

强威粉/氢化丁腈橡胶纳米复合材料的结构与性能

黄婷婷, 陈春花, 辛振祥*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用机械共混法制备强威粉/氢化丁腈橡胶(HNBR)纳米复合材料,研究强威粉用量对纳米复合材料结构和性能的影响。结果表明:加入少量的强威粉可显著增大复合材料的交联密度。增大强威粉用量对复合材料的应变损耗没有明显影响。当强威粉用量为 20 份时,复合材料的综合物理性能较好。强威粉的加入可以提高复合材料的热稳定性能。扫描电子显微镜分析显示,强威粉在 HNBR 中分散良好且发生取向。

关键词:氢化丁腈橡胶;强威粉;结构;性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)01-0011-05

氢化丁腈橡胶(HNBR)是丁腈橡胶(NBR)加氢后的改性产品,既有 NBR 的耐油、耐溶剂特性,又有高饱和结构赋予的耐高温、耐老化及良好的物理性能,在汽车、油田等领域具有广泛的应用^[1]。纳米复合材料是指分散相尺寸至少在某一维方向上小于 100 nm 的复合材料。以橡胶或弹性体为基体的纳米复合材料目前已显示出良好的应用前景^[2-3]。

强威粉是一种纳米级的硅酸盐填料,在合成时通过控制晶体生长得到直径为 300 nm 左右的片状结构。同时通过对强威粉表面进行改性可使其在各种橡胶中具有有良好的补强性能,从而显著提高胶料的物理性能,降低生产成本。其在三元乙丙橡胶(EPDM)、NBR 等多种橡胶中的补强水平等同于炭黑 N550 或 N660 及白炭黑,尤其适合挤出橡胶制品,如密封条、保温材料、胶管、电线电缆等。目前国内众多学者采用熔体法制备了蒙脱土/HNBR、粘土/HNBR 等纳米复合材料并对其性能进行了研究,如黄安民等^[4]研究了原位和插层法制备有机蒙脱土/HNBR 纳米复合材料, W. Herrmann 等^[5]研究了有机层状硅酸盐/HNBR 纳米复合材料的形态和动态力学性能,但有关强威粉/HNBR 纳米复合材料的研究报道较少。本工作采用机械共混法制备强威粉/HNBR

纳米复合材料,研究强威粉用量对纳米复合材料结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

HNBR, 牌号 Therban A 3407, 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 为 66, 饱和度为 0.9, 德国朗盛公司产品;强威粉, 牌号 StronWi™ KTC, pH 值为 9.5~11.5, 水分质量分数小于 0.015, 表观密度为 $(0.8 \pm 0.1) \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 片层平均直径为 300~500 nm, 平均厚度为 30~50 nm, BET 比表面积为 $35 \sim 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 中国麒祥化工有限公司产品;防老剂 4,4'-二异丙苯基二苯胺, 美国科聚亚公司产品;防老剂 2-巯基甲基苯并咪唑锌盐, 上海景惠化工有限公司产品;过氧化物 Perkadox14-40BD(双叔丁基过氧化异丙基苯质量分数为 0.4, 载体为惰性填料), 阿克苏诺贝尔公司产品;助交联剂 TAIC, 德国莱茵化学有限公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100, 炭黑 N550 30, 硬脂酸 1, 氧化锌 2, 防老剂 4,4'-二异丙苯基二苯胺 1, 防老剂 2-巯基甲基苯并咪唑锌盐 0.4, 增塑剂 NB-4 12, 过氧化物 Perkadox14-40BD 7, 助交联剂 TAIC 2, 强威粉 变量。

1.3 设备与仪器

XK-160 型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限

作者简介:黄婷婷(1985—), 女, 山东菏泽人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子材料的配合与加工研究。

* 通信联系人

公司产品;XLB 型电热平板硫化机,青岛亚东橡塑机械有限公司产品;AI-7000S 型电子拉力机和 GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

HNBR 在开炼机上进行混炼,辊筒速比为 1:1.3,辊温为 50℃左右,辊距为 0.4 mm,薄通 6 次塑化后将辊距调节至 1 mm,依次加入活化剂、防老剂、强威粉、炭黑 N550 和增塑剂,待混炼均匀后左右分别割刀 3 次,然后加入过氧化物和助交联剂,左右分别割刀 3 次,调节辊距至 0.1 mm,打三角包 6 次,下片备用。混炼胶停放 4 h 后,采用硫化仪测定胶料在 175℃下的硫化特性。混炼胶停放 24 h 后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 175℃/10 MPa×(*t*₉₀+2 min)。

1.5 测试分析

1.5.1 动态力学性能

采用橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,试验条件为:扫描温度 60℃,扫描频率 1 Hz,应变范围 0.28%~400%。

1.5.2 物理性能

拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;压缩永久变形按照 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试,压缩率为 25%,压缩条件为 100℃×24 h。

1.5.3 热稳定性能

热稳定性能采用热重(TG)分析仪进行分析,试验条件为:氮气气氛,升温速率 20℃·min⁻¹,温度 30~800℃。

1.5.4 SEM 分析

将试样拉伸断面进行喷金处理,采用 SEM 对断面形貌进行观察,扫描电压为 3.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 化学组成与作用机理

强威粉是一种纳米级的硅酸盐填料,其主要

化学成分及含量如下:二氧化硅质量分数为 0.45±0.03,氧化铝质量分数为 0.35±0.03,氧化镁质量分数不大于 0.006,氧化钙质量分数不大于 0.009,氧化钠质量分数不大于 0.006,氧化钾质量分数不大于 0.005,二氧化钛质量分数不大于 0.01,氧化锰质量分数不大于 0.000 03,灼烧减量为 13%~15%。

强威粉表面含有活性硅羟基,通过特殊表面处理后,引入两性基团:一端连接着强威粉表面的羟基,另外一端与橡胶发生反应。处理后的强威粉可以很好地分散于橡胶基体中。强威粉改性不同于常规材料的改性方法,其是在晶体合成过程中直接改性,效率更高;强威粉属于片层状,结构中高结构,该结构有利于形成阻隔结构及降低门尼粘度和流动性。

2.2 硫化特性

强威粉用量对强威粉/HNBR 纳米复合材料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 强威粉用量对强威粉/HNBR 纳米复合材料硫化特性的影响

项 目	强威粉用量/份						
	0	5	10	15	20	25	30
<i>M</i> _L /(dN·m)	0.56	1.09	1.17	1.11	1.22	1.26	1.28
<i>M</i> _H /(dN·m)	6.25	16.66	17.19	17.37	18.01	18.27	18.61
<i>M</i> _H — <i>M</i> _L / (dN·m)	5.69	15.57	16.02	16.26	16.79	17.01	17.33
<i>t</i> ₁₀ /min	1.02	1.12	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
<i>t</i> ₉₀ /min	9.38	11.10	10.93	10.85	10.93	10.70	10.95
<i>V</i> _c /min ⁻¹	0.120	0.100	0.107	0.103	0.102	0.104	0.102

从表 1 可以看出,与未加入强威粉胶料相比,加入 5 份强威粉胶料的 *M*_H—*M*_L 值显著增大。随着强威粉用量的增大,*M*_H—*M*_L 值增幅较小。*M*_H—*M*_L 值在一定程度上可以表征交联密度,可见少量的强威粉能够显著增大 HNBR 的交联密度,这是由于强威粉呈碱性,加入后可以调节复合材料的酸碱性,提高过氧化物的交联效率。

2.3 动态力学性能

强威粉用量对强威粉/HNBR 混炼胶剪切储能模量(*G'*)—应变(ϵ)曲线的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着 ϵ 的增大,各组混炼胶的 *G'* 变化规律相同,均显示出 Payne 效应,且强

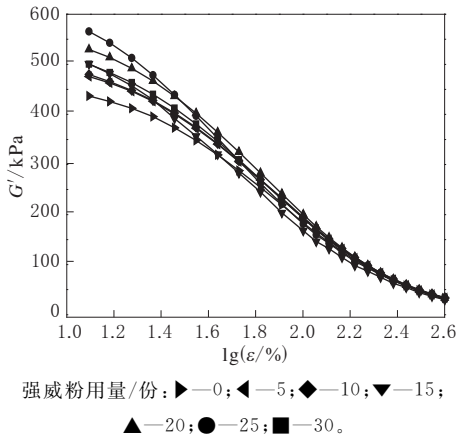


图 1 强威粉用量对强威粉/HNBR 混炼胶 $G'-lg\epsilon$ 曲线的影响

威粉用量越大,Payne 效应越强。当强威粉用量超过 25 份时,混炼胶的 G' 出现下降情况。这是由于强威粉的用量过大,分散不均匀,无法形成完整的填料网络,导致填料补强橡胶的作用减弱。

强威粉用量对强威粉/HNBR 混炼胶损耗因子($\tan\delta$)- ϵ 曲线的影响如图 2 所示。

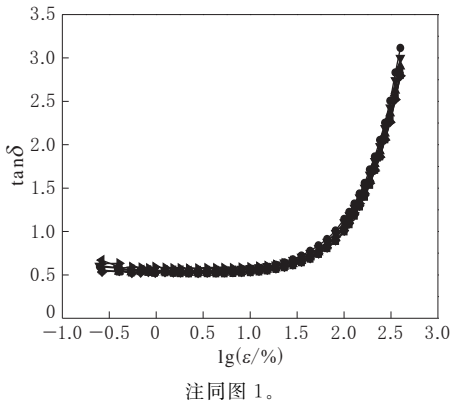


图 2 强威粉用量对强威粉/HNBR 混炼胶 $\tan\delta-lg\epsilon$ 曲线的影响

从图 2 可以看出,在起始较小应变范围内,各组混炼胶的 $\tan\delta$ 均有一段平台期,这表明在此期间填料的网络结构稳固,只需较小的能量损耗就能回应外界给予的应变。当 ϵ 大于 100% 时,回应外界作用力所需的能量增多,并且此时填料网络逐渐被破坏,分子之间的滑移相对增多,摩擦增大,导致各混炼胶的 $\tan\delta$ 开始增大,并且增大趋势基本相当。这表明增大强威粉用量基本不会增大分子间的摩擦力,能量损失主要来源于炭黑填料网络和聚合物网络的破坏与重建。

2.4 物理性能

强威粉用量对强威粉/HNBR 纳米复合材料物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 强威粉用量对强威粉/HNBR 纳米复合材料物理性能的影响

项 目	强威粉用量/份						
	0	5	10	15	20	25	30
邵尔 A 型硬度/度	61	62	63	63	63	63	63
100%定伸应力/MPa	2.8	3.1	3.7	3.6	4.4	4.5	3.9
拉伸强度/MPa	16.6	16.8	17.1	17.5	18.0	17.1	16.8
拉断伸长率/%	287	291	271	277	264	251	248
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	30	40	39	38	39	39	39
压缩永久变形/%	17.9	17.3	16.4	15.0	14.6	17.2	18.2

从表 2 可以看出,随着强威粉用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度基本不变,100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,撕裂强度基本不变。这是由于在拉伸过程中,片层结构的强威粉发生取向,增大了胶料的拉伸强度,但随着强威粉用量的增大,胶料中填料过多、分散不均而发生团聚,从而影响了胶料拉伸强度和拉断伸长率的增大,甚至导致胶料性能下降。当强威粉用量为 20 份时,复合材料的综合物理性能较好。

从表 2 还可以看出:随着强威粉用量的增大,复合材料的压缩永久变形先减小后增大;当强威粉用量为 20 份时,压缩永久变形最小。这是由于强威粉用量较小时,复合材料的含胶率较高,硫化胶的交联键空间网络结构空隙较大,受力后易塌陷,导致压缩永久变形增大;随着强威粉用量的增大,硫化胶的交联键空间网络结构中的空隙变小,受力后挺性大,不易变形,导致压缩永久变形减小;但当强威粉用量过大时,粒子之间发生团聚,在应力作用下,橡胶分子在其表面滑动,除去应力后粒子团聚体阻碍分子链的恢复,从而使压缩永久变形再次增大。

2.5 热稳定性能

未加入强威粉的硫化胶和加入 20 份强威粉的纳米复合材料的 TG 和 DTG 曲线分别如图 3 和 4 所示。

从图 3 和 4 可以看出,未加入强威粉的硫化胶的第 1 个热质量损失峰出现在 261.5℃,最大降解速率温度为 476.0℃;而加入 20 份强威粉的复合材料的第 1 个热质量损失峰出现在 264.4℃。

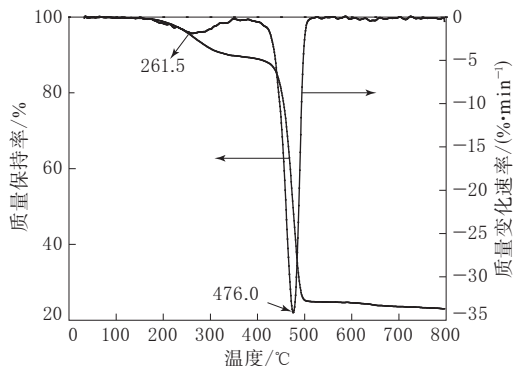


图3 未加入强威粉的硫化胶的TG和DTG曲线

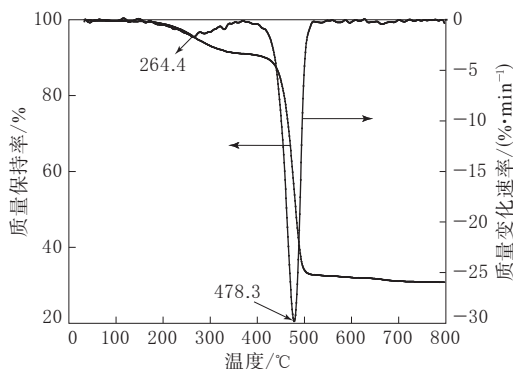


图4 加入20份强威粉的纳米复合材料的TG和DTG曲线

℃,最大降解速率温度为478.3℃,这表明强威粉在橡胶基体中分散良好,同时强威粉的加入提高了复合材料的热稳定性能。

2.6 微观结构

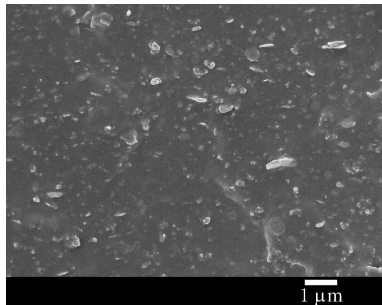
强威粉/HNBR纳米复合材料拉伸断面的SEM照片如图5所示。

从图5(a)可以看出,片层结构的强威粉比较均匀地分散于HNBR基体中。从图5(b)可以看出,强威粉的纳米片层结构垂直于断面分布,进而证明了拉伸时复合材料中的强威粉纳米片状结构发生取向从而使复合材料性能提高的推论。

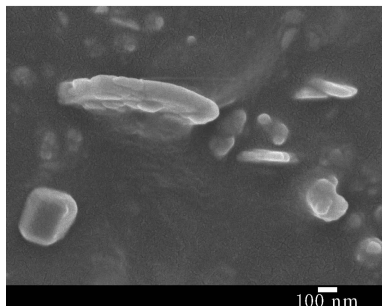
3 结论

(1)加入少量强威粉可以显著提高HNBR的交联密度。增大强威粉用量对复合材料的应变损耗没有明显影响。

(2)随着强威粉用量的增大,硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率先增大后减小,压缩永久变形先减小后增大。当强威粉用量为20份时,复合材料的综合物理性能较好。



(a)放大1万倍



(b)放大6万倍
强威粉用量为20份。

图5 强威粉/HNBR纳米复合材料拉伸断面的SEM照片

(3)强威粉的加入可以提高复合材料的热稳定性能。SEM分析显示,片层结构的强威粉比较均匀地分散于HNBR基体中,并在拉伸时发生了取向,增大了复合材料的拉伸强度。

参考文献:

- [1] 徐春燕,吴友平,赵素合. HNBR配合体系的研究[J]. 特种橡胶制品,2008,29(2):5-7.
- [2] Zhu Z K, Yang Y, Yin J, et al. Preparation and Properties of Organosoluble Montmorillonite/Polyimide Hybrid Materials [J]. Journal of Applied Polymer Science,1999,73(11):2063-2068.
- [3] 张立群,贾德民. 橡胶的纳米增强技术与理论[A]. 2004年国际橡胶会议论文集(A卷)[C]. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2004:57-66.
- [4] 黄安民,王小萍,贾德民. 原位聚合插层法制备氢化丁腈橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业,2007,30(3):234.
- [5] Herrmann W, Uhl C, Heinrich G, et al. Analysis of HNBR-Montmorillonite Nanocomposites Morphology, Orientation and Macroscopic Properties[J]. Polym. Bull.,2006,57(3):395-405.

Structure and Properties of StronWi™ KTC/HNBR Nanocomposites

HUANG Ting-ting, CHEN Chun-hua, XIN Zhen-xiang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The StronWi™ KTC/HNBR nanocomposites were prepared by mechanical blending method, and the influence of addition level of StronWi™ KTC on the structure and properties of nanocomposites was investigated. The results showed that, the crosslink density of composites was significantly increased by adding small amount of StronWi™ KTC. As the addition level of StronWi™ KTC increased, the friction between the polymer chains was hardly increased. The best comprehensive physical properties were obtained when the addition level of StronWi™ KTC was 20 phr. The thermal stability of nanocomposites was also improved with StronWi™ KTC. From SEM test it was found that StronWi™ KTC was finely dispersed in HNBR matrix and exhibited orientation.

Key words: HNBR; StronWi™ KTC; structure; property

一种抗中毒型硅橡胶的制备方法

中图分类号: TQ333.93 文献标志码: D

由同济大学申请的专利(公开号 CN 101824224A, 公开日期 2010-09-08)“一种抗中毒型硅橡胶的制备方法”, 涉及的抗中毒型硅橡胶为双组分加成型室温硫化硅橡胶。其中组分 A 由乙烯基硅油、填料、高活性催化剂和抗中毒剂组成, 以配方组分总量 100 份计, 乙烯基硅油为 10~80 份, 填料为 5~50 份, 高活性催化剂为 0.01~1 份, 其余为抗中毒剂; 组分 B 由乙烯基硅油、含氢硅油和填料组成, 以配方组分总量 100 份计, 乙烯基硅油为 10~80 份, 填料为 5~50 份, 其余为含氢硅油。将组分 A 和 B 在室温下按照 1:1 比例混合均匀, 室温固化制得产品。该产品可以有效抑制由含锡、含铅类金属离子化合物以及含硫、含氮类有机化合物引起的催化剂中毒现象。

(本刊编辑部 赵敏)

一种三元乙丙橡胶发泡材料的制备工艺

中图分类号: TQ333.4 文献标志码: D

由北京市射线应用研究中心申请的专利(公开号 CN 101824189A, 公开日期 2010-09-08)“一种三元乙丙橡胶发泡材料的制备工艺”, 涉及的三元乙丙橡胶(EPDM)发泡材料由 EPDM、防护体系、填充体系、增塑剂、硫化体系、发泡体系以

及辐射交联敏化剂组成, 经混炼、裁片、电子束辐射预处理、硫化发泡、出模制成 EPDM 发泡材料。经过辐射预处理的胶片在开始热硫化发泡前具有一定的预交联度, 可实现硫化速率与发泡速率的匹配, 提高了产品的综合性能, 缩短了预硫化时间, 在节约能源的同时提高了生产效率。

(本刊编辑部 赵敏)

使用改性晶须的天然橡胶复合材料及其制备方法

中图分类号: TQ332.5 文献标志码: D

由上海工程技术大学申请的专利(公开号 CN 101824169A, 公开日期 2010-09-08)“使用改性晶须的天然橡胶复合材料及其制备方法”, 提供了一种使用改性晶须的天然橡胶(NR)复合材料的制备方法: (1) 将 NR 在开炼机中塑炼, 获得 NR 塑炼胶; (2) 将 NR 塑炼胶混炼, 当 NR 塑炼胶包辊后, 加入硬脂酸、氧化锌、促进剂、改性晶须和硫黄, 混炼均匀制得混炼胶; (3) 将混炼胶在平板硫化机中加热硫化制得 NR 复合材料。改性晶须经过超声波表面改性处理后, 可使 NR 复合材料的物理性能和耐磨性能得到显著提高, 且晶须改性工艺条件简便, 成本低廉。

(本刊编辑部 赵敏)