

云母粉在丁苯橡胶中的分散性和界面特征

渠 汛¹, 管俊芳^{1,2*}, 胡林强¹, 吕 灏¹, 程飞飞¹, 方 纪¹

(1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:研究粒度分别为0~5, 5~10, 10~20 μm 的3种改性云母粉在丁苯橡胶(SBR)中的分散性和界面特征。结果表明:云母粉对SBR的补强性能与云母粉的粒度和径厚比有关, 5~10 μm 云母粉粒度较小, 径厚比较大, 补强效果较好; 0~5 μm 云母粉在SBR中分布较均匀, 以垂直于断面的方向定向排列, 断面上存在孔洞; 5~10 μm 云母粉在SBR中一部分以垂直于断面的方向排列, 另一部分以平行于断面的方向定向排列, 平行排列的云母粉粒径较小, 片状云母粉层与层之间被小粒径云母粉填充, 可实现紧密堆积并吸收部分应力, 提高云母粉对SBR的补强效果; 10~20 μm 云母粉在SBR中只有小部分以垂直于断面方向排列, 补强效果较差。

关键词:云母粉; 丁苯橡胶; 表面改性; 分散性; 界面特征

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)02-15-05

云母粉在橡胶工业中是良好的润滑剂和脱模剂,也可用作天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)等的补强剂^[1]。在橡胶中添加超细改性白云母粉能提高胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度等,其补强效果达到半补强炭黑水平^[2]。矿物填料/聚合物多相体系复合材料的物理性能与多相体系的界面结合状态有较密切的关系^[3-4]。研究云母粉在橡胶中的分散性和界面特征,揭示复合材料性能与界面性质的关系,可为改善云母粉/橡胶复合材料性能提供依据^[5]。

本工作研究不同粒度云母粉在SBR中的分散性和界面特征。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁石化公司产品;硅烷偶联剂WD-70,武汉大学提供;无水乙醇,分析纯,河南中促实业有限公司产品;氧化锌,无锡泽辉化工有限公司产品;硬脂酸,四川天宁油脂化学有限公司产品;防老剂BHT,上海华申康复器材有限公司提供;石蜡,天津市东丽区泰兰德化学试剂厂产品;硫黄,山东临沂金碘化工有限公司产品;

公司产品;促进剂CZ,天津有机化工一厂产品。

云母粉(产地宜兴)经沉降分级分为3个粒度[0~5(不包括0和5),5~10(不包括10),10~20(不包括20) μm],平均径厚比^[6]分别为20.00, 30.12, 41.22。各粒度云母粉用硅烷偶联剂WD-70进行改性处理(偶联剂WD-70/乙醇质量比为1/2,氨水/蒸馏水质量比为1/1)。

1.2 配方

SBR 100,改性云母粉(简称云母粉) 10,氧化锌 4,硬脂酸 2.5,防老剂BHT 1,石蜡 1,硫黄 2,促进剂CZ 1.1。

1.3 试验设备与仪器

XK-160型开炼机,上海双翼橡胶机械有限公司产品;CP-25型冲片机,上海化工机械四厂产品;Y-X-25型半自动压力成型机,上海西玛伟力橡胶机械有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,上海六棱仪器厂产品;RGD-5型拉力试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司产品;GSL-101型激光粒度分析仪,丹东仪器研究所产品;JSM-5610LV型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,混炼工艺为:冷辊加入生胶,包辊,辊距调小,加小料、促进剂和改性云母粉等,混炼均匀,加硫黄,混炼均匀,下片。胶料在压力成型机中硫化,硫化条件为160 $^{\circ}\text{C}$ /15 MPa $\times$ 16 min。

作者简介:渠汛(1991—),女,河南南阳人,武汉理工大学在读硕士,主要从事矿物材料应用研究工作。

*通信联系人

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准测试。强伸性能测试采用哑铃形试样,拉伸速度为 (500 ± 50) $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,试验温度为 25°C ,相对湿度为80%。

2 结果与讨论

2.1 云母粉对复合材料物理性能的影响

云母粉/SBR复合材料的物理性能见表1。

从表1可以看出,云母粉对复合材料物理性能的影响较大,在4种云母粉复合材料中,采用粒径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的改性云母粉的复合材料拉伸强度和撕裂强度均较高,补强效果较好。分析认为, $0 \sim 5 \mu\text{m}$ 云母粉的粒径虽小,但径厚比也很小(20.00),因此补强效果不好; $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 云母粉粒径较小,属超细粉体的粒度范围,同时其径厚比较大(30.12),补强效果较好; $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 云母粉的粒径很大,虽

然其径厚比(41.22)大于 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 云母粉,但其增强效果不明显。

2.2 $0 \sim 5 \mu\text{m}$ 云母粉在SBR中的分散和界面特征

$0 \sim 5 \mu\text{m}$ 云母粉/SBR复合材料拉伸断面的SEM照片如图1所示。

从图1(a)可以看出,复合材料中云母粉粒度小,分布均匀,仅有少量较大云母粉颗粒在橡胶基体中呈不规则排列。

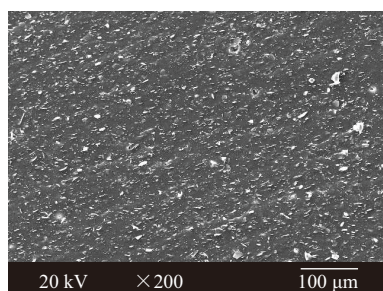
从图1(b)可以看出,复合材料中有少量直径为 $7 \sim 8 \mu\text{m}$ 的圆形孔洞,这是较大的云母粉颗粒受外力作用后从橡胶基体中剥离形成的,云母粉在橡胶基体中的排列定向性不明显。

从图1(c)可以看到断面有一个长度为 $7 \sim 8 \mu\text{m}$ 的长条形孔隙,这是由于复合材料所受拉力大而导致云母粉从橡胶基体中剥离形成的。这也说明, $0 \sim 5 \mu\text{m}$ 云母粉在橡胶基体中是以垂直于断面的方向排列的。这样的排列方式使云母粉间的聚合物裂纹扩展受到一定程度的阻碍,被钝化终止而不至于形成贯穿式裂纹带,从而达到补强的目的。

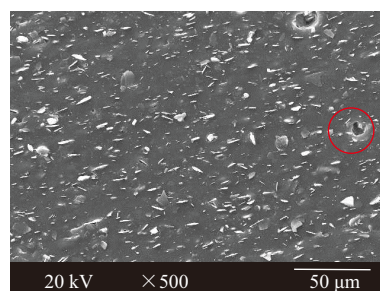
从图1(d)可以看出,橡胶基体表面有近似圆形的云母粉聚集体,粒径为 $7 \sim 8 \mu\text{m}$,这就可以解释图1(b)和(c)中的孔洞。进一步分析,聚集体即

表1 云母粉/SBR复合材料的物理性能

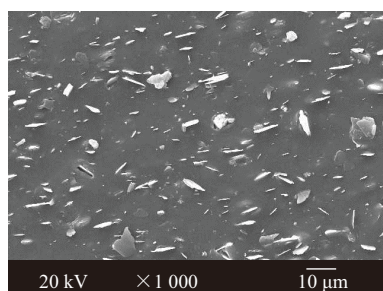
云母粉种类	邵尔A型 硬度/度	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)
未分级云母粉	51	4.56	15
$0 \sim 5 \mu\text{m}$ 云母粉	47	4.88	16
$5 \sim 10 \mu\text{m}$ 云母粉	52	5.14	17
$10 \sim 20 \mu\text{m}$ 云母粉	53	4.63	16



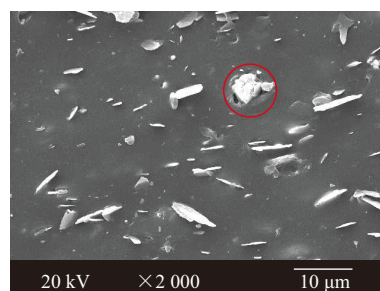
(a) 整体形貌,放大200倍。



(b) 圆形孔洞(圆圈内所示),放大500倍



(c) 长条形孔洞,放大1 000倍



(d) 云母粉聚集体(圆圈内所示),放大2 000倍

图1 $0 \sim 5 \mu\text{m}$ 云母粉/SBR复合材料拉伸断面的SEM照片

便粒径很小,也难以分散,对复合材料的物理性能有削弱作用,但橡胶基体表面平整,有云母粉形成的网络结构,复合材料在应力作用下并没有产生大量的细微裂纹。

从图1可以看出,复合材料拉伸断面上分布的云母粉多为片层状,被剥离的颗粒粒径约为7~8 μm ,且剥离时多数沿片层方向。由于片状结构云母粉与橡胶分子接触面积较大,沿片层方向的界面结合相对较弱,因此复合材料撕裂强度较低。但复合材料受垂直于断面方向的力时,很少见到完整的云母粉颗粒被拉出,这是因为多数云母粉与橡胶基体结合十分紧密,即便复合材料受力被拉断,也几乎未见二者之间出现间隙。

从图1还可以看到很多片层状云母粉颗粒部分裸露在断面外,但却仍与橡胶分子紧密结合。这是由于偶联剂的两种活性基团分别与云母粉和橡胶作用成键,使得云母粉片层边缘端面在二维方向上可以与橡胶大分子紧密结合^[7]。

综上所述,从颗粒堆砌角度来看,当复合材料受到外力作用时,在片状云母粉与橡胶基体界面处产生应力,使相容层变形,裂纹增长,最终导致材料被破坏。这也印证了云母粉/SBR复合材料的撕裂强度变化不大的现象。

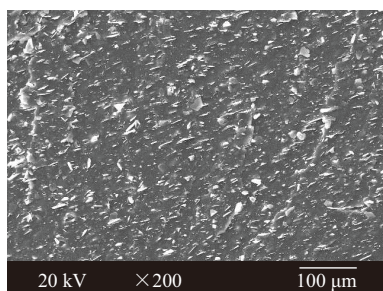
2.3 5~10 μm 云母粉在SBR中的分散和界面特征

5~10 μm 云母粉/SBR复合材料拉伸断面的SEM照片如图2所示。

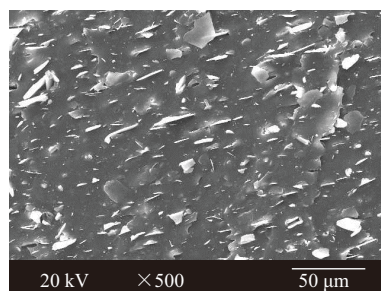
从图2(a)可以看出,5~10 μm 云母粉在复合材料中的分散效果不如0~5 μm 云母粉,云母粉与橡胶基体表面的界限不清晰,云母粉在橡胶基体中的分散状态也不相同,0~5 μm 云母粉呈细条状,而5~10 μm 云母粉隐约呈片状,且云母粉粒径较大,但未发现孔洞。

从图2(b)可以看出,5~10 μm 云母粉在橡胶基体中的排列方式分两种:一种是像0~5 μm 云母粉一样以垂直于断面的方向排列,这部分云母粉就是可以看到的断面呈细条状的云母粉,这种结合较为紧密,云母粉从橡胶基体中剥离后导致基体表面不平整,外力引起的云母粉/橡胶界面应力集中使橡胶基体表面出现变形;另一种是以平行于断面的方向排列,这部分云母粉未与橡胶紧密地结合在一起,总是部分嵌入橡胶中,而另一头略微翘起伸出断面外,看不见云母粉颗粒断口,这样的结合使云母粉间的聚合物裂纹扩展受到阻碍,被钝化终止而不会形成贯穿式裂纹带。

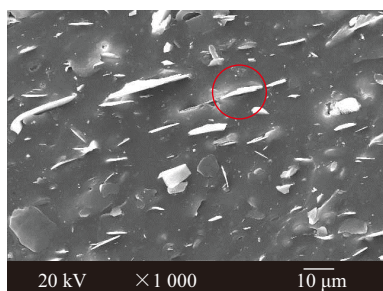
从图2(c)可以看出:橡胶基体表面不平整,基



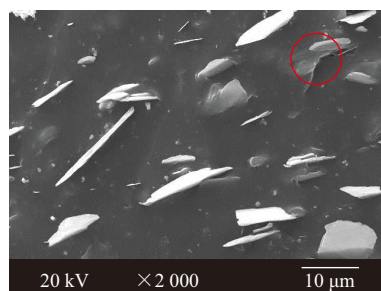
(a) 整体形貌,放大200倍



(b) 云母粉呈垂直和平行于断面方向排列,放大500倍



(c) 云母粉呈垂直于断面方向排列(圆圈内所示),放大1 000倍



(d) 云母粉部分嵌入橡胶基体中(圆圈内所示),放大2 000倍

图2 5~10 μm 云母粉/SBR复合材料拉伸断面的SEM照片

本上被云母粉附着,附着在橡胶表面的云母粉粒径相对较小;垂直于断面方向的云母粉断面呈细条亮斑,大部分粒径为 $9\sim 10\ \mu\text{m}$;虽没有明显的孔洞,但有一个细条状凹槽,这可能是复合材料在受到外力作用时云母粉从橡胶中剥离所致。

从图2(d)可以看出,云母粉粒径约为 $9\ \mu\text{m}$,橡胶基体表面不平整,云母在橡胶中不规则排列导致一部分云母粉呈灰色。这种结合方式使云母粉堆砌致密,达到优良补强效果。

综上所述, $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 云母粉与橡胶基体的结合不同于 $0\sim 5\ \mu\text{m}$ 云母粉与橡胶基体的结合,一部分云母粉以平行于断面的方向排列,另一部分云母粉以垂直于断面的方向排列,平行排列的部分云母粉粒径较小。从颗粒堆砌角度来看,采用 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 云母粉可以解决矿物填料粒径越小,比表面能越高,团聚倾向越大,分散越难的问题^[8]。片状云母粉层与层之间有小粒径云母粉填充,可实现紧密堆积并吸收部分应力,提高云母粉对橡胶的补强效果。

2.4 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 云母粉在SBR中的分散和界面特征

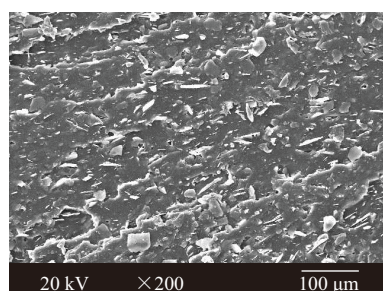
$10\sim 20\ \mu\text{m}$ 云母粉/SBR复合材料拉伸断面的SEM照片如图3所示。

从图3(a)可以看出: $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 云母粉在复合材料中的分散效果不如 $0\sim 5\ \mu\text{m}$ 云母粉,云母粉与橡胶基体表面的界限不清晰,云母粉在橡胶中的排列方式不同, $0\sim 5\ \mu\text{m}$ 云母粉/SBR复合材料的云母粉呈细条状,橡胶基体显示清楚, $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 云母粉/SBR复合材料的橡胶基体表面被云母粉覆盖;断面孔洞比较多,但较小;断面表面的云母粉多为片层状,橡胶基体中只有少数云母粉垂直于断面方向排列,大部分云母没有定向排列。

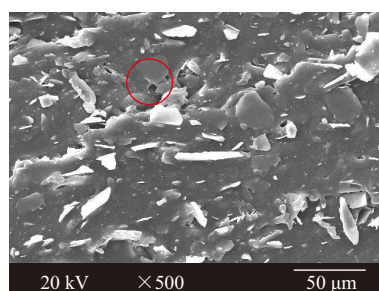
从图3(b)可以看出:只有少数云母粉在橡胶基体中以垂直于断面方向排列;断面有直径为 $6\sim 8\ \mu\text{m}$ 的孔洞,这是云母粉受外力作用从橡胶中剥离所致。

从图3(c)可以看出,断面分布有片层状云母粉,被剥离的颗粒粒径约为 $15\ \mu\text{m}$,多数颗粒沿片层方向剥离。由于片状结构与橡胶分子接触面积较大,界面结合力相对较弱,当在垂直于断面方向上受力时,复合材料容易断裂。这也印证了云母粉/橡胶复合材料抗拉伸性能较差的结果。

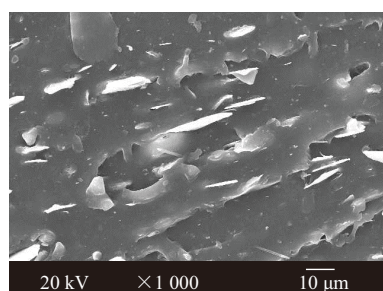
从图3(d)可以看出,云母粉与橡胶附着不是很紧密,这可能是由于偶联剂的两种活性基团分别与云母粉和橡胶作用成键,使得其片层边缘端面在二维方向上可以与橡胶大分子结合,而在内



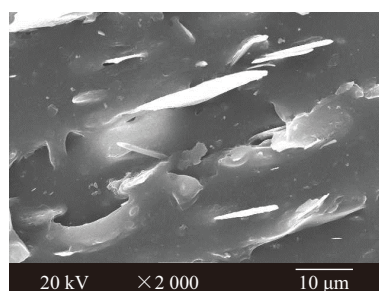
(a) 整体形貌,放大200倍



(b) 圆形微孔(圆圈内所示),放大500倍



(c) 云母粉定向排列,放大1 000倍



(d) 云母粉与橡胶基体界面清晰,放大2 000倍

图3 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 云母粉/SBR复合材料拉伸断面的SEM照片

部,云母粉与橡胶还存在一定的间隙。这就给其他补强填料粒子的加入提供了可能性,其他补强填料粒子的填充可以对裂纹增长起到阻碍作用。

综上所述,10~20 μm 云母粉多在二维方向上与橡胶大分子结合,导致复合材料在受到拉力时沿云母粉的解离面拉断。在实际复合材料中,界面应力状态和破坏机理因结构和载荷不同而异,因此不同的界面性质评价方法反映了界面性质的不同方面^[9]。

3 结论

(1)云母粉对SBR的补强性能与云母粉的粒级和径厚比有关。0~5 μm 云母粉粒级虽小,但径厚比也很小,补强效果不好;5~10 μm 云母粉粒级较小,属超细粉体粒度范围,又有较大的径厚比,补强效果较好;10~20 μm 云母粉粒级和径厚比均较大,但是其增强效果不明显。

(2)复合材料断面的SEM照片显示,0~5 μm 云母粉在SBR中分布较均匀,以垂直于断面的方向定向排列,但断面上存在孔洞。5~10 μm 云母粉在SBR中一部分以垂直于断面的方向排列,另一部分以平行于断面的方向排列,平行排列的云母粉粒径较小,片状云母粉层与层之间被小粒径云母粉填充,可实现紧密堆积并吸收部分应力,提高云

母粉对SBR的补强效果。10~20 μm 云母粉在SBR中只有小部分以垂直于断面的方向排列,补强效果较差。

参考文献:

- [1] 鞠昌迅,王娟,马晶,等.白云母的表面改性研究[J].塑料助剂,2008,12(1):40-44.
- [2] Furtado C R G, Leblanc J L, Nunes R C R. Mica as Additional Filler in SBR-Silica Compounds[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(8):1717-1723.
- [3] Pandey K N, Setua D K, Mathur G N. Material Behaviour Frature Topography of Rubber Surfaces:an SEM Study[J]. Polymer Testing, 2003,22(3):353-359.
- [4] 郑水林.非金属矿加工与应用[M].北京:化学工业出版社,2004:100-102.
- [5] 吴照洋.云母资源概况及加工应用现状[A].第八届全国颗粒制备与处理学术和应用研讨会.银川:2007:189-192.
- [6] 白翠萍.云母粉径厚比测定方法研究[D].武汉:武汉理工大学,2008.
- [7] 方跃胜.一种新型类绢云母材料在橡胶中的应用与研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [8] 张军,王庭慰,李立洪.绢云母表面改性及其在天然橡胶中应用研究[J].非金属矿,2003,26(2):23-24.
- [9] Wonga M, Paramsothy M, Xud X J, et al. Physical Interactions at Carbon Nanotube-Polymer Interface[J]. Polymer, 2003, 44(25):7757-7764.

收稿日期:2016-08-16

Dispersion and Interface Characteristics of Mica Powder in SBR

QU Xun^{1,2}, GUAN Junfang^{1,2}, HU Linqiang¹, LYU Hao¹, CHENG Feifei¹, FANG Ji¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resource Processing and Environmental Engineering, Wuhan 430070, China)

Abstract: The dispersion and interface characteristics of three kinds of modified mica powders with particle size of 0~5, 5~10 and 10~20 μm in styrene-butadiene rubber (SBR) were studied. The results showed that the reinforcing properties of mica for SBR composites were related to the particle size and diameter to thickness ratio of mica powder. The mica powder with size of 5~10 μm was small and the ratio of diameter to thickness was large, and the reinforcing effect was good. The dispersion of 0~5 μm mica in the rubber was uniform and aligned to the direction perpendicular to the fracture surface, and there were pores in the fracture surface. 5~10 μm mica was partially aligned in the vertical direction of fracture surface, some small particles was aligned in the parallel direction, and smaller mica powder was filled between the layered mica particles which formed tightly stacked structure of filler and provided better stress absorption and better reinforcement to rubber. 10~20 μm mica only had a small part aligned in the direction perpendicular to the fracture surface and its reinforcing effect was poor.

Key words: mica powder; styrene-butadiene rubber; surface modification; dispersion; interface characteristics