive correlation between (W_a/γ_{SL}) and (σ_B). In other words, the larger (W_a/γ_{SL}) the composite materials, the stronger the interfacial interaction between mineral fillers and silicone rubber matrix, the better the mechanical properties of composite materials. It is believed that the rule is suitable not only to unmodified and modified mineral powders in silicone rubber matrix but also to other rubber matrix. The paper has also made a deepgoing theoretical and experimental analysis of this rule.