



# 针状硅酸盐/SBR 复合材料的性能研究

程丽君<sup>1</sup>, 田 明<sup>1</sup>, 张立群<sup>1,2</sup>

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 教育部纳米材料重点实验室, 北京 100029)

**摘要:**对凹凸棒石进行表面改性得到预处理凹凸棒石(PAT),研究PAT/SBR复合材料的加工性能、物理性能及动态力学性能等。结果表明, PAT 用量增大, PAT/SBR 复合材料的门尼粘度先升后降,  $t_{10}$  和  $t_{90}$  缩短, 邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度提高, 耐磨性能下降, 压缩疲劳温升、永久变形和损耗因子  $\tan\delta$  值增大; PAT 和预处理白炭黑(PWCB)用量相同时, PAT/SBR 复合材料的门尼粘度、压缩疲劳温升和  $\tan\delta$  值小于、静压缩率和初动压缩率大于 PWCB/SBR 复合材料。

**关键词:**凹凸棒石;白炭黑;预处理;SBR

中图分类号:TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ333.1

文献标识码:A

文章编号:1000-890X(2005)10-0581-06

橡胶使用的传统补强剂是炭黑和白炭黑, 其中炭黑的补强效果最好, 因其着色能力强, 一般只适用于黑色橡胶制品; 白炭黑的补强效果仅次于炭黑, 超过其它任何一种白色补强剂, 在白色及彩色橡胶制品(如色调多样的鞋制品、浅色自行车轮胎、砻谷胶辊及其它生活用品)中占有明显的优势<sup>[1]</sup>。但炭黑和白炭黑的价格较高, 因此开发利用以丰富的天然矿物为原料的补强剂对聚合物改性越来越重要<sup>[2]</sup>, 如层状硅酸盐/聚合物复合材料的研究已成为一个热点<sup>[3~6]</sup>。

针状硅酸盐(FS)是一种内含纳米短纤维的天然层链状含水富镁铝硅酸盐矿物, 典型的如凹凸棒石(AT)或坡缕石, 其颜色随杂质的含量而呈白色、浅灰色、浅绿色或浅褐色。我国 AT 的储量达 5 亿 t, 价格仅为 200~300 元 • t<sup>-1</sup>。其晶体结构为: 每个单元晶层有上下两条硅氧四面体双链晶片, 中间夹 5 个铝氧八面体, 每个单元层相互间通过氧连接成孔道式的晶体结构, 形成纤维状的单晶。单晶是最基本的结构单元, 单晶的直径大多为 10~30 nm, 长度约为 100~2 000 nm, 单晶紧密的平行排列成为晶束, 晶束又相互聚集而形成微米级颗粒。AT 具有特殊的结构和性质<sup>[7,8]</sup>,

其使用价值很高, 素有“千面用土”之称<sup>[1]</sup>。美国等发达国家已开发出从石油钻井泥浆到太阳能贮热乃至航天飞机外壳涂层的近 2 000 多种用途<sup>[9]</sup>。有关 AT/橡胶复合材料的研究报道还很少<sup>[10]</sup>。本工作以 AT 为原料, 经表面改性得到预处理凹凸棒石(PAT), 研究 PAT/SBR 复合材料的加工性能、物理性能及动态力学性能等。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

AT, 325 目, 大连三环矿业有限公司产品; 白炭黑, 中国南吉化学有限公司产品; SBR, 牌号 1502, 中国石油吉林化工集团公司有机合成厂产品。

### 1.2 基本配方

SBR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 促进剂 CZ 1.5, 硫黄 2, 防老剂 RD 1, 防老剂 4010NA 0.5, 填料 变量。

### 1.3 试样制备

#### (1) 填料的表面改性

将 AT 或白炭黑在高速搅拌机中先高速混合 3~5 min, 使其蓬松化, 然后加入硅烷偶联剂 Si69、乙醇胺和乙醇(质量比为 1:2:5)的混合溶液, 再搅拌 7~10 min, 使改性剂与填料均匀混合, 最后将改性的填料在 82 °C 下干燥 2 h, 即得到 PAT 和预处理白炭黑(PWCB)。

**基金项目:**国家“八六三”计划资助项目(2002AA334050)

**作者简介:**程丽君(1978-), 女, 河南叶县人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事新型高分子材料制备与加工方面的研究。

#### (2)复合材料的制备

将双辊开炼机辊距调至最小,加入 SBR 塑炼至包辊,然后分批次缓慢加入改性填料混炼均匀,再加入硫黄和促进剂混合均匀,将辊距调至 1.5 mm 出片。试样在 25 t 平板硫化机上硫化,硫化条件为  $150^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。磨耗试验条的长度方向与压延方向一致。

#### 1.4 性能测试

(1)门尼粘度采用 ND-2 型粘度计测定,试验温度  $100^{\circ}\text{C}$ ,预热时间 1 min, 试验时间 4 min。

(2)拉伸性能和撕裂强度试验在深圳市新三思材料检测有限公司产电子拉力试验机[拉伸速率  $(500 \pm 1) \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 试验温度  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ ]上进行,分别按 GB/T 528—1998 和 GB/T 529—1999 测定;邵尔 A 型硬度采用 XY-1 型橡胶硬度计,按 GB/T 531—1999 测定;耐热空气老化试验在 401 型老化试验箱中进行,按 GB/T 3512—2001 测定,老化条件为  $100^{\circ}\text{C} \times 48 \text{ h}$ 。

(3)耐磨性能试验在 MH-74 型磨耗试验机上进行,按 GB 1689—1998 测定。

(4)压缩屈挠试验在 YS-25 型压缩疲劳机上进行,按 GB/T 1687—1993 测定。试验条件为:冲程  $(6.35 \pm 0.03) \text{ mm}$ , 负荷  $(2.00 \pm 0.06) \text{ MPa}$ , 温度  $(55 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。

(5)采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪测试损耗因子  $\tan\delta$  与应变的关系,试验条件为:温度  $60^{\circ}\text{C}$ ,频率 1 Hz,应变范围  $0.1\% \sim 100\%$ 。

(6)采用 CAMBRIGE S-250MK3 型扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料冷冻折断断面和磨耗表面的形貌;将复合材料在  $-100^{\circ}\text{C}$  以下冷冻超薄切片,采用 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观察 AT 在复合材料中的分散状况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 未硫化胶性能

在混炼过程中发现 PAT 很容易与 SBR 混合,且不会使胶料明显变硬。PAT 用量增大,则混炼胶更容易粘辊。当 PAT 用量为 90 份时,粘辊现象严重。其原因主要是:①AT 本身含有一定量的镁、铝等金属,易对金属辊产生亲和性,AT

用量增大,则共金属含量也增大,使混炼胶变得更容易粘辊;②AT 表面含有活性中心,对塑性较大的 SBR 容易产生软化作用,导致粒子在胶料中产生流体般的“流动”,使混炼胶变软而造成粘辊;③摩擦生热造成辊温升高。

填料用量对复合材料门尼粘度 [ML(1+4)  $100^{\circ}\text{C}$ ] 的影响如图 1 所示。

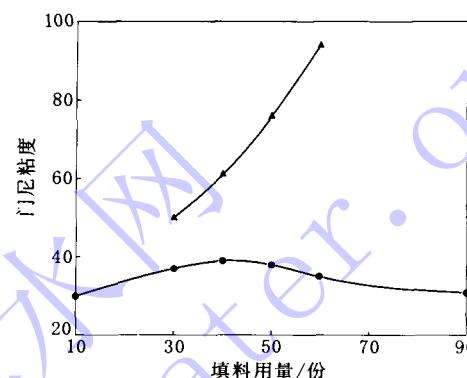


图 1 填料用量对复合材料门尼粘度的影响

●—PAT/SBR;▲—PWCB/SBR。

从图 1 可以看出,填料用量增大,则 PWCB/SBR 复合材料的门尼粘度增大,PAT/SBR 复合材料的门尼粘度先增大后减小;当 PAT 和 PWCB 用量相同时,PAT/SBR 复合材料的门尼粘度明显小于 PWCB/SBR 复合材料。这是由于 AT 本身是几十微米的聚集体颗粒,在常规的橡胶混合加工过程中借助机械剪切作用力,可以被直接解离成纳米粒子而分散于橡胶基体中<sup>[10]</sup>。AT 解离得越充分,纳米粒子的数目越多,构建填料网络的单元数目也越多,混炼胶的粘度也越大。当 AT 用量过大时,AT 可能很难解离和分散,构建填料网络的单元数目反而减少,混炼胶的粘度下降。

PAT/SBR 和 PWCB/SBR 复合材料的表观粘度与剪切速率的关系曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,两种复合材料的表观粘度均随剪切速率的增大而下降,表现出剪切力变稀的特性,属非牛顿型流体。当 PAT 和 PWCB 用量相同时,PAT/SBR 复合材料的加工性能优于 PWCB/SBR 复合材料,这与前面门尼粘度的讨论结果一致。

PAT 用量对 PAT/SBR 复合材料硫化特性

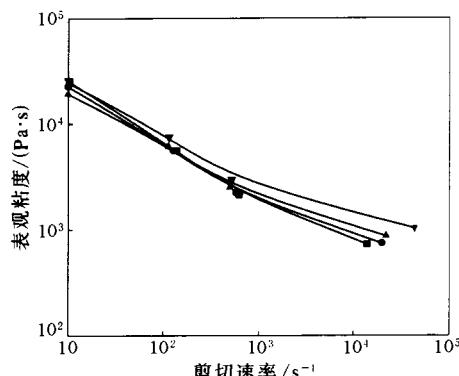


图 2 复合材料的表现粘度与剪切速率的关系曲线  
■—PAT/SBR(共混比 40/100);●—PAT/SBR(共混比 60/100);▲—PWCB/SBR(共混比 40/100);▼—PWCB/SBR(共混比 60/100)。

的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出, PAT 用量增大, 则 PAT/SBR 复合材料的  $t_{10}$  和  $t_{90}$  逐渐缩短, 有利于提高生产效率和节能。

表 1 PAT 用量对 PAT/SBR 复合材料硫化特性  
(150 ℃) 的影响

项 目	PAT 用量/份			
	30	40	50	60
$t_{10}/\text{min}$	6.28	5.15	4.25	3.97
$t_{90}/\text{min}$	9.90	8.53	7.73	7.47

## 2.2 硫化胶物理性能

PAT 用量对 PAT/SBR 复合材料物理性能的影响如表 2 所示。

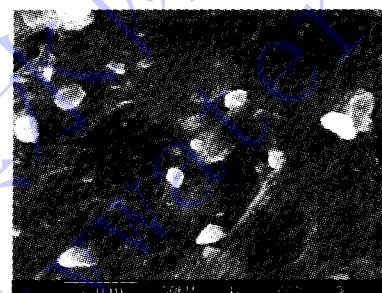
从表 2 可以看出, 与纯 SBR 胶料相比, PAT/

表 2 PAT 用量对 PAT/SBR 复合材料物理性能的影响

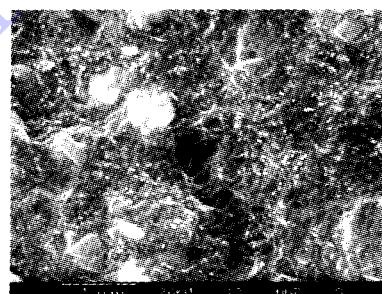
项 目	PAT 用量/份				
	0	30	40	50	60
邵尔 A 型硬度/度	45	59	61	64	67
100% 定伸应力/MPa	0.8	2.1	2.3	2.6	3.4
300% 定伸应力/MPa	1.6	4.8	5.3	5.6	7.0
拉伸强度/MPa	2.3	5.9	6.1	7.9	9.2
拉断伸长率/%	432	374	335	422	407
拉断永久变形/%	0	8	6	8	12
撕裂强度/(kN·m⁻¹)	12	27	34	36	35
100 ℃ × 48 h 老化后					
邵尔 A 型硬度/度	63	67	69	72	
100% 定伸应力/MPa	3.0	3.3	4.0	4.2	
拉伸强度/MPa	5.6	6.3	7.4	9.0	
拉断伸长率/%	236	258	264	281	
拉断永久变形/%	4	4	8	8	

SBR 复合材料的综合物理性能提高; PAT 用量增大, 则复合材料的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度提高。老化后复合材料的邵尔 A 型硬度和 100% 定伸应力提高, 而拉断伸长率明显下降, 这是由于硫黄硫化体系的 SBR 硫化胶老化后交联密度增大, 导致交联网络不均匀, 造成拉伸强度下降。总体来看, PAT/SBR 复合材料的耐热老化性能较好。

PAT/SBR 复合材料冷冻折断断面的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出, 较小的分散单元和较大的聚集体颗粒共存于 PAT/SBR 复合材料中, 聚集体颗粒的尺寸约为 2  $\mu\text{m}$ 。



(a)40 份 PAT



(b)60 份 PAT

图 3 PAT/SBR 复合材料冷冻折断断面的 SEM 照片

PAT/SBR 复合材料的 TEM 照片如图 4 所示。从图 4 可以看出, 少部分 AT 颗粒可以解离成为纳米单晶, 直径约 20 nm, 长度 200~500 nm, 长径比很小, 仅为 10~25。因此, 尽管 PAT 显示出一定的补强效果, 但并没有达到预期的目的。

## 2.3 耐磨性能

PAT 用量对 PAT/SBR 复合材料耐磨性能的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出, PAT 用量增大, PAT/SBR

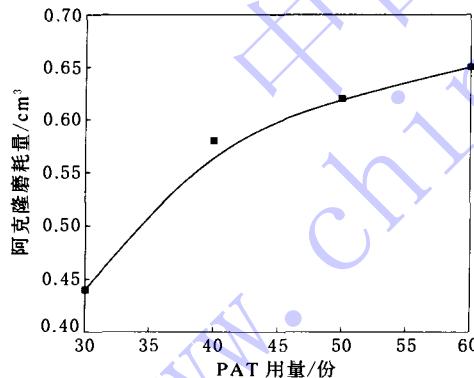


(a) 40 份 PAT

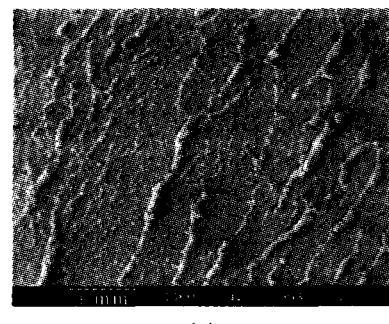


(b) 60 份 PAT

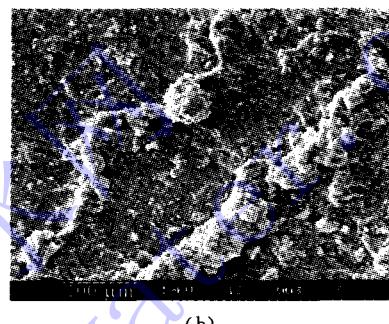
图 4 PAT/SBR 复合材料的 TEM 照片

图 5 PAT 用量对 PAT/SBR 复合材料耐磨性能的影响  
复合材料的耐磨性能下降。

橡胶在粗糙表面上摩擦时,由于摩擦面上尖锐点的刮擦,使复合材料表面产生局部的应力集中,并被不断地撕裂、扯断、剥离成微小的颗粒,橡胶表面则留下一系列的凸纹。PAT/SBR 复合材料磨耗表面的 SEM 照片如图 6 所示。从图 6(a)可以看出, PAT/SBR 复合材料的磨耗表面非常



(a)



(b)

图 6 PAT/SBR 复合材料磨耗表面的 SEM 照片

PAT 用量为 40 份。

粗糙,存在很深的沟槽,沟槽间隙较大。在更高的放大倍数下[见图 6(b)],可以清楚地观察到 PAT/SBR 复合材料的磨耗表面有一些胶块脱落下来。分析原因认为,复合材料的拉伸强度较低,摩擦时容易发生“起卷”现象,导致摩擦表面的摩擦因数增大,橡胶被强行撕裂而破坏;另一方面, PAT 分散时仍存在较大尺寸的聚集体,分散的均匀性较差,存在补强的“空白区”,应力集中点较多,也容易发生磨耗早期的“起皱”现象,导致磨耗产生的沟槽间隙较大,复合材料的耐磨性能下降。

## 2.4 压缩疲劳试验

PAT/SBR 和 PWCB/SBR 复合材料的耐压缩疲劳性能分别如表 3 和 4 所示。

从表 3 和 4 可以看出,填料用量增大,则两种复合材料的疲劳温升和永久变形增大,而静压缩率和初动压缩率减小。当 PAT 和 PWCB 用量相同时, PAT/SBR 复合材料的疲劳温升小于、静压缩率和初动压缩率大于 PWCB/SBR 复合材料。

分析原因认为,复合材料在反复压缩过程中,其分子链段会产生流动、滑动、取向和断裂,从而产生永久变形,同时由于分子链之间产生的摩擦及滞后现象而生热<sup>[11]</sup>。填料用量增大,复合材料

表 3 PAT/SBR 复合材料的耐压缩疲劳性能

项 目	PAT 用量/份			
	30	40	50	60
疲劳温升/℃	20	22	24	29
静压缩率/%	29.3	34.3	23.7	21.5
初动压缩率/%	21.5	19.6	17.1	16.1
终动压缩率/%	13.5	22.1	20.1	22.9
永久变形/%	6.9	14.0	14.5	18.3

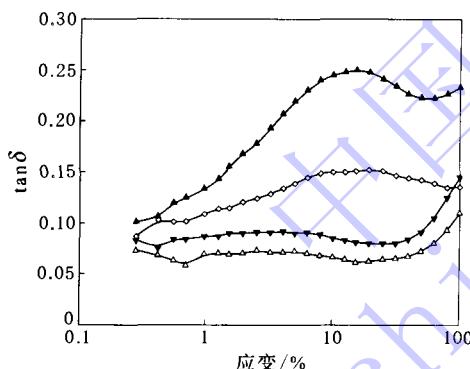
表 4 PWCB/SBR 复合材料的耐压缩疲劳性能

项 目	PWCB 用量/份			
	30	40	50	60
疲劳温升/℃	27	30	30	37
静压缩率/%	23.1	18.8	16.0	15.2
初动压缩率/%	8.3	5.4	4.5	3.5
终动压缩率/%	13.7	13.6	17.5	22.1
永久变形/%	12.1	14.0	14.5	18.3

的硬度增大,粘滞效应也增强,造成内摩擦加剧,疲劳温升和永久变形增大。

## 2.5 动态力学性能

PAT/SBR 和 PWCB/SBR 复合材料的  $\tan\delta$  与应变的关系曲线如图 7 所示。

图 7 复合材料的  $\tan\delta$  与应变的关系曲线

△—PAT/SBR(共混比 40/100);▼—PAT/SBR(共混比 60/100);◇—PWCB/SBR(共混比 40/100);▲—PWCB/SBR(共混比 60/100)。

从图 7 可以看出,应变增大,则 PWCB/SBR 复合材料的  $\tan\delta$  值先增大后减小,而 PAT/SBR 复合材料的  $\tan\delta$  值总体呈增大趋势,但明显低于 PWCB/SBR 复合材料。填料用量增大,两种复合材料的  $\tan\delta$  值增大,说明复合材料的动态生热大,内部温升高,这与前面的压缩疲劳试验结果一致。在较高温度(60 ℃)下聚合物处于高熵弹性态,能量损耗的主要原因与周期

性应变过程中填料网络结构的变化有关<sup>[12]</sup>。因此,两种复合材料的  $\tan\delta$  值与应变的关系存在差异是由于 PWCB 和 PAT 在 SBR 胶料中分散所形成的填料网络不同所致。

## 3 结论

(1) PAT/SBR 复合材料的加工性能优于 PWCB/SBR 复合材料。

(2) PAT 用量增大,则 PAT/SBR 复合材料的硬度、定伸应力和拉伸强度提高,耐磨性能下降。

(3) 当 PAT 和 PWCB 用量相同时,PAT/SBR 复合材料的疲劳温升和  $\tan\delta$  值小于、静压缩率和初动压缩率大于 PWCB/SBR 复合材料。

## 参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶原材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 485.
- [2] 金叶玲, 钱运华, 飞泽才, 等. 凹凸棒石填充剂在汽车轮胎垫带中的应用 [J]. 化学工程师, 1997(4): 18.
- [3] 王一中, 武保华, 余鼎声. 苯乙烯在蒙脱土上的接枝共聚合研究 [J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(4): 94-95.
- [4] 王一中, 武保华, 余鼎声. 乳液聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯/蒙脱土嵌入混杂材料 [J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(2): 25-28.
- [5] 王一中, 张立群, 余鼎声. 丁二烯-苯乙烯/4-乙烯基吡啶共聚物蒙脱土嵌入混杂材料的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1 142-1 145.
- [6] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶的纳米增强和纳米复合技术 [J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 72-73.
- [7] 宋仁峰, 杨利营, 盛京, 等. 纳米凹凸棒土的表面修饰及表征 [J]. 硅酸盐通报, 2003, 22(3): 36.
- [8] 钱运华, 金叶玲, 吴洁, 等. 凹凸棒土粘土填充橡胶研究 [J]. 非金属矿, 2000, 23(6): 25.
- [9] 杨飞华. 江苏某地坡缕石粘土的表面改性研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(1): 22.
- [10] Tian M, Qu C D, Feng Y X, et al. Structure and properties of fibrillar silicate/SBR composites by direct blend process [J]. J. Mater. Sci., 2003, 38(24): 917-4 924.
- [11] 王炼石, 胡洪军, 周奕雨. 高耐磨炭黑填充型粉末 SBR 研究. II. 复合材料的热空气老化性能 [J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(1): 7-8.
- [12] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响 [J]. 吴秀兰摘译. 轮胎工业, 2000, 20(11): 670-677.