

# 偶联剂对凹凸棒土/三元乙丙橡胶 复合材料性能的影响

王国志, 刘晓蕾, 姚亮, 宋帅帅, 季佳佳

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

**摘要:** 研究偶联剂品种和用量对凹凸棒土(AT)/三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料性能的影响。结果表明: 与未用偶联剂改性的AT/EPDM复合材料相比, 偶联剂改性的AT/EPDM复合材料性能明显提高; 采用偶联剂Si69改性的AT/EPDM复合材料性能较好; 偶联剂Si69用量为1份时, AT用量为50份的AT/EPDM复合材料性能较好。

**关键词:** 凹凸棒土; 三元乙丙橡胶; 硅烷偶联剂; 复合材料

凹凸棒土(AT)简称凹凸土, 是一种层链状过渡结构的以含水富镁硅酸盐为主的粘土, 其化学分子式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 我国1979年首次发现AT。AT的最小结构单元是直径20~40 nm、长500~5000 nm的纳米单晶, 单晶平行排列形成晶束, 晶束相互聚集成聚集体。从结构上看, AT是高分子材料的理想补强剂。相对于炭黑和白炭黑等传统填料, AT储量丰富, 价格低廉, 市场发展前景良好。但是作为无机纳米填料, AT在聚合物基体中很难分散, 且界面结合力差, 易发生相分离。若对其表面进行有机化改性, 可以改善其在高分子材料中的相容性、分散性和亲水性, 并得到综合性能优异的纳米复合材料<sup>[1-3]</sup>。

近20年来, 乙丙橡胶已成为七大合成橡胶中发展最快的品种, 其年消耗量仅次于丁苯橡胶、顺丁橡胶而成为第三大合成橡胶。与一般合成橡胶相比, 三元乙丙橡胶(EPDM)牌号繁多, 加工技术复杂, 填料直接影响EPDM胶料的性能和成本<sup>[4-5]</sup>。研究表明<sup>[6]</sup>, AT/EPDM复合材料的物理性能优于轻质碳酸钙(或陶土或炭黑)/EPDM复合材料。AT/EPDM复合材料具有各向异性, 表现出纤维增强橡胶的明显特征, 应用前景广阔<sup>[7-10]</sup>。

本工作研究偶联剂品种和用量对AT/EPDM复

合材料性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

EPDM, 牌号4045, 中国石油吉林石化公司产品; AT, 江苏玖川纳米材料科技有限公司产品; 氧化锌, 河南省固始县鹏鑫锌化有限公司产品; 促进剂DM, TMTD和TS, 中国石化南京化学工业有限公司产品; 硫黄, 浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品; 石蜡油, 兰州市西固城有限公司产品; 松香, 濮阳市光璞石化有限责任公司产品。

### 1.2 主要设备与仪器

XK-160型开炼机、QLB-50D/Q型平板硫化机和660-1型单刀式切胶机, 无锡市第一橡塑机械厂产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪和GT-7080-S2型门尼粘度试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; DL-2500N型电子式拉力试验机, 江都市新真威试验机械有限责任公司产品。

### 1.3 试验配方

试验配方见表1。

### 1.4 复合材料制备

将AT在100℃下干燥5 h。开炼机辊距调至最小, 辊温控制在60~70℃, 加入EPDM塑炼至包

表1 试验配方

份

| 组分        | 配方编号           |                |                |                |                |                |                |                |                |                 |                 |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|           | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> | 7 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 9 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> | 11 <sup>#</sup> |
| EPDM      | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100             | 100             |
| AT        | 40             | 40             | 40             | 40             | 40             | 40             | 30             | 35             | 45             | 50              | 55              |
| 氧化锌       | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5               | 5               |
| 硬脂酸       | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1               | 1               |
| 硫黄        | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5             | 1.5             |
| 促进剂TMTD   | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8             | 1.2             |
| 促进剂DM     | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.5            | 1.3             | 1.5             |
| 促进剂TS     | 1.2            | 1.2            | 1.2            | 1.2            | 1.2            | 1.2            | 1.2            | 1.2            | 1.2            | 1.2             | 1.2             |
| 偶联剂KH-550 | 0              | 1              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               |
| 偶联剂KH-560 | 0              | 0              | 1              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               |
| 偶联剂KH-570 | 0              | 0              | 0              | 1              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               |
| 偶联剂A-151  | 0              | 0              | 0              | 0              | 1              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0               | 0               |
| 偶联剂Si69   | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1               | 1               |
| 石蜡油       | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5              | 5               | 5               |
| 松香        | 4              | 4              | 4              | 4              | 4              | 4              | 4              | 4              | 4              | 4               | 4               |
| 合计        | 160.0          | 161.0          | 161.0          | 161.0          | 161.0          | 161.0          | 151.0          | 156.0          | 166.0          | 170.8           | 176.4           |

辊，加入小料和AT混炼均匀，再加入促进剂和硫黄混炼均匀，薄通后下片，停放，硫化。

### 1.5 性能测试

胶料性能测试按照相应国家标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 偶联剂品种对AT/EPDM复合材料性能的影响

偶联剂品种对AT/EPDM复合材料性能的影响见表2。从表2可以看出，与未添加偶联剂的1<sup>#</sup>配方胶料相比，添加偶联剂的2<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>配方胶料 $M_H$ 增大， $t_{10}$ 延长，老化前后的硬度、定伸应力、拉伸强度明显增大，撕裂强度大幅提高，这是由于经偶联剂改性后，AT比表面积增大，AT与橡胶基体间的作用增强，与橡胶的相容性提高。还可以看出，在添加偶联剂的2<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>配方胶料中，添加偶联剂Si69的6<sup>#</sup>配方胶料硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均较大，耐热老化性能较好，这可能是发生了二次硫化

所致。总的来看，添加偶联剂Si69的AT/EPDM复合材料性能较好。

### 2.2 AT用量对AT/EPDM复合材料性能的影响

AT用量对AT/EPDM复合材料性能的影响见表3。从表3可以看出：随着AT用量增大，胶料的 $M_L$ 和 $M_H$ 基本呈增大趋势， $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 基本呈延长趋势，老化前后硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度明显增大；AT用量达到50份以上时，胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度虽仍然增大，但增幅降低，拉断伸长率有所减小，这可能是由于AT用量增大到一定程度，其聚集成网络结构，会阻滞高分子链段的运动。综合来看，偶联剂Si69用量为1份时，AT用量为50份较适宜。

## 3 结论

(1) 与未添加偶联剂的AT/EPDM复合材料相比，添加偶联剂的AT/EPDM复合材料性能明显提高。

表2 偶联剂品种对AT/EPDM复合材料性能的影响

| 项 目                                      | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                          | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 硫化仪数据 (160 ℃)                            |                |                |                |                |                |                |
| $M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$         | 17.8           | 17.7           | 17.1           | 17.1           | 17.0           | 16.7           |
| $M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$         | 59.2           | 60.3           | 60.4           | 60.9           | 60.1           | 60.0           |
| $t_{10}/\text{min}$                      | 0.55           | 0.73           | 0.83           | 1.05           | 0.93           | 0.88           |
| $t_{90}/\text{min}$                      | 9.50           | 6.63           | 6.50           | 9.25           | 9.95           | 8.10           |
| $t_{100}/\text{min}$                     | 18.72          | 18.08          | 17.38          | 21.90          | 18.83          | 18.12          |
| 硫化胶性能 (160 ℃ × $t_{100}$ )               |                |                |                |                |                |                |
| 邵尔 A 型硬度/度                               | 70             | 76             | 78             | 73             | 74             | 78             |
| 100%定伸应力/MPa                             | 2.53           | 4.50           | 5.74           | 6.57           | 3.73           | 6.84           |
| 拉伸强度/MPa                                 | 4.68           | 7.56           | 11.49          | 11.40          | 7.29           | 12.00          |
| 拉断伸长率/%                                  | 201            | 257            | 207            | 261            | 341            | 234            |
| 拉断永久变形/%                                 | 12             | 16             | 12             | 16             | 28             | 16             |
| 撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 19             | 27             | 37             | 38             | 29             | 36             |
| 100 ℃ × 24 h热空气老化后                       |                |                |                |                |                |                |
| 邵尔 A 型硬度/度                               | 78             | 84             | 85             | 80             | 83             | 87             |
| 100%定伸应力/MPa                             | 3.36           | 5.60           | 6.34           | 7.89           | 5.94           | 8.14           |
| 拉伸强度/MPa                                 | 5.73           | 9.35           | 13.54          | 13.70          | 9.57           | 14.60          |
| 拉断伸长率/%                                  | 331            | 363            | 317            | 380            | 418            | 356            |

表3 AT用量对AT/EPDM复合材料性能的影响

| 项 目                                      | 配方编号           |                |                |                |                 |                 |
|------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|                                          | 7 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> | 9 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> | 11 <sup>#</sup> |
| 硫化仪数据 (160 ℃)                            |                |                |                |                |                 |                 |
| $M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$         | 15.3           | 16.1           | 16.7           | 17.3           | 18.1            | 18.8            |
| $M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$         | 55.3           | 57.1           | 60.0           | 60.3           | 60.4            | 61.3            |
| $t_{10}/\text{min}$                      | 0.82           | 0.83           | 0.88           | 0.82           | 0.92            | 1.13            |
| $t_{90}/\text{min}$                      | 7.42           | 7.98           | 8.10           | 8.57           | 9.87            | 9.92            |
| $t_{100}/\text{min}$                     | 13.83          | 16.90          | 18.12          | 17.38          | 18.27           | 20.08           |
| 硫化胶性能 (160 ℃ × $t_{100}$ )               |                |                |                |                |                 |                 |
| 邵尔 A 型硬度/度                               | 72             | 74             | 78             | 77             | 79              | 81              |
| 100%定伸应力/MPa                             | 4.82           | 5.79           | 6.84           | 6.55           | 8.96            | 10.28           |
| 拉伸强度/MPa                                 | 9.84           | 11.43          | 12.00          | 12.75          | 14.02           | 14.67           |
| 撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 28             | 32             | 36             | 42             | 50              | 53              |
| 拉断伸长率/%                                  | 272            | 311            | 234            | 261            | 265             | 238             |
| 100 ℃ × 24 h热空气老化后                       |                |                |                |                |                 |                 |
| 邵尔 A 型硬度/度                               | 80             | 85             | 87             | 87             | 87              | 88              |
| 100%定伸应力/MPa                             | 5.72           | 7.56           | 8.14           | 8.57           | 10.57           | 11.78           |
| 拉伸强度/MPa                                 | 10.35          | 13.57          | 14.60          | 14.88          | 16.62           | 17.37           |
| 拉断伸长率/%                                  | 342            | 341            | 356            | 371            | 384             | 366             |

(2) 在采用几种常用偶联剂的AT/EPDM复合材料中, 添加偶联剂Si69的复合材料性能较好。

(3) 偶联剂Si69用量为1份时, AT用量为50份的AT/EPDM复合材料性能较好。

我国AT储量丰富, 但是由于发现较晚, 开发利用水平较低, 以致于这种经济意义重大的矿藏还只限于用作一般填料, 甚至以原土形式廉价地出口, 造成资源浪费, 采用改性等深加工方式生产高附加值的产品将是我国AT的发展方向。

#### 参考文献:

- [1] 马玉恒, 方为民, 马小杰. 凹凸棒土的研究与应用进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 43-46.
- [2] 梁文丽, 田明. 凹凸棒土增强橡胶复合材料的制备及其结构与性能研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(3): 1-3.
- [3] 徐庆, 王斌, 缪利杰. 凹凸棒土改性及应用状况的研究[J]. 甘肃石油和化工, 2008, 9(2): 1-4.
- [4] 郑自立, 田煦, 王濮. 中国坡缕石粉晶X射线衍射特征研究[J]. 矿产综合利用, 1996(6): 4-8.
- [5] 康文韬, 王刚, 刘少敏. 凹凸棒土在高聚物改性中的应用[J]. 天津化工, 2002, 6(11): 1-4.
- [6] Tian M, Qu C D, Feng Y X, et al. Structure and Properties of Fibrillar Silicate/SBR Composites by Direct Blend Process[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(24): 4917-4924.
- [7] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 5-8.
- [8] 彭书传, 范文元. 改性凹凸棒粘土作为橡胶补强剂的研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 1996, 19(3): 117-121.
- [9] 胡涛, 钱运华, 金叶玲, 等. 凹凸棒土的应用研究[J]. 中国矿业, 2005, 14(10): 73-76.
- [10] 高华, 方兴. 凹凸棒土改性方法研究进展[J]. 资源开发与市场, 2008, 24(12): 1090-1093.

## Effect of Coupling Agent on the Properties of Attapulgite/EPDM Composites

Wang Guozhi, Liu Xiaolei, Yao Liang, Song Shuaishuai, Ji Jiajia  
(Xuzhou College of Industry and Technology, Xuzhou 221140, China)

**Abstract:** The influence of type and addition level of silane coupling agents on the properties of attapulgite (AT)/EPDM composites was investigated in this study. The experimental testing results showed that compared with unmodified AT/EPDM composites, the properties of the silane coupling agent modified AT/EPDM composites were much better. The best modification effect was achieved with silane coupling agent was Si69. When the addition level of Si69 was 1 phr and AT amount was 50 phr, the overall physical properties of AT/EPDM composites were good.

**Keywords:** attapulgite; EPDM; silane coupling agent; composite

欢迎订阅 2016 年《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》

欢迎在三刊刊登广告