

玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料性能研究

武卫莉^{1,2}, 蔡金跃¹

(1. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2. 黑龙江省高校聚合物复合改性重点实验室, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:采用玄武岩短纤维补强硅橡胶, 研究玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料的性能。结果表明:用丙酮脱玄武岩短纤维表面的浆膜, 处理时间为 50 min 时效果最佳;用偶联剂 KH-550 对玄武岩短纤维表面进行处理, 且玄武岩短纤维用量为 20 份时, 玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料的综合性能最佳;制备玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料的最佳硫化条件为 175 °C/10 MPa×25 min。

关键词:玄武岩短纤维;偶联剂;退浆剂;硅橡胶;复合材料

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)12-0715-05

硅橡胶具有良好的耐热、耐寒、耐臭氧和耐大气老化等性能, 使用温度范围广, 可在-60 (或更低)~+250 °C (或更高) 温度下长期使用^[1-3]。但硅橡胶的拉伸强度和撕裂强度等物理性能较差^[4-7], 在常温下其物理性能不及大多数合成橡胶。

针对硅橡胶物理性能较差以及不能单独加工成型的问题, 本工作通过加入化学组成与玻璃纤维相似的玄武岩短纤维改善硅橡胶的物理性能^[8-10], 制备玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料, 并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

RBB-2003-50 硅橡胶, 上海怡臣宏实业有限公司提供;玄武岩短纤维, 纤维平均长度为 12 mm, 工业级, 牡丹江市玄武岩纤维有限公司产品。

1.2 基本配方

硅橡胶 100, 玄武岩短纤维 30, 白炭黑 30, 三氧化二铁 4, 硫化剂 DCP 3, 硅烷偶联剂 KH-550 2.5。

1.3 试样制备

(1) 玄武岩短纤维表面的退浆处理。取一定

量的玄武岩短纤维放入大烧杯中, 倒入适量的退浆剂(退浆剂刚好淹没纤维), 用玻璃棒搅拌 50 min 后将短纤维从烧杯中取出, 放在表面皿上, 置于烘箱中烘干(烘箱温度为 70 °C)。

(2) 混炼胶的制备。将硅橡胶在辊温为 40~50 °C、辊距 1 mm 左右的开炼机上塑炼 10 min, 然后加入配合剂, 调整辊温为 50~60 °C、辊距 1~2 mm, 混炼 20~30 min, 制成混炼胶。

(3) 混合。将上述混炼胶与退浆处理后的玄武岩短纤维在辊温为 50~60 °C、辊距 1~2 mm 的开炼机上混炼 10~20 min, 得到混合均匀的短纤维/硅橡胶混炼胶, 停放 4~12 h。

(4) 硫化。将短纤维/硅橡胶混炼胶硫化制样, 硫化条件为 170 °C/10 MPa×20 min。

1.4 测试分析

材料邵尔 A 型硬度、拉伸强度、热老化性能、耐磨性能和偏光显微镜分析(采用重庆奥特光学仪器有限公司生产的 BK-POL 型偏光显微镜)均按相应国家标准进行测试;扫描电镜(SEM)分析采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600 型 SEM, 硫化胶拉伸断面喷金后进行观察。

2 结果与讨论

2.1 玄武岩短纤维的处理

2.1.1 退浆剂的选择

选用不同的退浆剂对玄武岩短纤维进行退浆

处理,不同退浆剂处理的玄武岩短纤维表面偏光显微镜照片如图 1 所示。

由图 1 可以看出:未进行退浆处理的玄武岩短纤维表面光滑,同时由于上浆剂有一定的吸湿性,其吸附的杂质在玄武岩短纤维表面形成明显的亮斑;经过丙酮浸泡处理后,玄武岩短纤维表面杂质及浆料基本去除,纤维表面非常光洁,退浆效果明显;经过甲醇、硝酸和乙酸乙酯处理后的玄武岩短纤维表面有一些沟槽,亮斑状的杂质基本去除,但纤维表面并不光洁,仍有部分上浆剂残留在

纤维表面,退浆效果较差;使用氢氧化钠和硫酸处理的玄武岩短纤维表面的浆料都已去除,但玄武岩短纤维的表面结构被破坏,形成沟槽;用水处理的玄武岩短纤维表面无明显变化。通过综合比较,丙酮对玄武岩短纤维表面的退浆效果最佳。

2.1.2 退浆剂对复合材料性能的影响

退浆剂对复合材料性能的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出:除丙酮外,退浆剂的使用使复合材料的硬度普遍下降,其中硫酸处理的玄武岩短纤维增强硅橡胶复合材料的硬度下降较大,丙酮

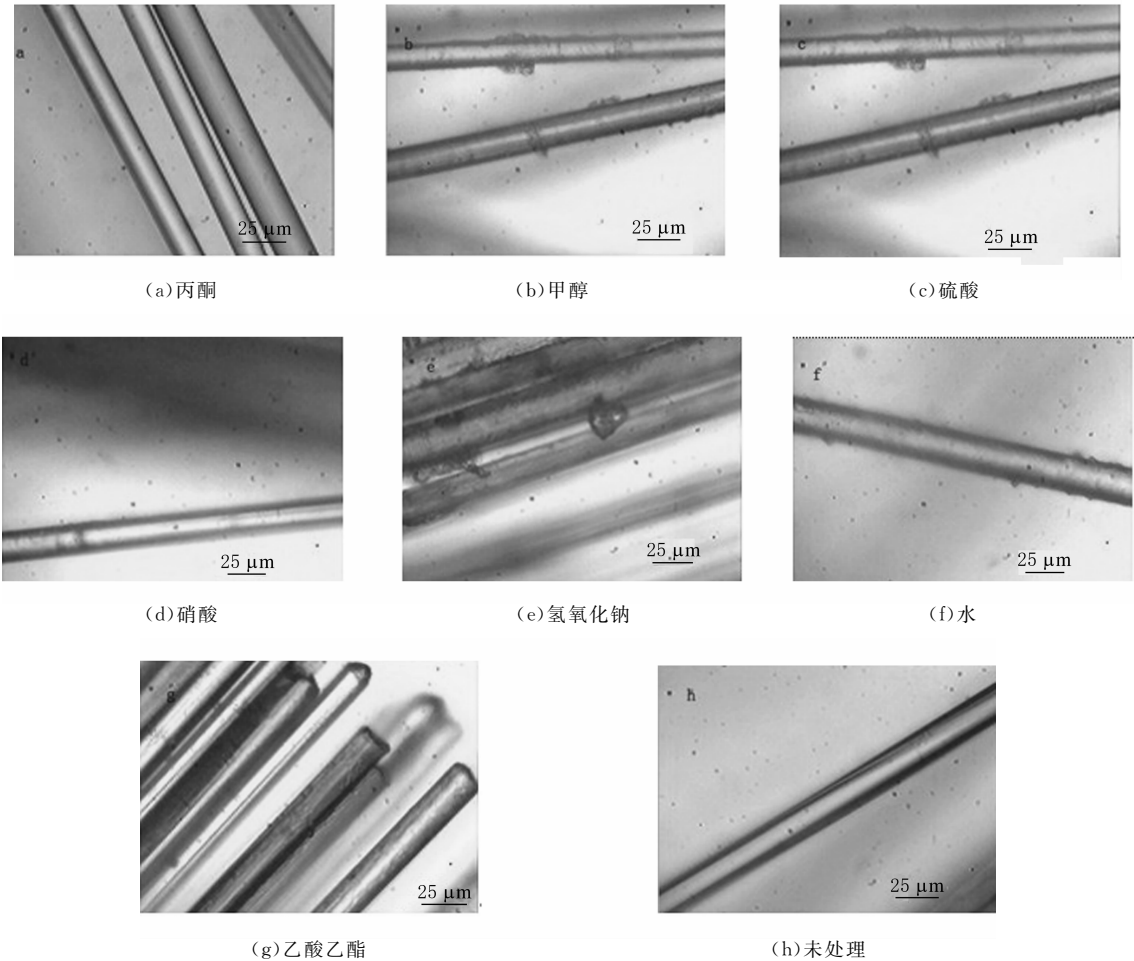


图 1 不同退浆剂处理的玄武岩短纤维表面偏光显微镜照片

表 1 退浆剂对复合材料性能的影响

项 目	未处理	丙酮	硝酸	硫酸	氢氧化钠	甲醇
邵尔 A 型硬度(老化前/老化后)/度	63/60	63/64	61/60	58/55	61/59	61/61
拉伸强度(老化前/老化后)/MPa	2.4/2.1	2.6/3.0	2.2/2.4	2.5/2.3	1.8/2.0	2.0/2.4
拉断伸长率(老化前/老化后)/%	479/61	543/61	430/55	239/40	285/60	461/65

注:老化条件为 150 ℃×24 h。

处理后的复合材料硬度变化最小。

由表 1 还可以看出:硫酸或丙酮处理的玄武岩短纤维使硅橡胶复合材料的拉伸强度明显提高,其中丙酮的处理效果最好;硫酸处理后的玄武岩短纤维填充硅橡胶的拉断伸长率最低;而用丙酮处理时其拉断伸长率最大。综合来看,丙酮作

为玄武岩短纤维的退浆剂,复合材料的物理性能最好,热老化后的性能与老化前情况类似。

2.1.3 丙酮退浆处理时间

丙酮处理玄武岩短纤维的退浆时间对玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料物理性能的影响见表 2。由表2可以看出,随着丙酮处理时间的延长,复合

表 2 丙酮退浆时间对复合材料物理性能的影响

项 目	处理时间/min				
	30	40	50	60	70
邵尔 A 型硬度(老化前/老化后)/度	63/64	63/66	63/72	64/72	63/70
拉伸强度(老化前/老化后)/MPa	1.1/1.9	2.0/2.4	2.6/3.0	2.5/2.8	2.2/2.4
拉断伸长率(老化前/老化后)/%	255/43	344/55	534/61	500/60	315/101

注:同表 1。
材料的拉伸强度和拉断伸长率均呈先增大后减小趋势,邵尔 A 型硬度变化不大。考虑到材料的耐热老化性能,玄武岩短纤维用丙酮处理 50 min 时复合材料的综合物理性能最佳。

2.1.4 偶联剂处理

由于玄武岩短纤维的半径较大,表面光滑,且其本身硬度较高,很难与橡胶相容,因此用玄武岩短纤维补强橡胶时,先要对玄武岩短纤维表面进行处理。这种玻璃质的材料通常采用硅烷偶联剂进行处理^[11]。偶联剂品种对玄武岩短纤维补强硅橡胶复合材料物理性能的影响见表 3。

由表 3 可见,与未经过偶联剂处理的空白样相比,经过偶联剂 Si69 处理的试样热老化前后的物理性能均明显下降,而用偶联剂 KH-550 处理的试样邵尔 A 型硬度变化不大,拉伸强度和拉断伸长率有所提高。

分析认为,用偶联剂 Si69 处理后的复合材料物理性能明显下降可能是由于Si69的酯基水解

后生成了两端带有羟基的化合物,其中一端的羟基与玄武岩短纤维表面的一OH 键接,而另一端羟基又自身键接,导致偶联剂没有起到处理玄武岩短纤维的作用。而水解后的偶联剂 KH-550 一端带羟基,另一端有能够与橡胶键接的氨基,改善了橡胶与纤维之间的浸润性,并提高界面之间的粘合力,从而显著提高复合材料的综合性能。

综合考虑材料的物理性能和热老化性能,选择偶联剂 KH-550 处理玄武岩短纤维。

不同偶联剂处理玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料的SEM照片如图2所示。由图2可以看出:

表 3 偶联剂品种对复合材料物理性能的影响

项 目	未处理	偶联剂	
		Si69	KH-550
邵尔 A 型硬度(老化前/老化后)/度	60/71	57/67	63/72
拉伸强度(老化前/老化后)/MPa	2.0/2.6	1.3/1.7	2.6/3.0
拉断伸长率(老化前/老化后)/%	327/54	28/20	534/61

注:玄武岩短纤维丙酮处理时间为 50 min,其他注同表 1。

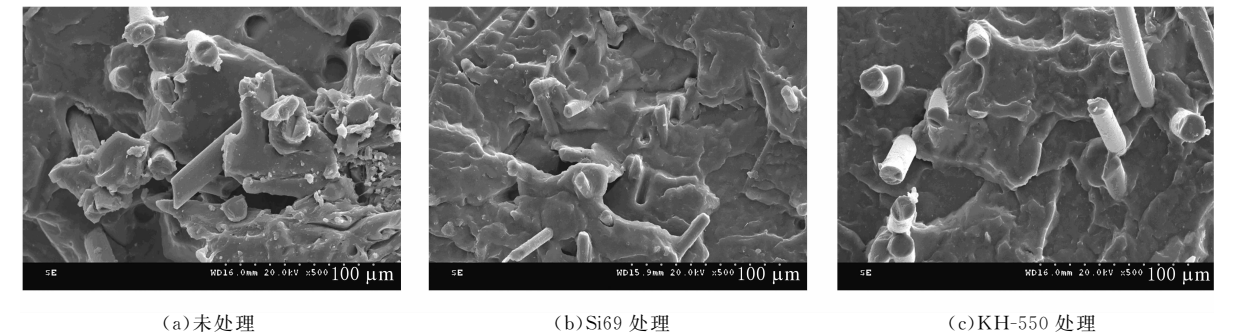


图 2 不同偶联剂处理玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料的 SEM 照片

未用偶联剂处理的试样中玄武岩短纤维与橡胶产生明显的分离现象,断面粗糙;而偶联剂 Si69 处理玄武岩短纤维填充硅橡胶复合材料中,断面有孔洞,纤维与橡胶之间有断层,说明玄武岩短纤维与硅橡胶不能很好地相容;偶联剂 KH-550 处理玄武岩短纤维填充硅橡胶复合材料中,玄武岩短纤维在硅橡胶中分散比较均匀,断面平整光滑,硅橡胶与玄武岩短纤维紧密地结合在一起。这进一

步说明用偶联剂 KH-550 处理后的玄武岩短纤维与硅橡胶基体的粘合强度较高。

2.2 玄武岩短纤维用量对复合材料物理性能的影响

玄武岩短纤维用量对玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料物理性能的影响如表 4 所示。由表 4 可以看出,填充20份玄武岩短纤维的硅橡胶拉伸强度和拉断伸长率最大,说明加入20份玄武岩短纤

表 4 玄武岩短纤维用量对复合材料物理性能的影响

项 目	玄武岩短纤维用量/份				
	10	15	20	25	30
邵尔 A 型硬度(老化前/老化后)/度	63/65	63/65	63/76	63/74	63/72
拉伸强度(老化前/老化后)/MPa	3.0/2.6	3.6/3.2	4.0/3.7	4.0/2.6	2.6/3.0
拉断伸长率(老化前/老化后)/%	454/261	484/266	659/168	587/96	534/61

注:同表 3。

维复合材料的综合物理性能最好。

玄武岩短纤维用量较小时,在复合材料中起骨架作用的纤维少,而硅橡胶基体本身的强度较低,使富胶区产生薄弱环节,受到拉力时容易在薄弱环节断裂,表现为拉伸强度和拉断伸长率较小。玄武岩短纤维用量过大(大于 20 份)时,复合材料的物理性能变差,可能是由于纤维过多导致纤维堆积,在硅橡胶中分散不均匀,混合不好,纤维不

能完全浸润到橡胶基体中,从而使补强体与基体之间界面性能变差,粘合强度变小,受力时容易从薄弱环节断裂,表现为拉伸强度和拉断伸长率下降。

2.3 硫化条件

不同硫化条件下复合材料的物理性能见表 5。由表 5 可以看出:在 170 ℃下,硫化时间为 25 min 时试样的物理性能最优;硫化时间为 25 min

表 5 硫化条件对复合材料物理性能的影响

项 目	硫化时间(170 ℃/10 MPa)/min					硫化温度(10 MPa×25 min)/℃				
	10	15	20	25	30	160	165	170	175	180
邵尔 A 型硬度										
(老化前/老化后)/度	63/69	63/68	63/76	63/72	63/71	63/65	63/68	63/72	63/72	62/68
拉伸强度(老化前/										
老化后)/MPa	3.5/3.1	3.6/3.4	4.0/3.7	5.3/3.9	4.2/2.8	2.9/2.0	4.8/3.5	5.3/3.9	6.1/4.8	4.2/3.1
拉断伸长率(老化前/										
老化后)/%	424/128	428/128	587/168	659/197	399/189	354/119	433/189	659/197	667/197	376/123

注:玄武岩短纤维用量为 20 份,用 2.5 份偶联剂 KH550 处理,其余注同表 3。

时,硫化温度为 175 ℃时试样的性能最佳。这说明硫化时间的适当延长有助于完善复合材料中基体橡胶内部的交联网络结构,从而使复合材料的物理性能提高。这是因为在硫化初期,交联网络结构的生成速率大于其网络结构的降解速率,从而使部分力学性能如拉伸强度和拉断伸长率提高,然而硫化时间超过一定值后,交联网络结构的生成速率小于其分解速率,使拉伸强度、拉断伸长率和邵尔 A 型硬度都有所下降。而硫化温度升

高增强了分子链段的运动,有利于硫化成型,但过高的温度会产生过硫现象,并且也会使橡胶分子链炭化断链,从而导致物理性能下降。

3 结论

- (1)用丙酮作为玄武岩短纤维的脱浆剂效果最佳,适宜处理时间为 50 min。
- (2)用偶联剂 KH-550 对玄武岩短纤维表面进行处理,制成的玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料

的物理性能较好。

(3)玄武岩短纤维用量为 20 份时,玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料的综合物理性能最佳。

(4)制备玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料的最佳硫化条件为 175 ℃/10 MPa×25 min。

参考文献:

[1] 谢尊虎,曾凡伟,肖建斌. 硅橡胶性能及其研究进展[J]. 特种橡胶制品,2011,32(2):69-72.

[2] Mishra S,Shimpi N G,Mali A D. Effect of Surface Modified Montmorillonite on Photo-oxidative Degradation of Silicone Rubber Composites[J]. Macromolecular Research,2013,21(5):466-473.

[3] Kang D W,Yeo H G,Lee K S. Preparation and Characteristics of Liquid Silicone Rubber Nanocomposite Containing Ultrafine Magnesium Ferrite Powder[J]. Inorganic and Organometallic Polymer,2008,14(1):73-84.

[4] 涂婷,陈福林,岑兰,等. 硅橡胶的物理改性研究进展[J]. 弹性体,2010,20(2):77-82.

[5] 柳学义,陈闯,杨艳宇. 炭黑填充型硅橡胶复合材料的制备及其性能研究[J]. 绝缘材料,2012,45(1):15-18.

[6] Wu W L. Dough-moulding Compound Reinforced Methyl Vinyl Silicone Rubber with Silica Filler[J]. Polymers and Polymer Composites,2011,19(8):677-680.

[7] 廖波,周国庆,刘卓典. 碳纤维/硅橡胶复合材料的温度响应[J]. 功能材料,2011,42(10):1920-1923.

[8] Ma J X,Qiu X M,Cheng L T,et al. Experimental Research on the Fundamental Mechanical Properties of Presoaked Basalt Fiber Concrete[J]. Advances in FRP Composites in Civil Engineering,2011,10(2):85-88.

[9] Tong L L,Zhou L M,Wang Z Q. Compressive Property of Basalt Fiber in Composite with Nano-Indentation[J]. Polymers and Polymer Composites,2011,19(2):235-242.

[10] Novitskii A G,Efremov M V. Some Aspects of the Manufacturing Process for Obtaining Continuous Basalt Fiber[J]. Glass and Ceramics,2011,67(11-12):361-365.

[11] 刘亚兰,申士杰,李龙,等. 偶联剂处理玻璃纤维表面的研究进展[J]. 绝缘材料,2010,43(4):34-39.

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Study on Properties of Basalt Short Fiber/Silicone Rubber Composite

WU Wei-li^{1,2},CAI Jin-yue¹
(1. Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2. Heilongjiang Key Laboratory of Polymer Composite and Modification, Qiqihar 161006, China)

Abstract: In this study, silicone rubber was reinforced by basalt short fiber, and the properties of basalt short fiber/silicone composite were investigated. Firstly, the basalt short fiber was treated with acetone to remove the surface covering, and the best result was obtained when the treatment time was 50 minutes. Then the short fiber was further treated by silane coupling agent KH-550. When the addition level of KH-550 treated fiber was 20 phr, the comprehensive properties of the composite were the best. The optimum curing condition was 175 ℃/10 MPa×25 min.

Key words: basalt short fiber; coupling agent; desizing agent; silicone rubber; composite

一种由钢板橡胶-软钢-铅组成的
三阶段耗能隔震支座

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由中南大学和高速铁路建造技术国家工程实验室申请的专利(公开号 CN 103276829A, 公开日期 2013-09-04)“一种由钢板橡胶-软钢-铅组成的三阶段耗能隔震支座”, 涉及一种新型隔震装置, 即由叠层钢板橡胶主体、软钢支撑、铅耗能器组成的可实现三阶段耗能的隔震支座。其中, 第 1 阶段实现普通隔震功能, 减轻中小地震下结构响应; 第 2 阶段软钢支撑参与耗能, 提升隔震支座二次刚度, 组合耗能能力强, 减轻大震响应; 第 3 阶段铅耗能器参与工作, 应对不可预知的超预期地震危险, 对隔震支座起到保护作用, 避免失稳破坏。该隔震支座构造简洁, 制作方便, 性能良好, 可以有效提升隔震支座在不可预知地震下的耗能能力和可靠性。

(本刊编辑部 赵 敏)