

纳米四氧化三铁对炭黑补强天然橡胶硫化特性和导热性能的影响

李利, 陈现征*, 田倩, 宋伟, 刘潇冬

(青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)用量和粒径对天然橡胶胶料硫化特性和导热性能的影响。结果表明: 用量相同时, 纳米 Fe_3O_4 粒径越小, 胶料的 t_{90} 越短, 纳米 Fe_3O_4 粒径大小对胶料的导热率影响不明显; 粒径相同时, 随着用量的增大, 粒径为20 nm的纳米 Fe_3O_4 填充胶料的 t_{90} 逐渐缩短, 粒径为80和300 nm的纳米 Fe_3O_4 填充胶料的 t_{90} 呈现先缩短后延长的趋势, 胶料的导热率均得到大幅提升。

关键词: 纳米四氧化三铁; 天然橡胶; 炭黑; 硫化特性; 导热性能

中图分类号: TQ332; TQ330.38⁺1/⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

天然橡胶(NR)作为一种天然高分子化合物, 因综合性能优异而被广泛应用于诸多领域。但NR是非极性橡胶, 性能上存在一些缺陷, 因此NR的改性研究对于获得性能更加优异的NR制品具有重要的意义和价值。纳米填料粒子具有表面界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性, 使其在NR改性中占有重要地位^[1-3]。在橡胶中引入纳米填料, 有可能赋予橡胶某些特异性能^[4-9], 可以获得性能更加优异的橡胶制品。通过在橡胶材料中添加纳米级填料制备在分散相中至少有一维尺寸在1~100 nm之间的纳米级复合材料已经成为广大科研工作者的重点研究课题。

本工作主要是研究纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)对炭黑补强NR硫化特性和导热性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 越南产品; 炭黑N330, 上海卡博特化工有限公司产品; 纳米 Fe_3O_4 , 市售品, 具体规格参数见表1。

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016EEM45)

作者简介: 李利(1972—), 女, 安徽寿县人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料加工机械的教学和科研工作。

*通信联系人(18866391806@139.com)

表1 纳米 Fe_3O_4 规格参数

项 目	纳米 Fe_3O_4 粒径/nm		
	20	80	300
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	16.6	13.2	4.13
松装密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.23	1.66	2.32
形貌	近球形	近球形	近球形
颜色	黑色	黑色	黑色

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑N330 30, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 增塑剂A 2, 防老剂 1.5, 硫黄 1, 促进剂NOBS 1.5, 纳米 Fe_3O_4 变粒径、变量。

1.3 主要设备与仪器

DHG-9240A型鼓风干燥箱, 海合恒仪器设备有限公司产品; BL-6157型双辊开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂有限公司产品; M-2000-AN型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; LFA447型激光导热仪, 德国Netasch公司产品。

1.4 试样制备

试样按照常规工艺制备, 纳米 Fe_3O_4 和硫黄一起在开炼机上加入。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

胶料的硫化特性采用M-2000-AN型无转子

硫化仪按照相应国家标准进行测定,测试温度为150℃。

1.5.2 导热性能

采用LFA447型激光导热仪测量胶料热导率,用液氮作为冷却气,测试温度为80~120℃,取3次测试的平均值。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

纳米 Fe_3O_4 粒径和用量对胶料硫化特性的影响如表2—4所示。

表2 粒径为20 nm的纳米 Fe_3O_4 对胶料硫化特性的影响

项 目	20 nm纳米 Fe_3O_4 用量/份					
	0	3	6	9	12	15
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.12	1.15	1.28	1.34	1.38	1.54
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.72	11.93	12.19	12.34	12.43	12.71
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.60	10.78	10.91	11.00	11.05	11.17
t_{10}/min	5.45	4.76	4.67	4.65	4.55	4.50
t_{50}/min	7.56	6.86	6.76	6.68	6.13	6.09
t_{90}/min	12.27	11.03	10.34	10.18	9.98	9.92

表3 粒径为80 nm的纳米 Fe_3O_4 对胶料硫化特性的影响

项 目	80 nm纳米 Fe_3O_4 用量/份					
	0	3	6	9	12	15
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.12	1.11	1.23	1.29	1.31	1.36
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.72	11.72	11.83	11.96	12.15	12.21
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.60	10.61	10.60	10.67	10.84	10.85
t_{10}/min	5.45	5.08	5.17	5.18	5.18	5.19
t_{50}/min	7.56	7.32	7.38	7.41	7.39	7.37
t_{90}/min	12.27	11.29	11.01	11.07	11.26	11.41

表4 粒径为300 nm的纳米 Fe_3O_4 对胶料硫化特性的影响

项 目	300 nm纳米 Fe_3O_4 用量/份					
	0	3	6	9	12	15
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.12	1.09	1.18	1.26	1.29	1.35
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.72	11.70	11.82	11.94	12.08	12.21
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.60	10.61	10.64	10.68	10.79	10.86
t_{10}/min	5.45	5.14	5.14	5.16	5.09	5.14
t_{50}/min	7.56	7.39	7.42	7.40	7.26	7.40
t_{90}/min	12.27	11.12	11.24	11.18	11.35	11.39

从表2—4可以看出:无论加入哪种规格的纳米 Fe_3O_4 ,随着纳米 Fe_3O_4 用量的增大,胶料的 F_L 均略呈现增大趋势,表明纳米 Fe_3O_4 用量在0~15份之间时对胶料粘度的影响并不明显; $F_{\max}$ 则出现稍明

显的增大趋势,并且在用量相同时,粒径为20 nm的纳米 Fe_3O_4 填充胶料的 $F_{\max}$ 相对较高,这是因为纳米填料的粒径较小时,粒子的比表面积相对较大,吸附能力相对较强,导致填料与橡胶分子链之间的结合力增强。

粒径相同时,随着纳米 Fe_3O_4 用量的增大,胶料的最大交联密度(由 $F_{\max}-F_L$ 表征)呈现出增大的趋势。这可能是因为随着纳米 Fe_3O_4 用量的增大,橡胶分子链间的相互缠结效果加强,最大交联密度提高,导致纳米粒子的补强作用也相应提高。

当纳米 Fe_3O_4 粒径为80和300 nm时,随其用量的增大,胶料的 t_{10} 基本维持不变,说明该粒径的纳米 Fe_3O_4 对胶料的焦烧时间影响很小。胶料的 t_{90} 则呈现出先缩短后略有延长的趋势,但在纳米 Fe_3O_4 用量为15份时仍短于未添加纳米 Fe_3O_4 的胶料,整体看,加入纳米 Fe_3O_4 后胶料的 t_{90} 有所缩短。粒径相同,纳米 Fe_3O_4 用量较小时胶料的 t_{90} 缩短表明纳米 Fe_3O_4 对胶料的硫化特性有一定影响,当纳米 Fe_3O_4 超过一定用量时, t_{90} 开始略有延长,这可能是由于纳米 Fe_3O_4 具有较高的表面结合能,当用量超过一定程度时,纳米 Fe_3O_4 易发生团聚现象,同时在硫化过程中,纳米 Fe_3O_4 用量过大会使胶料流动性变差,也容易造成纳米 Fe_3O_4 粒子聚集。

当纳米 Fe_3O_4 粒径为20 nm时,随其用量的增大,胶料的 t_{10} 稍有缩短,趋势比其他两个规格的纳米 Fe_3O_4 略明显,表明粒径为20 nm的纳米 Fe_3O_4 对胶料焦烧时间的影响同样很小,但稍大于粒径为80和300 nm的纳米 Fe_3O_4 ; t_{90} 呈现出不断缩短的趋势,且缩短幅度逐渐变小。综合对比表2与表3和4可以看出,粒径为20 nm的纳米 Fe_3O_4 对胶料硫化特性的影响比粒径为80和300 nm的纳米 Fe_3O_4 明显。这是因为填料粒径越小,相同用量与分散情况下粒子间距越小,从而更容易达到填料补强橡胶所需结构条件。与此同时,填料粒径越小,粒子表面能越高,吸附能力越强。因此纳米级别的填料对橡胶复合材料有更好地补强效果。

2.2 导热性能

纳米 Fe_3O_4 粒径和用量对胶料热导率的影响如表5—7所示。

从表5—7可以看出,无论加入哪种规格的纳

表5 填充粒径为20 nm纳米Fe₃O₄的胶料

温度/℃	20 nm纳米Fe ₃ O ₄ 用量/份					
	0	3	6	9	12	15
80	0.246	0.253	0.268	0.289	0.322	0.362
100	0.257	0.269	0.285	0.306	0.339	0.381
120	0.268	0.281	0.298	0.319	0.353	0.402

表6 填充粒径为80 nm纳米Fe₃O₄的胶料

温度/℃	80 nm纳米Fe ₃ O ₄ 用量/份					
	0	3	6	9	12	15
80	0.246	0.257	0.279	0.306	0.331	0.353
100	0.257	0.274	0.296	0.323	0.348	0.370
120	0.268	0.285	0.309	0.334	0.359	0.384

表7 填充粒径为300 nm纳米Fe₃O₄的胶料

温度/℃	300 nm纳米Fe ₃ O ₄ 用量/份					
	0	3	6	9	12	15
80	0.246	0.260	0.278	0.299	0.322	0.345
100	0.257	0.277	0.295	0.316	0.339	0.362
120	0.268	0.288	0.309	0.327	0.353	0.376

米Fe₃O₄,当粒径相同时,胶料的热导率均随纳米Fe₃O₄用量的增大呈现出逐渐增大的趋势,且变化趋势基本一致。

总体来看,在纳米Fe₃O₄用量较小时,胶料的热导率增幅相对缓慢;随着纳米Fe₃O₄用量不断增大,胶料热导率的提升幅度逐渐增大。这可能是因为纳米Fe₃O₄用量较小时,其在体系中的分散性更好,填料粒子相互之间还不能产生接触和作用,这时复合材料的热量传递主要通过声子的传递完成,而声子的传递又不能发生跃迁,只能够在相互接触的物质之间传递,所以纳米Fe₃O₄用量较小时,其对胶料的热传导能力影响较小。当纳米Fe₃O₄用量达到一定值时,纳米Fe₃O₄粒子之间产生接触和作用,在体系中形成链状结构或者网络结构,即导热网链。随着导热通路的形成,胶料的热导率开始大幅提高。

当纳米Fe₃O₄用量相对较小时,3种粒径的填料对胶料热导率的影响差别不大,相对而言,粒径为80和300 nm的纳米Fe₃O₄对胶料热导率的影响比粒径为20 nm的纳米Fe₃O₄稍明显。当用量大于12份时,粒径为20 nm的纳米Fe₃O₄对胶料热传导能力的影响更加明显。

填充型橡胶导热性能的主要影响因素包括基

体本身的热传导性能、填料的热导率以及填料与橡胶之间的界面结合,在纳米Fe₃O₄用量较小时,纳米Fe₃O₄粒子与橡胶之间界面热阻是主要影响因素。而界面热阻又与填料粒子的粒径相关,粒子粒径越小,界面热阻就越大,所以在纳米Fe₃O₄用量较小时,粒径为20 nm的纳米Fe₃O₄填充NR胶料的热导率相对较小。当纳米Fe₃O₄用量超过一定量后,纳米填料形成的导热通路已经足够多,此时胶料热传导能力的主要影响因素为填料本身的热传导能力,填料粒径越小,热传导能力越强,故而此时填料粒径的大小对胶料导热性能的影响更加明显。

胶料的热导率随着温度的升高不断增大,这是因为胶料内部整体的分子链不能随意移动,只能产生原子、基团或者链节等小的振动。随着温度的不断升高,胶料中能够产生更大的基团或是链节的振动,从而增大了复合材料的热导率。

3 结论

(1) 纳米Fe₃O₄粒径不同,其用量对胶料 t_{90} 的影响不同,随着用量的增大,粒径为20 nm的纳米Fe₃O₄填充胶料的 t_{90} 逐渐缩短,粒径为80和300 nm的纳米Fe₃O₄填充胶料的 t_{90} 呈现先缩短后延长的趋势;相同用量时,纳米Fe₃O₄粒径越小,胶料的 t_{90} 越短。综合来看,填充15份粒径为20 nm的纳米Fe₃O₄时,胶料的硫化特性最佳。

(2) 相同粒径下,纳米Fe₃O₄用量较小时,胶料的热导率随着纳米Fe₃O₄用量的增大而缓慢增大;当纳米Fe₃O₄用量大于12份时,粒径为20 nm的纳米Fe₃O₄对胶料的导热性能表现出更加显著的影响;相同用量时,不同粒径的纳米Fe₃O₄对胶料的热导率影响不明显。

参考文献:

- [1] 邹梦娇,陈福林,岑兰,等. 纳米填料的改性及其在橡胶中的分散研究进展[J]. 橡胶工业,2012,58(4):247-255.
- [2] Guangyan Tian, Yuru Kang, Bin Mu, et al. Attapulgite Modified with Silane Coupling Agent for Phosphorus Adsorption and Deep Bleaching of Refined Palm Oil[J]. Adsorption Science & Technology, 2014,32(1):746-757.
- [3] 吴绍吟,李红英,马文石,等. 纳米碳酸钙填充NBR的研究[J]. 橡胶工业,1999,46(8):456-459.

- [4] Sirilux Poompradub, Thirapat Luthikaviboon, Srisuvvan Linpoo, et al. Improving Oxidation Stability and Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Filled with Calcium Carbonate Modified by Gallic Acid[J]. Polymer Bulletin, 2011, 66(7):965-977.
- [5] 汪娟, 黄飞, 黄仕文, 等. 废纸纤维素纳米晶对炭黑补强天然橡胶的硫化特性及加工性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(12):43-48.
- [6] 张立群, 王振华, 吴友平, 等. 橡胶纳米增强中的逾渗行为及其机理[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(4):245-250.
- [7] Bidyut B Konar, Mausumi Saha. Surface Resistance and Diffusion Characteristics of Toluene into Calcium Carbonate and Polymer-coated Calcium Carbonate-filled Natural Rubber Composites[J]. Polym. Eng. Sci., 2013, 53(12):2487-2497.
- [8] 魏爱龙, 魏廷贤, 杨风伟, 等. 纳米氧化锌对橡胶性能的影响研究[J]. 橡胶工业, 2001, 48(9):534-537.
- [9] 赵敏. 一种纳米高导热橡胶及其制备方法[J]. 橡胶工业, 2017, 64(11):703.

收稿日期: 2018-07-22

Effects of Nano Fe_3O_4 on Curing Behavior and Thermal Conduction of Carbon Black Filled Natural Rubber

LI Li, CHEN Xianzheng, TIAN Qian, SONG Wei, LIU Xiaodong

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effects of addition level and particle size of nano Fe_3O_4 on curing behavior and thermal conduction of natural rubber compound were studied. The results showed that, when the addition level of nano Fe_3O_4 was same, the particle size was smaller, t_{90} of the compound was shorter, and the effect of the particle size on the thermal conduction was not obvious. When the particle size of nano Fe_3O_4 was same, t_{90} of the compound filled with 20 nm nano Fe_3O_4 was shortened with the increasing of the addition level of nano Fe_3O_4 , t_{90} of the compound filled with 80 and 300 nm nano Fe_3O_4 tended to be shortened first and then lengthened, and the thermal conduction had all been greatly improved.

Key words: nano Fe_3O_4 ; natural rubber; carbon black; curing behavior; thermal conduction