

Study on Properties and Preparation of CaSO₄-Whisker/Rubber Composites*

Xiaoyu Wu^{1,2}, Zhu Luo^{1,2#}, Shirun Yang^{1,2}, Zhonglin Xia^{1,2}, Jie Yu²

¹College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang

²National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang

Email: xiaoyu_88825@126.com, #luozhu2000@sina.com

Received: Jan. 8th, 2013; revised: Jan. 31st, 2013; accepted: Feb. 8th, 2013

Abstract: In the experimental test CaSO₄-whisker being treated by agent KH-560 has been added to the rubber composites. The mechanical properties, abrasion and attrition behavior and dynamic mechanical properties of the rubber composites have been studied, comparing with the rubber composites adding the CaSO₄-whisker without coupling agent KH-560. The SEM patterns of abrasive dust and the rubber composites worm surface were analysed. The experiments showed that adding CaSO₄-whisker being treated by coupling agent KH-560 to rubber composites got better interfacial adhesion, wear resistant, tensile strength, tear strength, stress at 300% elongation and shore hardness. Then wear resistant of rubber composites adding 3% CaSO₄-whisker (weight ratio of the whisker to the rubber) being treated by coupling agent KH-560 was the best (0.6499 cm⁻³/1.61km, compared with 0.7372 cm⁻³/1.61km of rubber composites without CaSO₄-whisker). DMA indicates that rubber composites adding CaSO₄-whisker being treated by agent KH-560 have better interface adhesion than rubber composites adding CaSO₄-whisker without treated.

Keywords: CaSO₄-Whisker; Natural Rubber; Liquid Isoprene Rubber; Coupling Agent; Interfacial Adhesion

CaSO₄晶须/天然橡胶复合材料的制备与性能研究*

吴晓宇^{1,2}, 罗筑^{1,2#}, 杨诗润^{1,2}, 夏忠林^{1,2}, 于杰²

¹贵州大学材料与冶金学院, 贵阳

²国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳

Email: xiaoyu_88825@126.com, #luozhu2000@sina.com

收稿日期: 2013年1月8日; 修回日期: 2013年1月31日; 录用日期: 2013年2月8日

摘要: 用 KH-560 表面接枝处理 CaSO₄ 晶须, 采用母炼胶法制备了 CaSO₄ 晶须/天然橡胶复合材料。研究了 CaSO₄ 晶须/NR 复合材料的力学、磨耗及动态力学性能, 与未处理的 CaSO₄ 晶须/NR 复合材料性能比较, 发现 CaSO₄ 晶须经表面接枝处理后, 复合材料的拉伸强度、撕裂强度、300%定伸应力和邵尔 A 硬度均有提高, 断裂伸长率和磨耗量减小, 且横向磨损量比纵向小, 其中经 KH-560 处理的晶须添加量为 3 份时复合材料横向磨损量为 0.6499 cm⁻³/1.61km, 磨耗性能最佳, 而基体橡胶磨损量为 0.7372 cm⁻³/1.61km。并用 SEM 对橡胶磨屑和橡胶磨损表面形貌用进行了分析; DMA 表明 CaSO₄ 晶须经 KH-560 表面接枝处理后界面作用增强。

关键词: CaSO₄ 晶须; 天然橡胶; 液体聚异戊二烯橡胶; 偶联剂; 界面粘合

1. 引言

晶须是一种单晶纤维状材料, 其直径极小, 几乎

*基金项目: 贵州省重点科技攻关项目(黔科合 GY 字[2009]3010)。

#通讯作者。

不存在任何缺陷, 由于内在的完整性, 高度有序的原子排列, 使其强度接近晶体理论——原子间键价的强度。晶须凭借细微的直径、较短的长度、极高的强度, 成为一种新型补强增韧剂^[1]。CaSO₄ 晶须属于无机盐

类晶须, 其与天然橡胶表面能各不相同, 二者极不相容, 因此对晶须进行表面改性以提高其与有机材料接口层的相容性, 另外晶须特有的长径比的性质对复合材料的加工性能有较大影响^[2]。周祚万等^[3,4]对 ZnO 晶须的表面处理以及 ZnOw/NR-SBR-BR 复合材料的摩擦磨损机理、力学性能做了大量研究。在本文中采用 KH-560 对 CaSO₄ 晶须进行表面处理。在天然橡胶加工过程中, LIR 的添加能改善混炼工业、增加胶料的流动性和粘着性且能再硫化时参与交联成为硫化胶网络中的一个组成部分, 少量的 LIR 的加入可提高体系的抗湿滑性, 同时降低滚动阻力, LIR 还可有效提高炭黑在体系中的分散^[5,6]。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

NR, 1#标准胶, 西双版纳猛腊县关累制胶厂; LIR, LIR-565, 分子量约 50,000, 粘度约 500 Pa·s, 濮阳林氏化学新材料股份有限公司; CaSO₄ 晶须由广州市绿易化工科技有限公司生产, 白色针状单晶纤维, 主要性能如表 1 所示; 硅烷偶联剂, 牌号 KH560[γ -(2,3 环氧基丙氧基)丙基三乙氧基硅烷], 湖北德邦化工有限公司; ZnO, 硬脂酸, 促进剂 D, 促进剂 M, 促进剂 DM, 促进剂 TMTD, 防老剂, 硫磺等均为市售。

2.2. 实验仪器与设备

无转子硫化仪, M2000FAN, 台湾高铁科技股份有限公司; 转矩流变仪, XSS-300, 上海科创橡塑机械设备有限公司; 双棍开炼机($\Phi 60 \times 320$, 速比 1:1.22); 平板硫化机, XLB 型 25 t 电热平板硫化机,

Table 1. Composition and characteristics of CaSO₄-whisker
表 1. CaSO₄ 晶须成分及产品规格

成分	产品规格
CaSO ₄ 99.7200%	平均直径: 2 μ m
SiO ₂ 0.1060%	长度: 50~200 μ m
Fe ₂ O ₃ 0.029%	平均长径比: ≥ 50
MgO 0.029%	密度: 2.96 g/cm ³
TiO ₂ 0.0024%	熔点: 1450 $^{\circ}$ C
Al ₂ O ₃ 0.043%	硬度: 3~4
P ₂ O ₅ 0.069%	

江都市明珠实验机械厂; 万能材料试验机, WdW-10C, 上海华龙测试仪器公司; 阿克隆磨耗试验机, WML-76 型, 扬州市天发试验机械有限公司; 扫描电子显微镜 (SEM), KYKY-2800B, 北京中科科仪发展有限责任公司; 热重分析仪, Q50, 美国沃特斯(TA)公司; 邵氏橡胶硬度计, XHR-150, 上海材料试验机厂; DMA, Q800, 美国沃特斯(TA)公司。

2.3. 实验方法

2.3.1. CaSO₄ 晶须表面处理

无水乙醇与去离子水按 1:10 体积比配成溶液, 加入醋酸, 调节 PH = 5, 在溶液中加入 CaSO₄ 晶须质量 2% 的 KH-560, 混匀后加入无水 CaSO₄ 晶须, 在 80 $^{\circ}$ C 的水浴中搅拌 24 h。将溶液过滤, 用无水乙醇多次洗涤后, 抽滤, 干燥。

2.3.2. 母炼胶的制备

将 NR 与 LIR 按质量分数 96:4 进行混炼, 再将 NR 与 LIR 总含量的 30% 加入到温度为 150 $^{\circ}$ C、转速为 80 r/min 转矩流变仪中混炼 4 min, 再加入表面改性或未改性的 CaSO₄ 晶须混炼 6 min。

2.3.3. 试样的制备

基本配方: 如表 2 所示。

Table 2. Test recipe
表 2. 试验配方质量份数

组分	配方编号								
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
NR	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
LIR	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
KH-560 处理的 CaSO ₄ 晶须	0	3.0	6.0	9.0	12.0	0	0	0	0
未处理的 CaSO ₄ 晶须	0	0	0	0	0	3.0	6.0	9.0	12.0
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SA	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
D	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DM	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
M	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21
TMTD	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
防老剂	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
S	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71

剩余的 70%混炼胶在双辊开炼机上包辊后先加入 ZnO 和硬脂酸,待混炼均匀后加入母炼胶,再依次加入防老剂、D、M、DM、TMTD 和 S 等,薄通 6~8 次,均匀出片,标记晶须的取向方向,放置 24 h。测正硫化时间 t_{c90} ,时间、温度、压力分别按 t_{c90} 、143 °C、10 MPa 下进行硫化。

2.3.4. 分析与测试

热重分析: 对由硅烷偶联剂 KH-560 表面改性的 CaSO₄ 晶须和未表面改性的 CaSO₄ 晶须进行热重分析,升温速率 20 °C/min,升温范围为 20 °C~800 °C, N₂ 气氛。

力学性能: 由 GB/T 528-1998 测定硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能(哑铃 1 型)和 GB/T 529-1999 测定硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度(直角型),邵尔 A 型硬度按 GB/T 531-1999 测定;

磨损性能: GB/T 1689-1998 硫化橡胶耐磨性能的测定(阿克隆磨耗机);

SEM 分析: 观察未表面改性的无水 CaSO₄ 晶须表面形貌,将混炼后的 NR/LIR/CaSO₄ 晶须复合材料进行煅烧,对比混炼前后晶须的尺寸变化;SEM 观察磨损过程中产生的磨屑的尺寸和形貌;对橡胶磨损表面形貌进行 SEM 分析;

动态机械性能用 DMA(Q800,美国 TA 公司)测定,测试条件为:频率 5 Hz;温度-100 °C~100 °C;升温速率 3 °C/min;振幅 8 μm;采用双悬臂梁形变模式。

3. 结果与讨论

3.1. 热重分析

由图 1 可见,经 KH-560 改性的晶须在 130 °C 以下和未处理的晶须曲线几乎一致,而在 130 °C~550 °C 之间热失重非常明显,这是由于 KH-560 接枝在晶须表面的 KH-560 的裂解所致。经 KH-560 处理和未处理的晶须在 500 °C 以上都有一段较明显热失重,这可能是由于层间水的逸出所致。

3.2. 晶须混炼前后的 SEM 照片

图 2(a)为未改性的无水 CaSO₄ 晶须的 SEM 图,从图中可以看出晶须完整,长径比较大。将混炼过后的 CaSO₄ 晶须/LIR/NR 复合材料在马弗炉高温下煅烧,对残留固体 SEM 分析,如图 2(b),图中可以看

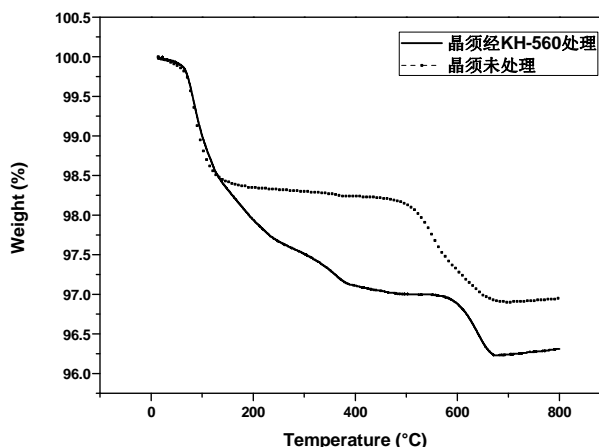
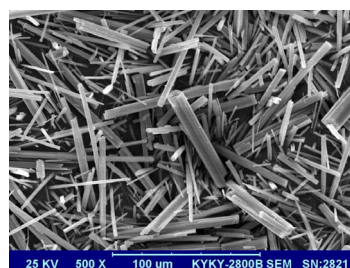
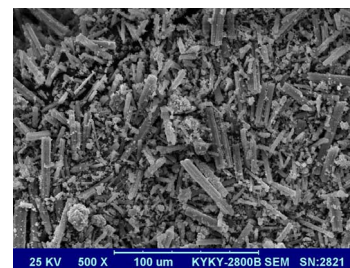


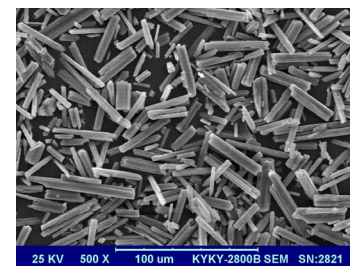
Figure 1. The thermal weight loss and temperature of CaSO₄-whisker being treated and without treated
图 1. CaSO₄ 晶须表面改性和未改性的热失重和温度的关系曲线



(a)



(b)



(c)

Figure 2. SEM of CaSO₄-whisker
图 2. CaSO₄ 晶须的 SEM 图

到煅烧后的残余固体,对其用稀硫酸清洗、过滤干燥后得到图 2(c)。从图 2(c)中可以看出复合材料在混炼过程中由于双辊开炼机的剪切作用使晶须被剪断,长

度下降,但仍具有一定的长径比。

3.3. CaSO₄晶须/LIR/NR 复合材料力学性能

由表 3 知,拉伸强度整体上呈先增大后减小的趋势。纵向 300%定伸应力、邵尔 A 硬度随晶须添加量的增加而提高,复合材料中晶须经过 KH-560 处理和未处理的邵尔 A 硬度大致相当,晶须添加量为 12 份时邵尔 A 硬度均达到最大。晶须经 KH-560 处理后复合材料纵向 300%定伸应力同组份下大于晶须未经处理的,这是由于经 KH-560 处理后的晶须能有效地控制橡胶分子链段的运动,与 NR/LIR 复合材料有更好的界面粘合强度。

纵向断裂伸长率随着晶须的添加量的增加而降低,且经过 KH-560 处理的晶须/LIR/NR 复合材料的伸长率低于未经处理的晶须/LIR/NR 复合材料,这说明晶须经过处理后与 LIR/NR 的界面强度比晶须未经处理的提高,经 KH-560 处理的晶须更有效地阻碍橡胶分子链段的运动。

撕裂强度随晶须量的增加有先增大后减小的趋势,晶须经处理和未处理添加到橡胶基体后撕裂强度相差不大。

3.4. CaSO₄晶须/LIR/NR 复合材料磨耗性能

从图 3 中我们可以看出,未经处理的晶须添加到 LIR/NR 中复合材料的磨耗量随晶须量的增加而增

大,经 KH-560 处理的晶须添加到 LIR/NR 中复合材料的磨耗量随晶须量的增加先减小后增大,且横向总小于纵向。晶须经 KH-560 处理过后晶须润湿角增大,能与 LIR/NR 形成较好的界面粘合强度,磨耗性能提高。而随着晶须含量的增加,材料的加工性能下降,分散变差,导致磨耗性能下降。

3.5. SEM 分析

将磨耗过程中收集的磨屑和磨后试样分别进行 SEM 分析,观察磨屑的尺寸和形貌,晶须与复合材料的接口粘合强度进行分析。

图 4(a)~(e)分别为 1#、2#、5#、6#、9#磨屑的 SEM 照片。从图 4 中可以看出 2# 样的磨屑尺寸最小且致密,经 KH-560 处理的晶须与橡胶基体形成良好的界面,使基体与晶须牢牢依附,能较好地抵御砂轮切割和扯断,性能最好。其次 1# 样。9# 样磨屑尺寸最大且疏松多孔,在磨耗的过程中晶须被拔出后橡胶基体表面产生缺陷,使试样在磨耗试验中晶须和基体被不断磨掉,导致磨耗量上升,性能下降。

图 5 中(a)~(e)分别为 1#、2#、5#、6#、9#试样磨损表面形貌的 SEM 图。从图中可以看出 1# 试样表面产生波浪状条纹(沙拉马赫条纹),条纹宽度较小而深度较大,条纹几乎相互平行且间距相当,条纹边缘产生较大的突起,这说明试样在与砂轮对磨过程中抵御砂轮切割和扯断能力较好。相比之 2# 试样条纹宽度与

Table 3. Mechanical properties of CaSO₄-whisker/LIR/NR composites
表 3. CaSO₄晶须/LIR/NR 复合材料力学性能

配方编号	拉伸应力应变性能						撕裂强度/ $\text{KN}\cdot\text{m}^{-1}$		邵氏 A 硬度
	拉伸强度/MPa		300%定伸应力/MPa		断裂伸长率/%		MD	CMD	
	MD	CMD	MD	CMD	MD	CMD			
1#	26.76		1.57		2279		36.66		47
2#	26.35	27.07	1.87	1.65	2156	2271	39.61	36.79	49
3#	28.29	28.38	2.07	1.78	2169	2250	37.95	39.39	51
4#	26.81	27.12	2.30	1.72	2050	2240	37.35	38.62	51
5#	26.48	26.34	2.41	1.87	2080	2173	35.12	35.62	52
6#	26.64	26.72	1.80	1.71	2192	2199	36.79	37.88	50
7#	27.33	28.78	2.03	1.79	2190	2240	39.31	38.38	51
8#	28.89	29.50	2.15	1.86	2159	2253	38.68	40.30	52
9#	28.17	27.41	2.40	1.93	2096	2176	39.73	38.85	52

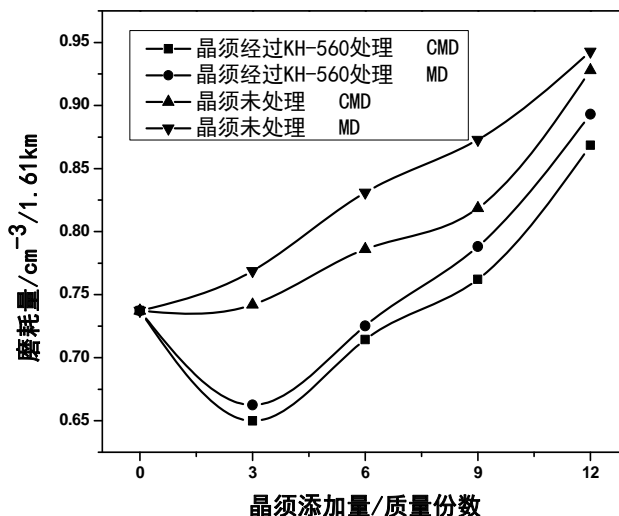


Figure 3. Effect of addition amount of whisker on abrasion performance of NR/LIR composites
图 3. 晶须的添加量对 NR/LIR 复合材料磨耗性能的影响

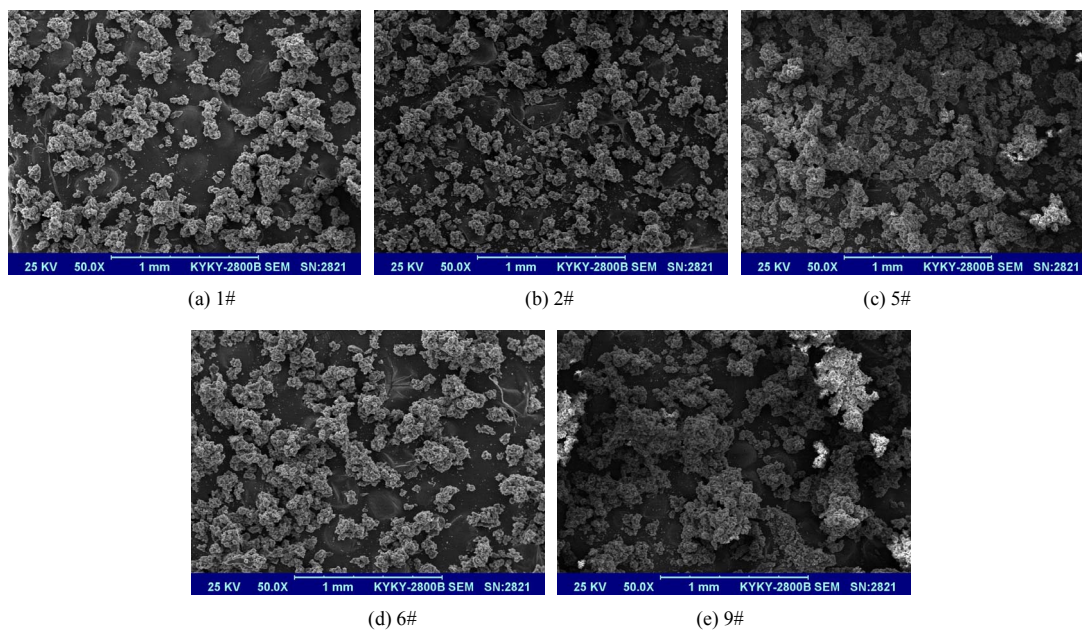


Figure 4. SEM patterns of rubber abrasive dust
图 4. 橡胶磨屑的 SEM 照片

之相当，深度最小，平坦，条纹方向发生较大的改变，条纹规整度最低，边缘产生突起，因此试样抵御砂轮切割和扯断能力最好，性能最佳。从图 5(c)中可以看出磨损产生的条纹宽而相对平坦，条纹深度与 1#试样相当，条纹边缘整体光滑，从图中局部可以看出大部分突起已经被磨掉，只留下少许突起，这说明试样在与砂轮对磨过程中突起未能抵御砂轮切割和扯断导致磨耗性能下降。在图 5(e)中跟图 5(c)相当，而图 5(e)中条纹边缘更光滑，条纹边缘几乎被磨掉，条纹平行

且间距几乎相等，规整度最好，抵御砂轮切割和扯断的能力最差，磨耗性能最差。

3.6. 动态力学性能分析

图 6(a)、(b)、(c)分别为 1#、2#、6#试样的储能模量、损耗模量、损耗因子和温度的关系曲线图。由图 6(a)、(b)可知，在低温下经 KH-560 处理的 CaSO₄ 晶须/LIR/NR 复合材料的储能模量和损耗模量均比 LIR/NR 复合材料大，这是由于 KH-560 对 CaSO₄ 晶

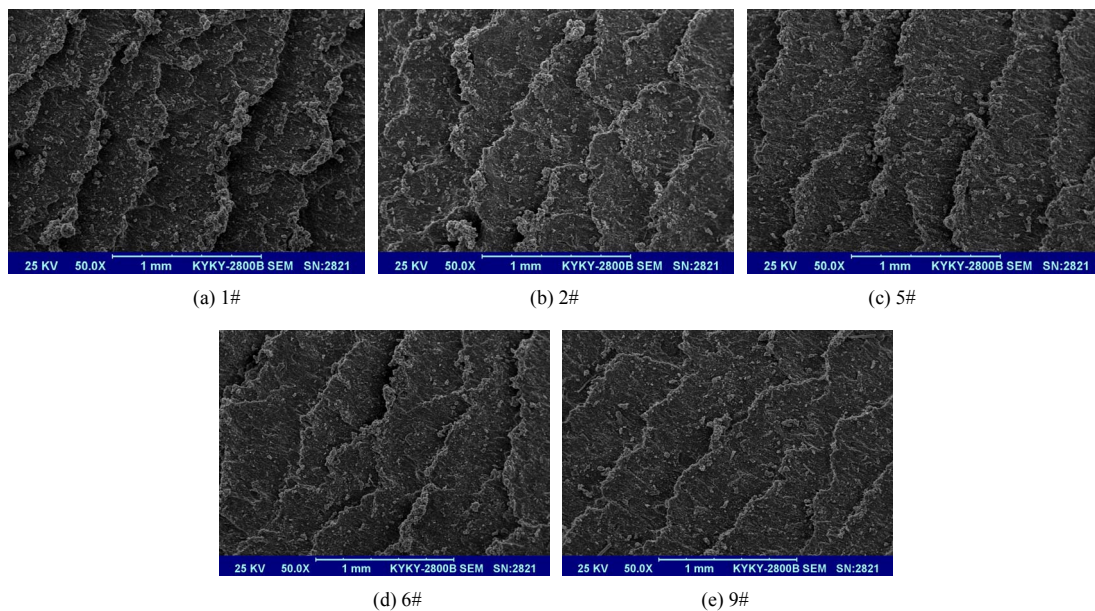


Figure 5. SEM patterns of rubber worn surface
图 5. 橡胶磨损表面形貌的 SEM 照片

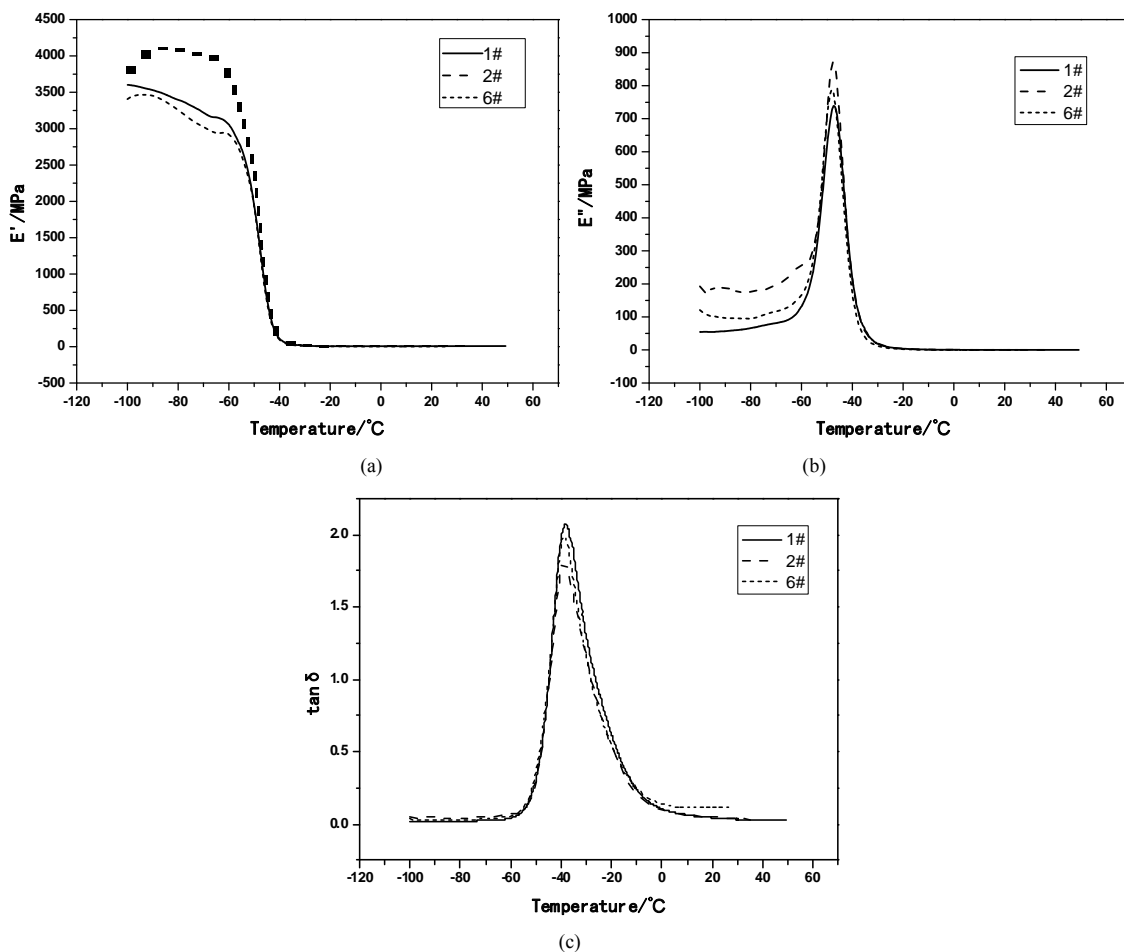


Figure 6. The relation curve of storage modulus, loss modulus, loss factor and temperature of samples 1#, 2# and 6#
图 6. 1#、2#、6#试样的储能模量、损耗模量、损耗因子和温度的关系曲线图

须的处理有利于复合材料的界面粘合,使橡胶分子链段运动受限,提高了复合材料抵御变形的能力。而未处理的 CaSO₄ 晶须/LIR/NR 复合材料的储能模量较基体橡胶小,损耗模量较基体橡胶大,这说明未处理的 CaSO₄ 晶须仅对橡胶分子链段的运动有一定影响,而复合材料抵御变形的能力降低,界面粘合差。由图 6(c) 看出, CaSO₄ 晶须的添加对 LIR/NR 的玻璃化转变温度几乎没发生变化。

研究表明^[7],在填料体积分数相同条件下,纯基体材料的损耗因子峰值 $(\tan\delta_{\max})_m$ 与复合材料的损耗因子峰值 $(\tan\delta_{\max})_c$ 之间的差值可以反映填料与基体的界面粘结强度,差值越大,界面粘合效果越好。由图 6(c)得到 $(\tan\delta_{\max})_m = 2.076$,经 KH-560 处理的 CaSO₄ 晶须/LIR/NR 复合材料的 $(\tan\delta_{\max})_c = 1.803$,而未处理的 CaSO₄ 晶须/LIR/NR 复合材料的 $(\tan\delta_{\max})_c = 1.991$,这表明晶须经过 KH-560 处理后与 LIR/NR 有更好的界面粘合,这证实了经 KH-560 处理的 CaSO₄ 晶须/LIR/NR 复合材料的磨耗性能由于未处理的 CaSO₄ 晶须/LIR/NR 复合材料。

4. 结论

1) 晶须经 KH-560 表面接枝处理后与 LIR/NR 基体有更好的界面粘合。

2) 经 KH-560 处理的晶须添加到 LIR/NR 中磨耗

量先降低后升高。添加量为质量份 6 份以下磨耗量有所降低,添加量为 3 份时横向磨耗量为 0.6499 cm⁻³/1.61km(纯胶磨耗量为 0.7372 cm⁻³/1.61km),耐磨性能有较明显的提高。未处理的晶须添加到 LIR/NR 中磨耗量呈上升的趋势。

3) 晶须添加到 LIR/NR 基体中力学性能有一定提高,300%定伸强度、邵尔 A 硬度总体上随晶须添加量的增加而增大,断裂伸长率随晶须添加量的增加而降低,拉伸强度和撕裂强度总体上呈先增大后减小的趋势。

参考文献 (References)

- [1] 刘玲,殷宁,亢茂青,王心葵等. CaSO₄ 晶须补强增韧聚氨酯弹性体机理的研究[J]. 高分子学报, 2001, 2: 245-249.
- [2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 154.
- [3] Z. W. Zhou, S. K. Liu and L. X. Gu. Studies on the strength and wear resistance of tetrapod-shaped ZnO whisker-reinforced rubber composites. Applied Polymer Science, 2001, 80(9): 1520-1525.
- [4] 周祚万, 楚珑晟等. ZnOw/NR-SBR-BR 复合材料的摩擦磨损机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 127-130.
- [5] 王万勋, 陈勇军, 朱立新, 贾德民等. 液体聚异戊二烯对天然橡胶/聚丁二烯橡胶硫化胶微观结构和性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2006, 9(3): 211-214.
- [6] 王小萍, 韩莲, 贾德民, 陈美等. 液体聚异戊二烯对天然橡胶/环氧化天然橡胶共混物结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 102-105.
- [7] 过丽梅. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 56, 190.