

重晶石/橡胶复合材料的力学性能研究

陈有双¹ 王继虎² 唐忠锋^{1,3*} 张增芳^{1,3}

(1. 广西工学院生物与化学工程系, 柳州 545006;
2. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620;
3. 柳州市欧博科技有限公司, 柳州 545006)

摘要 采用不同偶联剂对重晶石表面活化改性, 通过直接共混法制备重晶石/橡胶(NR)复合材料。研究了不同偶联剂改性重晶石后复合材料的拉伸性能、硬度、耐磨性能变化规律。结果表明:当活化重晶石含量在 20%~30%时,能获得拉伸强度、断裂伸长率及耐磨性能优异的复合材料。硬脂酸改性后重晶石与橡胶复合材料的拉伸性能、硬度及耐磨性能最佳。活化后重晶石具有优异的补强效果及理想的加工特性,可替代炭黑实现其在橡胶中的应用。

关键词 重晶石,天然橡胶,偶联剂,阿克隆磨耗,拉伸强度

Mechanical properties of natural rubber/barite composite materials

Chen Youshuang¹ Wang Jihu² Tang Zhongfeng^{1,3} Zhang Zengfang^{1,3}

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620;
3. Liuzhou OBO Technology Company, Liuzhou 545006)

Abstract Natural rubber/barite composite materials were prepared by direct blending methods after barite was modified by different coupling agent. Properties of composite materials were studied by various methods. It shown that the excellent tensile strength, elongation at break and wear resistance of composite material were obtained when filled content of modified barite was 20%~30%. Excellent properties of composite materials were attained after barite was modified by stearic acid coupling agent. Activated barite has excellent reinforcement effect and ideal processing characteristics, and can replace carbon black in rubber to achieve its application.

Key words barite, rubber, coupling agent, Akron abrasion, tensile strength

无机填料的加入,一方面降低了橡塑材料制品的收缩率,提高了尺寸稳定性、刚度获得改善。另一方面提高了无机填料的附加值,降低橡胶材料的生产成本。重晶石(硫酸钡)作为一种常用填料在橡胶领域具有无可替代的作用和优越性。重晶石是一种天然形成的白色无机盐,斜方晶系,中性填料。其具有易于开采,成本低廉,不透 X 射线,耐光性、耐腐蚀性、耐磨性等特点,因此作为无机填充材料,在造纸工业、橡胶和塑料工业等方面取得了广泛的应用^[1-10]。

重晶石具有特殊的性质和廉价的开发成本,正日益受到人们的关注。对重晶石进行深加工,如超细粉碎、提纯、表面改性,不仅可拓宽应用领域,而且具有更好的经济效益,在国内外市场上有较大的需求。本实验利用不同的偶联剂对重晶石进行改性,使重晶石产生高活性表面和化学活性点,进而制备重晶石/橡胶复合材料。研究复合材料的拉伸性能、硬度及

耐磨性的变化规律,进而实现重晶石对炭黑的替代。该研究既能提高重晶石的附加值,降低橡胶材料的生产成本。又能制备出特殊硬度、耐磨性及耐老化性优异的新型材料,拓宽橡胶材料的应用领域,因此该项目具有广阔的应用前景和良好的经济效益。

1 实验部分

1.1 原料及配方(份)

天然橡胶,100;泰国烟胶片;硬脂酸,1;氧化锌,5;促进剂 M(2-硫醇基苯并噻唑),1.2;促进剂 D(二苯胍),1;促进剂 DM(二硫化四甲基秋兰姆),0.2;防老化剂(N-苯基-β-苯胺),1;机器油,8;硫磺,2.5;炭黑,市售工业品;重晶石,活化后产品。

1.2 材料的制备

基金项目:柳州市经委资助项目(柳经通 2009159);广西工学院大学生科研立项(2008062);上海工程技术大学大学生科研训练计划项目资助项目(A-050009-152)

作者简介:陈有双(1967-),男,硕士,工程师,研究方向为材料改性。

联系人:唐忠锋。

1.2.1 重晶石表面活化处理

重晶石粉体与聚合物在化学结构和物理形态上存在着显著的差异, 两者的表面性质不同, 导致其相容性和亲和性有较大的差异。因此要对重晶石粉体进行表面改性处理, 本实验采用三种不同的偶联剂(硬脂酸、钛酸酯、硅烷(Si 69)对重晶石进行改性活化, 进而提高改性材料的物理力学性能。称取重晶石粉 95g, 偶联剂 5g, 在高速搅拌机搅拌粉体时以滴加的方式加入, 同时加热到一定温度(70℃), 完成偶联作用, 到一定时间(10min) 将料排出, 即得改性后产品。

1.2.2 混炼胶制备

先利用炼胶机对天然橡胶混炼, 然后依次加入硬脂酸、氧化锌、各类促进剂、防老剂, 最后加入重晶石粉和机油油。放置 24h 后加硫磺混炼。

1.2.3 硫化

橡胶经开放式炼胶机塑炼、混炼后, 采用 MDR 2000 型硫化仪测定胶料的硫化曲线, 由曲线确定正硫化时间。采用 QL B350×350×2 加热平板硫化机硫化, 温度为 150℃, 时间为 4~6min, 压力 15MPa。

1.3 性能测试

拉伸性能测试: 按 GB/T S29 91 标准, 将试样裁剪为哑铃

形, 在 XLD A 型电子拉力机上测定试样的拉伸性能, 拉伸速度为 500mm/min。

邵氏硬度测试: 按照 GB/T 531.2 标准在 XY-1 邵氏硬度计 D 型进行测试。

阿克隆磨耗测定: 按 GB/T 1689-98 标准在高铁 GT-7012 A 阿克隆磨耗试验机上进行测试, 测 3 个试样取平均值。

2 结果与讨论

2.1 重晶石含量对复合材料性能的影响

表 1 为利用硅烷偶联剂(Si 69)改性重晶石后复合材料的性能变化规律。从表 1 可以得出, 随重晶石在复合材料中的添加量增加, 材料的 300% 定伸强度、500% 定伸强度及硬度逐渐增加, 断裂伸长率逐渐降低。随着重晶石添加量的增加, 重晶石/ 橡胶复合材料的拉伸强度及耐磨性显著增加。当重晶石添加量为 30% (重晶石与橡胶的质量分数, 以下同) 时, 拉伸强度达到最大值。当重晶石添加量为 20% 时, 试样的磨耗体积最小, 试样的耐磨性最佳。重晶石添加量如果继续增大, 拉伸强度下降, 试样的磨耗体积增加, 耐磨性降低。当重晶石含量为 30% 时, 利用硅烷偶联剂改性重晶石后复合材料的性能最佳。

表 1 重晶石/ 橡胶复合材料的性能变化

| 重晶石 / % | 300% 定伸强度 / MPa | 500% 定伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % | 拉伸强度 / MPa | 硬度 / SHD | 阿克隆磨耗 / cm ³ |
|------------|--------------------|--------------------|--------------|---------------|-------------|----------------------------|
| 2 | 3.18 | 10.03 | 964.46 | 17.92 | 45 | 0.29 |
| 5 | 3.64 | 11.24 | 922.56 | 19.30 | 45 | 0.27 |
| 7 | 3.66 | 11.66 | 849.24 | 21.05 | 46 | 0.24 |
| 10 | 3.61 | 11.82 | 755.15 | 21.23 | 46 | 0.20 |
| 20 | 3.9 | 12.0 | 715.32 | 25.14 | 47 | 0.13 |
| 30 | 4.4 | 12.87 | 706.62 | 24.29 | 48 | 0.14 |
| 40 | 5.7 | 15.6 | 665.99 | 23.92 | 50 | 0.18 |
| 50 | 6.54 | 16.6 | 659.33 | 22.66 | 55 | 0.19 |

这主要是因为重晶石活化添加到橡胶中硫化后改变了硫化胶结构, 使部分橡胶转变成 C 相结构状态。在硫化胶中, 活性重晶石粒状填料具有良好的分散程度, 其在硫化胶网构体系中起到骨架作用, 进而改变了材料机械性能。在拉伸过程中, 一方面由于 NR 基体与重晶石粒子之间的界面作用, 使得部分应力可以转移至模量比聚合物基体大很多的无机粒子上, 在基体内产生很多微变形区, 吸收大量的能量, 使材料承受外力的能力得到了加强, 因而材料的拉伸强度及耐磨性逐渐上升。当重晶石含量较高时团聚极为严重, 成为明显的内部缺陷, 在外力作用下成为应力集中点, 而造成材料拉伸强度及耐磨性的降低。硬度增加主要是由于无机重晶石粉体本身的硬度大导致。断裂伸长率反映了高聚物基体在拉伸应变下的延展性, 也反映了复合材料中聚合物基体高分子链段的自由运动能力。对于聚合物基无机复合材料, 颗粒在聚合物基体中的分散以及颗粒于聚合物基体之间的相互作用对复合材料的断裂伸长率有很大的影响。重晶石粒子本身没有延展性, 因此它的引入必定导致复合材料断裂伸长率的下降。同时, 颗粒与聚合物基体之间的界面脱离可以吸收额外的能量,

这个过程也可以缓冲材料的断裂破坏。

2.2 不同偶联剂改性重晶石后材料的性能变化

表 2 为当重晶石在橡胶中添加量为 30% 时, 利用不同偶联剂改性重晶石后复合材料的性能变化规律。从表 2 可以得出, 未改性的重晶石添加到橡胶中后, 复合材料中的拉伸性能、硬度及耐磨性最差。利用偶联剂改性重晶石后, 复合材料的性能明显改善。其中利用硬脂酸改性重晶石后, 复合材料的拉伸性能、硬度及耐磨性最佳。这主要是因为重晶石为中性填料, 重晶石粉体材料与有机聚合物在化学结构和物理形态上存在着显著的差异, 两者的表面性质不同, 导致其相容性和亲和性有较大的差异。未改性的重晶石直接用作填料时, 很难在橡胶中均匀分散从而影响复合材料的机械性能, 因而复合材料的机械性能差。当利用偶联剂改性重晶石后, 一方面偶联剂能通过化学键力、极性与极性间亲和力等的综合作用结合到重晶石表面, 使重晶石与橡胶间有良好的相容性和亲和力。另一方面改性后的重晶石粉不团聚易分散, 因而可以使重晶石粉均匀分布在橡胶基体中, 可使填充体系的强度、模量均有明显的提高, 改性效果良好。

表 2 不同活化剂改性重晶石后复合材料的性能变化

| 偶联剂 | 300% 定伸强度 / MPa | 500% 定伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % | 拉伸强度 / MPa | 硬度 / SHD | 阿克隆磨耗 / cm ³ |
|------|--------------------|--------------------|--------------|---------------|-------------|----------------------------|
| 无 | 2.18 | 5.68 | 554 | 14.89 | 43 | 0.40 |
| Si-6 | 4.4 | 12.87 | 706.6 | 24.29 | 48 | 0.14 |
| 硬脂酸 | 4.14 | 11.27 | 893 | 25.15 | 52 | 0.11 |
| 钛酸酯 | 4.61 | 14.15 | 635.83 | 22.28 | 50 | 0.17 |

2.3 不同填料对材料性能的影响

表 3 为不同填料/橡胶材料的性能变化。从表 3 可以看出,当填料添加量分别为 20% 和 30% 时,与炭黑/橡胶复合材料性能相比,利用硬脂酸改性重晶石/橡胶复合材料的拉伸强度及硬度相当,重晶石/橡胶复合材料的断裂伸长率及耐磨性

略有提高。因此,采用廉价改性重晶石粉可实现对价格昂贵炭黑的替代,降低橡塑材料的生产成本。同时又能制备出耐磨性优异的复合材料,拓宽橡胶材料的应用领域,市场应用前景广阔。

表 3 不同填料对橡胶复合材料的影响

| 填料种类及用量 | 300% 定伸强度 / MPa | 500% 定伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % | 拉伸强度 / MPa | 硬度 / SHD | 阿克隆磨耗 / cm ³ |
|----------|--------------------|--------------------|--------------|---------------|-------------|----------------------------|
| 重晶石(20%) | 3.9 | 12.0 | 969 | 24.44 | 47 | 0.18 |
| 重晶石(30%) | 4.14 | 11.27 | 893 | 25.15 | 52 | 0.11 |
| 炭黑(20%) | 4.00 | 13.12 | 680 | 24.20 | 47 | 0.17 |
| 炭黑(30%) | 6.90 | 19.13 | 620.12 | 25.39 | 54 | 0.16 |

3 结论

利用硅烷偶联剂(Si-69)改性重晶石并研究复合材料的性能,当活化后重晶石用量为 20%~30% 时,其拉伸强度最高达到 25MPa,断裂伸长率达到 700%,且材料的耐磨性强。采用不同偶联剂对重晶石进行表面改性处理,发现硬脂酸改性后重晶石与橡胶复合材料的拉伸性能、硬度及耐磨性最佳。活化重晶石具有优异的补强效果及理想的加工特性,可替代炭黑实现其在橡胶中的应用。

参考文献

[1] Hammer C O, Maurer F H. Barium sulfate filled blends of polypropylene and polystyrene: microstructure control and dynamic mechanical properties [J]. *Polymer Composites*, 1998, 2(19): 116-125.

[2] Molnár S, Pukánszky B, Hammer H O, et al. Impact fracture study of multicomponent polypropylene composites [J]. *Polymer*, 2000, 41: 1529-1539.

[3] 冯嘉春, 陈鸣才, 张秀菊. ABS/BaSO₄ 体系老化性能的研究 [J]. *工程塑料应用*, 2000, 10: 33-35.

[4] Lee S, Kim J, Park M, et al. Transesterification reaction of the BaSO₄ filled PBT/poly(ethylene terephthalate) blend [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(21): 2589-2597.

[5] 张德, 梅劲. 重晶石表面改性及其在丁苯橡胶中的应用 [J]. *非金属矿*, 2001, 46: 9-11.

[6] Wang K, Wu J S, Ye L, et al. Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites [J]. *Composites: Part A*, 2003, 34: 1199-1205.

[7] Lu G Y, Kalyon D M, Yilgor I, et al. Rheology and processing of BaSO₄ filled medical grade thermoplastic polyurethane [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(10): 1941-1948.

[8] 徐妍, 张小哲, 周持兴, 等. PVC/重晶石纳米复合材料力学性能与形态研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 5: 144-149.

[9] 徐妍, 吴卫生, 杨斌. PVC/MBS/纳米 BaSO₄ 复合材料的制备及其性能 [J]. *功能高分子学报*, 2008, 1: 55-59.

[10] 张振涛, 沈春银, 刘学习, 等. PET/纳米硫酸钡复合材料性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2008, 2: 8-11.

收稿日期: 2010-03-11

修稿日期: 2010-04-06

(上接第 66 页)

[8] 龙云泽, 郑萍, 张志明, 等. 萘磺酸掺杂对纳米管结构聚苯胺低温电阻率的影响 [J]. *物理学报*, 2002, 9(51): 2090-2095.

[9] 郑洪河, 石磊, 赵扬, 等. 锂离子电池纳米正极材料 [J]. *化学通报*, 2005, (8): 591-600.

[10] Jiang F, Peter S F. Electrochemical impedance spectra of full cells: relation to capacity and capacity-rate of rechargeable Li cells using LiCoO₂, LiMn₂O₄ and LiNiO₂ cathodes [J]. *Journal*

of Power Sources, 1998, 72(2): 165-173.

[11] Kamisah M M, Siti Munirah H, Mansor M S. Electrochemical impedance study of lithium ion insertion into rice husk carbon [J]. *Ionics*, 2007, 13(4): 223-225.

[12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 第一版, 北京: 科学出版社, 2002: 20-21.

收稿日期: 2009-09-13

修稿日期: 2009-10-17