

纳米碳酸钙对溶聚丁苯橡胶胶料的补强作用

吴绍吟 李红英* 马文石

(华南理工大学, 广州 510641)

陈立辉

(深圳市益力矿泉水股份有限公司 518029)

摘要 探讨了纳米碳酸钙中白燕华 CC 对溶聚丁苯橡胶(S-SBR)胶料的补强作用。结果表明, 白燕华 CC 与 S-SBR 的混炼加工工艺完全可行; 单用白燕华 CC 作补强填料时, 随着其用量的增大, S-SBR 胶料的硫化速度加快, 强力性能显著提高, 硬度变化不大; 白燕华 CC 与 HAF 并用具有协同作用, 可使 S-SBR 胶料的物理性能满足实际使用要求; 白燕华 CC/HAF 并用的 S-SBR/NR 和 S-SBR/BR 并用胶硫化速度较快, 加工性能和物理性能较好。

关键词 纳米碳酸钙, 白燕华 CC, S-SBR, NR, BR

为探讨纳米碳酸钙(其特点和填充补强机理见参考文献[1])在溶聚丁苯橡胶(S-SBR)胶料中应用的可行性和现实意义, 本课题以纳米碳酸钙中的白燕华 CC 为例, 研究它对 S-SBR 胶料的补强效果。

1 实验

1.1 主要原材料

白燕华 CC, 超细活性碳酸钙经脂肪酸表面活化处理制得, 平均粒径 40 nm, pH 值 8.7~9.5, 广东恩平市广平化工实业有限公司产品。S-SBR, 牌号 S-SBR F1204, 外观为白色, 线形无规结构, 不含油, 苯乙烯质量分数为 0.25, 具有非橡胶组分低、支链结构少和相对分子质量分布窄等特点, 广东茂名石化乙烯工业公司产品。BR, 牌号 BR9000, 北京燕山石化公司产品。NR, 3[#] 标准胶, 市售品。

1.2 试样制备

试验配方为: 橡胶 100; 硬脂酸 1.0; 氧化锌 3.0; 促进剂 CZ 1.2; 硫黄 1.8; 白燕华 CC 和高耐磨炭黑(HAF) 变量。

炼胶工艺为: 生胶→硬脂酸→氧化锌→填

料→促进剂→硫黄→打三角包→出片。

硫化条件为: 140℃×*t*₉₀。

1.3 试验设备

152.4 mm 开炼机, LH-II 型硫化仪, 25 t 平板硫化机, DXLL-2500 型电子拉力试验机, 邵尔 A 型硬度计。

1.4 性能测试

各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 白燕华 CC 对 S-SBR 胶料混炼加工性能的影响

由于所用 S-SBR 不含油, 相对分子质量分布窄, 故其胶料混炼时不易过炼, 填充大量的无机填料和添加一定量的油也不会引起物理性能明显下降。白燕华 CC 加入 S-SBR 胶料中时, 由于其粒子在胶料中有流动性和表面活性剂有塑化作用, 容易引起胶料塑性值增大和粘度下降, 因此加入白燕华 CC 的 S-SBR 胶料混炼效果较好, 试验也证明如此。但应该指出的是, 白燕华 CC 的用量不同, 混炼效果不一样。具体地说, 当白燕华 CC 用量小于 75 份, 即胶料含胶率较大时, 胶料的塑性值在一定范围内增大有利于填料的混入和分散, 胶料具有吃粉速度快, 不粘辊, 表面润泽、光滑和操作容易的特点。当白燕华 CC 的用量大于 75 份时, 既意味着无机刚性碳酸钙粒子质量分数的增大, 也意味着表面活性剂对胶料塑化作用的增强。前者使混炼胶变硬, 后者使混炼胶变软。在填料用量较

* 华南理工大学 97 届 3+2 学位在读生。
作者简介 吴绍吟, 男, 55 岁。副教授。1966 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)重化工系橡胶工程专业。主要从事高分子物理和高分子近代测试方面的教学工作, 近年来着重进行复合材料及纳米无机填料的开发和应用研究。已发表论文 12 篇。

大时, 混炼初期胶料的塑化速度低于填料的分散速度, 胶料就会出现吃粉速度慢、分散困难和表面干涩等问题。这种情况下, 一旦塑化效果跟不上来, 胶料的强度和粘度就会变得很低, 出现粘辊现象。这种现象在白燕华用量大于 100 份时更为显著。白燕华 CC 在 S-SBR 胶料混炼过程中表现出的变软或变硬现象体现了它作为刚性填料和活化填料的特点。这一特点在硫化胶的硬度变化上也得到了证实, 这将在后面讨论。

对用碳酸钙作补强填料的胶料出现粘辊现象的另一种解释^[1]是, 碳酸钙中含有一定量的金属化合物(如氧化镁和氧化锌), 它们被极性的表面活化剂处理包覆后, 对金属辊筒产生亲合性, 使紧贴辊筒表面的一层极薄的粘附层成为胶料与金属表面接触的介质, 由此产生的粘附力甚至大于 S-SBR 胶料的自粘力, 从而导致粘辊现象出现。

虽然白燕华 CC 中氧化镁的质量分数仅为 0.008 5, 但在白燕华 CC 用量较大的情况下, 完全有可能由其中的氧化镁引起粘辊现象。

由此可见, 白燕华 CC 填充的 S-SBR 胶料混炼工艺很有讲究。试验发现, 在白燕华 CC 用量较大时, 改善其分散性和克服胶料粘辊现象的方法有两个。一个是白燕华 CC 与炭黑并用, 如在胶料已填充 50 份 HAF 的前提下, 再加入高达 120 份的白燕华 CC 也不会出现粘辊现象。这与炭黑能阻止胶料粘度过度降低, 并能较大幅度提高混炼胶强度有关。也可能是炭黑的加入消除或削弱了粘辊界面层作用的原因。另一个是加入少量的第三种分散介质, 如固体或液体润滑剂, 使胶料与辊筒表面之间产生润滑而克服粘辊, 在这方面, 白油、劲力特活分散剂(一种有机电解质类表面活性剂, 广州市尤佳

科技开发有限公司产品)等都有较明显的效果。

可以说, 只要配方和工艺合理, S-SBR 胶料中加入白燕华 CC 是完全可行的。

2.2 白燕华 CC 对 S-SBR 胶料物理性能的影响

白燕华 CC 对 S-SBR 胶料物理性能的影响见表 1。从表 1 可以看出:

(1)未加填充补强剂的 S-SBR 胶料拉伸强度只有 1.51 MPa, 撕裂强度只有 6.71 kN·m⁻¹, 扯断伸长率很低, 这表明非补强的 S-SBR 胶料没有实际使用价值。

(2)加入白燕华 CC 的 S-SBR 胶料各项性能获得明显的改善, 且随着白燕华 CC 用量的增大, 各项性能显著提高。白燕华 CC 用量为 50, 75 和 100 份时, 胶料的拉伸强度比未加白燕华 CC 的胶料分别提高 1, 2 和 3 倍, 撕裂强度提高 1~2 倍, 这体现了白燕华 CC 补强效果明显和填充量大的特点。

(3)随着白燕华 CC 用量的增大, 胶料的硬度逐渐升高, 这说明纳米碳酸钙具有普通无机填料特性的特征。同时, 在 0~100 份用量范围内, 白燕华 CC 用量每增大 25 份, 胶料的邵尔 A 型硬度分别升高 5, 4, 3 和 2 度, 即白燕华 CC 用量等幅增大时, 胶料的硬度不像普通碳酸钙胶料的硬度那样等幅上升, 而是升幅越来越小, 这体现了经活化处理的纳米碳酸钙具有有别于普通无机填料特性的一面, 也与前面提到的白燕华 CC 用量增大会使混炼胶出现“变软”或“变硬”的现象相一致。

(4)随着白燕华 CC 用量增大, 胶料的 t_{90} 明显缩短, 这对硫化速度本来较慢的 S-SBR 胶料是非常有益的。

(5)虽然用白燕华 CC 作补强填料的 S-SBR 胶料具有填充量大、硬度低、硫化速度快

表 1 白燕华 CC 对 S-SBR 胶料物理性能的影响

项 目	白燕华 CC 用量/ 份					HAF 用量/ 份
	0	25	50	75	100	50
$t_{90}(140\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	74	56	20	12	12	27
拉伸强度/ MPa	1.51	1.75	3.05	4.84	5.68	20.67
300%定伸应力/ MPa	—	—	2.22	2.24	2.28	14.46
扯断伸长率/ %	251	256	387	545	632	389
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	6.71	11.85	18.26	20.90	21.35	35.73
邵尔 A 型硬度/ 度	45	50	54	57	59	70

和补强效果明显等特点,但是与用 HAF 作补强填料的 S-SBR 胶料相比,其各项性能还较差,还不能全面满足实际使用要求。

单用 HAF 作补强填料的 S-SBR 胶料的优点是强度高、硫化速度较快,缺点是扯断伸长率较低、硬度较高;单用白燕华 CC 作补强填料的 S-SBR 胶料的优点是填充量大,缺点是强度偏低,且白燕华的用量增大,胶料的硬度增长缓慢。由此可以看出,白燕华 CC 与 HAF 并用作补强填料,有望进一步提高 S-SBR 胶料的性能。

2.3 白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR 胶料物理性能的影响

白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR 胶料物理性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,白燕华 CC/HAF 并用的 S-SBR 胶料拉伸强度普遍优于单用白燕华 CC 的胶料;扯断伸长率普遍高于单用 HAF 的胶料;硬度的变化规律与单用白燕华 CC 的胶料一致,即随着填料总用量的增

大,胶料的硬度升高,且升高幅度逐渐减小,并同样具有高填充低硬度的特点,如单用 50 份 HAF 的胶料邵尔 A 型硬度为 70 度,而 100 份白燕华 CC 与 50 份 HAF 并用的胶料邵尔 A 型硬度仅为 72 度。

对照表 1 和 2 还可以看出,单用 25 份白燕华 CC 的胶料,拉伸强度和撕裂强度仅为 1.75 MPa 和 11.85 kN·m⁻¹,并用 50 份 HAF 后,即白燕华 CC/HAF 的用量比为 25/50 时,胶料的拉伸强度和撕裂强度提高至 17.94 MPa 和 34.60 kN·m⁻¹,分别比前者提高了 9 和 2 倍;单用 100 份白燕华 CC 的胶料,拉伸强度和撕裂强度仅为 5.68 MPa 和 21.35 kN·m⁻¹;并用 50 份 HAF 后,即白燕华 CC/HAF 的用量比为 100/50 时,胶料的拉伸强度和撕裂强度则提高至 12.70 MPa 和 30.30 kN·m⁻¹,虽然提高的幅度不如 25 份白燕华 CC 与 50 份 HAF 并用的胶料大,但还是分别提高了 1 和 0.5 倍。

表 2 白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR 胶料物理性能的影响

项 目	白燕华 CC/HAF 并用比					
	0/50	25/50	50/50	75/50	100/50	50/0
$t_{90}(140\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	27	15	13	10	10	20
拉伸强度/MPa	20.67	17.94	15.36	13.98	12.70	3.05
300%定伸应力/MPa	14.46	9.33	8.09	7.52	7.80	2.22
扯断伸长率/%	389	478	472	475	430	387
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35.73	34.60	35.00	33.60	30.30	18.26
邵尔 A 型硬度/度	70	63	67	71	72	54

另外,白燕华 CC/HAF 并用的胶料拉伸强度和撕裂强度不像单用白燕华 CC 的胶料,随着白燕华 CC 用量的增大而升高,而是略有降低。对于此现象,我们并不能得出白燕华 CC/HAF 的并用效果会随白燕华 CC 用量的增大而普遍变差的结论。这是因为本试验所用的配方仅是针对一种生胶(S-SBR)和一种炭黑(HAF)而制定的,对其它生胶和炭黑并不一定合适。

从胶料的硫化特性来看,白燕华 CC/HAF 并用对加快 S-SBR 胶料的硫化速度,提高硫化效率极为有利,例如,单用 50 份白燕华 CC 和 50 份 HAF 的胶料, t_{90} 分别为 20 和 27 min,而白燕华 CC/HAF(并用比为 50/50)并用的胶料, t_{90} 为 13 min。

一般来说,炭黑在 SBR 中的最佳用量为 40~60 份^[3],因此本试验采用的 HAF 的基准用量为 50 份是合理的;还有文献详细报道了白燕

华 CC 在 S-SBR 轮胎和胶鞋胶料中的应用^[4,5]。相信只要胶料的配方设计和加工工艺合理,白燕华 CC/HAF 并用的 S-SBR 胶料完全能够在轮胎、胶鞋、胶带、胶板和胶布等制品中应用。

2.4 白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR/BR 和 S-SBR/NR 并用胶物理性能的影响

由于 S-SBR 有强度低、自粘性差、硫化速度慢和加工难度较大等缺点,很少单独使用,多与 NR 和 BR 等并用,以改善它的力学性能、粘合性能和加工性能。据此,下面以 S-SBR/BR 和 S-SBR/NR 并用为例,探讨了白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR 并用胶性能的影响。

2.4.1 S-SBR/NR 并用胶

白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR/NR 并用胶性能的影响见表 3。从表 3 可以看出,与

表 3 白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR/NR 并用胶物理性能的影响

项 目	S-SBR/NR 并用比			
	100/0	70/30	50/50	30/70
t_{90} (140℃)/min	13	8	8	8
拉伸强度/MPa	15.36	15.20	15.30	16.10
300%定伸应力/MPa	8.09	11.0	11.9	13.9
扯断伸长率/%	472	386	370	345
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35.00	32.03	35.95	34.86
邵尔 A 型硬度/度	67	70	72	74

注：白燕华 CC/HAF 的并用比为 50/50。

S-SBR 胶料相比，S-SBR/NR 并用胶的硫化速度明显加快，定伸应力和硬度提高；且随着 NR 并用量的增大，S-SBR/NR 并用胶的拉伸强度和撕裂强度变化不大，这与预期估计的随着 NR 并用量的增大，胶料的拉伸强度和撕裂强度应有明显提高不吻合，其原因可能与对比试验所用的基本配方是 SBR 胶料配方而不是 NR

胶料配方有关。

2.4.2 S-SBR/BR 并用胶

白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR/BR 并用胶物理性能的影响见表 4。从表 4 可以看出：

(1)S-SBR/BR 并用比相同时，随着白燕华 CC/HAF 并用体系中白燕华 CC 用量增大，胶料的 t_{90} 缩短，硬度升高；拉伸强度和撕裂强度降低。

(2)白燕华 CC/HAF 并用比相同时，随着 BR 并用量增大，拉伸强度和撕裂强度略有降低，而硬度和 t_{90} 变化很小。

另外，对照表 3 和 4 可以看出，在条件相同时，白燕华 CC/HAF 并用填充的 S-SBR/NR 并用胶硫化速度较快，综合物理性能稍优于 S-SBR/BR 并用胶。

表 4 白燕华 CC/HAF 并用对 S-SBR/BR 并用胶物理性能的影响

项 目	白燕华 CC/HAF 并用比								
	25/50			50/50			75/50		
	100/0 *	80/20 *	70/30 *	100/0 *	80/20 *	70/30 *	100/0 *	80/20 *	70/30 *
t_{90} (140℃)/min	15	14	13	13	12	12	10	10	10
拉伸强度/MPa	17.94	16.74	15.40	15.36	14.53	14.34	13.98	12.87	12.10
300%定伸应力/MPa	9.33	7.70	8.46	8.09	6.67	7.62	7.52	6.73	6.52
扯断伸长率/%	478	505	453	472	526	469	475	487	477
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34.60	33.50	33.80	35.00	33.00	31.00	33.60	31.60	32.40
邵尔 A 型硬度/度	63	62	63	67	64	66	70	67	70

注：*S-SBR/BR 并用比。

3 结论

- (1)白燕华 CC 与 S-SBR 的混炼加工工艺是完全可行的。
- (2)单用白燕华 CC 作补强填料时，随着白燕华 CC 用量的增大，S-SBR 胶料硫化速度加快，强力性能显著提高，而硬度变化不大。
- (3)白燕华 CC 与 HAF 并用具有协同作用，可使 S-SBR 胶料的物理性能满足实际使用要求。
- (4)白燕华 CC/HAF 并用的 S-SBR/NR 和 S-SBR/BR 并用胶料硫化速度较快，加工性能和物理性能较好；相同条件下，S-SBR/NR 并用

胶的物理性能稍优于 S-SBR/BR 并用胶，且硫化速度较快。

参考文献

1 吴绍吟，练恩生．纳米碳酸钙的特点与应用．橡胶工业，1999，46(3)：146～151

2 占部诚亮著．白色填充剂的混炼特性．吴绍吟译．橡胶译丛，1987(1)：17～24

3 张殿荣，马占兴，杨清芝．现代橡胶配方设计．北京：化学工业出版社，1996．42～123

4 董方清，周明权．溶聚丁苯橡胶在载重轮胎面胶中的应用．轮胎工业，1997，17(1)：28～30

5 赵成周，何晓佳，胡卫星．白燕华 CC 型的性能及应用的探讨．河南橡胶，1992(1)：13～14

收稿日期 1999-03-09

Reinforcing Effect of Nanometer Calcium Carbonate on S-SBR Compound

Wu Shaoyin, Li Hongying and Ma Wenshi

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Chen Lihui

(Shenzhen Health Mineral Water Co., Ltd 518029)

Abstract The reinforcing effect of the nanometer calcium carbonate Baiyanhua CC[®] on the S-SBR compound was investigated. The results showed that Baiyanhua CC[®] was easy to incorporate into S-SBR compound by using the conventional mixing process; when Baiyanhua CC[®] was used as the only reinforcing filler in S-SBR compound, the curing rate increased, the tensile strength improved and the hardness changed little as the level of Baiyanhua CC[®] increased; Baiyanhua CC[®] / HAF had a synergistic effect resulting in a S-SBR compound with satisfactory physical properties; and the Baiyanhua CC[®] / HAF reinforced S-SBR / NR or S-SBR / BR compounds gave faster curing rate, better processability and physical properties.

Keywords nanometer calcium carbonate, S-SBR, Baiyanhua CC[®], NR, BR

橡胶小辞典 11 条

湿胶块 wet slab 把胶乳倒入地穴或一些容器中, 让其自然凝固而成的水分含量高的胶块。是天然生胶加工制作过程中临时性措施产生的粗原料。

早凝块 precoagulum 胶乳因早期凝固而形成的凝块。即胶乳在进厂前或加凝固剂前自然凝固的胶块。该凝块水分含量较高, 是天然生胶加工制作的粗原料。

撇泡胶片 skimming sheet 胶乳加酸凝固时, 撇出胶乳表面的泡沫凝固后压片的橡胶。在制胶时可和其它杂胶掺合以制备低档次的生胶。

碎胶 cuttings 胶片或绉胶片在分级时剪出的不合格的橡胶片, 碎胶用作生产低档次生胶的原料。

杂胶 scrap 系杯凝胶、胶线、树皮胶线、泥胶、湿胶块、早凝块、撇泡胶片、碎胶、工厂杂胶等的总称。工厂杂胶(factory scrap)系在制胶厂内形成或收集的胶屑或碎凝块的统称。工厂杂胶用作制造低等级生胶的原料。杂胶用作制胶原料, 通常先放入杂胶浸泡池浸泡, 并用杂胶洗涤剂洗涤。

离心分离胶乳 centrifuged latex 指用高速离心机将胶乳分离浓缩而得的高浓度胶乳。

一般胶乳制品所用原料胶乳系离心分离胶乳。

防冻胶乳 freeze-thaw stable latex 加有少量胶乳防冻剂水杨酸和月桂酸胺以改善胶乳抗冻变质性能的浓缩胶乳。在严寒环境下运输或使用时必须采取防冻措施。

膏化浓缩胶乳 creamed latex 指利用膏化剂以除去胶乳中的乳清所制成的浓缩胶乳。膏化浓缩胶乳总固物质质量分数一般为 0.60 ~ 0.68, 机械稳定性好, 多用于浸渍制品和涂胶制品。

稳定胶乳 stabilized latex 指加有胶乳稳定剂或抗凝固剂以防止胶乳在配料、搅拌、受热等情况下过早凝固的胶乳。常用胶乳稳定剂有两类: 一是增强胶粒负电性的碱性物质, 如氨水、氢氧化钾; 二是可在胶粒表面形成保护膜的物质, 如明胶、酪素等。

熟成胶乳 matured latex 指制造胶乳海绵制品时, 配合胶乳在一定温度下放置一定时间(通常为 24 h 或 24 h 以上)才使用的胶乳。胶乳熟成的目的在于减少胶乳在加工中流动不均匀及产生皱纹或龟裂等现象。

胶乳成乳 film formation for latex 指流体状态的胶乳经过简单的物理干燥过程, 橡胶粒子互相粘连形成有规则的排列紧密的固态薄膜。