

超细碳酸钙填充粉末 SBR 的制备 及其硫化胶的性能

王炼石 吴向东 贾德民 郑立楷*

(华南理工大学 510641)

摘要 填充型粉末 SBR 以高分子电解质为包覆剂,以超细碳酸钙为填充剂通过共沉法制成,在适当的反应条件下其粒径 $\leq 0.9\mu\text{m}$ 。粉末 SBR 硫化胶有良好的力学性能,包覆剂对 SBR 有补强作用。SEM 分析显示超细碳酸钙在硫化胶中主要以原生粒子和团粒存在,其粒径分别为 0.05 和 $1\mu\text{m}$ 左右。DSC 分析表明,在粉末橡胶中,SBR 的玻璃化温度 T_g 和包覆剂晶体的熔点 T_m 随着超细碳酸钙填充量的增加而下降。

关键词 粉末 SBR, 包覆剂, 超细碳酸钙

粉末橡胶是粒径小于 1mm,在贮运过程中不会自粘结团的橡胶材料^[1]。其用途可分两大类,一类是用于塑料增韧^[2],另一类是取代传统的块状橡胶^[3-5],用塑料的加工方法如注射模压等加工成橡胶制品,以达到减少设备投资、简化工艺过程、节省能源、有利于生产过程的自动化控制和提高生产效率等目的。目前世界工业发达国家已用粉末橡胶部分替代块状橡胶,粉末橡胶主要是粉末丁苯橡胶(粉末 SBR)、粉末丁腈橡胶(粉末 NBR)、粉末天然橡胶(粉末 NR)、粉末氯丁橡胶(粉末 CR)等,应用于胶管、胶鞋、胶带、粘合剂、模压制品等产品的生产。继用淀粉黄原酸酯交联包覆法制备出粉末 NBR^[6]后,我们又用高分子电解质凝聚共沉法成功地研制出超细碳酸钙填充的粉末 SBR。本文主要对超细碳酸钙填充粉末 SBR 及其硫化胶的性能作进一步研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR-1502 胶乳,干固体含量 21%—24%,山东齐鲁石化总公司橡胶厂产品;超细碳酸钙(未改性),广东恩平广平化工厂产品;包覆剂,高分子电解质,实验室合成;絮凝

剂,水溶性金属盐。

1.2 试样制备

超细碳酸钙填充粉末 SBR 是以 SBR 乳液为原料,以高分子电解质为包覆剂,以超细碳酸钙为填充隔离剂,金属盐水溶液为絮凝剂,采用凝聚共沉法制备的。操作过程如下:将包覆剂与超细碳酸钙混合成悬浮液倾入 SBR 乳液中,搅拌半小时后加入絮凝剂,包覆剂立即发生凝聚并同 SBR 粒子、超细碳酸钙共沉。滤去水分,用自来水洗涤 3—4 次,脱水、过筛,在 80℃ 下干燥至恒重,得超细碳酸钙填充粉末 SBR。

按照试验配方,将所有配合剂加入粉末 SBR 中,混合均匀后在 6 英寸双辊开炼机上混炼,薄通 10 次,用 25t 电热平板硫化机在 148℃ 下硫化试样。基本配方(重量份)为:超细碳酸钙填充粉末 SBR(扣除超细碳酸钙) 100;硫黄 2;氧化锌 5;石蜡 1;促进剂 DM/TT 或 DM/D 变量。

1.3 测试

按 GB528—82,GB513—76 和 GB529—81 裁制试片并测定试样的力学性能。用 S-550 扫描电子显微镜(SEM)观察超细碳酸钙填充粉末 SBR 的粒子形貌、硫化胶拉伸断面

* 94 届本科毕业生。

形貌和超细碳酸钙的分散性。用杜邦 1090 型热分析仪以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率作差示扫描量热(DSC)分析。

2 结果与讨论

2.1 影响超细碳酸钙填充粉末 SBR 粒径的因素

2.1.1 包覆剂用量

在粉末化过程中,包覆剂起关键作用,其用量将决定产物的粒径。由表 1 可见,超细碳酸钙填充量固定为 100 份时,随着包覆剂用量增加,粉末 SBR 粒径逐渐减小。包覆剂用量为 10 份时,98% 以上的产物通过 0.9mm 筛,余下不能过筛的只是极少量结皮。另外,包覆剂用量越大,粒子表面越光滑。

表 1 包覆剂用量与粉末 SBR 粒径的关系

包覆剂用量 份	粒径分布,(重量)%			
	>2.0mm	≤2.0mm	≤0.9mm	≤0.45mm
2.5	10.2	89.8	0	0
5.0	9.5	90.5	37.6	0
7.5	5.3	94.7	88.3	30.0
10.0	0.7	99.3	98.5	53.4

注:超细碳酸钙填充量为 100 份。

2.1.2 超细碳酸钙填充量

在 SBR 粉末化体系中,超细碳酸钙既作为填充剂,又起隔离作用,填充量越大,产物的粒径越小,外观越光滑,颜色越白。实际上,超细碳酸钙可以大量填充。至于具体的填充量,则视粉末 SBR 的用途而定。由表 2 可见,

表 2 超细碳酸钙填充量与粒径的关系

项 目	超细碳酸钙填充量,份				
	25	42.9	66.7	100	150
粒径分布,(重量)%					
>2.0mm	1.4	1.1	0.9	0.7	0.4
≤2.0mm	98.6	98.9	99.1	99.3	99.6
≤0.9mm	97.2	97.6	98.2	98.5	99.2
≤0.45mm	28.1	32.5	42.7	53.4	94.8
门尼粘度 ML					
(1+4)100 C	53	63	77	86	108

注:包覆剂用量为 10 份。

当包覆剂用量为 10 份时,填充 25 份超细碳酸钙,产物 97% 以上可以通过 0.9mm 筛;填充量增加到 150 份时,产物 94% 以上可以通过 0.45mm 筛。此外,产物粒子的粘结性随着超细碳酸钙填充量的增加而降低,填充量超过 150 份时,产物粒子无粘结性。产物门尼粘度随超细碳酸钙填充量的增加而提高。

2.2 超细碳酸钙填充粉末 SBR 的硫化速率及其硫化胶的力学性能

2.2.1 促进剂用量的影响

用半有效硫化体系硫化 SBR 时,促进剂 DM/TT 和 DM/D 是常用的并用体系。表 3 示出了用这两种促进剂并用体系硫化超细碳酸钙填充粉末 SBR 时,其用量对硫化速率和硫化胶力学性能的影响。从表 3 可见,随着促进剂 DM/TT 用量的减少,焦烧时间和正硫化时间延长,硫化胶的拉伸强度出现峰值,300% 定伸应力、撕裂强度和硬度下降,扯断伸长率和扯断永久变形逐渐增加。用促进剂 DM/D 体系时,在试验范围内,除拉伸强度未出现峰值以及撕裂强度比用促进剂 DM/TT 体系稍低外,其它性能均与用 DM/TT 体系的基本相同。试验表明,促进剂 DM/TT 和 DM/D 的用量分别为 0.90/0.08 和 0.70/0.30 时,可以获得合理的硫化速率,硫化胶的综合性能也比较好。

2.2.2 包覆剂用量的影响

用促进剂 DM/TT(0.90/0.08)和 DM/D(0.70/0.30)硫化包覆剂用量不同的胶料的试验结果如表 4 和 5 所示。试验结果表明,不管超细碳酸钙用量为 42.9 份还是 100 份,随着包覆剂用量的增加,焦烧时间和正硫化时间缩短,原因是在配方中硫化剂用量固定不变,而 SBR 纯胶的含量随包覆剂用量增加而相应减少,硫化剂在纯胶中的浓度相应提高,导致焦烧时间和正硫化时间缩短。在超细碳酸钙填充量不变时,随着包覆剂用量的增加,硫化胶的各项性能指标逐渐上升,在 10 份以内,硫化胶的 300% 定伸应力、拉伸强度

表 3 促进剂用量与硫化速率和硫化胶力学性能的关系

促进剂用量 份	焦烧时间 min	正硫化时间 min	300%定伸 应力, MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN·m ⁻¹	邵尔 A 型 硬度, 度	扯断永久 变形, %
DM/TT								
1.20/0.30	1.5	4.0	4.5	4.5	300	43.6	80	14
1.10/0.10	3.0	6.5	4.3	6.6	433	36.9	69	16
0.90/0.08	3.5	10.0	4.2	11.2	583	33.5	68	32
0.70/0.06	3.5	11.0	3.8	10.3	610	31.7	66	40
DM/D								
2.00/0.80	1.5	4.5	5.4	7.1	390	30.7	71	20
1.00/0.44	2.0	9.0	5.0	9.1	455	28.5	69	28
0.80/0.34	3.0	9.5	4.3	10.0	550	27.7	68	30
0.70/0.30	3.0	10.0	4.1	11.7	565	27.2	66	41
0.60/0.24	5.5	17.5	2.2	12.8	755	25.7	57	45

注:超细碳酸钙填充量为 100 份。

表 4 包覆剂用量与硫化速率和硫化胶力学性能的关系

项 目	超细碳酸钙填充量·份									
	0	42.9					100			
	包覆剂用量·份									
	2.5	2.5	5.0	7.5	10.0	2.5	5.0	7.5	10.0	
焦烧时间,min	10.5	7.0	4.5	4.0	3.5	6.0	4.5	4.0	3.5	
正硫化时间,min	17.0	12.5	11.5	10.5	10.0	13.5	11.0	10.5	10.0	
300%定伸应力,MPa	1.2	2.3	3.0	3.1	3.8	2.9	3.3	3.9	4.2	
拉伸强度,MPa	2.2	5.8	8.8	9.4	10.6	8.3	9.0	10.8	11.2	
扯断伸长率,%	565	590	640	667	600	707	600	610	583	
撕裂强度.kN·m ⁻¹	15.5	19.6	23.4	25.3	25.8	19.3	25.1	28.5	30.1	
邵尔 A 型硬度,度	49	54	56	56	57	57	58	59	68	
扯断永久变形,%	7	16	16	20	28	26	28	31	32	

注:促进剂 DM/TT 用量为 0.90/0.08 份。

表 5 包覆剂用量与硫化速率和硫化胶力学性能的关系

项 目	超细碳酸钙填充量,份								
	0	42.9					100		
	包覆剂用量,份								
	2.5	2.5	5.0	7.5	10.0	2.5	5.0	7.5	10.0
焦烧时间,min	8.0	6.0	4.5	4.0	3.0	4.5	4.0	3.5	3.0
正硫化时间,min	16.5	14.5	13.5	13.0	10.0	13.5	11.0	10.5	10.0
300%定伸应力,MPa	1.2	2.4	2.6	2.7	3.0	3.0	3.1	4.4	4.5
拉伸强度,MPa	2.4	7.8	8.6	9.1	9.6	10.0	10.2	11.8	12.1
扯断伸长率,%	500	570	630	625	593	640	578	590	565
撕裂强度,kN·m ⁻¹	17.0	18.9	23.4	24.3	25.2	23.4	24.0	27.2	27.7
邵尔 A 型硬度,度	51	54	57	57	59	60	62	64	66
扯断永久变形,%	8	16	20	22	24	24	28	34	35

注:促进剂 DM/D 用量为 0.70/0.30 份。

和撕裂强度均有提高。在超细碳酸钙填充量为 42.9 份时,拉伸强度的提高尤为显著。由

此可见,包覆剂对 SBR 有补强作用,但补强效果与超细碳酸钙的填充量有关。超细碳酸

钙填充量低时,包覆剂的补强效果比较显著,填充量高时效果降低。

2.2.3 超细碳酸钙填充量的影响

在配方中固定促进剂 DM/TT,DM/D 和包覆剂的用量,超细碳酸钙的填充量则由 25 份逐步增加到 150 份,测得胶料的硫化速率和硫化胶的力学性能见表 6。试验表明,胶料的焦烧时间和正硫化时间与超细碳酸钙的

填充量无关,两种促进剂并用体系的焦烧时间分别为 3.5 和 3min,正硫化时间均为 10min,但随着超细碳酸钙填充量的增加,硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度出现峰值,撕裂强度、硬度和扯断永久变形逐步增大。当超细碳酸钙填充量为 100 份时,硫化胶的综合性能较好。

超细碳酸钙对 SBR 有补强作用。然而在

表 6 超细碳酸钙填充量与硫化速率和硫化胶力学性能的关系

超细碳酸钙填充量 份	焦烧时间 min	正硫化时间 min	300%定伸 应力,MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN·m ⁻¹	邵尔 A 型 硬度,度	扯断永久 变形,%
促进剂 DM/TT 用量 0.90/0.08 份								
0	3.5	10	2.2	10.2	685	23.8	55	15
25	3.5	10	3.1	9.9	600	24.3	57	16
42.9	3.5	10	3.8	10.6	600	25.8	58	28
66.7	3.5	10	4.1	11.5	675	26.1	60	32
100	3.5	10	4.2	12.2	610	30.1	68	34
150	3.5	10	3.7	9.1	620	40.0	69	48
促进剂 DM/D 用量 0.70/0.30 份								
0	3	10	3.4	11.0	560	19.5	56	10
25	3	10	3.5	11.3	640	25.0	58	12
42.9	3	10	3.9	12.6	593	25.3	60	16
66.7	3	10	4.3	11.8	530	25.8	62	24
100	3	10	4.1	11.7	600	29.4	66	44
150	3	10	4.0	9.5	593	38.9	68	64

注:包覆剂用量为 10 份。

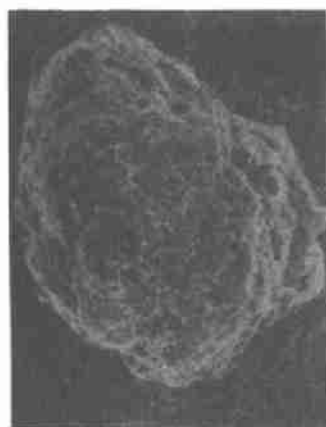
超细碳酸钙填充粉末 SBR 中,超细碳酸钙的补强效果却因包覆剂用量的大小而异。由表 6 可见,当包覆剂用量为 10 份时,超细碳酸钙填充量由 0 份逐渐增加到 100 份,硫化胶的拉伸强度上升缓慢,即使不填充超细碳酸钙,硫化胶的拉伸强度也达 10MPa 以上。但试验证明,当包覆剂用量为 2.5 份,而超细碳酸钙填充量分别为 0,42.9 和 100 份时,硫化胶的拉伸强度用促进剂 DM/TT 硫化时分别为 2.2,5.8 和 8.3MPa(见表 4),用促进剂 DM/D 硫化时分别为 2.4,7.8 和 10.0MPa(见表 5),提高的幅度较大。由此可见,当包覆剂用量低时,超细碳酸钙的补强效果比较显著,包覆剂用量高时,超细碳酸钙的补强效果降低。

由上可见,超细碳酸钙填充粉末 SBR 有

合理的硫化速率;当包覆剂用量为 10 份和超细碳酸钙填充量为 100 份时,其硫化胶有良好的力学性能,且接近于超细碳酸钙补强的 SBR 硫化胶的水平^[7,8]。

2.3 超细碳酸钙填充粉末 SBR 及其硫化胶的微观结构

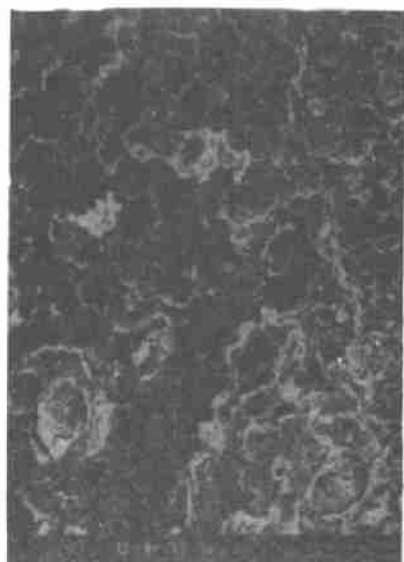
由扫描电镜图 1a 可见,超细碳酸钙填充粉末 SBR 宏观粒子形状不规则,表面粘附了许多细小粒子。局部放大图(图 1b)显示,这些细小粒子是超细碳酸钙团粒(图中的白色颗粒),粒径 2—10μm;细小粒子的基部是 SBR 与超细碳酸钙的共混体,其表面覆盖一层硬质薄膜,这层薄膜是包覆剂经干燥后形成的。包覆膜和超细碳酸钙团粒的隔离作用使粒子不会相互粘结成团。共混体中有许多不规则空穴(图 1b 中黑色部分),是水分蒸发



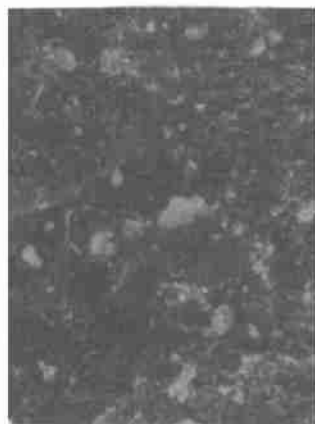
(a)放大100倍



(b)放大3000倍



(a)放大1000倍



(b)放大2000倍

图1 超细碳酸钙填充粉末SBR粒子形貌

后形成的。

图2a显示,超细碳酸钙填充粉末SBR硫化胶试样的拉伸断面粗糙,呈层状撕裂,层面垂直于应力方向;断面上嵌有坚硬的卵状超细碳酸钙大团粒及其剥落后留下的空穴,粒径为 $8\mu\text{m}$ 左右,是在粉末化阶段超细碳酸钙被包覆剂粘结而成。这些大团粒造成了硫化胶试样中的缺陷,在拉伸作用下成为应力集中点而首先破裂,从而降低了试样的力学性能,断面上还存在粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右的超细碳酸钙小团粒,但从局部放大图(图2b)来看,超细碳酸钙主要以原生粒子存在,粒径为

图2 超细碳酸钙填充粉末SBR硫化胶试样拉伸断面形貌

$0.05\mu\text{m}$ 左右。从图2a和b还可以看出,分散的原生粒子、大小团粒中的原生粒子表面光滑。原因是超细碳酸钙粒子表面覆盖了一层包覆剂结晶膜,该结晶膜与SBR因极性相差大而不相容,相界面结合不牢固,在外力作用下易剥离,从而留下表面光滑的粒子。这种相界面结构不利于提高试样的拉伸强度。由此可见,要进一步提高超细碳酸钙填充粉末SBR硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度,必须解决两个问题,一是尽可能使超细碳酸

钙以原生粒子状态分散于 SBR 基体中,二是提高覆盖于超细碳酸钙表面的包覆膜与 SBR 的相容性。前一问题可通过选用适当的工艺对超细碳酸钙进行预分散然后再加入 SBR 粉末化体系中以解决。后一问题以及前述包覆剂和超细碳酸钙对 SBR 的补强效应则与 SBR、包覆剂和超细碳酸钙三者之间的相互作用以及由此形成的结构与形态密切相关,其机理比较复杂,有待于进一步研究。

2.4 DSC 分析

图 3 的 DSC 曲线显示,含 10 份包覆剂的 SBR 的玻璃化温度 T_g 为 -56.8°C (曲线 1),而纯 SBR 的 T_g 为 -60°C 。由此可见,即使 SBR 与包覆剂完全不相容,但其共混物的 T_g 仍比 SBR 的提高了 3.2°C ,说明二者相界面的分子也略有相互作用,这也许是包覆剂微晶对 SBR 具有补强作用的原因之一。包覆剂用量为 10 份、超细碳酸钙填充量分别为 42.9 (曲线 2) 和 100 份 (曲线 3) 的粉末 SBR,其 T_g 分别为 -57.8 和 -59°C ,可见超细碳酸钙可降低 SBR 与包覆剂混合物的 T_g 。这些结果表明,SBR 粉末化后其 T_g 提高不明显,因此回弹性不会降低。DSC 分析还表明,包覆剂晶体的熔化温度因介质而异:在 SBR 中为 142.8°C ,在含 42.9 和 100 份超细碳酸钙的 SBR 中分别为 132 和 129°C ,可见包覆剂晶体的熔点随超细碳酸钙填充量的增加而

降低。

3 结论

(1)超细碳酸钙填充粉末 SBR 的粒径主要由包覆剂的用量决定,超细碳酸钙对橡胶粒子有隔离作用。

(2)超细碳酸钙填充粉末 SBR 的硫化行为与纯 SBR 基本相同,其硫化胶有良好的力学性能。在超细碳酸钙填充量低时,包覆剂对硫化胶有明显的补强作用;在包覆剂用量低时,超细碳酸钙对硫化胶有明显的补强作用,二者在用量高时没有协同作用。

(3)在硫化胶中,超细碳酸钙大部分以原生粒子存在,小部分以团粒结构存在;粒子表面覆盖一层包覆剂结晶膜。

(4)包覆剂的存在使 SBR 的 T_g 有所提高,加入超细碳酸钙后其 T_g 又降低至接近纯 SBR 的 T_g 。超细碳酸钙的存在,使包覆剂晶体的熔点降低。

参考文献

- 1 Widmer H and Milner P W. Powdered rubber. Rubber Age, 1974; 106(11): 41—46
- 2 L. I. 纳斯(美)主编,黄锐,曾邦禄等译,张承琦校. 聚氯乙烯大全(第二卷). 北京:化学工业出版社, 1985: 626—627
- 3 Roak N M. Powdered rubbers; salvation, a nonentity, or just a flash in the pan? European Rubber Journal, 1974; 156(10): 52—69
- 4 Schroeder H E. Powders——turning the dream into reality. European Rubber Journal, 1976; 158(12): 17—22, 33
- 5 Evans C W. Powdered polymers at work. Rubber Age, 1976; 108(8): 19—24
- 6 王炼石,孙宁等. 用淀粉黄原酸酯交联包覆法制备粉末丁腈橡胶. 橡胶工业, 1992; 39(8): 471—474
- 7 Rothon R. The CaCO_3 challenge. European Rubber Journal, 1984; 166(10): 37—42
- 8 杨清芝,侯耀永等. 碳酸钙在橡胶中分散性的研究. 橡胶工业, 1991; 38(1): 39—42

收稿日期 1995-04-04

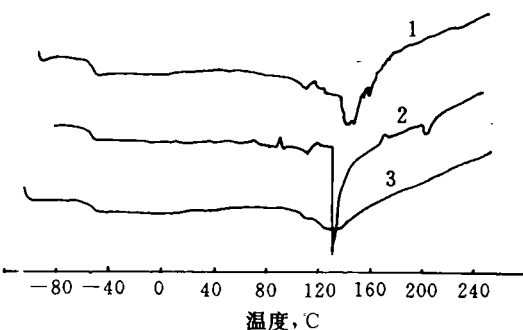


图3 粉末 SBR 的 DSC 曲线

Properties of SBR Powder Filled with Ultra-fine Calcium Carbonate and Its Vulcanizate

Wang Lianshi, Wu Xiangdong, Jia Demin and Zheng Likai

(South China University of Science and Technology 510641)

Abstract The filled SBR powder was prepared by co-precipitation with polyelectrolyte as encapsulant, ultra-fine calcium carbonate as filler. The product with particle size $\leq 0.9\mu\text{m}$ could be obtained under appropriate conditions. The vulcanizate of SBR powder showed good mechanical properties because of the reinforcement of encapsulant. It was showed by SEM that the ultra-fine calcium carbonate was present in the vulcanizate primarily in the form of primary and aggregated particules with the size of about $0.05\mu\text{m}$ and $1\mu\text{m}$ respectively. It was showed by DSC that T_g of SBR in the filled SBR powder and T_m of the encapsulant crystal decreased as the level of the ultra-fine calcium carbonate increased.

Keywords SBR powder, encapsulant, ultra-fine calcium carbonate

大航工控 总有一款适合您

石家庄开发区大航智能工程公司'95 首推微电脑数显三针记录仪 6500 元·台⁻¹

技术指标:内、外温适用范围 0—200℃; 内外温测温误差小于 1℃; 长期温漂小于 1℃; 外温调控误差小于 1℃; 内压范围 0—4MPa, 误差小于 0.02MPa (带瞬时掉压记录)。

性能指标:高可靠、免维护、无干扰、保用五年。

大航公司重申:大航工控 实行三包 保修两年 长期服务

(包退条件:三个月内①不满足使用要求②同类产品中有更好的)

公司有关人员具有多年从事轮胎等效硫化之经验,已基本掌握轮胎等效硫化之内涵。公司的“外胎硫化罐单回路控制器”和“个体硫化机单回路控制器”均采用内、外温同时等效之理论,可保证内温 110—190℃、外温 125—170℃ 范围内产品硫化合格(某厂物理试验结果:综合指标历年之冠,对附着力、硬度、拉力、伸长、变形、磨耗等指标均有明显改进)(注:等效模式也可按厂家要求设计)。详见本刊 1995 年第 2 期广告。

简介:公司创建于 1993 年,拥有各类专业人才,两年来,公司已独立设计十多项高技术产品,技术指标多居国内先进水平,已获两项国家专利,专利号 ZL 93222022.3 ZL 94200862.6(实用新型),其中,个体硫化机等等效硫化单回路控制器居国内先进水平。染色工艺单回路控制器及开关电源等性能指标不低于国外同类产品。

本公司深得工控之要领,在国内推出无干扰工控机,深得用户好评。

公司宗旨:信誉第一,质量为本 **公司目标:**优质,低价,打国产牌

地址 石家庄市城角庄大航智能工程公司 **邮编** 050081

电话 (0311)3015357 **联系人** 赵青振