

化学改性蛭石粉填充溴化丁基橡胶性能研究

苏俊杰, 宋大龙, 崔 坤, 赵季若, 冯 莺*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266041)

摘要:研究化学改性蛭石粉填充溴化丁基橡胶(BIIR)的性能。结果表明:与填充未改性蛭石粉的BIIR胶料相比,填充改性蛭石粉的BIIR胶料的硫化速度明显提高,最大转矩增大,硫化胶的硬度、拉伸伸长率和撕裂强度均有所提高,拉伸强度显著提高, $\tan\delta$ 减小, T_g 升高;填充改性蛭石粉的BIIR硫化胶的断面有较多的脊痕线,且分布没有规律,断面平整性差。化学改性能够改善蛭石粉的分散性,改性蛭石粉作为填料可以提高BIIR硫化胶的性能。

关键词:溴化丁基橡胶;蛭石粉;化学改性;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.6 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)11-00-04

蛭石是一种层状结构的水铝硅酸盐矿物。蛭石粉是由蛭石原矿经高温焙烧、筛选、研磨加工制成的含有气孔的粉末,具有密度小、不燃、无烟、无毒、无味、价格低廉等优点^[1-2]。将蛭石粉作为填料填充在胶料中,混炼工艺简单,无粉尘飞扬现象。但是蛭石粉的气孔结构易导致胶料中混入气体,对橡胶制品性能不利^[3-4]。蛭石粉与橡胶的表面性质不同,相容性较差,直接填充或大量填充蛭石粉时,蛭石粉难以在橡胶基体中均匀分散,易导致橡胶制品的力学性能下降^[5-6]。为了充分发挥蛭石粉的特性,必须对蛭石粉表面改性,增强其与橡胶的相容性,以改善其在橡胶基体中的分散性。

溴化丁基橡胶(BIIR)是丁基橡胶(IIR)的改性胶种,不仅保留了IIR的低渗透性能及高减震性能、耐老化性能和耐天候性能等,而且硫化速度快,与不饱和橡胶的相容性好,可共硫化,具有很好的耐热性能,广泛应用于轮胎、医疗密封器材、化工设备衬里等工业产品中^[7-8]。本工作研究化学改性蛭石粉对BIIR胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR,牌号2222,门尼粘度[ML(1+8)125℃]

作者简介:苏俊杰(1987—),男,山东菏泽人,青岛科技大学在读博士研究生,主要从事橡胶材料加工和配方设计研究工作。

*通信联系人

为 35 ± 5 ,溴质量分数为 0.02 ± 0.002 ,德国朗盛化学有限公司产品;未改性蛭石粉,粒径为 $50\sim 100$ nm,比表面积为 $45\sim 60$ m²·g⁻¹,青岛莱茵化学有限公司产品;改性蛭石粉,实验室自制(将蛭石粉添加到配制好的含3种组分的乳液混合物中,高速搅拌24 h,过滤,放入真空干燥箱,恒温干燥至质量恒定)。

1.2 试验配方

BIIR 100,未改性蛭石粉或改性蛭石粉 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,古马隆树脂 10,硫黄 1,促进剂M 2。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;200 mL转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS100T-RTMO-908型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪和AI-7000S型拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;动态热力学分析(DMA)仪,德国GABO仪器制造有限公司产品;JEM-2100F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

BIIR在开炼机上塑炼后加入到转矩流变仪(温度为90℃)中,依次加入氧化锌、硬脂酸、未改性蛭石粉或改性蛭石粉、古马隆树脂,混炼6 min后出料,在开炼机上加硫黄和促进剂,薄通、左右割

刀3次,打三角包3次,辊距调为2 mm,下片,停放24 h。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1) 混炼胶的硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

(2) 硫化胶的拉伸性能按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,采用哑铃形裁刀制作拉伸试样,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

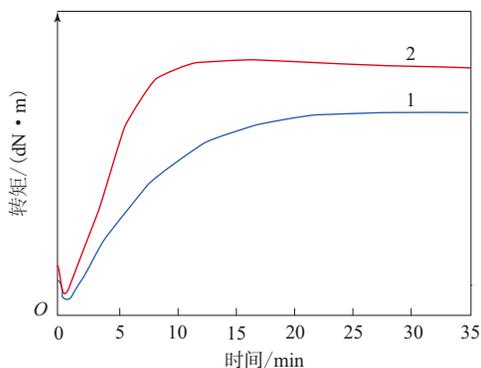
(3) 动态力学性能测试条件为:频率 10 Hz ,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围 $-80 \sim +80\text{ }^{\circ}\text{C}$,最大振动负荷 2 N ,双悬臂梁形变模式。

(4) 采用SEM观察硫化胶的断面形貌。硫化胶的拉伸断面真空喷金处理,放大倍数为2 000,电压为3 000 V。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

混炼胶的硫化曲线如图1所示。



1—填充未改性蛭石粉胶料;2—填充改性蛭石粉胶料。

图1 混炼胶的硫化曲线

从图1可以看出,与填充未改性蛭石粉的BIIR胶料相比,填充改性蛭石粉的BIIR胶料的硫化速率明显增大,最大转矩大幅提高。分析原因,蛭石粉经过化学改性引入了极性分子链结构,改性蛭石粉与橡胶和其他配合剂之间的相互作用增强,蛭石粉配合剂在胶料中的分散性得到改善,胶料的硫化速度明显提高,交联网络更加均匀,表现为

胶料的最大转矩增大。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表1所示。

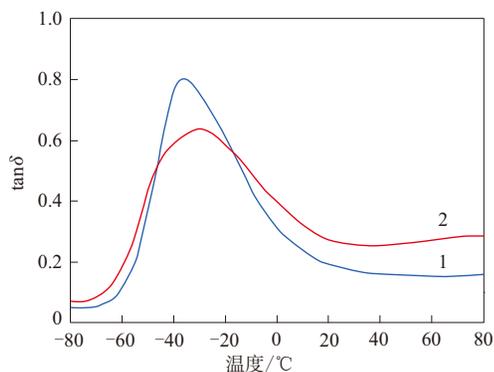
表1 硫化胶的物理性能

项 目	改性蛭石粉	未改性蛭石粉
邵尔A型硬度/度	50	43
100%定伸应力/MPa	0.80	0.75
300%定伸应力/MPa	1.58	1.49
拉伸强度/MPa	6.01	3.70
拉断伸长率/%	791	728
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	14	13

从表1可以看出,与填充未改性蛭石粉的BIIR硫化胶相比,填充改性蛭石粉的BIIR硫化胶的硬度、拉断伸长率和撕裂强度均有所提高,拉伸强度显著提高。材料的力学性能主要受橡胶与橡胶、填料与橡胶和填料与填料之间的相互作用影响。填充未改性蛭石粉的BIIR硫化胶中,橡胶与蛭石粉以及蛭石粉颗粒之间的相互作用较弱,同时蛭石粉发生团聚,导致硫化胶的物理性能较差。蛭石粉化学改性后引入的极性分子链结构有助于增强蛭石粉与橡胶和其他配合剂的相互作用以及蛭石粉颗粒之间的相互作用。这两种作用导致填充改性蛭石粉的硫化胶的物理性能较填充未改性蛭石粉的胶料高。

2.3 动态力学性能

硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图2所示。



注同图1。

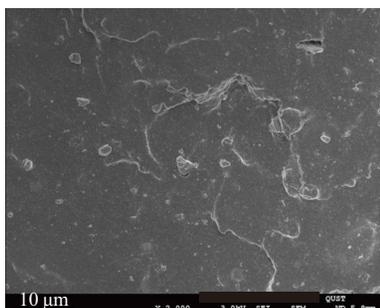
图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图2可以看出,填充不同蛭石粉的BIIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线差异较大,填充未改性和改性蛭石粉的BIIR硫化胶的玻璃化温度(T_g)分别为

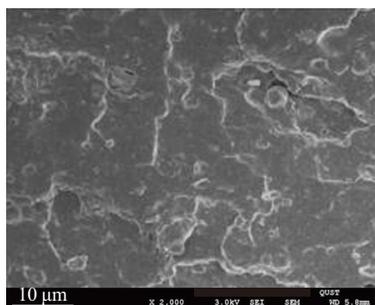
-36.4和-30.4℃。未改性蛭石粉在胶料中的分散性差,与橡胶的相互作用较弱,在承受动态载荷作用时,橡胶分子链易滑移,能够较好地传递能量,因此填充未改性蛭石粉的BIIR硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值较大,同时因链段运动容易, T_g 较低。改性蛭石粉在蛭石粉空隙结构中引入的极性链结构能够改善蛭石粉的分散性,相应也提高了蛭石粉与橡胶之间的相互作用以及橡胶交联网络结构的均匀性。在交变应力的作用下,改性蛭石粉与橡胶之间的相互作用和更均匀的网络结构阻碍了橡胶分子链的滑移运动,导致传递能量的能力降低,因此填充改性蛭石粉的BIIR硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值减小,链段运动受阻导致 T_g 升高。

2.4 SEM分析

硫化胶的拉伸断面SEM照片如图3所示。



(a) 填充未改性蛭石粉



(b) 填充改性蛭石粉

图3 硫化胶的拉伸断面SEM照片

从图3可以看出:填充未改性和改性蛭石粉的BIIR硫化胶的断面形貌有很大的差别,填充改性蛭石粉的BIIR硫化胶的断面有较多脊痕线,而且脊痕线的分布没有规律;填充未改性蛭石粉的BIIR硫化胶的断面较平整,脊痕线较少。分析原因,如前所述,蛭石粉经化学改性在分子结构中引

入了极性链结构,能够增强蛭石粉与橡胶之间以及蛭石粉颗粒之间的相互作用,硫化胶抵抗外力的能力提高,因此填充改性蛭石粉的BIIR硫化胶的断面出现较多的脊痕线,且规律性差。采用未改性蛭石粉填充BIIR,体系内部的相互作用较弱,蛭石粉还可能发生团聚现象,在外力作用下,硫化胶内部缺陷形成应力集中点,导致硫化胶抵抗外力作用的能力差,断面脊痕线较少,且断面较平整。SEM分析结果很好地印证了改性蛭石粉填充硫化胶力学性能变化的趋势。

3 结论

(1)与填充未改性蛭石粉的BIIR胶料相比,填充改性蛭石粉的BIIR胶料的硫化速度明显提高,最大扭矩增大。

(2)与填充未改性蛭石粉的BIIR硫化胶相比,填充改性蛭石粉的BIIR硫化胶的硬度、拉断伸长率和撕裂强度均有所提高,拉伸强度显著提高, $\tan\delta$ 减小, T_g 升高。

(3)填充未改性蛭石粉的BIIR硫化胶的断面较平整,脊痕线较少;填充改性蛭石粉的BIIR硫化胶断面有较多的脊痕线,且分布没有规律,断面平整性差。

参考文献:

- [1] 乔东平,魏军光,王丽. 蛭石粉对橡胶吸声件性能影响[J]. 热固性树脂,2004,19(60):22-25.
- [2] 冯彩梅,郭伟,徐伟. 水声吸声材料研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2007,12(6):53-56.
- [3] 赵淑兰,朱荣凯,张凤梅,等. 橡胶改性PP阻燃泡沫材料吸声性能的研究[J]. 橡胶工业,1997,12(3):711-714.
- [4] 王珍,钱黄海,程丽君. 填充剂对氢化丁腈橡胶阻尼性能的影响[J]. 弹性体,2014,24(3):30-34.
- [5] Praveen S, Chakraborty B C, Jayendran S, et al. Effect of Filler Geometry on Viscoelastic Damping of Graphite/Aramid and Carbon Short Fiber-filled SBR Composites: A New Insight[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,111(1):264-272.
- [6] Pandey A K, Setua D K. Study of Damping Behavior of Rubber-Plastic Blend[J]. Kgg Rubberpoint,2006,59(1):45-48.
- [7] 丁国芳,石耀刚,张长生,等. 丁基橡胶阻尼材料阻尼行为的研究[J]. 功能材料,2004,35(z1):2233-2236.
- [8] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

收稿日期:2018-05-27

Properties of Brominated Butyl Rubber Filled with Chemically Modified Vermiculite Powder

SU Junjie, SONG Dalong, CUI Shen, ZHAO Jiruo, FENG Ying

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266041, China)

Abstract: The properties of brominated butyl rubber (BIIR) filled with chemically modified vermiculite powder were studied. The results showed that, compared with the BIIR compound filled with unmodified vermiculite powder, the curing speed, maximum torque, hardness, elongation at break and tear strength of the BIIR compound filled with modified vermiculite powder increased, tensile strength was improved significantly, $\tan\delta$ decreased, and T_g rose. Many ridge lines appeared on the surface of the vulcanizates section, and its distribution were irregular. Chemically modification could improve the dispersion of vermiculite powder. Using modified vermiculite powder as filler, the properties of BIIR vulcanizate were improved.

Key words: brominated butyl rubber; vermiculite powder; chemical modification; physical properties