

改性硼酸镁晶须/丁苯橡胶复合材料的制备与性能

王 瑾¹,徐从升¹,杜明亮^{1,2*},傅雅琴^{1,2},郭宝春³,贾德民³

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院,浙江 杭州 310018;2. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,浙江 杭州 310018;3. 华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510640)

摘要:采用偶联剂 Si69 对硼酸镁晶须进行改性,制备改性硼酸镁晶须/丁苯橡胶(SBR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:硼酸镁晶须的加入使复合材料的物理性能和耐磨性能均有不同程度的提高;与未改性硼酸镁晶须相比,加入改性硼酸镁晶须的复合材料的物理性能较好。硼酸镁晶须能够显著提高复合材料的耐磨性能;与未改性硼酸镁晶须相比,加入改性硼酸镁晶须的 SBR 复合材料的耐磨性能较好。

关键词:丁苯橡胶;硼酸镁晶须;复合材料;改性;耐磨性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)08-0459-05

橡胶耐磨性能对其应用有着重要的影响。橡胶轮胎的耐磨性能和刹车性能(抗湿滑性能)是影响汽车安全性、行车效率和燃油经济性的重要因素;橡胶密封件的耐磨性能是影响其使用寿命的决定性因素。迄今,橡胶磨损和耐磨理论与技术已取得长足发展,各种方法和工艺已被广泛应用于减轻橡胶的磨损^[1-3],如表面化学改性^[4-7]、物理包覆^[8-9,2]等。

近年来,硼和含硼化合物用于提高材料耐磨性能的理论和技术已经得到了很好的发展。凭借优异的耐磨和润滑性能,硼和含硼化合物在改善材料(特别是金属材料)耐磨和润滑性能中已有较为广泛的应用^[10-11]。硼酸盐晶须是一种新型的高强度、高模量、高耐磨和高耐热的材料,目前硼酸盐晶须主要应用于金属复合材料补强领域,也有少量关于硼酸盐晶须用于塑料补强的文献报道^[12-13],而将硼酸盐晶须用于橡胶的耐磨领域则未见报道。本工作采用偶联剂 Si69 对硼酸镁晶须进行改性,制备改性硼酸镁晶须/丁苯橡胶(SBR)复合材料,并对其性能进行研究。

基金项目:浙江省自然科学基金项目(Y4100197)和浙江理工大学科研启动基金项目(0901803-Y)

作者简介:王瑾(1985—),女,安徽巢湖人,浙江理工大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号 1502,吉林化学工业股份有限公司产品;硼酸镁晶须,青海海兴科技股份有限公司产品;沉淀法白炭黑,江西宜春万载股份有限公司产品;偶联剂 Si69,上海人怡精细化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方										份
组 分	配方编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
硼酸镁晶须	0	1	2.5	5	7.5	0	0	0	0	
改性硼酸镁晶须	0	0	0	0	0	1	2.5	5	7.5	

注:配方其余组分和用量为 SBR 100,白炭黑 40,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4010NA 1.5,硫黄 2.5,促进剂 DM 2.6,促进剂 M 0.1,促进剂 D 0.3。

1.3 设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机和 25 t 电热平板硫化机,常州苏研科技有限公司产品;GT-7012-A 型阿克隆磨耗机和 GT-M2000A 型橡胶流变-硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;Bruker Vector 33 型傅立叶转换红外光谱(FTIR)仪,德国 Bruker 公司产品;TGA 2050 型热重(TG)分析仪,美国 TA 公司产品;S-3000N 型扫描电子显

显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 硼酸镁晶须改性

将 200 mL 质量分数为 0.95 的乙醇加入 500 mL 三口烧瓶中,用乙酸调节 pH 值至 5,然后滴入一定量偶联剂 Si69,搅拌,升温至 75 °C,水解 15 min 后加入硼酸镁晶须,升温至 85 °C,回流 24 h。反应结束后取出硼酸镁晶须,采用乙醇冲洗,待乙醇自然挥发后 80 °C 烘干 4 h 备用。

1.4.2 改性硼酸镁晶须/SBR 复合材料

胶料按常规方法在开炼机上进行混炼,采用橡胶流变-硫化仪测定混炼胶 160 °C 时的 t_{90} ,然后将混炼胶置于平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 °C $\times t_{90}$,即制得改性硼酸镁晶须/SBR 复合材料。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR 分析

将硼酸镁晶须和改性硼酸镁晶须用溴化钾压片,然后采用 FTIR 仪进行分析。

1.5.2 TG 分析

热稳定性能采用 TG 分析仪进行分析,试验条件为:氮气气氛,温度 室温~700 °C,升温速率 10 °C $\cdot$ min⁻¹。

1.5.3 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试。

1.5.4 耐磨性能

耐磨性能按照 GB/T 1689—1998《硫化橡胶 耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试,砝码质量为 2.72 kg,磨耗角度为 15°。

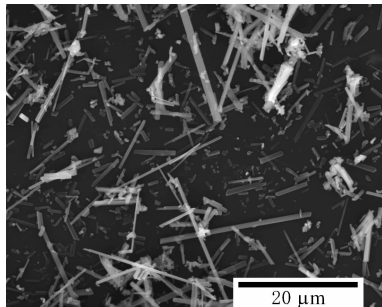
1.5.5 微观结构

对阿克隆磨耗试样表面进行喷金处理,并采用 SEM 进行观察;硼酸镁晶须无需喷金,直接观察。

2 结果与讨论

2.1 硼酸镁晶须

硼酸镁晶须的 SEM 照片如图 1 所示。

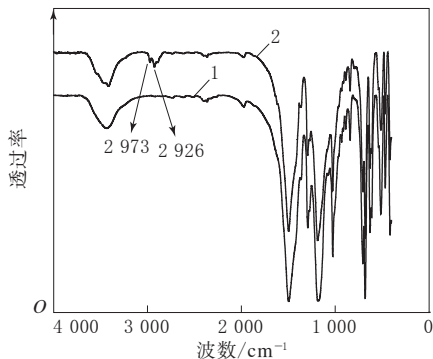


放大 2 000 倍。

图 1 硼酸镁晶须的 SEM 照片

从图 1 可以看出:硼酸镁晶须长短不一,其长度从几微米到几十微米,直径大约几百纳米。

硼酸镁晶须的 FTIR 图谱如图 2 所示。



1—硼酸镁晶须;2—改性硼酸镁晶须。

图 2 硼酸镁晶须的 FTIR 图谱

从图 2 可以看出,在改性硼酸镁红外图谱中,波数为 2 973 和 2 926 cm⁻¹ 的吸收峰分别对应偶联剂 Si69 中甲基和亚甲基的非对称伸缩振动吸收峰。

硼酸镁晶须的 TG 曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,硼酸镁晶须具有非常高的热稳定性,在 700 °C 以内几乎无质量损失;改性硼酸镁晶须质量在 200~700 °C 范围内逐渐减小,这是由于硼酸镁晶须表面的偶联剂 Si69 发生热分解造成的。由此可知,改性硼酸镁晶须表面已被偶联剂 Si69 有机化。

2.2 硼酸镁晶须/SBR 复合材料

2.2.1 物理性能

硼酸镁晶须/SBR 复合材料的物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着硼酸镁晶须的加入,复合材料的邵尔 A 型硬度无明显变化,拉伸强度逐

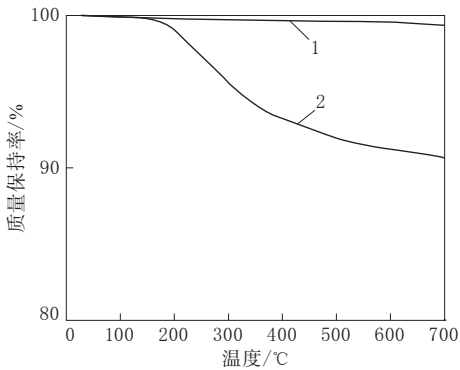


图 3 硼酸镁晶须的 TG 曲线

表 2 硼酸镁晶须/SBR 复合材料的物理性能

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
邵尔 A 型硬度/度	69	70	70	70	70	70	70	71	71
300%定伸应力/MPa	3.03	3.57	3.64	3.81	3.59	3.71	4.05	4.25	5.78
拉伸强度/MPa	21.62	21.95	22.40	23.50	18.49	21.69	22.35	24.06	26.13
拉断伸长率/%	715	665	678	666	625	661	645	662	601
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	32	33	33	32	34	36	37	39

具有较少的活性基团,在改性前其与橡胶基体结合相对较弱,而用硅烷偶联剂改性后硼酸镁晶须与橡胶基体的界面结合得到增强,同时硼酸镁晶须自身高强、高模和高长径比的特点赋予复合材料较好的物理性能。

2.2.2 耐磨性能

硼酸镁晶须用量对硼酸镁晶须/SBR 复合材料耐磨性能的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着硼酸镁晶须的加入,复合材料的耐磨性能显著提高。SBR 的阿克隆磨

耗量在 0.68 cm³ 左右,加入 1 份未改性硼酸镁晶须后的复合材料阿克隆磨耗量减小了 27%,而加入 1 份改性硼酸镁晶须后复合材料的阿克隆磨耗量减小了 48%。随着硼酸镁晶须用量的增大,复合材料的阿克隆磨耗量进一步减小;当未改性硼酸镁晶须用量为 7.5 份时,复合材料的阿克隆磨耗量稍微出现了增大趋势,而加入改性硼酸镁晶须复合材料的阿克隆磨耗量则持续减小。

由上可知,未改性硼酸镁晶须对 SBR 基本没有补强效果,而经过改性后,硼酸镁晶须对 SBR 具有显著的补强效果。这是由于硼酸镁晶须表面

表 2 硼酸镁晶须/SBR 复合材料的物理性能

耗量在 0.68 cm³ 左右,加入 1 份未改性硼酸镁晶须后的复合材料阿克隆磨耗量减小了 27%,而加入 1 份改性硼酸镁晶须后复合材料的阿克隆磨耗量减小了 48%。随着硼酸镁晶须用量的增大,复合材料的阿克隆磨耗量进一步减小;当未改性硼酸镁晶须用量为 7.5 份时,复合材料的阿克隆磨耗量稍微出现了增大趋势,而加入改性硼酸镁晶须复合材料的阿克隆磨耗量则持续减小。

2.2.3 微观结构

硼酸镁晶须/SBR 复合材料阿克隆磨耗表面的 SEM 照片如图 5 所示。

从图 5 可以看出,在未加入硼酸镁晶须时,SBR 磨损表面出现了大量的堆积胶料,表现出明显的粘性磨损。随着硼酸镁晶须的加入,复合材料磨损表面的堆积现象明显减弱;特别是当硼酸镁晶须经过硅烷偶联剂改性以后,堆积现象更弱。这是因为加入硼酸镁晶须的 SBR 体系在摩擦过程中会有一定数量的硼酸镁晶须分散于摩擦表面,而这些位于摩擦表面的硼酸镁晶须因其高耐磨和高强度性能起到承担磨损和剪切的作用。此外,硼酸镁晶须因具有良好的导热性能,可较好地传导因摩擦、磨损而产生的热量,使胶料在磨损过程中的表面温度不至于上升得太高,因此复合材

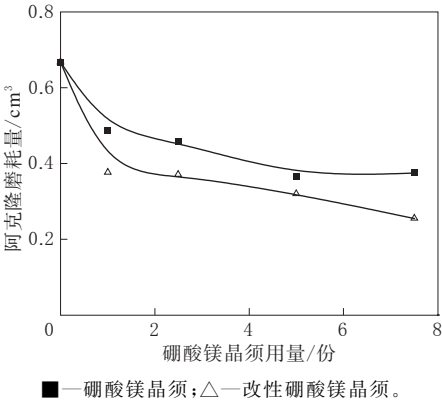
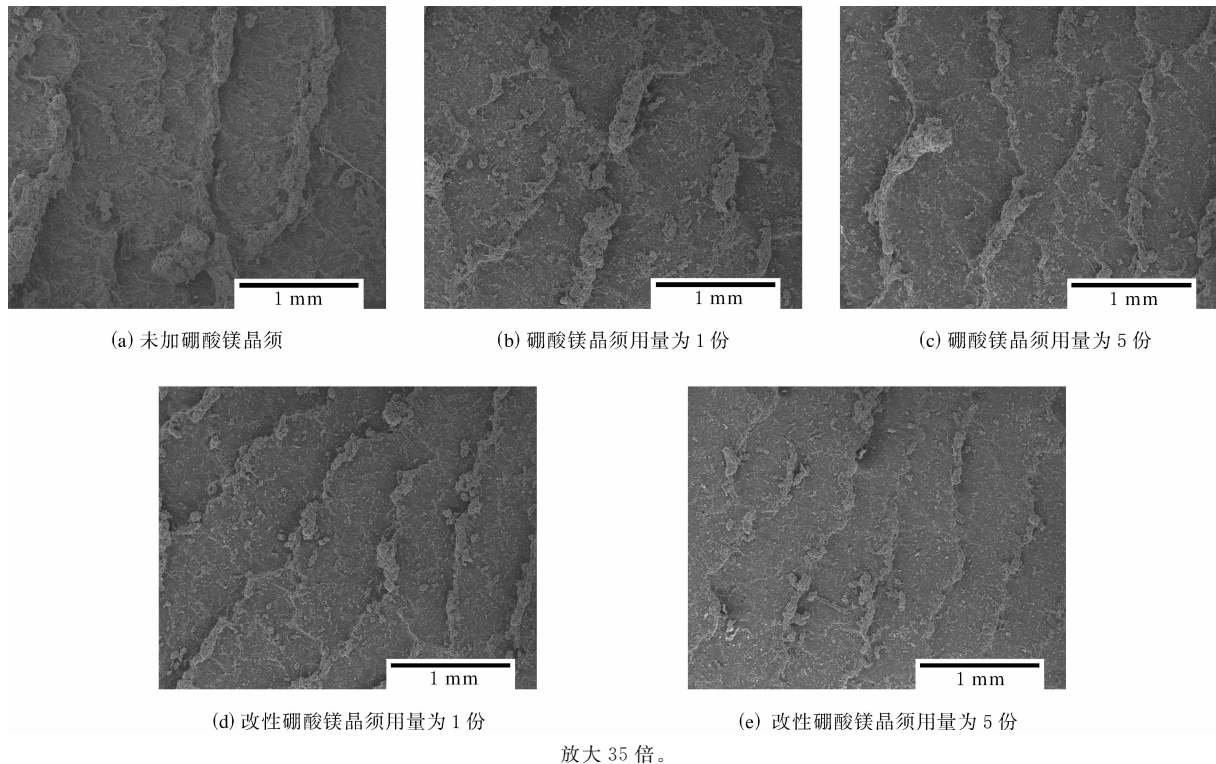


图 4 硼酸镁晶须用量对硼酸镁晶须/SBR 复合材料耐磨性能的影响



放大 35 倍。

图 5 硼酸镁晶须/SBR 复合材料阿克隆磨耗表面的 SEM 照片

料的耐磨性能显著提高。改性硼酸镁晶须与 SBR 基体有更好的界面,在基体中分散性更好,胶料磨损表面的堆积更少,因此改性硼酸镁晶须体系的耐磨性能更优。

3 结论

(1) 硼酸镁晶须具有非常高的热稳定性,采用偶联剂 Si69 能够对其表面进行改性。

(2) 随着硼酸镁晶须的加入,复合材料的邵尔 A 型硬度无明显变化,拉伸性能和撕裂性能均提高。与未改性硼酸镁晶须相比,加入改性硼酸镁晶须复合材料的物理性能较好。

(3) 随着硼酸镁晶须的加入,复合材料的耐磨性能显著提高。与未改性硼酸镁晶须相比,加入改性硼酸镁晶须复合材料的耐磨性能较好。

参考文献:

[1] Yang J, Tian M, Jia Q X, et al. Influence of Graphite Particle Size and Shape on the Properties of NBR[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4): 4007-4015.

[2] 王进文. 减小橡胶摩擦因数的表面改性方法[J]. 橡胶工业,

2002, 49(12): 761-765.

[3] 吕仁国, 李同生, 刘旭军. 橡胶摩擦磨损特性的研究进展[J]. 高分子材料与工程, 2002, 18(5): 12-15.

[4] Shuster M, Seasons R, Burke D. Laboratory Simulation to Select Oil Seal and Surface Treatment[J]. Wear, 1999, 225(2): 954-961.

[5] 金山, 冯永海, 鲁选才, 等. 表面化学处理在丁腈橡胶硫化胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(6): 43-46.

[6] Slusarki L, Bielinski D M, Affrossman S, et al. Surface Modification of Elastomers to Improve Their Tribological Properties [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 51(6): 429-438.

[7] 毕莲英. 改变橡胶摩擦性能的综合方法[J]. 世界橡胶工业, 2001, 28(1): 36-39.

[8] Humphrey B. Transparent Film Adds Value to Elastomers [J]. Rubber World, 1999, 220(1): 24-25.

[9] Bielinski Dariusz. Low Friction Coating for Rubber[J]. Tribologia, 2000, 31(1): 65-75.

[10] Liu Z L, Li Y X, Chen X, et al. Microstructure and Mechanical Properties of High Boron Iron-based Alloy Solidified in Different Moulds[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(5): 477-481.

[11] Radev D D, Zakhariev Z. Structural and Mechanical Properties of Activated Sintered Boron Carbide-based Materials [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 137(1): 1-5.

[12] Ljungqvist N, Hjertberg T, Persson AL, et al. Enhanced Conductivity in Conducting Polymer Blends Induced by Alu-

minum Borate Whiskers[J]. Composite Interfaces, 1997, 5 (1):11-29.

Bismaleimide Composites. 1:Preparation and Properties[J]. Polymer International, 2004, 53(6):670-674.

[13] Liang G Z, Hu X L. Aluminum-Borate-Whiskers-reinforced

收稿日期:2012-02-12

Preparation and Properties of Modified Magnesium Borate Whisker/SBR Composites

WANG Jin¹, XU Cong-sheng¹, DU Ming-liang¹, FU Ya-qin¹, GUO Bao-chun², JIA De-min²

(1. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: The magnesium borate whisker was modified by coupling agent Si69, and the modified magnesium borate whisker/SBR composites were prepared. The properties of composites were investigated. The results showed that, the physical properties and wear resistance of composites were improved when the magnesium borate whisker was used. Compared with those filled with unmodified magnesium borate whisker, the physical properties and wear resistance of composites filled with modified magnesium borate whisker were better.

Key words: SBR; magnesium borate whisker; composite; modification; wear resistance

一种复合式弹性地坪

中图分类号:TQ336.6 文献标志码:D

由深圳市嘉达高科产业发展有限公司申请的专利(公开号 CN 102477713A, 公开日期 2012-05-30)“一种复合式弹性地坪”, 涉及的复合式弹性地坪由下到上依次为设置于基层之上的粗橡胶弹性层、细橡胶弹性层和耐磨层, 相邻两层间互相渗透。其中粗橡胶弹性层由聚合物粗橡胶颗粒水泥浆形成, 细橡胶弹性层由聚合物细橡胶颗粒水泥浆形成, 耐磨层由水性聚氨酯涂料形成。该复合式弹性地坪的地坪基层、找平层、橡胶颗粒弹性层均为水泥基材料, 因此各层之间的粘接性能良好, 不会出现层与层之间开裂脱落等丙烯酸地坪先天性缺陷; 耐磨层采用水性聚氨酯材料, 解决了以聚氨酯弹性体为弹性层有碍环保的问题, 同时也获得了良好的耐磨性能和抗划伤性能。

(本刊编辑部 马 晓)

橡胶履带

中图分类号:TQ336.2 文献标志码:D

由普利司通公司申请的专利(公开号 CN 102481961A, 公开日期 2012-05-30)“橡胶履带”, 涉及一种能够降低行驶振动、确保良好的抓

土性及排土性、耐久性能优异的橡胶履带。该履带主体由弹性材料构成, 呈环形带状, 其中埋设多个芯骨, 在履带主体宽度方向中央部分沿周向以预定间隔设置驱动轮用配合孔, 外周面侧自中央部分向左右两侧设置花纹块, 花纹块之间沿周向隔开预定间隔, 且左右分布的花纹块沿周向相位错开呈交错状, 各花纹块均为具有接地面、前侧倾斜面和后侧倾斜面的截面梯形, 自中央部分以相对于宽度方向向周向倾斜的方式延伸, 并具有变窄部, 该变窄部在俯视状态下跨越沿周向相邻的 3 根芯骨并且在宽度方向中央部沿周向变窄。

(本刊编辑部 马 晓)

具有 PVC 改性鞋底的运动鞋

中图分类号:TS943.714 文献标志码:D

由远宏(福建)实业有限公司申请的专利(公开号 CN 202233304U, 公开日期 2012-05-30)“具有 PVC 改性鞋底的运动鞋”, 涉及的运动鞋的聚氯乙烯(PVC)改性鞋底采用含有粉末丁腈橡胶的改性 PVC 一体成型, 鞋底侧面贴有 PVC 改性鞋底围条。该运动鞋鞋底具有橡胶感, 更柔软、耐折、耐磨, 使用寿命延长, 节约资源且环保。

(本刊编辑部 马 晓)