

粉末 NBR 和超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶力学性能的研究^{*}

周奕雨 王炼石 李卫宁 李沛玥^{* *}

(华南理工大学材料学院高分子系, 广州 510641)

摘要 以高分子树脂膜为包覆剂, 采用凝聚共沉法制备非填充型粉末 NBR 和超细碳酸钙填充粉末 NBR, 研究了包覆剂及超细碳酸钙的用量对产物粒径及其硫化胶力学性能的影响。结果表明, 当包覆剂用量为 10 份时, 粒径 $\leq 0.9 \mu\text{m}$ 的产物占 99.8%, 加入超细碳酸钙后可进一步减小产物的粒径; 极性适宜的包覆剂及超细碳酸钙对粉末 NBR 硫化胶有显著的补强作用, 故非填充型粉末 NBR 及超细碳酸钙填充粉末 NBR 均有良好的力学性能。扫描电镜分析表明, 极性适宜的包覆剂与 NBR 有一定的相容性, 并以粒径约 $0.5 \mu\text{m}$ 的微粒均匀分布于 NBR 基体中; 超细碳酸钙则以原生粒子和粒径 $\leq 0.5 \mu\text{m}$ 的团粒存在, 它在粉末 NBR 中的分散性比块状 NBR/超细碳酸钙混炼体系有显著改善。

关键词 粉末 NBR, 超细碳酸钙填充粉末 NBR, 力学性能, 微观结构

粉末橡胶是粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$ 、流动性较好的新型橡胶材料。其制备方法有多种, 其中凝聚包覆法(或称凝聚共沉法)因粉末化过程易控制、工艺简便可靠、生产成本低而成为目前制备粉末橡胶的主要方法^[1]。该方法的关键技术在于包覆剂对橡胶粒子的包覆隔离效果。最初所用包覆剂主要是淀粉黄原酸酯^[1, 2], 但所得粉末橡胶在贮存过程中会发霉、变色和老化。后来发展的水溶性高分子膜包覆剂^[3]因存在耐水性差、与橡胶不相容等缺点而影响其硫化胶的性能。近年发展起来的高分子树脂膜包覆剂不但对橡胶粒子有良好的包覆隔离作用, 而且与橡胶有一定的相容性, 并对其硫化胶性能有协同作用, 是目前最理想的包覆剂^[4]。凝聚包覆法的另一优点是, 可以在粉末化体系中加入补强剂和/或填料, 制成填充型粉末橡胶或粉末母炼胶^[4, 5]。此法不但能使填料非常均匀地分散于橡胶基体中, 而且能提高混炼胶的质量, 缩短炼胶时间、降低能耗。

以淀粉黄原酸酯为包覆剂制备粉末 NBR 已有报道^[6]。本研究以高分子树脂膜为包覆

剂制备非填充型粉末 NBR, 以超细碳酸钙为填料制备填充型粉末 NBR, 并对影响产物粒径及其硫化胶力学性能的因素进行分析。

1 实验

1.1 原材料

胶浆, 固体质量分数 0.207, 兰州化学公司产品; 超细碳酸钙(未改性), 广东广平化工厂产品; 包覆剂高分子树脂, 实验室合成; 其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

超细碳酸钙填充粉末 NBR(扣除超细碳酸钙) 100; 硫黄 1.8; 氧化锌 5; 促进剂 DM 1.8; 硬脂酸 1.2。

1.3 材料制备

(1) 粉末 NBR 的制备

在 NBR 胶浆中加入包覆剂, 搅拌 30 min 后加入絮凝剂, NBR 胶浆即以粉末状释出。滤去水分, 用自来水洗涤 3~4 次, 脱水、过筛、干燥即得粉末 NBR。

(2) 超细碳酸钙填充粉末 NBR 的制备

在 NBR 胶浆中先加入包覆剂, 再加入超细碳酸钙悬浮液。其它操作过程与粉末 NBR 的制备相同。

1.4 硫化胶试样制备

将配合剂和粉末 NBR 混合均匀, 在 152 mm 双辊开炼机上混炼, 薄通 10 次。用 LH-II

^{*}国家自然科学基金资助项目。

^{**}高分子专业 98 届毕业生。

作者简介 周奕雨, 男, 1950 年出生。1976 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)高分子化工专业。主要从事聚合反应工程和高分子材料方面的研究工作。已发表论文 10 余篇。

型硫化仪测定每一试样的正硫化时间 t_{90} ; 用 25 t 电热平板硫化机硫化试样, 硫化条件为 $148\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 试验仪器与性能测试

按 GB/T 528—92, GB/T 531—92 和 GB/T 529—91 裁制试样; 用 SLS-250 电子拉力机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 NBR 硫化胶试样拉伸断面形貌及超细碳酸钙的分散性。

2 结果与讨论

2.1 产物粒径的影响因素

2.1.1 包覆剂用量

包覆剂的作用是在橡胶粒子表面形成一层包覆膜, 将橡胶粒子隔离以防粘结成团。包覆剂的用量对粉末 NBR 粒径分布的影响如表 1 所示。

表 1 包覆剂用量对粉末 NBR 粒径分布的影响 %

粒径/mm	包覆剂用量/份			
	8.5	10	12.5	15
> 0.9	36.3	0.2	0.5	0.6
≤ 0.9	63.7	99.8	99.5	99.4
≤ 0.45	23.7	46.3	69.0	89.6

注: 纯 NBR 用量为 100 份。

由表 1 可以看出, 随着包覆剂用量的增大, 产物的粒径逐渐减小。当包覆剂用量为 10 份时, 99.8% 的产物通过 0.9 mm 筛。这是由于包覆剂用量较少时, 对橡胶粒子包覆不完全, 互相粘结的趋势较大, 故产物的粒径也较大; 而当包覆剂用量增大至 10 份时, 对橡胶粒子可形成完整的包覆膜, 故产物的粒径较小。

2.1.2 超细碳酸钙填充量

当包覆剂用量为 10 份时, 超细碳酸钙填充量对产物粒径的影响如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 随超细碳酸钙用量的增

表 2 超细碳酸钙用量对粉末 NBR 粒径

分布的影响 %

粒径/mm	超细碳酸钙用量/份			
	25	50	75	100
> 0.9	52.2	43.2	0	0
≤ 0.9	47.8	56.8	100	100
≤ 0.45	12.0	25.7	27.4	100

注: 同表 1。

大, 产物的粒径逐渐减小, 当超细碳酸钙用量为 75 份时, 产物 100% 通过了 0.9 mm 筛。说明超细碳酸钙在橡胶粉末化体系中既有填充作用又有隔离作用, 其用量越大, 产物的粒径越小, 隔离作用越显著。

从表 1 和 2 的对比结果可以看出, 当不用超细碳酸钙、包覆剂用量为 8.5~10 份时, 所获得的粒径 ≤ 0.9 mm 产物所占比例大于超细碳酸钙用量为 25~50 份、包覆剂用量为 10 份时所得产物所占比例。这是由于超细碳酸钙填充量较小时, 不但不足以隔离橡胶粒子, 反而吸附了部分包覆剂, 导致产物的粒径增大; 当超细碳酸钙填充量增大时, 虽然被吸附的包覆剂更多, 但由于超细碳酸钙的填充量较大, 对隔离橡胶粒子起主导作用, 故产物粒径随着超细碳酸钙的填充量增大而减小。

2.2 硫化胶力学性能的影响因素

2.2.1 包覆剂用量

从胶浆粉末化到制成硫化胶制品, 包覆剂始终留存于粉末橡胶胶料中。包覆剂是一种合成高分子树脂, 对硫化胶的性能有一定的影响。包覆剂用量对粉末 NBR 硫化胶力学性能的影响如表 3 所示。

表 3 包覆剂用量对粉末 NBR 硫化胶力学性能的影响

项 目	包覆剂用量/份				
	0	8.5	10	12.5	15
邵尔 A 型硬度/度	47	52	52	53	52
拉伸强度/MPa	2.95	7.35	6.99	7.49	6.30
100%定伸应力/MPa	—	1.19	1.35	1.59	1.19
300%定伸应力/MPa	1.31	2.42	2.55	3.25	2.32
扯断伸长率/%	600	595	649	597	588
扯断永久变形/%	6	19	21	20	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9.31	14.9	15.7	17.5	15.5

注: 同表 1。

由表 3 可见, 不用包覆剂时, NBR 硫化胶的各项性能较低。加入 8.5 份包覆剂后, 硫化胶的 300% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高很快, 分别提高了 85%、150% 和 60%。此后随包覆剂用量的继续增大, 各项性能变化不大。由此可见, 包覆剂对 NBR 有补强作用。考虑到既能获得粒径 ≤ 0.9 mm 的粉末 NBR, 又能使其硫化胶的各项性能达到较高值, 包覆剂用量以 10 份为宜。

2.2.2 超细碳酸钙填充量

在NBR粉末化体系中, 包覆剂用量为 10 份, 超细碳酸钙的填充量为 0~200 份, 所得超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶的力学性能如图 1 所示。

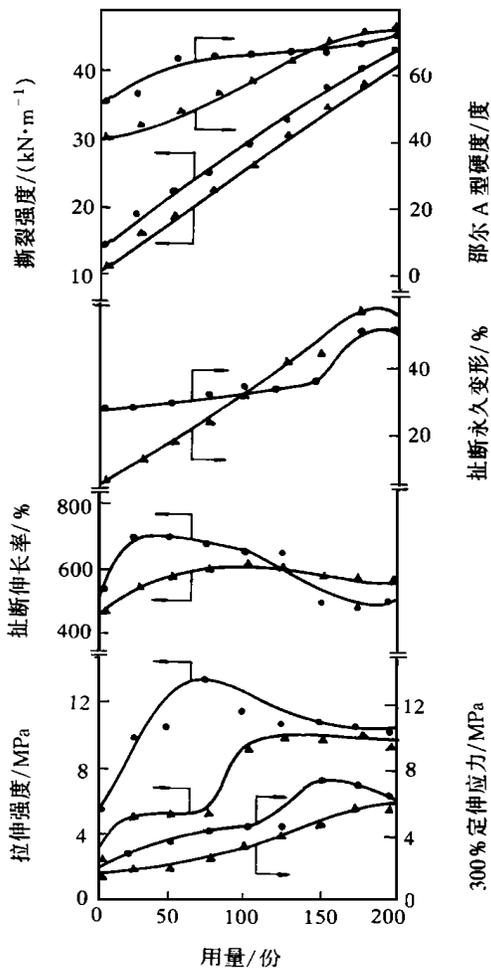


图1 超细碳酸钙用量对硫化胶力学性能的影响

●—超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶; ▲—块状 NBR/超细碳酸钙混炼体系硫化胶

由图 1 可见, 在超细碳酸钙填充粉末 NBR 体系中, 随着超细碳酸钙用量的增大, 硫化胶的拉伸强度上升的速度较快, 至超细碳酸钙用量为 75 份时达最大值, 为 13.9 MPa; 300%定伸应力则在超细碳酸钙用量为 150 份时出现最大值, 此后随超细碳酸钙用量的增大而有所下降, 但在 50~125 份内变化不大。扯断永久变形、撕裂强度和硬度则随超细碳酸钙用量的增大逐渐提高。由此可见, 超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶可在超细碳酸钙用量为 25~200 份内保持良好的力学性能。

用传统的块状 NBR 与超细碳酸钙在开炼机上混炼, 所得硫化胶的力学性能见图 1。从图 1 中两种体系的硫化胶力学性能对比结果可以看出, 超细碳酸钙填充粉末 NBR 在填充量大于 150 份后, 其硫化胶的扯断伸长率比块状 NBR/超细碳酸钙混炼体系硫化胶略低, 其它力学性能均优于块状 NBR/超细碳酸钙混炼体系硫化胶。

2.3 微观结构分析

2.3.1 非填充型粉末 NBR 硫化胶

非填充型粉末 NBR 是以高分子树脂为包覆剂制备而成, 其硫化胶实质上是 NBR 与高分子树脂的共混体。因此其力学性能与包覆剂在 NBR 基体中形成的相结构有关。非填充型粉末 NBR 硫化胶拉伸断面的扫描电镜照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 图 2(a)所含包覆剂(白色)的极性小于图 2(b); 图 2(a)显示出极性较低的包覆剂在 NBR 基体中分散不均匀, 主要以

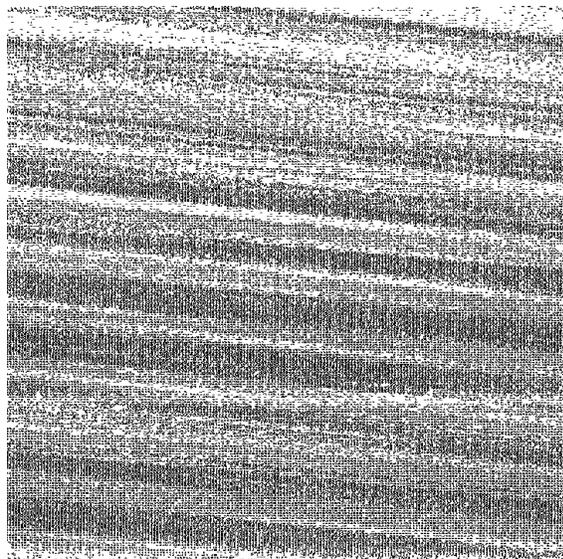


图2 非填充型粉末 NBR 硫化胶拉伸断面形貌的 SEM 照片

大粒子存在,其粒径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,拉伸断面出现的空穴是包覆剂粒子脱落后形成的。这说明极性较低的包覆剂与 NBR 相容性差,容易发生相分离,故图 2(a)的拉伸强度较低,仅为 5.2 MPa 。从图 2(b)可以看出,极性较高的包覆剂在 NBR 基体中形成粒径约 $0.5 \mu\text{m}$ 的粒子,粒径小且分布均匀,粒子与橡胶形成的界面有模糊的过渡层,表明界面粘结牢固,其硫化胶试样的拉伸强度为 9.3 MPa ,比图 2(a)高 79% 。因 NBR 为极性橡胶,与极性较高的包覆剂相容性较好,因此极性较高的包覆剂对 NBR 的补强效果更显著。

2.3.2 填充型粉末 NBR 硫化胶

超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可见,超细碳酸钙(白色)大部分以粒径为 $0.25 \mu\text{m}$ 的小团粒存在,小部分以粒径为 $0.05 \mu\text{m}$ 的原生粒子存在,还有小部分以粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 左右的较大团粒存在,断面无空穴。说明超细碳酸钙粒子与 NBR 结合牢固,在外力作用下不易脱落,故试样的拉伸强度高达 13.9 MPa 。

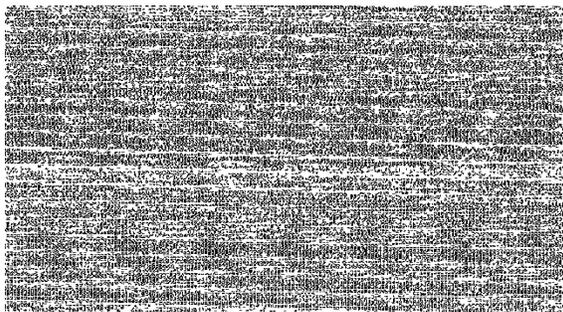


图 3 超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶试样
拉伸断面形貌的 SEM 照片
NBR/超细碳酸钙的并用比为 $100:75$

块状 NBR/超细碳酸钙混炼体系硫化胶的拉伸断面的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可见,超细碳酸钙分散极不均匀,有粒径为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的小团粒和 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的中等团粒存在,还有粒径为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 的大团粒存在。小团粒对橡胶有一定的补强作用,而大团粒则成为硫化胶的缺陷,降低了硫化胶的力学性能,胶料的拉伸强度为 5.3 MPa ,仅相当于超细碳酸钙填充量相同的粉末 NBR 硫化胶的 38% 。由此可见,用凝聚共沉法制备填充型粉末橡

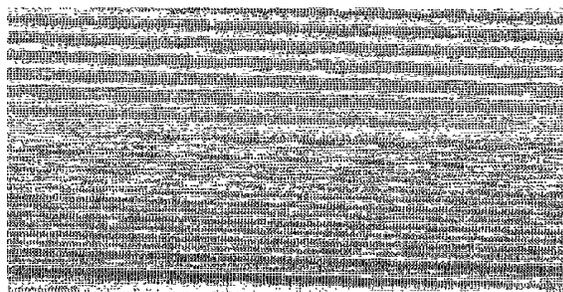


图 4 超细碳酸钙填充块状 NBR 硫化胶试样
拉伸断面形貌的 SEM 照片
注同图 3

胶的最大优点是能使填料均匀地分散于橡胶基体中,从而赋予硫化胶良好的力学性能。

2.4 工艺性能

块状 NBR 与超细碳酸钙混炼时有粉尘飞扬,胶料粘辊严重,不能下片,故不能打三角包。超细碳酸钙在 NBR 中分散困难,其硫化胶试样表面存在许多肉眼可见的超细碳酸钙团粒,拉伸试验时超细碳酸钙团粒脱落使试样出现许多针孔。超细碳酸钙填充粉末 NBR 在混炼时无粉尘飞扬,胶料不粘辊,容易操作,混炼时间短,其硫化胶试样无针孔。二者对比表明,超细碳酸钙填充粉末 NBR 具有优异的加工性能,其混炼胶质量高。

3 结论

(1) 高分子树脂膜包覆剂对 NBR 胶乳粒子有良好的包覆隔离作用,当其用量为 10 份时,获得的粒径 $\leq 0.9 \mu\text{m}$ 的非填充型粉末 NBR 达 99.8% 。超细碳酸钙对橡胶粒子有隔离作用,可降低产物的粒径。在粉末化体系中,当包覆剂用量为 10 份、超细碳酸钙填充量为 75 份时,粒径 $\leq 0.9 \mu\text{m}$ 的产物可达 100% 。

(2) 极性较高的包覆剂与 NBR 有良好的相容性,可在粉末 NBR 硫化胶中形成粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 的微粒,且分散均匀;在超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶中,超细碳酸钙以原生粒子和粒径 $\leq 0.5 \mu\text{m}$ 的团粒存在,分散性较好。因此包覆剂和/或超细碳酸钙对 NBR 均有显著的补强作用,从而使 NBR 硫化胶具有良好的力学性能。

(3) 超细碳酸钙填充粉末 NBR 具有优异的

工艺性能, 在混炼时无粉尘飞扬, 胶料不粘辊, 容易操作, 混炼时间短, 混炼胶质量高。

参考文献

- 1 Widmer H, Miler W. Powdered rubber. Rubber Age 1974, 106(1): 40~46
- 2 Abbott T P, Doane W M, Rusell C R. Starch-xanthide enclosed rubber. Rubber Age, 1973, 105(8): 43
- 3 Hayashi Takao. Powdered synthetic rubber. Germany, Ger Of-fen 2 725 739, 1977
- 4 William B, Sandstrom P H. Powdered rubber. USA, USP 4 578 411, 1986
- 5 Sandstrom P H. Free-flowing SBR black masterbatch powder. USA, USP 4 375 497, 1983
- 6 王炼石, 孙宁, 吴向东, 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

收稿日期 1998-12-02

Study on Mechanical Properties of Powdered NBR or Ultra-fine Calcium Carbonate-filled Powdered NBR Vulcanizates

Zhou Yiyu, Wang Lianshi, Li Weining and Li Peiyue

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The powdered NBR and ultra-fine calcium carbonate-filled powdered NBR were prepared with coacervation-coprecipitation method by using polymeric resin as encapsulant. The influence of the encapsulant and ultra-fine calcium carbonate levels on the particle size of product and the mechanical properties of vulcanizate was investigated. The results showed that the particle size of product would be decreased further by the addition of ultra-fine calcium carbonate if 10 phr of encapsulant was used and the product with particle diameter $\leq 0.9 \mu\text{m}$ accounted for 99.8%; both unfilled powdered NBR vulcanizate and ultra-fine calcium carbonate-filled powdered NBR vulcanizate gave good mechanical properties because the encapsulant with suitable polarity and the ultra-fine calcium carbonate had the significant reinforcing effect on the powdered NBR vulcanizate. It was found by SEM that the encapsulant with high polarity was compatible to NBR and dispersed uniformly in NBR matrix in the form of microparticles with diameter equal to $0.5 \mu\text{m}$; the ultra-fine calcium carbonate was available in the form of primary particles or aggregates with diameter $\leq 0.5 \mu\text{m}$ and its dispersion in powdered NBR was much better than that in bale NBR/ultra-fine calcium carbonate mix.

Keywords powdered NBR, ultra-fine calcium carbonate, mechanical properties, microstructure

国人橡胶研究院应运而生

当今中国, 橡胶加工多已产能过剩, 产品趋同。组织起来, 联合国人的力量, 开发国人的市场; 吸纳国人的技术, 转化为国人服务。国人橡胶研究院将建国人成就, 树国人品格, 创国人名牌。

放眼世界, 经济竞争的关键是科技竞争, 而科技竞争的核心是人才竞争。要创新, 就得反主流, 逆思维, 与众不同。

尽管现在还是天地初开, 晨光曦微, 但国人

橡胶研究院将以新的机制, 新的理念, 超常规地滚动发展。国人橡胶研究院院长——原北京化工大学博士生导师程源教授[电话 (010) 64411356, 手机 1378979792]愿与全国橡胶界的同仁共建。不拘一格, 不拘形式, 不论资历, 不限地域, 更不管在职还是退休, 只要能干而且愿干, 即可一题一议, 自定时间, 各显其能, 联合攻关。现代科技靠个人是不行的, 无论您有多能, 组织起来, 才能人尽其用。

(本刊讯)