

铝酸酯偶联剂在天然橡胶/碳酸钙复合体系中的应用

林美娟 陈 焕 章文贡

(福建师范大学高分子研究所,福州 350007)

摘要 在橡胶中使用铝酸酯偶联剂改性的碳酸钙能提高橡胶加工性能,改善力学性能,同时还能适当增加填料用量,降低生产成本。

关键词 铝酸酯偶联剂,活性碳酸钙,天然橡胶

目前,常用的偶联剂有硅烷、钛酸酯、有机铬络合物、铝酸酯等品种^[1],其中铝酸酯偶联剂具有性能好、色浅、气味小、使用方便、价格低廉等优点。为此,我们研究了以铝酸酯偶联剂 DL-411-D 对碳酸钙进行表面改性,并比较改性前后轻质碳酸钙性能的变化,将改性前后的碳酸钙应用于天然橡胶(NR)中,考察铝酸酯偶联剂对 NR/碳酸钙复合体系流变性能及力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料和助剂

NR, 3[#]烟片,进口产品;铝酸酯偶联剂 DL-411-D,福建师大高分子实验厂产品;轻质碳酸钙,福建永安智胜化工公司产品,工业级;白油,杭州炼油厂产品,15[#],工业级;邻苯二甲酸二丁酯,福州医疗化工厂产品,工业级;硬脂酸、氧化锌、硫黄、促进剂 DM、防老剂 DFC 等均为工业级。

1.2 实验仪器和设备

小型高速混合器,转速为 800—1000r·min⁻¹;XK-160 型开放式炼胶机;LH-II 型硫化仪,压力为 0.45MPa;XLL-50 型拉力试验机,拉伸速度为 500mm·min⁻¹;邵尔 A 型硬度计。

1.3 测试方法

硫化胶的力学性能,按 GB528—88 所规

定的方法进行测试。碳酸钙/白油混合体系的粘度,在高型烧杯中按 2:1(重量比)加入白油和改性前后碳酸钙,搅拌均匀,用 NDJ-1 型旋转粘度计分别测定改性前后混合体系的粘度。吸油值,按 GB31712—79 所规定的方法进行测定。堆积密度,按 JIS K 6220 所规定的方法进行测定。白度,采用 2BD 型白度仪,按 GB4794—84 标准中第 2.9 节的方法测定。水分含量,按 GB4794—84 标准中第 2.1 节的方法测定。

1.4 试样制备

1.4.1 轻质碳酸钙活化改性

将一定量的轻质碳酸钙置于小型高速混合器中,在 110—130℃ 下敞口搅拌 10min,使之干燥。然后慢慢加入计量铝酸酯偶联剂,高速捏合 5min 后,再加入硬脂酸等,捏合 5min 出料,即制得活性碳酸钙。冷却、包装后备用。

1.4.2 NR/碳酸钙试样制备

基本配方为:NR 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;促进剂 DM 1;防老剂 DFC 1;硫黄 3;碳酸钙 0—75 变量。硫化条件:硫化平板表面温度 134℃;模型压力 13MPa;硫化时间 5、20 和 30min。

2 结果与讨论

2.1 轻质碳酸钙改性前后性能的变化

分别用填料量的 1% 和 1.5% 的 DL-

411-D 改性轻质碳酸钙,测出改性前后各项性能的变化,结果见表1。

表1 轻质碳酸钙改性前后性能的变化

项 目	改性前	1%DL-411-D 改性	
		1%DL-411-D 改性	1.5%DL-411-D 改性
碳酸钙/白油混合体			
系粘度, Pa·s	13	0.225	0.205
降粘幅度, %	—	98.3	98.3
吸油值			
DBPmL·(100g) ⁻¹	80.3	61.1	59.5
堆积密度, Mg·m ⁻³	0.6503	0.7317	0.7450
白度	90.0	90.0	89.9
吸水率, %	0.312	0.282	0.272

从表1可以看出,轻质碳酸钙经DL-411-D活化改性后,混合体系的粘度急剧下降,降粘幅度达98%以上。这是由于普通碳酸钙表面具有亲水性,在有机介质中不易分散,因此混合体系的粘度较大。而经活化改性后,填料表面由亲水性变为疏水性,与有机介质的相容性提高,因此表现为体系粘度较低。这说明DL-411-D具有显著的降粘作用,能改善填料在有机介质中的分散性及流动性,有利于成型加工,同时可以高填充,降低生产成本。

轻质碳酸钙经改性后,吸油值和吸水率都有所下降,而堆积密度却明显增大。这是由于从普通轻质碳酸钙到活性碳酸钙,聚集态颗粒减少,平均粒径变小,分散度提高,颗粒间空隙减小,同时,活性填料表面覆盖的偶联剂层又使颗粒间空隙减小,从而改变了碳酸钙的表面性能,导致吸油值明显下降。而空隙减小,表面极性减弱,使颗粒间摩擦力变小,润滑性变得更好,故堆积密度增大。

另外,改性前后填料的白度基本相同,这说明DL-411-D基本上不影响产品的白度,因而特别适用于对白度要求较高的制品。

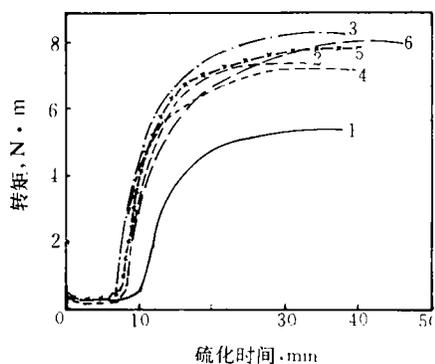
从表1还可以看出,当DL-411-D用量仅为填料的1%时即已达到充分的改性效果。此时,每个碳酸钙颗粒表面都已基本被偶联剂所覆盖。而再增加的偶联剂也只是分散在有机相中起稀释作用,不对碳酸钙的表面起改性作用^[2],因此对结果影响不大。

2.2 铝酸酯偶联剂对NR/碳酸钙复合体系性能的影响

2.2.1 对胶料硫化特性的影响

添加普通碳酸钙或活性碳酸钙的NR胶料的硫化曲线见附图,曲线上相对应的各项测量值见表2。

由附图和表2可知,在NR中添加碳酸钙,最小粘度时间缩短,最大转矩值(M_H)增



附图 NR/碳酸钙胶料的硫化曲线

1—0份填料;2—50份普通轻质碳酸钙;3—75份普通轻质碳酸钙;4—50份活性轻质碳酸钙(1%DL-411-D改性);5—75份活性轻质碳酸钙(1%DL-411-D改性);6—75份活性轻质碳酸钙(1.5%DL-411-D改性)

表2 硫化曲线上相对应的各项测量值

项 目	曲 线 编 号					
	1	2	3	4	5	6
$M_L, N \cdot m$	0.27	0.21	0.29	0.31	0.34	0.34
$M_H, N \cdot m$	5.17	7.23	8.03	6.99	7.59	7.67
最小粘度时间, min	4.08	3.33	2.67	2.75	3.00	3.75
t_{10}, min	10.92	8.33	7.42	7.42	8.17	8.50
t_{60}, min	21.50	17.75	18.83	19.50	19.58	25.58
$t_{90} - t_{10}, min$	10.58	9.42	11.41	12.08	11.41	17.08

大, 焦烧时间(t_{10})和正硫化时间(t_{90})均缩短, 硫化速度($t_{90}-t_{10}$)减慢。但当碳酸钙经活化处理后, 添加同量活性碳酸钙, 其最大转矩值减小。这说明碳酸钙经偶联剂活化后, 表面键接或覆盖的偶联剂层, 使其表面由极性变为非极性, 改善了碳酸钙与NR间界面状况, 提高了相容性, 降低了体系粘度, 使流动性变好, 因此转矩变小, 加工性能得到改善。此外,

将DL-411-D用量为1.5%与1.0%相比, 转矩和焦烧时间基本保持不变, 而正硫化时间延长, 从而导致硫化速度减慢。

2.2.2 对NR/碳酸钙硫化胶力学性能的影响

将各种硫化胶试样进行力学测试, 结果见表3。

从表3可以看出, 随着碳酸钙用量的增

表3 硫化胶力学性能

填充剂	硫化时间(134℃) min	300%定伸 应力, MPa	500%定伸 应力, MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %	扯断永久 变形, %	邵尔A型 硬度, 度
普通轻质碳酸钙							
0份	15	2	4	25	780	24	41
	21	2	5	28	780	24	42
	30	2	5	23	750	20	43
50份	15	4	11	22	680	32	53
	18	4	11	21	620	32	54
	30	4	11	19	630	32	56
75份	15	4	12	17	550	32	58
	18	4	12	19	600	32	59
	30	4	11	17	580	32	60
1%DL-411-D改性							
50份	15	3	10	24	700	28	53
	20	4	10	22	650	32	56
	30	3	10	22	620	32	56
75份	15	4	11	20	620	36	59
	20	4	11	21	650	36	61
	30	4	10	18	620	36	61
1.5%DL-411-D改性							
75份	15	3	10	20	650	36	60
	25	3	9	19	640	36	61
	30	3	9	17	610	36	60

加, 硫化胶的定伸应力提高, 硬度增大, 拉伸强度及扯断伸长率均下降, 扯断永久变形增大。但当碳酸钙经1%DL-411-D活化改性后, 添加同等用量的活性碳酸钙, 其拉伸强度和扯断伸长率提高, 定伸应力减小, 硬度稍有增大。这是由于活性碳酸钙中的活性基团与橡胶有良好的亲和性, 提高了填料与有机物的相容性, 从而增大了橡胶的韧性, 提高了材料的扯断伸长率及拉伸强度^[5]。将添加75份

活性碳酸钙与添加50份普通碳酸钙的硫化胶相比, 除硬度大些外, 其它性能相当。这说明经偶联剂改性后, 碳酸钙的添加量可以增加, 基本上不影响产品的性能, 从而降低了生产成本。当偶联剂DL-411-D用量为1.5%时, 除定伸应力有所下降外, 其它性能没什么变化, 这也进一步说明了只需1%的偶联剂, 就已对全部碳酸钙表面产生键合或覆盖作用, 达到最佳效果。

3 结论

(1)经 DL-411-D 改性的活性碳酸钙与普通轻质碳酸钙相比,吸油值和吸水率较低,堆积密度大,白度基本相同,在有机介质中的分散性较好。

(2)偶联剂用量低,只需用填料量的1%就能达到充分的改性效果。

(3)用铝酸酯偶联剂改性的活性碳酸钙填充 NR,体系的转矩减小,加工流动性改善,硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率等力学性

能提高。同时还能适当增加填料用量,达到增大容积、降低生产成本的效果。

参考文献

- 1 傅永林. 偶联剂在塑料复合材料中的应用. 中国塑料, 1991, (3): 20—23
- 2 章文贡等. 铝酸酯偶联剂改性碳酸钙的性能与应用. 中国塑料, 1988, (1): 23—34
- 3 胡志彤. 碳酸钙工业. 北京: 化学工业出版社, 1986: 12—17, 203

收稿日期 1995-06-21

橡胶连续硫化装置今后展望

日本《ポリフアイル》1994年31卷8期117页报道:

一般情况下,橡胶连续硫化装置是由UHF(超高频)与HAV(热空气硫化)组合使用。UHF是通过利用微波在胶料内部加热来对挤出机挤出的橡胶制品进行硫化,或者使温度快速升高至即将发泡。然后,利用HAV使炉内保持一定的温度,在输送带上加热制品直到硫化结束。HAV的热源大多采用电加热器,但目前越来越多的用户采用以煤气及煤油燃烧器作热源的连续硫化装置。

日本小松原铁工所是制造和销售UHF及HAV的厂家,为了尽可能满足用户的要求,开发出了一种HAV装置,商品名是ベルーフ。它从以下两个方面改进了现有橡胶连续硫化装置所存在的问题。

(1)均匀的温度分布

以往HAV¹主要以保温为目的,不能实现积极的加热。但是,在如硅橡胶等不适合用UHF加热的材料普遍采用的今天,HAV的加热不足已成为一个不能忽视的问题。另外,即使是常用材料,如在HAV内使其发泡的海绵橡胶,因HAV的温度分布不均匀而成为质量管理方面的一大问题。ベルーフ由于具有如下特点,从而使上述问题得到改善。

①由于它具有独特的热空气循环构造和

采用均匀的热空气喷射技术,使其加热效率比传统机型提高约20%。

②使整个烘箱的温度分布均匀,以满足硅橡胶海绵等对温度分布不匀很灵敏的制品。

③加热源按标准采用煤油和煤气。煤油、煤气等燃烧器与电加热器相比,其热分散性能优异,可均匀地加热循环热空气,且操作费用仅为电加热器的1/3—1/5。

(2)清洁的环境

橡胶在硫化过程中会产生各种各样的气体,而这些气体又被无限制地排放到大气中。由于环保要求及相应法规的加强,迫使各橡胶厂必须制订相应的对策。ベルーフ着眼于煤油及煤气燃烧器的充分燃烧效应,从而实现了传统机型无法比拟的清洁排气。另外,由于许多用户要求进一步加强排放气体的处理,为此该公司又开发了高效燃烧型ベルーフ,它具有比标准型高几倍的排气处理能力。

今后橡胶连续硫化装置必将在各个方面实现高精度化和高性能化,而且还要重视环保问题。实际上在该公司已交货的装置中,高效燃烧型ベルーフ占半数以上。由于考虑到能源问题及用户不能增加大量耗电的设备等原因,该公司认为,今后以煤油、煤气为热源的HAV装置将会占据主导地位。

(蔡佩亮摘译 储 民校)