

大理石粉/NR 复合材料的制备与性能研究

王继虎¹, 陈有双², 唐忠锋^{2*}, 陶冶³

(1. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620; 2. 广西工学院生物与化学工程系, 柳州 545006;

3. 上海博大企业集团有限公司, 上海 201702)

摘要:将石材加工过程中产生的废弃大理石粉碎, 采用硬脂酸偶联剂对大理石粉进行改性。将改性后大理石粉混炼到 NR 中制备复合材料, 通过不同测试手段研究材料的性能变化。结果表明, 球磨后大理石粉的平均粒径为 24.18 μm 。采用硬脂酸改性后大理石粉添加量为 10% 时性能最佳, 拉伸强度达到 20.11 MPa。与大理石/NR 及纯橡胶材料相比, 改性后大理石粉/NR 复合材料的耐热性能明显提高。活化后大理石粉作为橡胶填料, 可替代炭黑降低橡胶制品生产成本, 同时有利于环保。

关键词:大理石粉; 天然橡胶; 拉伸性能; 热稳定性

橡胶制品在加工使用过程中需要添加各种填料^[1-6]。填料的加入在一定程度上改善了橡胶制品某些性能, 减少橡胶的用量, 降低了其生产成本。当前橡胶制品中最常用的填充剂是炭黑。然而炭黑的加入易造成橡胶制品本身颜色污染, 同时增加了对环境的污染, 限制了橡胶产品的应用范围。

大理石是最常见的建筑石材, 在大理石加工成各种形状和产品的过程中会产生边角料, 如何利用这些废弃物是各种石材厂家所关注的问题。本文将大理石废弃料加工成粉末, 利用偶联剂对大理石粉进行活化后制备大理石粉/NR 复合材料, 研究了复合材料的力学性能及热性能变化, 获得了性能优异的复合材料。该课题的研究加强了大理石材综合利用的力度和范围, 提高了资源利用率, 减少了环境污染, 因此具有显著的经济效益和研究前景。

1 实验部分

1.1 主要原料及配方

NR 100, 硬脂酸 1.0, 普通氧化锌 5, 促进剂 M (2-硫醇基苯并噻唑) 1.2, 促进剂 D (二苯胍) 0.3, 促进剂 TMTD (二硫化四甲基秋兰姆) 0.2, 防老剂 D (N-苯基- β -苯胺) 1.0, 机油 8.0, 硫磺 2.5, 石粉或炭黑变量

1.2 试样制备

(1) 大理石的粉碎及表面改性

采用球磨机对大理石进行粉碎, 获得均一粒径的大理石粉体。

将粉碎后的大理石粉倒入 GH-10DQ 型高速混合机 (北京市塑料机械厂产品) 高速搅拌, 分 3~5 次缓慢加入偶联剂 (用量为大理石粉的 1%、5%、10%), 继续高速混合 2~4 min, 在离心力的作用使得偶联剂包覆到石粉表面, 完成石粉的活化。

(2) 混炼胶制备

在 XK-160 型开炼机 (上海橡胶机械厂产品) 上加入塑炼后的 NR, 包辊后依次加入硬脂酸、氧化锌、促进剂、防老剂、填料、机油和硫磺等, 薄通 3 次后下片。混炼胶在 MDR-2000E 型硫化仪 (无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品) 上于 150 $^{\circ}\text{C}$ 下测得硫化曲线, 然后在 QLB 350 $\times$ 350 $\times$ 2 型平板硫化机 (上海

基金项目: 上海高校“085”知识创新工程建设项目 (JZ0904)、柳州市经委资助项目 (柳经通 2009159) 及上海工程技术大学和上海博达集团合作项目 (08HG-002);

作者简介: 王继虎 (1974—), 男, 在读博士, 讲师, 研究方向: 功能性高分子材料开发与应用; E-mail: wangjihu@163.com.

第一橡胶机械厂产品) 上进行硫化, 硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ min}$ 。硫化胶停放 24 h 后制样。

1.3 性能测试

粒度分布测试: 采用美国 Microtrac 公司的 S3500 系列激光粒度分析仪对球磨后的大理石粉进行粒径分析, 分析粒径大小。

红外光谱测试: 采用美国 Nicolet 公司的红外光谱仪测定改性前后大理石粉的红外光谱图。

力学性能测试: 按照 GB/T 531-92 标准在 XY-1 邵氏硬度计 A 型测试试样的硬度; 按 GB/T 528-92 标准, 将试样裁剪为哑铃形, 在台湾高铁检测仪器有限公司的 TCS-2000 型拉力机上测定试样的拉伸性能, 拉伸速度为 500 mm/min 。

热失重测试: 采用德国 Linseis 公司 PT1000 型热重分析仪研究材料的热稳定性。测试条件: 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 温度范围: $50\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 石粉的粒径分析

激光粒度仪测试法是根据激光通过测试样品时, 由于样品中分散粒子的大小及分散状态引起激光发生散射, 通过检测散射光的强度计算粒子的粒径大小及粒度分布。此方法具有测量精度高、测量速度快、重复性好、可测粒径范围广的特点。图 1 为采用激光粒度分析仪测定粉碎后大理石粉的粒径分布变化。

粉料的粒径的大小对其在复合材料中的分布, 力学性能的大小有很大的影响。由图 1 可知, 球磨后的大理石粉的粒度分布均匀, 平均粒径为 $24.18\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.2 改性前后石粉的光谱变化

图 2 为改性前后大理石粉的红外光谱图。从图 2 可以看出, 在 1405.88 cm^{-1} 附近的吸收谱为 C—O 的不对称伸缩振动, 873.74 cm^{-1} 和 731.06 cm^{-1} 附近的吸收峰为 O—C—O 的弯曲振动谱^[7~10]。与未改性的石粉相比, 利用硬脂酸改性石粉后其在 2916.19 cm^{-1} 和 2848.82 cm^{-1} 处出现两个新的红外吸收峰。这主要是硬脂酸中甲基—CH₃ 的 C—H 键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动特征所导致。这也说明了利用硬脂酸改性后的石粉, 其表面被活化, 进而导致石粉与橡胶间的作用力增强。

2.3 材料的力学性能变化

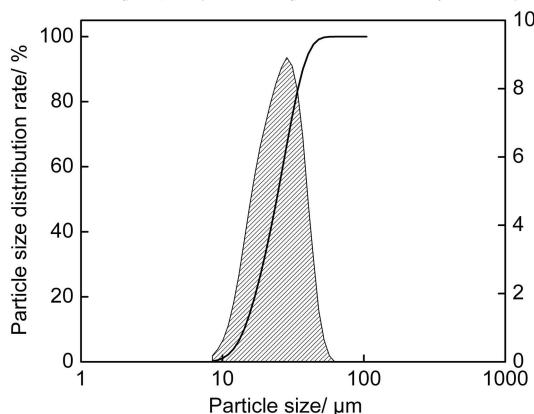


图 1 大理石粉的粒径分布
Figure 1 The particle size distribution of marble powder

表 1 不同量偶联剂改性石粉后复合材料的力学性能变化

Table 1 The mechanical properties changes of rubber/marble powder modified by different content stearic acid

种类及含量 / %	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	硬度 / SHA
石粉	330	15.10	47
改性石粉(1%硬脂酸)	339	16.87	48
改性石粉(5%硬脂酸)	392	20.11	48
改性石粉(10%硬脂酸)	390	18.35	47
炭黑	665	17.49	49

表 1 为橡胶中填料含量为 10% 时, 偶联剂用量对材料力学性能的影响。从表 1 可看出, 与石粉/NR 材料相比, 改性后石粉/NR 材料的断裂伸长率和拉伸强度增加, 硬度略有增加。这是因为石粉与天然橡胶的相容性差, 添加到橡胶中后石粉在橡胶中的分散性差, 因而其力学性能差。利用硬脂酸改性石粉后, 石粉表面包覆了硬脂酸偶联剂, 导致石粉与橡胶间的相容性和分散性提高, 因而其力学性能增强。与炭黑/NR 材料的性能相比, 当硬脂酸的添加量为 5% 时, 复合材料的拉伸强度达到 20.11 MPa , 断裂伸长率为 392%, 该材料的力学性能与炭黑相当。因此, 可以考虑采用廉价改性大理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,拓宽大理石的应用领域。由表1还可以看出,当石粉中硬脂酸添加量过小或过大都会导致石粉的改性效果差,材料的力学性能变差。

从表2可以得出,与石粉/NR相比,改性后石粉/NR材料断裂伸长率降低,拉伸强度和硬度增加。随石粉在复合材料中的添加量增加,材料的拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率和硬度增加。当改性石粉添加量为10%时,拉伸强度为20.11MPa,断裂伸长率为392%,该材料的力学性能达到最佳。这主要是因为改性石粉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,改性石粒具有良好的分散程度,其在硫化胶中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基体与石粉之间的界面作用,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增加。当石粉含量高时团聚极为严重,成为明显的内部缺陷,在外力作用下成为应力集中点,从而造成材料拉伸强度降低。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。石粉本身没有延展性,因此它的引入必定导致复合材料断裂伸长率的下降。硬度增加主要是由于无机重晶石粉体本身的硬度大导致。

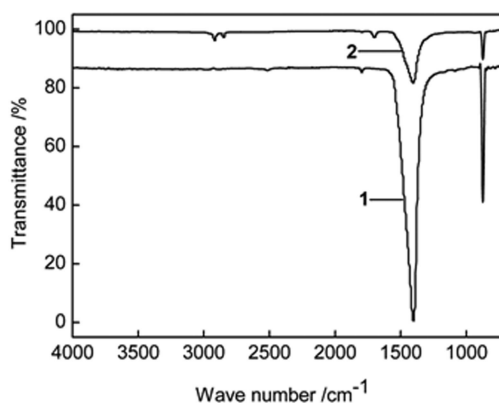


图2 改性前后大理石粉的红外光谱图

(1. 大理石粉;2. 改性大理石粉)

Figure 2 FTIR spectrum of marble powder and modified marble powder

(1. marble powder;2. modified marble powder)

表2 硬脂酸改性大理石粉后复合材料的力学性能

Table 2 The mechanical properties changes of rubber/marble powder modified by stearic acid

石粉 /%	断裂伸长率 /%	拉伸强度 /MPa	硬度 /SHA
0	599	10.45	45
10	392	20.11	48
30	399	15.76	52
50	441	15.22	56

2.4 材料的热稳定性研究

大理石粉/NR复合材料的TGA曲线如图3所示。从图3看出,添加量为10份的石粉/橡胶复合材料和改性石粉/橡胶复合材料热失重规律一致。与橡胶及石粉/橡胶材料相比,改性石粉/橡胶复合材料的耐热性能得到了明显提高。这主要是改性石粉充当了橡胶的阻隔层,使其热分解行为受到延缓。橡胶分子链活动性受到限制,从而使橡胶分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度,因而材料的耐热性提高。

3 结论

采用硬脂酸偶联剂对废弃大理石粉改性后添加到橡胶材料中,能明显提高材料的拉伸性能和硬度。与未改性石粉/橡胶材料相比,改性石粉填充橡胶的效果好。当橡胶中石粉添加量为10%,材料的力学性能达到最佳值。该材料的性能达到了利用炭黑填充橡胶的改性效果,石粉可替代炭黑进而降低橡胶制品生产成本,同时有利于环保。

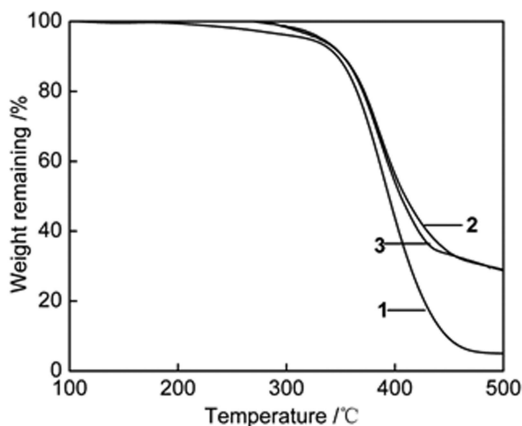


图 3 复合材料的热失重曲线

(1. 天然橡胶; 2. 大理石/天然橡胶复合材料; 3. 改性大理石/天然橡胶复合材料)

Figure 3 Mass loss curves of marble power/rubber composite

(1. NR; 2. marble/NR composites; 3. modified marble powder/NR composites)

参考文献:

- [1] Wang J H, Chen D J, Min H L, Tang Z F. *Adv Mater Res*, 2009, 79—82: 1763~1766.
- [2] Lagazzo A, Lenzi S, Botter R, Cirillo P, Demicheli F, Beruto D T. *Particuology*, 2010, 8: 245~250.
- [3] Sukumar R, Menon A R. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(6): 3476~3483.
- [4] Zhang B C, Man Xi, Zhang D W, Zhang H X, Zhang B Y. *Constr Build Mater*, 2009, 23(10): 3112~3117.
- [5] Jin M, Zhang X T, Emelin A V, Numata T, Murakami T, Fujishima A. *Surf Coat Tech*, 2008, 202(8): 1364~1370.
- [6] 王继虎, 陈月辉, 王锦成. *橡胶工业*, 2009, 56(6): 355~357.
- [7] 陈杨, 李喜宏, 邢亚阁, 胡明, 李伟丽. *塑料工业*, 2008, 36(6): 69~71.
- [8] 唐艳军, 李友明, 宋晶, 潘志东. *物理化学学报*, 2007, 23(5): 717~722.
- [9] 沈玉华, 谢安建. *东南大学学报*, 1998, 28(6): 182~185.
- [10] 赵宇龙, 沈上越, 苏芳. *矿产保护与利用*, 2003, 2: 17~20.

Preparation and Characterization of Marble Powder/Natural Rubber Composites

WANG Ji-hu¹, CHEN You-shuang², TANG Zhong-feng^{2*}, TAO Ye³

(1. College of Chemistry and Chemical engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. Department of Biological and Chemical engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China;

3. Shanghai BoDa Enterprise Group, Shanghai 201702, China)

Abstract: Marble powder was modified by stearic acid coupling agent after marble scraps were grinded. Natural rubber/marble powder composites were prepared by direct blending technology. The results showed that the average particle size of marble powder was $24.18\mu\text{m}$. The best mechanical properties of composites were obtained after modified marble powder content were 10 percent in the natural rubber, and the tensile strength was 20.11 Mpa. The heat resistance of composites was higher than unmodified marble powder/NR composites. Activated marble powder has excellent reinforcement effect and ideal processing characteristics, and can replace carbon black in rubber to achieve its application.

Key words: Marble stone powder; Natural rubber; Tensile property; Thermal stability