

改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料的制备及性能研究

陶玉虎¹ 刘志同¹ 丁国新^{1*} 王玉梅²

(1.安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232001;

2.东莞市汉维科技股份有限公司,东莞 523500)

摘要 玄武岩纤维具有优秀的稳定性,良好的力学性能,以及环保和廉价等特点。采用冰醋酸对玄武岩纤维进行改性,并制得改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料。探讨了改性玄武岩纤维用量对橡胶复合材料的力学性能、热稳定性能的影响。结果表明:虽然添加改性玄武岩纤维降低了橡胶复合材料的力学性能,但可以有效降低橡胶复合材料的损耗因子;添加改性玄武岩纤维有利于提高橡胶复合材料的热稳定性;添加6份改性玄武岩纤维条件下纤维分布最理想,改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料的综合性能最优,130℃的损耗因子为0.029。

关键词 玄武岩纤维,天然橡胶,复合材料,损耗因子

Preparation and property of modified basalt fiber/natural rubber composite

Tao Yuhu² Liu Zhitong¹ Ding Guoxin¹ Wang Yumei²

(1.School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001; 2.CHNV Technology Co., Ltd., Dongguan 523500)

Abstract Basalt fiber has excellent stability, good mechanical properties, and environmental protection and cheap features. Basalt fiber modified by glacial acetic acid was used to prepare modified basalt fiber/natural rubber composites. The effects of modified basalt fiber content on the mechanical properties and thermal stability of composites were studied. Results showed that modified basalt fiber can reduce the loss factor of rubber composite effectively while reduced the mechanical properties. The addition of modified basalt fiber was beneficial to improve the thermal stability of composites. Fiber distribution was ideal and the comprehensive performance of composites was the best when 6 parts modified basalt fiber were added. The loss factor at 130℃ was 0.029.

Key words basalt fiber, natural rubber, composite, loss factor

随着科技不断发展,环境问题越来越得到人们的重视,秉承可持续性发展的理念,人们逐渐将研究重点由传统材料转向绿色环保、可持续和可循环利用的绿色环境材料^[1]。

近年来,纤维增强高分子复合材料特别是天然纤维备受关注。其中玄武岩是一种十分优秀的天然原料,它普遍存在于地球的各个角落,因此价格低廉,有利于玄武岩纤维的生产和应用。玄武岩石料由SiO₂等几种氧化物共同组成,结构十分特别,制得的玄武岩纤维不仅具有良好的力学性能,耐高温,优异的稳定性,良好的耐化学性,易于加工,无毒,环

保和廉价^[2-4],而且具备了良好的低滚动阻力。

对玄武岩纤维的研究多在基体增强方面,武卫莉等^[5]采用玄武岩纤维制备了玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料,达到改善硅橡胶物理性能的目的。Wei等^[6]对玄武岩纤维的改性应用有所研究,但对其用于降低橡胶滚动阻力的研究还不多。降低橡胶滚动阻力的研究集中在溶聚丁苯橡胶的使用^[7],炭黑、白炭黑互配使用^[8]以及通过环氧改性对天然橡胶分子进行设计^[9]等。

本研究以绿色橡胶为目的,经过冰醋酸处理得到改性后的玄武岩纤维,然后用改性后的玄武岩纤

基金项目:2016年安徽省大学生创新创业训练计划项目(201610361265);安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(gxyq2018015)

作者简介:陶玉虎(1992-),男,硕士,研究方向为橡胶复合材料。

联系人:丁国新。

维制备了改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料。探讨了改性玄武岩纤维用量对橡胶复合材料力学性能、动态力学性能、热稳定性以及硫化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

冰醋酸(分析纯),宿州化学试剂有限公司;天然橡胶,马来西亚;玄武岩纤维(纤维平均单丝直径 $15\mu\text{m}$,长 3mm ,工业级),南京曼卡特有限公司;炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂 4020NA、促进剂 NS、促进剂 TMTD、硫磺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

开放式炼胶机(XK-160 型),江阴市华丰橡机有限公司;平板硫化机(350×350 型),郑州鑫和机器制造有限公司;微机控制电子万能试验机(WDW-50 型),深圳凯强利试验仪器有限公司;橡胶硬度计(LX-A 型),上海自九量具有限公司;无转子硫化仪(KY6002 型),江都市开源试验机械厂;橡胶加工分析测试仪(RPA-8000 型),高铁科技股份有限公司;热失重及差热扫描联用仪(TG-DSC,SDT-2960 型),美国 TA 公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本 HITACHI 公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 玄武岩纤维的改性

称取一定量的玄武岩纤维放入大烧杯中,缓慢倒入一定量的冰醋酸(1mol/L),采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌,使玄武岩纤维分散开,2h 后停止搅拌将玄武岩纤维从烧杯中取出,反复抽滤洗净后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司) 60°C 烘干 48h,即制得改性玄武岩纤维^[10]。

1.2.2 基本配方

天然橡胶 100 份,炭黑 40 份,氧化锌 5 份,硬脂酸 1.5 份,防老剂 4020NA 1.5 份,促进剂 NS 1 份,促进剂 TMTD 0.3 份,硫磺 2 份,改性玄武岩纤维若干。

1.2.3 改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料的制备

称取一定量天然橡胶,采用开放式炼胶机(XK-160 型,江阴市华丰橡机有限公司)塑炼 5min 后,依次加入改性玄武岩纤维、氧化锌、硬脂酸、防老剂 4020NA、促进剂 NS、炭黑、促进剂 TMTD 和硫磺,混炼温度 $40\sim 50^\circ\text{C}$,混炼 25min,混炼结束后静置

16h 以上,得到混炼胶。将制得的混炼胶采用平板硫化机(350×350 型,郑州鑫和机器制造有限公司)进行硫化,硫化条件为 145°C 、 12MPa 、 10min ,即制得改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料(以下简称橡胶复合材料)。

1.4 样品测试

拉伸强度根据 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测试》进行测试,拉伸速度 30mm/min 。撕裂强度根据 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,拉伸速度 50mm/min 。邵尔 A 硬度根据 GB/T 531—1999《硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定》进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本 HITACHI 公司)对样品进行形貌测试。采用橡胶加工分析测试仪(RPA-8000 型,高铁科技股份有限公司)对样品进行测试。采用热失重及差热扫描联用仪(TG-DSC,SDT-2960 型,美国 TA 公司)对样品进行测试,温度范围 $30\sim 700^\circ\text{C}$,升温速率 10°C/min ,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 改性玄武岩纤维用量对橡胶复合材料力学性能的影响

橡胶复合材料的力学性能见表 1。从表 1 可知,当改性玄武岩纤维的用量增多,橡胶复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都有小幅度的降低,直角撕裂强度的降低在添加过量纤维时较为明显,邵氏 A 硬度则不断提高。这是因为玄武岩纤维与天然橡胶相容性较差,且由于玄武岩纤维本身性质,在橡胶中难以分散易发生团聚,使纤维难以完全浸润到橡胶基体中,从而导致纤维和橡胶基体之间的粘合度变差,受力时就容易从基体中被拔出。另一方面,玄武岩纤维在基体中排列并非完全一致,难以起到骨架作用,因此表现出拉伸强度、断裂伸长率和直角撕裂强度的降低。

表 1 橡胶复合材料的力学性能

力学性能	改性玄武岩纤维用量/份					
	0	2	4	6	8	10
邵氏 A 硬度/度	73.00	76.00	78.00	78.20	78.70	79.50
拉伸强度/ MPa	25.40	24.50	23.60	22.85	21.20	20.80
断裂伸长率/%	607.50	580.00	566.60	550.70	501.40	492.60
直角撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	57.30	51.90	44.40	40.40	37.60	29.90

2.2 温度对橡胶复合材料损耗因子的影响

温度对橡胶复合材料损耗因子的影响见图 1。从图可以看出,随着温度的升高,天然橡胶复合材料的损耗因子呈先下降后上升态势,在 60~130℃ 条件下,橡胶复合材料随着温度升高链段运动内摩擦阻力变小,损耗因子呈下降趋势,在 130~150℃ 条件下损耗因子为最低,超过 150℃ 后链段阻力更小,橡胶发生蠕变导致损耗模量提高,损耗因子呈上升趋势^[11],在玄武岩纤维用量为 6 份,130℃ 条件下,橡胶复合材料的损耗因子为 0.029,说明胶料的滚动阻力降低。主要原因可能是少量玄武岩纤维可以与炭黑发生作用,有利于炭黑的分散,减少炭黑填料间的网络结构,起到减少填料摩擦生热的作用,但玄武岩纤维用量过多时难以分散均匀反而会增加填料间的摩擦和生热^[12]。

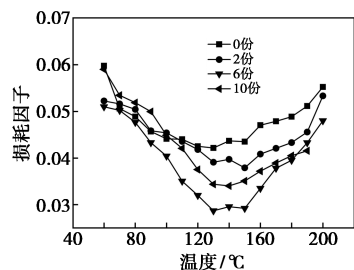


图 1 温度对橡胶复合材料损耗因子的影响

2.3 改性玄武岩纤维用量对橡胶复合材料热稳定性的影响

0 份和 6 份改性玄武岩纤维的橡胶复合材料 TG 和 DTG 曲线见图 2。0 份和 6 份改性玄武岩纤维的橡胶复合材料的热性能见表 2。从图 2、表 2 可以看出,添加 6 份改性玄武岩纤维的橡胶复合材料的热降解温度(失重率为 5% 条件下)、峰值温度、终止温度、失重率(700℃ 条件下)分别为 330.7℃、378.5℃、494.7℃、65.8%,比未添加改性玄武岩纤维的橡胶复合材料分别提高了 6.9℃、6.8℃、6.9℃、3.1%。研究结果表明:玄武岩纤维可以在较小程度上延缓橡胶基体的热性能,热稳定性变好。

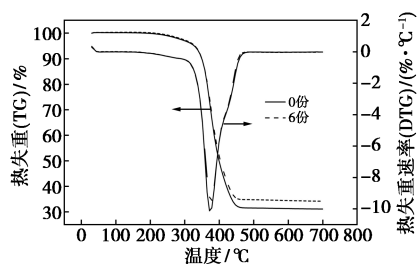


图 2 0 份和 6 份改性玄武岩纤维橡胶复合材料的 TG 和 DTG 曲线图

表 2 0 份和 6 份改性玄武岩纤维的橡胶复合材料的热性能

改性玄武岩 纤维用量/份	特征参数			
	起始降解 温度/℃	峰值 温度/℃	终止 温度/℃	失重率/ %
0	323.8	371.7	487.8	68.9
6	330.7	378.5	494.7	65.8

2.4 SEM 分析

玄武岩纤维改性前后的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,未经冰醋酸处理处理的玄武岩纤维表面比较光滑。从图 3(b)可以看出,经过冰醋酸处理后的玄武岩纤维表面有一层被腐蚀变为较细小的颗粒,有效增加了材料的比表面积和表面粗糙度。

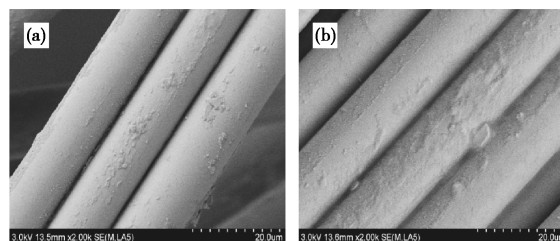


图 3 玄武岩纤维改性前(a)后(b)的 SEM 图

橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图见图 4。从图可以看出,2 份改性玄武岩纤维用量的橡胶复合材料中的纤维过于稀疏[见图 4(a)],6 份改性玄武岩纤维用量的橡胶复合材料中纤维分布最为理想[见图 4(b)],10 份改性玄武岩纤维用量的橡胶复合材料的纤维在基体内部发生堆积[见图 4(c)];由于改性玄武岩纤维在橡胶中难以完全分散均匀,纤维受力后易从基体中拔出,纤维在基体中的排列并非

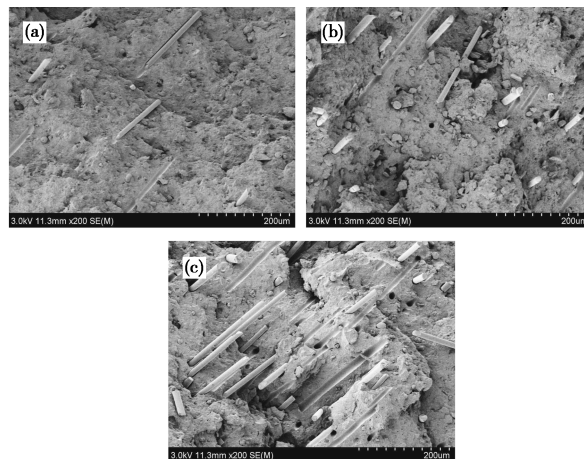


图 4 橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图
[改性玄武岩纤维用量:(a)2 份,(b)6 份,(c)10 份]

完全一致,难以起到骨架作用,导致橡胶复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和直角撕裂强度有所降低。

3 结论

加入改性玄武岩纤维制得的改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都有小幅度下降,撕裂强度下降较为明显。随着改性玄武岩纤维用量增加,改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料的损耗因子呈先下降后上升的态势,在改性玄武岩纤维用量为 6 份、130℃ 条件下,制得的改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料的损耗因子最小为 0.029。添加改性玄武岩纤维对改性玄武岩纤维/天然橡胶复合材料的热稳定性有微小提高,拉伸强度、断裂伸长率和直角撕裂强度有所降低。

参考文献

- [1] Fiorea V, Scalicia T, Bella G D, et al. A review on basalt fibre and its composites[J]. Composites Part B, 2015, 74: 74-94.
- [2] Wei B, Cao H, Song S. Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxyresin composites in seawater[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 426-431.

- [3] Borhan T M. Properties of glass concrete reinforced with short basalt fiber[J]. Materials & Design, 2012, 42: 265-271.
- [4] Sheldon G L. Forming fibres from basalt rock[J]. Platinum Metals Review, 1977, 21(1): 18-24.
- [5] 武卫莉, 蔡金跃. 玄武岩短纤维/硅橡胶复合材料性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(12): 715-719.
- [6] Wei B, Cao H, Song S. Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings[J]. Composite Part A, 2011, 42(1): 22-29.
- [7] 姚居峰, 王文芳, 董栋. 官能化溶聚丁苯橡胶在低滚动阻力轮胎书的力学性能评价[J]. 中国橡胶, 2015, 31(7): 46-48.
- [8] 郑蕊, 陈益艺, 赵素合. 不同结构充油溶聚丁苯橡胶/炭黑/白炭黑复合材料的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(1): 49-54.
- [9] 何灿忠. 高性能轮胎专用胶-环氧化天然橡胶及其纳米增强材料的结构与性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2013.
- [10] 郭昌盛, 杨建忠, 姚一军. 连续玄武岩纤维改性方法的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(1): 25-28.
- [11] 郝敏, 苏正涛, 黄艳华, 等. 白炭黑对苯基硅橡胶动态力学性能的影响[J]. 有机硅材料, 2013, 27(1): 6-9.
- [12] 韩丙凯. 节能型轮胎胎面胶滚动阻力的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.

收稿日期: 2017-03-20

修稿日期: 2018-04-27

(上接第 59 页)

3 结论

通过向基体中添加 GO-ZnO 填料, 制得的 PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料的摩擦系数和磨损率都降低, 石墨烯均匀地分散在复合材料中, 并且在树脂基体内形成了良好的导热网络结构, 热稳定性、机械性能也有一定程度的提高。在加入 1.5% GO-ZnO 条件下, 制得的 PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料的摩擦系数为 0.2 左右, 磨损率为 $13 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}(25^\circ\text{C})$, 拉伸强度达到 265.0MPa, 弯曲强度达到 262.7MPa。

参考文献

- [1] 赵稼祥. 东丽公司碳纤维及其复合材料的进展[J]. 高科技纤维与应用, 2000, 25(4): 19-23.

- [2] 杨晓峰. 碳纤维复合材料抽油杆研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(S2): 63-65.
- [3] 贺福, 赵建国, 王润娥. 碳纤维工业的长足发展[J]. 高科技纤维与应用, 2000, 25(4): 9-13.
- [4] 贺福, 赵建国, 王润娥. 粘胶基碳纤维[J]. 化工新型材料, 1999, 27(1): 3-10.
- [5] Luan J S, Wang G B. Influence of the addition of lubricant on the properties of poly(ether ether ketone) fibers[J]. Polymer Engineering and Science, 2013, 53: 2254-2260.
- [6] Luan J S, Wang G B. Preparation and characterization of high-performance poly(ether ether ketone) fibers with improved spinnability based on thermotropic liquid crystalline poly(aryl ether ketone) copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130: 1406-1414.
- [7] Hummers W, Offeman R. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

收稿日期: 2017-03-17

修稿日期: 2018-04-28

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org