

类绢云母/SBR 复合材料性能及其改性研究

方跃胜,刘运春,丁剑平

(华南理工大学材料科学与工程学院,广东 广州 510641)

摘要:研究类绢云母/丁苯橡胶(SBR)复合材料的硫化特性及物理性能。结果表明:添加类绢云母后的 SBR 胶料物理性能提高;类绢云母对 SBR 的补强效果优于碳酸钙、高岭土和沉淀硫酸钡等通用无机填料;偶联剂改性有利于提高类绢云母/SBR 复合材料的性能,偶联剂 Si69 的改性效果较突出;当偶联剂 Si69 用量为类绢云母用量的 10% 时,胶料的拉伸强度和耐磨性能较好。

关键词:类绢云母;丁苯橡胶;无机填料;复合材料;偶联剂 Si69;改性

橡胶制品胶料中通常加入大量的填充补强剂,即填料。填料按作用可分为补强型和非补强型 2 种。类绢云母是由海南绿能科技有限公司在儋州和庆龟岭矿区开采并研磨加工制得的无机矿物填料。

本工作研究类绢云母/丁苯橡胶(SBR)复合材料的硫化特性及物理性能,并探讨改性偶联剂品种和用量对其性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

SBR,牌号 1502,中国石化齐鲁石化分公司产品;类绢云母,粒径 1250 目,海南绿能科技有限公司产品;其他配合剂均为市售产品。

类绢云母的理化性质见表 1。

1.2 配方

类绢云母变量试验配方 A1~A6:SBR,100;促进剂 NS,1;硫黄,1.75;氧化锌,3;硬脂酸,1;类绢云母,变量。

填料种类变化试验配方 B1~B10:SBR,100;促进剂 NS,1;硫黄,1.75;氧化锌,3;硬脂酸,1;填料(变品种),50。

表 1 类绢云母的理化性质

项 目	指标
SiO ₂ 含量/%	>55
Al ₂ O ₃ 含量/%	>18
Fe ₂ O ₃ 含量/%	7.5
K ₂ O 含量/%	5
TiO ₂ 含量/%	0.5
pH 值	5.8±0.2
灼烧减量/%	6.50
吸油值/[g·(10 g) ⁻¹]	2.0~3.5
含水量/%	1.00
粒度/目	1250

偶联剂种类变化试验配方 C1~C5:SBR,100;促进剂 NS,1;硫黄,1.75;氧化锌,3;硬脂酸,1;类绢云母,50;偶联剂(变品种),1。

偶联剂变量试验配方 D1~D6:SBR,100;促进剂 NS,1;硫黄,1.75;氧化锌,3;硬脂酸,1;类绢云母,50;Si69,变量。

1.3 仪器和设备

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;KSHR-100Ton 型自动快速热压成型机,深圳市科盛机械有限公司产品;LX-A 型橡胶硬度计,上海六菱仪器厂产品;GT-M2000 型橡胶无转子硫化试验机、GT-7017-M 型老化试验箱、TS-2000

型电子拉力机,高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。生胶塑炼后,加入硬脂酸和氧化锌,再加入类绢云母,然后分别加入促进剂 NS 和硫黄,打三角包 7 次,薄通,下片,停放待用。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 类绢云母用量对胶料性能的影响

2.1.1 硫化特性

类绢云母用量对类绢云母/SBR 复合材料硫化特性的影响见表 2。

从表 2 可以看出:随着类绢云母用量增大,胶料 t_{10} 变短, M_L 和 M_H 均增大;添加类绢云母胶料的 t_{90} 比未添加类绢云母的胶料更短,但类绢云母

用量对其影响不大。

2.1.2 物理性能

类绢云母用量对类绢云母/SBR 复合材料物理性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出:随着类绢云母用量增大,胶料的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度,均呈现明显增大趋势,显示出类绢云母对 SBR 胶料的补强作用;加入 30 份类绢云母的胶料耐磨性能明显提高,随着类绢云母用量增大,胶料耐磨性能逐渐降低;胶料经热老化后,硬度显著增大,拉伸强度和拉断伸长率明显减小。

2.2 填料种类对胶料性能的影响

类绢云母与一些常用填料对 SBR 物理性能的影响见表 4。

从表 4 可以看出:炭黑对胶料的补强效果明显优于其他无机矿物填料;白炭黑、纯云母和改性

表 2 类绢云母用量对类绢云母/SBR 复合材料硫化特性的影响

项 目	A1 配方	A2 配方	A3 配方	A4 配方	A5 配方	A6 配方
类绢云母用量/份	0	30	50	70	90	110
150 °C 硫化仪数据						
$M_L/(dN \cdot m)$	0.52	0.63	0.76	0.69	0.83	1.27
$M_H/(dN \cdot m)$	5.88	8.25	9.15	9.38	10.10	13.48
t_{10}/min	11.06	8.47	7.60	7.31	6.95	6.07
t_{90}/min	25.00	23.41	23.41	23.27	23.56	22.99

表 3 类绢云母用量对类绢云母/SBR 复合材料物理性能的影响

项 目	A1 配方	A2 配方	A3 配方	A4 配方	A5 配方	A6 配方
类绢云母用量/份	0	30	50	70	90	110
硫化胶性能(150 °C × t_{90})						
邵尔 A 型硬度/度	40	45	46	51	54	57
100%定伸应力/MPa	0.8	1.1	1.2	1.4	1.7	1.8
300%定伸应力/MPa	1.2	1.7	1.8	2.1	2.4	2.5
拉伸强度/MPa	1.6	2.7	3.3	5.1	6.3	7.2
拉断伸长率/%	448	560	654	763	760	794
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	10	15	18	22	23	25
阿克隆磨耗量/cm ³	0.272	0.199	0.222	0.247	0.265	0.283
100 °C × 72 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	45	54	61	62	66	70
拉伸强度/MPa	1.5	2.6	3.1	3.8	4.0	3.6
拉断伸长率/%	148	111	62	93	78	44

蒙脱土也表现出一定的补强效果;此外,类绢云母的补强效果优于碳酸钙、高岭土和沉淀硫酸钡。

2.3 偶联剂种类对胶料性能的影响

2.3.1 硫化特性

不同种类偶联剂改性的类绢云母/SBR 复合材料硫化特性见表 5。

从表 5 可以看出:偶联剂 Si69 和 KH-550 改

性胶料的 t_{10} 和 t_{90} 较短, M_H 较大;偶联剂 KH-560 和 KH-570 改性胶料的 t_{10} 和 t_{90} 较长, M_L 和 M_H 与未用偶联剂改性的胶料基本相当。

2.3.2 物理性能

不同偶联剂改性的类绢云母/SBR 复合材料的物理性能见表 6。

从表 6 可以看出:与未用偶联剂改性的胶料

表 4 类绢云母与常用填料对 SBR 物理性能的影响

项 目	B1 配方	B2 配方	B3 配方	B4 配方	B5 配方	B6 配方	B7 配方	B8 配方	B9 配方	B10 配方
无机填料种类	炭黑 N330	炭黑 N754	白炭黑	纯云母	白燕华碳酸钙	煅烧高岭土	沉淀硫酸钡	轻质碳酸钙	改性蒙脱土	类绢云母
硫化胶性能(150 °C × t_{90})										
100%定伸应力/MPa	2.6	2.0	1.1	1.3	0.9	1.3	1.1	1.1	1.7	1.2
300%定伸应力/MPa	13.9	9.0	1.5	2.0	1.2	2.3	1.6	1.3	2.8	1.8
拉伸强度/MPa	17.0	14.0	7.2	7.5	2.8	2.9	2.3	1.9	5.7	3.3
拉断伸长率/%	351	390	829	695	661	438	464	555	621	654
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	43	39	28	21	13	16	15	12	25	18
阿克隆磨耗量/cm ³	0.0892	0.129	0.263	0.234	0.326	0.249	0.202	0.276	0.191	0.222

表 5 不同偶联剂改性的类绢云母/SBR 复合材料硫化特性

项 目	C1 配方	C2 配方	C3 配方	C4 配方	C5 配方
偶联剂种类	空白	偶联剂 Si69	偶联剂 KH-550	偶联剂 KH-560	偶联剂 KH-570
150 °C 硫化仪数据					
t_{10} /min	7.60	6.50	4.56	9.47	9.16
t_{90} /min	23.41	22.21	17.40	30.42	29.04
M_L /(dN · m)	0.76	0.67	0.90	0.72	0.76
M_H /(dN · m)	9.15	10.95	10.90	9.48	9.36

表 6 不同偶联剂改性的类绢云母/SBR 复合材料物理性能

项 目	C1 配方	C2 配方	C3 配方	C4 配方	C5 配方
偶联剂种类	空白	偶联剂 Si69	偶联剂 KH-550	偶联剂 KH-560	偶联剂 KH-570
硫化胶性能(150 °C × t_{90})					
邵尔 A 型硬度/度	46	52	49	49	48
100%定伸应力/MPa	1.2	1.6	1.4	1.3	1.3
300%定伸应力/MPa	1.8	5.1	3.4	3.0	2.6
拉伸强度/MPa	3.3	7.1	5.1	5.8	4.9
拉断伸长率/%	654	404	458	614	611
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	18	25	23	24	24
阿克隆磨耗量/cm ³	0.222	0.173	0.186	0.181	0.177
100 °C × 72 h 老化后					
邵尔 A 型硬度/度	61	62	62	64	63
拉伸强度/MPa	3.1	3.5	3.5	3.2	3.2
拉断伸长率/%	62	56	63	37	55

相比,用偶联剂改性的胶料硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大,且耐磨性能明显提高,其中偶联剂 Si69 改性胶料的物理性能最好;偶联剂改性胶料的拉断伸长率均有不同程度的减小,其中偶联剂 Si69 和 KH-550 改性胶料的拉断伸长率下降较明显。热老化后,胶料硬度明显增大,拉伸强度和拉断伸长率都明显减小,不同偶联剂改性的胶料老化后的物理性能差异不大。因此,下一步对偶联剂 Si69 改性类绢云母/SBR 复合材料的性能进行研究。

2.4 偶联剂 Si69 的用量对胶料性能的影响

2.4.1 硫化特性

偶联剂 Si69 用量对类绢云母/SBR 复合材料硫化特性的影响见表 7。

表 7 偶联剂 Si69 改性的类绢云母/SBR 复合材料硫化特性

项 目	D1# 配方	D2# 配方	D3# 配方	D4# 配方	D5# 配方	D6# 配方
偶联剂 Si69 用量与类绢云母用量比/%	2	4	6	8	10	12
150 °C 硫化仪数据						
$M_L/(dN \cdot m)$	0.67	0.70	0.56	0.63	0.61	0.65
$M_H/(dN \cdot m)$	10.95	10.98	10.81	11.57	11.04	11.38
t_{10}/min	6.50	5.17	5.34	5.12	5.27	5.07
t_{90}/min	22.21	19.86	19.99	19.83	20.20	19.93

表 8 偶联剂 Si69 改性的类绢云母/SBR 复合材料物理性能

项 目	D1# 配方	D2# 配方	D3# 配方	D4# 配方	D5# 配方	D6# 配方
偶联剂 Si69 用量与类绢云母用量比/%	2	4	6	8	10	12
硫化胶性能(150 °C × t_{90})						
邵尔 A 型硬度/度	52	52	53	53	52	52
100%定伸应力/MPa	1.6	1.7	1.8	1.9	1.8	1.8
300%定伸应力/MPa	5.1	5.8	6.1	6.0	6.6	6.5
拉伸强度/MPa	7.1	7.0	7.3	6.8	7.5	7.1
拉断伸长率/%	404	363	347	307	344	328
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	25	25	24	25	24	25
阿克隆磨耗量/cm ³	0.173	0.163	0.169	0.166	0.159	0.161

3 结论

(1) 添加类绢云母的 SBR 胶料物理性能有所提高,说明类绢云母对 SBR 胶料具有一定的补强作用。

(2) 在 SBR 胶料中,类绢云母的补强效果优

于碳酸钙、高岭土和沉淀硫酸钡等常用无机填料。

从表 7 可以看出:当偶联剂 Si69 与类绢云母用量比例大于 2% 时,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 减小;随着偶联剂 Si69 用量增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 无明显变化;偶联剂 Si69 用量对 M_L 和 M_H 影响不大。

2.4.2 物理性能

偶联剂 Si69 用量对类绢云母/SBR 复合材料物理性能的影响见表 8。

从表 8 可以看出:随着偶联剂 Si69 用量增大,胶料的硬度和撕裂强度无明显变化,100%定伸应力、300%定伸应力逐渐增大;偶联剂 Si69 占类绢云母用量的比例达 10% 后,胶料定伸应力无明显变化,拉伸强度和耐磨性能均较好。总的来看,偶联剂 Si69 占类绢云母用量的比例为 10% 时,胶料综合性能较佳。

于碳酸钙、高岭土和沉淀硫酸钡等常用无机填料。

(3) 用偶联剂改性的类绢云母/SBR 复合材料性能有所提高,其中,偶联剂 Si69 的改性效果较突出。

(4) 当偶联剂 Si69 用量为类绢云母用量的 10% 时,胶料的拉伸强度和耐磨性能较佳。