

超细石膏-丁苯橡胶复合材料性能研究*

吴伟端 赵 煌 俞平利

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 研究超细活性石膏的制备方法及其对丁苯橡胶(SBR)的增强作用。实验结果表明,采用超音速气流粉碎的活化方法,所制的活性超细石膏能代替50%的白炭黑,其硫化胶具有较高的机械性能,透明度无明显差异。

关键词 超细石膏粉,透明 SBR,增强作用

分类号 TQ 333.1

SBR 系非自补强合成橡胶,纯硫化胶强度很低,拉伸强度仅有 2~3 MPa。加入适当的高活性补强剂则显示很大的补强作用,拉伸强度可提高几倍到十几倍^[1,2]。SBR 质量均匀,价格便宜,目前已广泛地应用于生产透明橡胶鞋底(牛筋鞋底)。透明橡胶鞋底的透明性好坏,取决于所用材料的折射率和用量^[3],SBR 的折射率为 1.53,能适用于生产透明橡胶鞋底的补强剂主要有白炭黑(透明用)。白炭黑填充的硫化胶,具有优良的拉伸强度。但是,白炭黑价格高、混炼困难,用量大时硫化胶变硬等缺点。为改善加工性能和硫化胶的硬度,我们根据 SBR 的物理化学特性及生产透明 SBR 鞋底对补强剂的特殊要求,选用天然石膏矿物,经粗加工、超细粉碎、表面改性等深加工,设计相应的试验配方,将所研制的超细石膏粉体与白炭黑以 1:1 的比例填充于 SBR 进行橡胶补强试验。结果表明,硫化胶具有较高的物理机械性能,透明度与白炭黑硫化胶无明显差异。

1 实验部分

1.1 主要仪器

QS 50 超音速气流粉碎机,SK-1608 b 橡塑混炼仪,QLB-D 400×400×2 平板硫化仪,XL-100 A 橡塑拉力仪,XP 1 D 偏光显微镜,KYKY-AMRAY-1000 D 扫描电子显微镜。

1.2 超细石膏粉的制备及主要原材料

1.2.1 超细石膏粉的制备 天然石膏(单斜晶系,分子式 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,比重 2.3~2.37 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,硬度 2)。偏光显微镜下的光性特征为无色透明,低负突起,{010}解理完全。矿石呈块状到纤维状,白色到无色,透明到半透明。矿石经颚式破碎、机械粉碎、超音速气流粉碎、机械力化学改性,即将石膏粉与改性剂混匀,利用机械力粉碎为超细粉。在经粉碎而形成的新生表

* 本文 1996-07-15 收到;福建省自然科学基金资助项目

面上,由于键的断裂而使电荷定域化或生成自由基,这种新生表面成为自由基或离子型反应活性点,与改性剂反应,而变得稳定^[4]。超细石膏粉白度大于或等于 93 度,容重 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,扫描电镜照片显示,粉体多数呈短柱状、粒状,粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ (图 1)。

1.2.1 主要原材料 丁苯橡胶 1502(产地齐鲁);白炭黑(透明用,天津化工厂)。

1.3 橡胶补强试验配方

试验配方是在实验室透明 SBR 的基本配方的基础上,补强剂选用超细石膏粉与白炭黑以 1:1 的比例各 60 份,其余变量不变,见表 1 所示(基本配方与试验配方合计均为 179.5 份)。

1.4 试验工艺及硫化胶性能测试

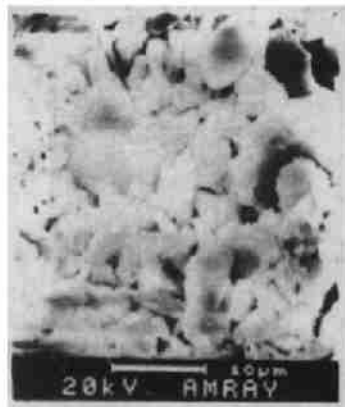


图 1 超细石膏粉扫描电镜图

在开炼机上,对 SBR 进行塑炼,然后依次加入各种填料及配合剂混炼,混匀后,在平板硫

表 1 试验配方(份)

原材料名称	基本配方	试验配方	原材料名称	基本配方	试验配方
SBR1502	100.0	100.0	硫磺	2.0	2.0
白炭黑	60.0	30.0	促进剂	3.5	3.5
超细石膏粉	0	30.0	活性剂	2.0	2.0
ZnCO_3	5.0	5.0	防老剂	1.0	1.0
硬脂酸	1.0	1.0	软化剂	5.0	5.0

化机上硫化制片。硫化条件: $150^\circ\text{C} \times 3 \text{ min}$,压力为 15 MPa。应用橡胶拉力机、硬度计等仪器测定试片的物理机械性能,测试方法均按 GB528-82,GB531-83 等规定要求进行。

2 结果与讨论

选用白炭黑(透明用)及超细石膏粉等补强剂增强 SBR,硫化胶纯 SBR(A),白炭黑 60 份(B),白炭黑 30 份+超细石膏粉 30 份(C),其性能测试结果见表 2。表中拉伸强度、伸长率、比重、硬度分别用 P , p , ρ 和 h 表示。

表 2 硫化胶机械性能

2.1 硫化胶拉伸强度与伸长率

样品	P/MPa	$p/(\%)$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$h/\text{邵尔}$
A	2.0~3.0	—	—	—
B	14.6	560	1.20	30
C	17.5	637	1.13	67

从表 2 可看出,纯 SBR 硫化胶强度很低,拉伸强度仅有 2~3 MPa,加入 60 份白炭黑, P 为 14.6 MPa, p 为 560%。当加入 30 份超

细石膏粉和 30 份白炭黑后,SBR 硫化胶拉伸强度为 17.5 MPa,伸长率为 637%。当超过纯白炭黑的补强性能时,拉伸强度为白炭黑的 120%,说明超细石膏粉补强剂可代替部份白炭黑。

2.2 硬度

同样加入 60 份补强剂,白炭黑填充体系硫化胶硬度较高,为 80 度;而混合应用超细石膏粉、白炭黑补强剂填充体系硫化胶硬度较低,为 67 度。究其原因,这可能与补强剂本身的物理特性、表面化学性质有关。

2.3 比重

加入等量的 SBR、补强剂和配合剂,白炭黑硫化胶的比重为 $1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,混合加入超细石膏粉、白炭黑的硫化胶比重为 $1.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,比白炭黑小 $0.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。究其原因,可能是白炭黑的比重比石膏大所致。白炭黑(微粒硅酸)的比重为 $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,石膏为的比重 $2.3 \sim 2.37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2.4 硫化胶的透明度

填充白炭黑 SBR 硫化胶胶片和混合填充超细石膏粉、白炭黑 SBR 硫化胶片透明度无明显差别。色泽:白炭黑硫化胶呈浅黄色,超细石膏硫化胶呈浅黄白色。超细石膏粉/SBR 硫化胶的扫描电镜照片显示如图 2 所示。由图可见,超细石膏粉与橡胶无明显界线,表明石膏经机械力化学改性后与 SBR 相混性好,故折射率相当。



图 2 超细石膏粉/SBR 硫化胶扫描电镜图

3 结束语

(1) 超细石膏粉与白炭黑以 1:1 比例,用于增强透明 SBR,可提高胶片的拉伸强度,扯断伸长率,降低硫化胶的比重和硬度。

(2) 超细石膏粉补强剂代替部份白炭黑,可改善胶料的加工工艺条件,减少灰尘,改善工作环境。

(3) 超细石膏粉补强剂的价格是白炭黑的 1/2,胶料成本较低。

参 考 文 献

- 1 梅野昌,杉原喜四郎,金谷显义等著. 丁苯橡胶加工技术. 刘登祥等译. 北京:化学工业出版社,1983. 75~88
- 2 山西省化工研究所编. 塑料橡胶加工助剂. 北京:化学工业出版社,1981. 569~571
- 3 倪庆波,桑仲跃. 透明耐油劳保鞋底. 制鞋科技,1993. 22~23
- 4 由井浩著. 复合塑料的材料设计. 朱招男译. 上海:上海科技文献出版社,1986. 236~238

A Study on the Performance of the Composite Material

Ultrafine Gypsum/Butadiene-Styrene Rubber

Wu Weiduan Zhao Huang Yu Pingli

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011 Quanzhou)

Abstract A study is made on the method for preparing activated ultrafine gypsum and its effect for reinforcing butadiene styrene rubber. As shown experimentally, the activated ultrafine gypsum developed by super-sonic airflow crush-activation can be used to replace 50% white carbon. The composite material activated ultrafine gypsum/butadiene-styrene rubber shows a good mechanical performance. No sharp difference of transparency can be discerned between its vulcanized rubber and that of white carbon.

Keywords ultrafine gypsum, transparent butadiene-styrene rubber, reinforcing effect