

天然橡胶/丁苯橡胶/白云母复合材料的性能研究

管俊芳^{1,2}, 吕 灏^{1*}, 程飞飞¹, 胡林强¹, 李小帆¹, 张凌燕^{1,2}

(1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 研究硫化体系、硫化条件和白云母用量对天然橡胶/丁苯橡胶/白云母复合材料性能的影响。结果表明: 复合材料优化硫化体系为促进剂D 1, 促进剂CZ 0.6, 促进剂DM 0.6, 硫黄 2.5; 适宜的硫化条件为145 °C×8 min; 当改性白云母用量为20、40和60份时, 复合材料的物理性能和耐磨性能满足工业车辆轮胎胎面胶和垫带胶、农业轮胎胎面胶和垫带胶、载重型和非载重型力车轮胎胎面胶以及鞋跟胶料国家或行业标准要求; 改性白云母用量为20份时, 复合材料的物理性能和耐磨性能可以满足大部分橡胶制品的要求。

关键词: 白云母; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 硫化体系; 硫化温度; 硫化时间

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332; TQ333.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2016)09-16-04

白云母是一种性能优异的无机矿物填料, 在橡胶中能起到补强和降低成本的作用^[1-2]。硫化体系和硫化条件是影响白云母胶料的重要因素^[3-10]。

本工作研究硫化体系、硫化条件和白云母用量对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)/白云母复合材料性能的影响, 为白云母在橡胶中的应用提供指导。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR5, 西双版纳中化橡胶有限公司产品; SBR, 牌号1502E, 中国石油天然气股份有限公司产品; 白云母粉, d_{10} , d_{50} , d_{90} (累计粒径分布质量分数分别达到0.1, 0.5, 0.9时所对应的粒径) 分别为2.92, 13.01, 41.97 μm , 白云母质量分数为0.938 9 (SiO_2 质量分数为0.563 6, Al_2O_3 质量分数为0.219 5, K_2O 质量分数为0.084 5, Na_2O 质量分数为0.003 1, Fe_2O_3 质量分数为0.061 5, TiO_2 质量分数为0.006 7), 河南驻马店白云母矿产品; 聚乙二醇(PEG), 牌号6000, 天津市大茂化学试剂厂产品; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 开封东大化

工有限公司试剂厂产品; 硅烷偶联剂, 牌号WD60, 武汉绿科文物建筑保护材料有限公司产品; 无水乙醇, 天津市广成化学试剂有限公司产品; 氧化锌, 柳州锌品有限责任公司产品; 硬脂酸, 天津博迪化工股份有限公司产品; 防老剂RD, 中国石化南京化学工业有限公司产品; 硫黄, 山东临沂金磺化工有限公司产品; 促进剂D、CZ和DM, 天津有机化工一厂产品。

1.2 主要设备与仪器

GH-10DY型高速混合机, 北京英特塑料机械总厂产品; X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡胶机械有限公司产品; 0.25 MN半自动压力成型机, 上海西玛伟力橡塑有限公司产品; CP-25型切片机, 上海化工机械四厂产品; LX-A型邵氏橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品; RGD-5型电子拉力试验机, 深圳市瑞格尔仪器有限公司产品; MH-74型阿克隆磨耗机, 上海德杰仪器设备有限公司产品。

1.3 基本配方

NR 60, SBR 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 改性白云母 40, 防老剂RD 1, 硫黄/促进剂 变量。

1.4 试样制备

1.4.1 白云母改性

将白云母粉加入高速混合机中, 充分预热后依次加入PEG(质量分数为0.02)、CTAB(质量分数

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(155208002, 2015-zy-078)

作者简介: 管俊芳(1965—), 女, 山西闻喜人, 武汉理工大学副教授, 博士, 主要从事矿物材料应用研究工作。

*通信联系人

为0.01)、偶联剂WD60(质量分数为0.015)、无水乙醇(质量分数为0.01)、硬脂酸(质量分数为0.02),在100℃下混合20 min,制得改性白云母。

1.4.2 胶料混炼和硫化

将NR和SBR在开炼机上混炼均匀,加入改性白云母、氧化锌、硬脂酸、防老剂RD和硫化体系,混炼均匀,薄通,出片。混炼胶在室温下停放24 h后,在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×14 min。

1.5 性能测试

复合材料性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系

为得到优化硫化体系,进行了 $L_9(3^4)$ 正交试验:因子A为促进剂D用量(份),B为促进剂CZ用量(份),C为促进剂DM用量(份),D为硫黄用量(份)。正交试验因子与水平见表1,正交试验方案见表2。

表1 正交试验因子与水平

水平	因子			
	A	B	C	D
1	0.8	0.8	0.4	2
2	1	1	0.6	2.5
3	1.2	1.2	0.8	3

表2 正交试验方案

配方编号	因子			
	A	B	C	D
1 [#]	1	1	1	1
2 [#]	1	2	2	2
3 [#]	1	3	3	3
4 [#]	2	1	2	3
5 [#]	2	2	3	1
6 [#]	2	3	1	2
7 [#]	3	1	3	2
8 [#]	3	2	1	3
9 [#]	3	3	2	1

正交试验复合材料的物理性能见表3,根据表3对复合材料拉伸强度进行试验结果分析(见表4)。

表3 正交试验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	54	55	54	56	54	53	55	54	53
300%定伸应力/MPa	1.90	2.32	2.56	2.40	2.14	2.13	2.20	2.38	2.14
拉伸强度/MPa	12.87	13.30	12.15	14.07	13.31	12.00	14.72	13.01	13.60
拉断伸长率/%	697	612	557	620	634	591	639	599	637
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19	19	18	19	19	19	20	19	19

表4 正交试验复合材料拉伸强度分析结果 MPa

项 目	因子			
	A	B	C	D
K_1	38.32	41.66	37.88	39.78
K_2	39.38	39.62	40.97	40.02
K_3	41.33	37.75	40.18	39.23
极差(R)	3.01	3.91	3.09	0.79

从表4可以看出,对复合材料拉伸强度影响由大到小的因子顺序为:A,B,C,D,最优水平为 $A_3B_1C_2D_2$,即对于拉伸强度的优化硫化体系为:促进剂D 1.2,促进剂CZ 0.8,促进剂DM 0.6,硫黄 2.5。该优化硫化体系与7[#]配方硫化体系接近。

根据以上正交试验结果进一步探索实际的优化硫化体系。表5为调整后的硫化体系,表6为相应复合材料的物理性能。从表6可以看出,10[#]配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度最大,综

合物理性能较好,且促进剂用量最小。综合考虑,确定10[#]配方的硫化体系为优化硫化体系,即优化硫化体系为:促进剂D 1,促进剂CZ 0.6,促进剂DM 0.6,硫黄 2.5。

表5 调整后的硫化体系 份

配方编号	促进剂D	促进剂CZ	促进剂DM	硫黄
10 [#]	1	0.6	0.6	2.5
11 [#]	1.2	0.6	0.8	2.5
12 [#]	1	0.8	0.8	2.5
13 [#]	1	1.0	0.6	2.5

表6 调整后的硫化体系复合材料性能

项 目	配方编号				
	7 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]
邵尔A型硬度/度	55	54	54	54	56
300%定伸应力/MPa	2.20	1.95	2.12	2.25	2.35
拉伸强度/MPa	14.72	15.82	14.56	13.74	14.82
拉断伸长率/%	639	693	659	629	614
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20	20	19	19	19

2.2 硫化温度

在采用优化硫化体系、硫化时间为14 min的条件下,考察硫化温度对复合材料物理性能的影响,结果见表7。从表7可以看出:随着硫化温度升高,胶料的300%定伸应力和拉伸强度先提高后降低;当硫化温度为145 °C时,胶料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最大,综合物理性能较好,因此确定硫化温度为145 °C。

表7 硫化温度对复合材料物理性能的影响

项 目	硫化温度/°C				
	140	145	150	155	160
邵尔A型硬度/度	57	58	56	54	56
300%定伸应力/MPa	2.15	2.60	2.46	2.31	2.35
拉伸强度/MPa	15.90	17.13	16.53	15.21	14.82
拉断伸长率/%	690	652	641	640	614
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	22	21	20	19

2.3 硫化时间

在采用优化硫化体系、硫化温度为145 °C的条件下,考察硫化时间对复合材料物理性能的影响,结果见表8。从表8可以看出:随着硫化时间延长,胶料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均总体呈下降趋势;在试验范围内,当硫化时间为8 min时,胶料的拉伸强度和撕裂强度最大,综合物理性能较好,因此确定硫化时间为8 min。

表8 硫化时间对复合材料物理性能的影响

项 目	硫化时间/min				
	8	10	12	14	16
邵尔A型硬度/度	57	57	56	58	56
300%定伸应力/MPa	2.56	2.36	2.30	2.60	2.33
拉伸强度/MPa	17.26	15.84	16.68	17.13	15.23
拉断伸长率/%	634	635	655	652	631
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	23	22	22	21

2.4 改性白云母用量

在采用优化硫化体系、硫化条件为145 °C×8 min时,考察改性白云母用量对复合材料物理性能的影响,结果见表9。从表9可以看出:改性白云母用量为20份时,复合材料的综合物理性能较好。

表9 改性白云母用量对复合材料物理性能的影响

项 目	改性白云母用量/份				
	0	20	40	60	80
邵尔A型硬度/度	48	55	57	58	61
300%定伸应力/MPa	1.63	2.21	2.56	2.30	2.54
拉伸强度/MPa	12.01	19.11	17.26	16.55	13.56
拉断伸长率/%	662	651	634	689	635
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	17	22	23	22	24

注:除改性白云母用量外,试验配方其余组分和用量与基本配方相同。

3 应用分析

在采用优化硫化体系、硫化条件为145 °C×8 min时,不同用量改性白云母复合材料的性能与轮胎和橡胶鞋底材料的性能标准对比见表10。从表10可以看出:当改性白云母用量为20,40和60份时,复合材料的物理性能和耐磨性能满足工业车辆轮胎胎面胶和垫带胶、农业轮胎胎面胶和垫带胶、载重型和非载重型力车轮胎胎面胶以及鞋跟胶料国家或行业标准要求,但不能满足运动鞋底和便鞋底胶料行业标准物理性能要求;当改性白云母用量为80份时,复合材料的物理性能无法满足农业轮胎胎面胶国家标准物理性能要求。因此,可以根据应用领域的不同合理地使用白云母。总的来看,改性白云母用量为20份时,复合材料物理性能和耐磨性能可以满足大部分橡胶制品胶料的要求。

表10 不同用量改性白云母复合材料的性能与轮胎和橡胶鞋底材料性能标准对比

项 目	复合材料				工业车辆轮胎胶料 ¹⁾		农业轮胎胶料 ²⁾		力车轮胎胎面胶 ³⁾		橡胶鞋底胶料 ⁴⁾		
	20	40	60	80	胎面	垫带	胎面	垫带	载重型	非载重型	运动鞋底	便鞋底	鞋跟
白云母用量/份	20	40	60	80									
邵尔A型硬度/度	55	57	58	61	50		55~70				55~75	55~75	55~80
300%定伸应力/MPa	2.21	2.56	2.30	2.54							≥3.0		
拉伸强度/MPa	19.11	17.26	16.55	13.56	≥12.7	≥6.8	≥15.5	≥6.5	≥11.7	≥8.0	≥10.0	≥8.5	≥9.0
拉断伸长率/%	651	634	688	635	≥350	≥350	≥420	≥350	≥400	≥350	≥350	≥300	≥300
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	23	22	24							≥30	≥25	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.22	0.25	0.30	0.32	≤0.40		≤0.40		≤1.20	≤1.50	≤1.00	≤1.30	≤0.90

注:1)GB/T 2981—2014《工业车辆充气轮胎技术条件》;2)GB/T 1192—2008《农业轮胎技术条件》;3)GB/T 1702—2008《力车轮胎》;4)HG/T 3082—2010《橡胶鞋底》。

4 结论

(1) NR/SBR/白云母复合材料的优化硫化体系为: 促进剂D 1, 促进剂CZ 0.6, 促进剂DM 0.6, 硫黄 2.5; 适宜的硫化条件为145℃×8 min。

(2) 当改性白云母用量为20, 40和60份时, 复合材料的物理性能和耐磨性能均能满足工业车辆轮胎胎面胶和垫带胶、农业轮胎胎面胶和垫带胶、载重型和非载重型力车轮胎胎面胶和鞋跟胶料国家或行业标准的要求。

(3) 改性白云母用量为20份时, 复合材料物理性能和耐磨性能可以满足大部分橡胶制品的要求。

参考文献:

- [1] 刘德春, 熊小丽, 黄晓英, 等. 白云母的化学膨胀性及插层性能研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(3): 7-10.

- [2] Wester de Poel, Stelian Pintea, Jakub Dmiec, et al. Muscovite Mica: Flatter than A Pancake[J]. Surface Science, 2014, 619: 19-24.
- [3] 王艳秋. 橡胶硫化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [4] 杨树颜, 刘岚, 罗远芳, 等. 新型促进剂STU对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2013, 60(4): 216-220.
- [5] 白鹏, 梁西正, 赵素娟, 等. 环保型促进剂TBSI在橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(7): 10-16.
- [6] 李锦山, 刘永军, 薛旭辉, 等. 新型硫化促进剂TBSI在丁腈橡胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(4): 4-6.
- [7] 孔伟, 邢宏龙. 促进剂DM/D/TMTD对乒乓球拍胶皮性能的影响研究[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版), 2010, 27(2): 36-39.
- [8] 郭建华, 曾幸荣, 李红强, 等. 硫化条件对FKM/MVQ并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2010, 57(5): 307-311.
- [9] Khaled F, El-Nemr. Effect of Different Curing Systems on the Mechanical and Physico-Chemical Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanizates[J]. Materials and Design, 2011, 32(6): 3361-3369.
- [10] 管俊芳, 程飞飞, 胡林强, 等. 白云母粉的表面改性及应用研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(6): 26-28, 32.

收稿日期: 2016-04-16

Properties of NR/SBR/Muscovite Composites

GUAN Junfang^{1,2}, LYU Hao¹, CHENG Feifei¹, HU Linqiang¹, LI Xiaofan¹, ZHANG Lingyan^{1,2}

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Province Key Laboratory of Mineral Processing and Environmental Research, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this study, the effects of curing system, curing conditions and the amount of muscovite on the properties of NR/SBR/Muscovite composites were investigated. The optimized curing system was as follows: accelerator D 1, accelerator CZ 0.6, accelerator DM 0.6, and sulfur 2.5. The optimum curing condition was 145℃×8 min. When the amount of modified muscovite was 20, 40 or 60 phr, the physical properties and wear resistance of the composite met the requirements of national standards or industry standards on various rubber products: tread and flat of industrial tire and agricultural tire, tread of load and non-load cycle tire, and shoe heel compound. When the amount of modified muscovite was 20 phr, the physical properties and wear resistance of the composite met the specifications of most rubber products.

Key words: muscovite; NR; SBR; curing system; curing temperature; curing time

利用废轮胎胶粉作3D打印材料

中图分类号: X783.3 文献标志码: D

美国一家名为Emerging Objects的3D打印公司已开发出一种利用废轮胎胶粉作3D打印材料的方法, 并计划用其制造3D打印家具、建筑物外部构件如隔音板。

美国每年约产生2.59亿条废轮胎。通过低

温法将废轮胎制成超细橡胶粉, 可制造Rubber Pouff。Rubber Pouff是多用途3D打印家具构件, 可单独作为凳子或其他用品, 也可用胶粘剂粘合制成结构复杂的产品。Rubber Pouff的纹理十分醒目, 专门设计的多孔表面具有优异的视觉和触觉质感。知名绿色材料Lehigh科技公司将为Emerging Objects的Rubber Pouff项目提供超细橡胶粉。

(朱永康)