

硅藻土对白炭黑/NR/SSBR 复合材料性能的影响

张兆红^{1*}, 邢立华¹, 李培培^{1,2}, 王再学¹, 徐云慧¹

(1. 徐州工业职业技术学院, 徐州 221140; 2. 皖西学院, 六安 237012)

摘要:硅藻土和白炭黑与天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)机械共混制备了复合材料,研究了复合材料的工艺性能、动态性能和力学性能,并观察了复合材料的微观断裂形貌。结果表明:随着硅藻土用量增大,复合材料的硫化时间减小、门尼粘度增大、Payne 效应增强、损耗因子变大、力学性能下降,但焦烧时间、60 ℃时的损耗因子变化较小;当硅藻土用量为 20 份时能减小白炭黑的团聚和凝胶化现象,复合材料的 Payne 效应较弱,微观分散均匀,硅藻土用量为 10~20 份时拉伸强度和定伸应力较大;而用量为 30 份时复合材料 0 ℃时的损耗因子较大。

关键词:硅藻土; 白炭黑; 天然橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 复合材料; 动态性能

硅藻土是一种生物成因的无机矿物材料,为多孔性硅质岩,其主要化学成分为二氧化硅,硅藻土含有大量的硅羟基且表面呈现酸性^[1,2]。我国硅藻土矿储量丰富,总保有储量矿石 3185 亿吨^[3],因其具有稳定性好、吸附性能强、悬浮性好、比表面积较大、吸油值较高、无毒无味、无污染、价格低廉等特点,被广泛应用医药、涂料、污水处理等行业。

近年来在高分子复合材料中硅藻土作为补强填充剂的应用研究成为热点,硅烷偶联剂、硬脂酸等有机改性剂可以对硅藻土进行改性,改性硅藻土与橡胶基体的相容性提高,可作为橡胶填充补强剂使用^[4~6]。廖经慧等^[7]用硬脂酸对硅藻土进行改性,替代白炭黑填充到天然橡胶/丁苯橡胶中,物理机械性能提高。硅藻土与白炭黑在其成分和构成上基本一致^[8],使得硅藻土能够代替白炭黑作为新型填充补强剂,其次硅藻土的资源十分丰富,而且价格比较低廉^[9],代替或部分代替具有一定污染性、难以分散、价格较高的白炭黑,应用于高分子复合材料,特别是应用于绿色轮胎具有广阔的前景和重要的实际意义。本研究以天然橡胶(NR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)为基体,以不同用量的硅藻土与白炭黑作为补强填充剂制备复合材料,研究硅藻土对复合材料基本性能及动态性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

天然橡胶(NR),20[#]标准胶,马来西亚产品;溶聚丁苯橡胶(SSBR 2636),北京燕山石化橡塑化工有限责任公司产品;硅藻土,赛力特硅藻土公司产品,主要以多孔圆盘藻为主,SiO₂ 质量分数为 88.6%;沉淀法白炭黑,山东海化股份有限公司产品;其他原材料均为市售产品。

1.2 实验设备

开炼机(XK(S)-160)及平板硫化机(QLB-500/Q),为无锡第一橡塑机械有限公司产品;无转子硫化仪(M2000-A 型)、门尼粘度仪(7080S2)、拉力试验机(A1-7000-GD),为高铁科技股份有限公司产品;橡胶加工分析仪(RPA2000 型),Alpha 技术公司产品;扫描电镜(JSM-6510 型),JEOL 产品;动态热机械分析仪(DMA242E),耐驰公司产品。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.11.011

收稿:2021-12-23;修回:2022-02-11;

基金项目:江苏徐州市级课题(KC21042),江苏省高职院校教师专业带头人高端研修项目(2021GRGDYX050,2020GRGDYX098),江苏高校“青蓝工程”优秀骨干教师成果;

* 通讯联系人:张兆红(1969-),女,硕士,副教授,主要从事高分子复合材料性能研究。E-mail: zzhandxu@sina.com.

1.3 试验配方

基本配方如下:天然橡胶(NR)50(质量份,下同),溶聚丁苯橡胶(SSBR)50,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂 2.3,硫磺 2,白炭黑 50,防老剂 2,软化剂 10,偶联剂 KH550 4,活性剂 PEG4000 3,硅藻土,变量。

1.4 试样制备

首先将天然橡胶(NR)在开炼机上塑炼,然后加入溶聚丁苯橡胶(SSBR),将两种不同的胶料混合均匀,随后依次加入促进剂,氧化锌,硬脂酸,防老剂等混炼均匀,加入硅藻土和白炭黑、偶联剂(KH550)、软化剂进行混炼,直至均匀;最后加入硫磺,过辊翻炼均匀,薄通下片制成混炼胶。

利用平板硫化机将混炼胶硫化成试样,硫化压力为 15 MPa,硫化温度为 150 ℃,硫化时间为 4 min。

1.5 试验测试与分析

(1)工艺性能 按照 GB/T 16584 橡胶用无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性,测试温度 150 ℃;用门尼粘度仪测试混炼胶在 100 ℃时的门尼粘度;

(2)动态粘弹性能 采用橡胶加工分析仪(RPA)对未硫化的复合材料进行应变扫描,应变扫描范围 0.1%~500%,温度 90 ℃,频率 1 Hz;

(3)力学性能 按照 GB/T 531 硫化橡胶硬度用硬度计测试硫化胶的硬度,按照 GB/T 528 硫化橡胶拉伸性能和 GB/T 529 硫化橡胶撕裂强度的测定,用拉力试验机测试硫化胶的拉伸性能和撕裂性能;

(4)微观形貌 对拉伸断裂后的硫化试样断面进行喷金处理,用扫描电镜 SEM 观察复合材料的拉伸断面形貌。

(5)动态力学性能(DMA) 采用 DMA 对硫化的复合材料进行温度扫描,频率为 1 Hz;振幅为 8 μm;温度扫描范围为-75~80 ℃;升温速率为 2 ℃/min,采用双悬臂梁形变模式。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的硫化特性及门尼粘度

用硫化仪测定的硫化特性曲线能够反映复合材料硫化的全过程,而焦烧时间、硫化时间,最大转矩和最小转矩是表征复合材料硫化特性的重要参数。复合材料的硫化特性如表 1。

表 1 复合材料的硫化特性和门尼粘度						
Table 1 Vulcanization characteristics and mooney viscosity of composites						
Diatomite dosage/phr	$M_H/(dN\cdot m)$	$M_L/(dN\cdot m)$	t_{10}/min	t_{90}/min	$M_H-M_L/(dN\cdot m)$	Mooney viscosity
0	40.30	9.57	0.47	3.85	30.73	116.15
10	38.89	7.95	0.70	2.57	30.94	118.75
20	40.67	7.50	0.63	2.37	33.17	104.52
30	43.15	8.72	0.58	3.12	34.43	120.55
40	44.57	9.31	0.75	2.95	35.26	129.02

(M_H-M_L)大小反映了复合材料的化学或物理交联程度^[10],从表 1 中可以看出,复合材料的(M_H-M_L)在少量添加硅藻土时变化不大,说明少量添加硅藻土对复合材料的硫化交联没有影响,但加入过多硅藻土复合材料的(M_H-M_L)变大,可能是因为硅藻土添加越多,由于硅藻土是多孔结构材料,从而导致复合材料形成的填料网络结构越多^[11]。焦烧时间(t_{10})和硫化时间(t_{90})分别是(M_H-M_L)达到 10%、90%所对应的时间,表 1 显示焦烧时间(t_{10})变化不大,硫化的诱导期并没有因为硅藻土的加入而产生较大变化,但硫化时间(t_{90})有减小趋势,硫化速度变大。

门尼粘度反映复合材料的加工性能,是影响压出、压延工艺的能否顺利进行的指标,门尼粘度过高,不利于复合材料的压出、压延工艺。

由表 1 可看出,复合材料的门尼粘度值在硅藻土用量 20 份时最低,比未加入硅藻土的复合材料低,说明硅藻土加入使复合材料的流动性变好。白炭黑的表面羟基易形成氢键而相互团聚,形成较强填料网络;硅藻土粒径较大,比表面积小,加入后降低了白炭黑的团聚现象,使白炭黑的凝胶化现象减弱,复合材料的门尼粘度下降;但是加入 30、40 份硅藻土时复合材料的门尼粘度值变大,因为硅藻土与白炭黑的总量提高致使复合材料的门尼粘度提高。

2.2 复合材料的动态粘弹性

应变大小会使复合材料的储能模量、损耗因子而发生变化,随着应变(ϵ)的增大而复合材料的储能模量(G')发生急剧下降的现象称为 Payne 效应;Payne 效应表征在橡胶基质中补强填充剂间的相互作用,Payne 效应大小说明填料发生凝聚的程度^[12]。

复合材料的储能模量与应变的关系如图 1 所示,可以看出, ϵ 较小时,复合材料的储能模量(G')较大,随着应变的变大,储能模量均急剧变小,显示出了 Payne 效应,表明白炭黑、硅藻土发生聚集,在橡胶中形成三维网络结构,提高了复合材料的储能模量,应变增大后三维网络发生破裂或变形,储能模量下降^[13]。影响 Payne 效应程度大小的因素主要有填料与橡胶结合的强弱,填料自身凝聚及网络结构化程度。

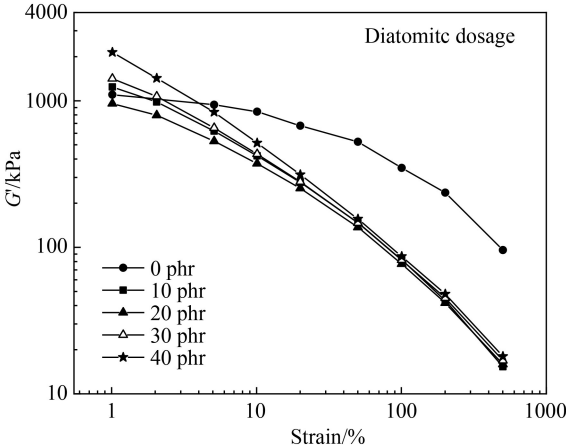


图 1 复合材料储能模量与应变关系

Figure 1 Relationship of storage modulus (G') with strain of the composites

硅藻土用量越多, G' 随应变增大下降越大,Payne 效应越强,填料网络结构越明显,说明复合材料中过量添加填充补强剂会增大填料形成网络的趋势;当应变较小时,硅藻土用量为 20 份比单纯添加白炭黑的复合材料储能模量小,所形成的填料聚集体较少,说明适量硅藻土的加入可减少填料网络结构的形成;可能 20 份的硅藻土与白炭黑互相掺杂,降低了白炭黑的团聚。但随着应变的增大,添加 20 份硅藻土的复合材料储能模量迅速下降,而单纯添加白炭黑的复合材料下降较为缓慢,需要更大的应变去破坏已形成的填料网络结构;分析认为,一是白炭黑表面羟基之间的氢键作用力较大,团聚不易破坏,而加入适量硅藻土阻止了白炭黑间的团聚;二是白炭黑与橡胶的结合较强、硅藻土与橡胶结合弱,因此应变较大时,填充硅藻土的复合材料储能模量较单纯填充白炭黑的小。

由图 2 看出,随着应变的增大损耗因子($\tan\delta$)均增大,但单纯添加白炭黑的复合材料 $\tan\delta$ 较添加硅藻土的复合材料小。白炭黑/硅藻土与橡胶分子链通过物理吸附或化学结合作用发生接触连接,在小应变时,填料网络不足以被打破,填料网络禁锢了部分橡胶,填料与橡胶基体的内摩擦较小,复合材料的滞后性较弱,损耗因子较小^[14]。当应变增大,填料网络的破坏越来越多,在打破与重建中橡胶大分子链受到动态作用,填料与橡胶表面容易产生滑动,填料与橡胶间、橡胶与橡胶间的内摩擦变大,因而损耗因子变大;硅藻土的加入使所形成的填料网络结构更易被破坏,增大了与橡胶间的内摩擦,损耗因子较大。

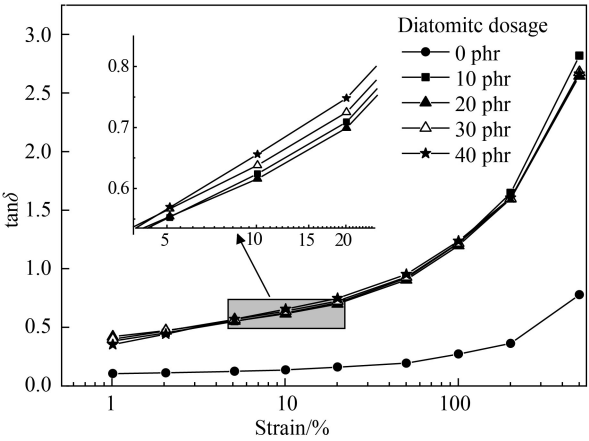


图 2 复合材料的损耗因子与应变关系

Figure 2 Relationship of loss factor ($\tan\delta$) with strain of the composites

2.3 复合材料的动态力学性能

用 DMA 测试硫化后复合材料的动态力学行为,通过分析不同温度下复合材料的模量及损耗因子变化情况来反映复合材料对外界动态应力的响应情况。图 3 是复合材料的动态性能与温度的变化曲线。

从图 3(a)中可以看出,复合材料损耗因子峰值以及峰值相对应的温度因硅藻土的加入而发生了变化,单纯使用白炭黑的复合材料损耗因子峰值较大;而添加 10 份硅藻土的复合材料损耗因子峰值较小。

在一定频率范围下,通常用 0℃时 $\tan\delta$ 表征橡胶基复合材料的抗湿滑性能,该值越高,复合材料的抗湿滑性能越好;而 60℃时的 $\tan\delta$ 表征复合材料的滚动阻力,该值越低,则复合材料的滚动阻力越低^[15]。填料与橡胶分子结合紧密而填料团聚少的复合材料,在动态力学作用下填料的破坏与重建作用减弱,损耗因子较低^[16]。20 份硅藻土对白炭黑的分散有利,白炭黑的团聚减少,白炭黑与橡胶的结合力增大,损耗因子较低,对抗湿滑性不利;为了找到较大 $\tan\delta$ 值的硅藻土填充量,讨论了填充 30 份硅藻土 $\tan\delta$ 随温度的变化情况。从图 3(a)中可以看出,添加 30 份硅藻土的复合材料 0℃时 $\tan\delta$ 值最大,说明抗湿滑性能最好;随着硅藻土用量变化,60℃时复合材料的 $\tan\delta$ 值变化较小,说明硅藻土加入对滚动阻力影响较小。随硅藻土和白炭黑总用量的增加,填料粒子与橡胶分子链段的内摩擦增大, $\tan\delta$ 值增大;因此添加 30 份硅藻土的复合材料在 0℃时 $\tan\delta$ 值较大。从图 3(b)中可以看出填充 10 份和 30 份硅藻土的复合材料储能模量较单独填充白炭黑的高,说明填充 10 份和 30 份硅藻土后复合材料具有较强的填料网络结构。

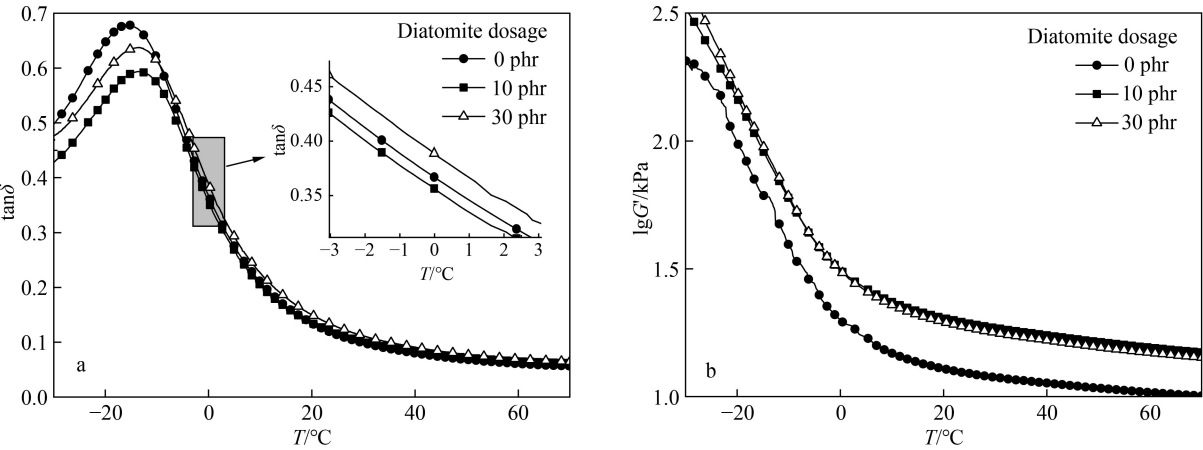


图 3 复合材料的(a)损耗因子,(b)储能模量与温度的关系

Figure 3 Relationship of (a) $\tan\delta$, (b) storage modulus with temperature of the composite

2.4 复合材料的微观形貌

在 SEM 下观察复合材料的拉伸断面,硅藻土/白炭黑在橡胶中的分散状态见图 4。可以看出补强填充剂在复合材料中的分散状态有较大差别,只填充白炭黑的复合材料中显示出填料粒子聚集体多且尺寸较大,分散性较差;而添加 10 份硅藻土的复合材料中显示出较为均匀的填料分散,聚集体少;硅藻土用量为 30 份时,填料粒子又变大。进一步说明少量硅藻土与白炭黑共同填充橡胶更有利于填料在橡胶中分散,白炭黑的分散得以改善,团聚现象减少。

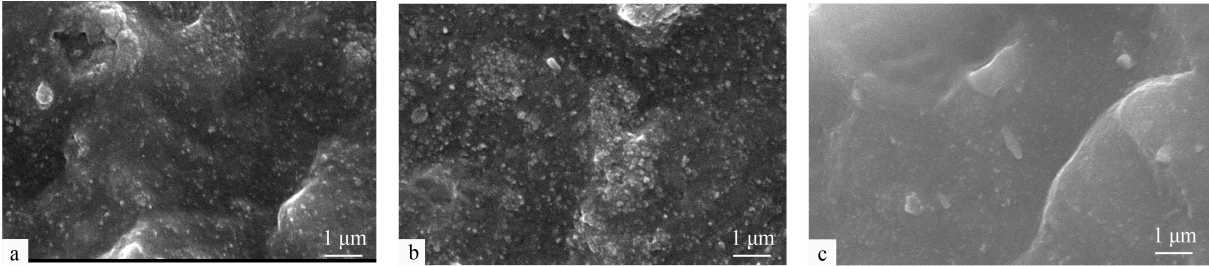


图 4 (a)未填充硅藻土,(b)填充 10 份硅藻土,(c)填充 30 份硅藻土的复合材料微观断面形貌

Figure 4 Microstructure of tensile fracture of the composites: (a) without diatomite, (b) diatomite 10 phr, (c) diatomite 30 phr

2.5 复合材料的力学性能

力学性能反映了复合材料的实际使用价值,复合材料的力学性能如图 5 所示。由图 5 可知硅藻土用量 10 份时复合材料的拉伸强度、定伸应力、硬度均高于单纯填充白炭黑的性能;硅藻土用量 20 份时复合材料具有较高的定伸应力和硬度,拉伸强度比未加硅藻土的低;随着硅藻土用量继续提高,复合材料的拉伸强度、定伸应力均下降;随硅藻土用量的增大扯断伸长率、撕裂强度呈现减小的趋势。

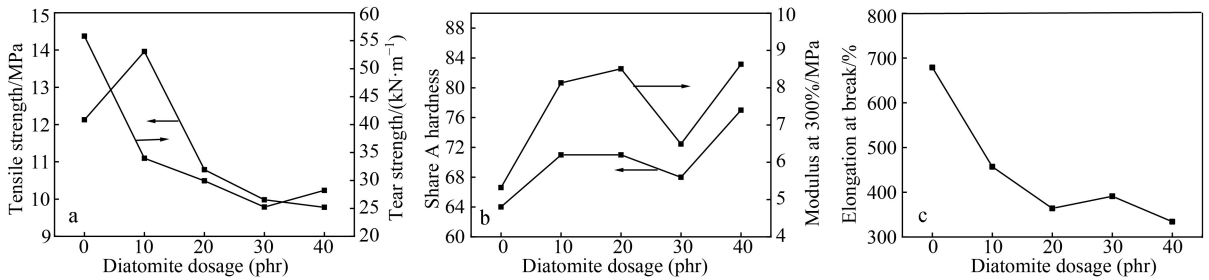


图 5 复合材料的(a)拉伸强度和撕裂强度,(b)硬度和定伸应力,(c)扯断伸长率

Figure 5 (a) Tensile strength and tear strength, (b) hardness and modulus, (c) elongation at break of the composites

硅藻土用量少时,促进了白炭黑的分散,减少了白炭黑的凝聚和形成网络结构,填料与橡胶的结合变多;硅藻土具有一定的补强效果,经过改性后表面含有的大量硅羟基与橡胶形成较强的化学作用,复合材料表现出较高的拉伸强度和定伸应力;但硅藻土的补强效果不如粒径小、活性高、比表面积大的白炭黑,用量增大导致填料总量变大,填料间的凝聚和结构化变强,致使复合材料扯断伸长率、撕裂强度、拉伸强度下降。

3 结论

(1)随着硅藻土用量增大复合材料的硫化时间减小、门尼粘度增大、Payne 效应增强、损耗因子变大,但对焦烧时间影响较小;加入 20 份硅藻土的复合材料能减小白炭黑的团聚和凝胶化现象,复合材料门尼粘度降低、Payne 效应减弱。

(2)硅藻土对复合材料 0 ℃时的 $\tan\delta$ 值有影响,但对 60 ℃时的 $\tan\delta$ 值影响较小;硅藻土用量为 30 份时复合材料 0 ℃时的 $\tan\delta$ 值较大,抗湿滑性能较好。

(3)复合材料的扯断伸长率、撕裂强度随硅藻土用量的增大呈下降趋势;拉伸强度、定伸应力、硬度在硅藻土用量为 10~20 份时较大,但随着硅藻土用量的增加而逐渐下降。

参考文献:

[1] Prakash N B, Anitha M S, Sandhya K. Silicon, 2019,11(13): 2393~2395.

[2] 徐雄,刘松,李晨健,江学良. 橡胶工业,2016,63(3):150~154.

[3] 郑水林,孙志明,胡志波,张广心. 地学前缘,2014,9:274~280.

[4] 武卫莉,丛松岩. 高分子通报,2019,(8):35~40.

[5] 贾纪光,高惠民,魏波,任子杰. 中国非金属矿工业导刊,2014,(5):1~3.

[6] 黄田,富彭政. 橡胶工业,2011,58(5):275~279.

[7] 廖经慧,杜高翔,郭伟娟,薛强. 中国非金属矿工业导刊,2011,(2):19~21.

[8] Zheng R J, Ren Z J, Gao H. J Alloys Compd, 2018,757:364~371.

[9] 马晓,肖大玲,储民,许炳才,张新军. 橡胶科技,2014,12(10):14~18.

[10] 崔凌峰,熊玉竹,戴骏,李鑫,王兵辉,吴胜学. 高分子材料科学与工程,2017,33(5):1~6.

[11] Wang M J. Rubber Chem Technol, 1998,71(3):520~589.

[12] Xu Z J, Song Y H, Zheng Q. Polymer, 2019,185(C):121953.

[13] Suo S, Xu Z D, Li W H, Gan Y X. J Aerospace Eng, 2018, 31(5):356~359.

[14] Zhang A, Zhang Y M, Zhang Y F. Polym Test, 2020, 89(prepublish): 621~627.

[15] 杨浩,杜爱华. 特种橡胶制品,2021,42(5):6~10.

[16] 邵红琪,贺昊皓,尉行,朱光苗. 高分子材料科学与工程,2019,35(10):90~95.

Influence of Diatomite on the Properties of Silica/NR/SSBR Composites

ZHANG Zhao-hong^{1*}, XING Li-hua¹, LI Pei-pei^{1,2}, WANG Zai-xue¹, XU Yun-hui¹
(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China ;
2. West Anhui University, Lu'an 237012, China)

Abstract: Diatomite and silica were mechanically blended with natural rubber (NR)/dissolved styrene butadiene rubber (SSBR) to prepare composite materials. The process, dynamic properties and mechanical properties of the composites were studied, and the fracture morphology of the composites was observed by SEM. The results showed that with the increase of diatomite content, the vulcanization time of the composites decreased, the Mooney viscosity and the Payne effect increased, the loss factor increased too, while the mechanical properties decreased; but the scorch time and the loss factor at 60 ℃ were changed little. When the dosage of diatomite was 20 phr, the agglomeration and gelation of silica were reduced, the Payne effect of the composite was weaker and the microstructure was uniform; When the dosage of diatomite was 10~20 phr, the tensile strength and modulus were higher. When the dosage of diatomite was 30 phr, the loss factor of the composite at 0 ℃ was larger.

Key words: Diatomite; Silica; Natural rubber; Solubilized styrene butadiene rubber; Composite; Dynamic mechanical properties