

纳米碳酸钙填充 NBR 的研究

吴绍吟¹, 练恩生², 马文石¹, 李小锦^{1*}, 苟权俊^{1*}

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510641; 2. 广平化工实业有限公司, 广东 恩平 529400)

摘要: 对纳米碳酸钙白燕华 CC 单独使用或与高耐磨炭黑(HAF)并用填充中等丙烯腈含量 NBR N-240 的基本力学性能和硫化性能进行了研究。结果表明, 随着白燕华 CC 用量的增大, 胶料表现出比填充非极性 SBR 更高的拉伸强度和撕裂强度, 而硫化速度却明显减慢。通过调整硫化体系, 硫化性能可得到显著改善, 甚至可以达到用低温(110~130 ℃)短时间硫化的效果, 胶料的物理性能也相应获得提高。此外, 白燕华 CC 填充的 NBR N-240 胶料耐油性不亚于炭黑单独填充的胶料, 证明了纳米碳酸钙应用于中等丙烯腈含量耐油 NBR 的可行性。

关键词: 纳米碳酸钙; 白燕华 CC; NBR; 炭黑; 并用; 低温硫化; 耐油性

中图分类号: T Q333. 7; T Q330. 38 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)05-0267-05

纳米碳酸钙的填充补强机理及其在溶聚丁苯橡胶(S-SBR)中的补强效果前文^[1,2]已作过报道, 而对于 NBR, 由于它具有极性、耐油的特点, 通常填充碳酸钙的目的只是改善胶料加工性能和降低成本, 作为补强填料被应用的报道则不多。究竟纳米碳酸钙在极性的 NBR 中的补强效果如何? 混炼及硫化工艺有何特点? 填充后对胶料的耐油性有何影响? 带着这些问题, 本工作以中等丙烯腈含量的 NBR N-240 为对象进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料

白燕华 CC, 表面经脂肪酸处理, 平均粒径 40 nm, pH 值 8.7~9.5, 粒子为立方体状, 部分连结成链状, 比表面积 $\geq 24 \text{ m}^2/\text{g}$, 广东恩平市广平化工实业有限公司产品。NBR, 牌号 JSR N-240, 中等丙烯腈含量, 低门尼粘度, 非污染型, 日本产品。高耐磨炭黑(HAF), 广东茂名石油化工公司产品。

* 华南理工大学 98 级毕业生。

作者简介: 吴绍吟(1943-)男, 广东恩平人, 华南理工大学副教授, 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。

1.2 主要仪器及设备

Φ152.4 mm 开放式炼胶机, 广东湛江机械厂产品; LH-II 型硫化仪, 上海自动仪表六厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; DXLL-2500 型电子拉力试验机, 上海化工机械四厂产品; JN-B 型精密扭力天平, 上海化学仪器厂产品。

1.3 试样制备

基本配方为: NBR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.5; 促进剂 M 0.8; 硫黄 1.5; 填料变量。

炼胶工艺为: 按常规在 Φ152.4 mm 开放式炼胶机上进行混炼。

硫化工艺为: 按胶料的 t_{90} 在 25 t 电热平板硫化机上进行硫化, 常规硫化温度为 145 ℃, 低温硫化温度为 130 或 110 ℃。

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 NBR 胶料混炼加工性能的影响

NBR 是极性橡胶, 分子间作用力较大, 胶料表现出较强的韧性, 胶料生热大, 不易包辊, 混炼比较困难, 通常都采用低辊温、小辊距、低

容量的方法混炼。本试验也遵循这一传统工艺,胶料经二段混炼后再按常规工艺混炼。结果发现,随着白燕华 CC 用量的增大,胶料的塑性值明显增大,生热增大,胶料容易粘辊。这说明一方面随着白燕华 CC 用量的增大,纳米小粒子在胶料中的流动分散作用以及表面活性剂的软化作用加强,使胶料的粘度下降,胶料强度降低,表现出类似非极性 S-SBR 的粘辊现象;另一方面,NBR 自身的强极性加强了微量金属物质(如氧化镁)在与辊筒表面接触的胶料界面上生成的粘附层的作用,结果比非极性的 S-SBR 更容易引起粘辊现象。在 S-SBR 中,白燕华 CC 的用量高于 100 份才引起粘辊,而在 NBR 中白燕华 CC 的用量高于 75 份即出现粘辊。为了克服混炼过程中的粘辊现象,保证加工的顺利进行,可加入适量的邻苯二甲酸二丁酯作润滑剂。

2.2 白燕华 CC 对 NBR 胶料物理性能的影响

白燕华 CC 对 NBR 胶料物理性能的影响见表 1。从表 1 可以看出,由于 NBR 属于非结晶性无定型橡胶,自身强度较低,未经补强的纯胶拉伸强度只有 2.58 MPa,撕裂强度只有 11.3 kN·m⁻¹;而填充白燕华 CC 的胶料,不但拉伸强度和撕裂强度有明显提高,定伸应力和扯断伸长率也有所提高。白燕华 CC 的用量为 50~100 份时胶料的拉伸强度达到 10 MPa 以上,比未填充白燕华 CC 的胶料高出 3 倍多,表明纳米碳酸钙对 NBR 有明显的补强作用。

与白燕华 CC 填充非极性的 S-SBR 相比(以各自的纯胶配方比较),它们存在以下异同点:

(1)随白燕华 CC 用量的增大,两种胶料硬度都呈直线上升(见图 1),体现了纳米碳酸钙作为刚性无机填料的共性。差别在于,在极性的 NBR 胶料中硬度的增大比在非极性的 S-SBR 胶料中更显著一些(S-SBR 胶料基本配方为:S-SBR F1204 100;硬脂酸 1.0;氧化锌 3.0;促进剂 CZ 1.2;硫黄 1.8;填料 变量)。

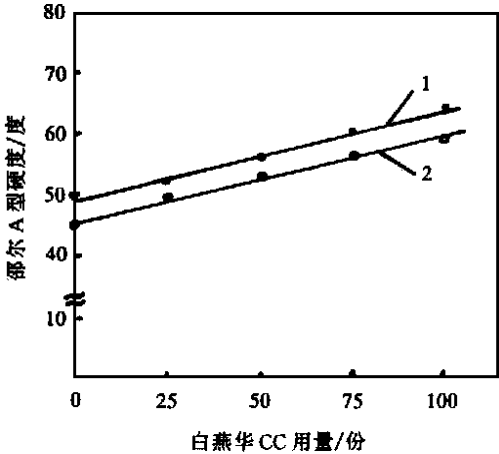


图 1 白燕华 CC 填充胶料的硬度比较
1—NBR N-240; 2—S-SBR F1204

(2)NBR 和 S-SBR 同属非结晶性橡胶,它们的胶料拉伸强度随白燕华 CC 用量的增大都表现出上升的势头,但分子间作用力相对较大的 NBR 胶料拉伸强度提高的幅度明显大于 S-SBR 胶料。同时可以看出,当白燕华 CC 用量达到 75~100 份时,NBR 胶料拉伸强度曲线趋向峰值并且趋向平缓,而 S-SBR 胶料拉伸强度曲线仍然呈直线上升态势(见图 2),说明白燕华 CC 在 NBR 胶料中的填充范围不如在 S-SBR 胶料中大。

(3)填充白燕华 CC 后,NBR 胶料撕裂强度高于 S-SBR 胶料(见图 3)。与胶料拉伸强度曲线成对照的是,白燕华 CC 的用量达到 75~100 份时,SBR 胶料撕裂强度曲线趋向峰值且趋于平缓,而 NBR 胶料撕裂强度曲线却仍呈直线上升态势。

胶料拉伸强度和撕裂强度的结果说明,白燕华 CC 填充 NBR 时,对胶料撕裂强度和拉伸强度的贡献从整体上说优于填充 S-SBR,而且随着白燕华 CC 用量的增大,在 NBR 中对胶料

表 1 白燕华 CC 对 NBR 胶料物理性能的影响

项 目	白燕华 CC 用量/ 份				
	0	25	50	75	100
$t_{90}(145\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	15	29	31	33	37
拉伸强度/ MPa	2.58	5.56	9.89	10.57	11.18
500%定伸应力/ MPa	1.83	1.89	1.91	2.25	2.56
扯断伸长率/ %	638	873	899	874	899
扯断永久变形/ %	12	12	23	37	48
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11.3	15.3	18.6	24.0	27.7
邵尔 A 型硬度/ 度	50	52	56	60	64

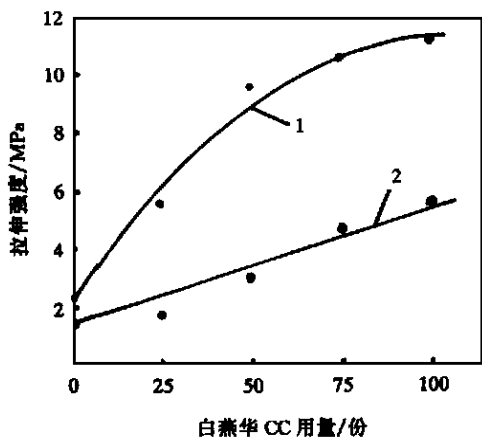


图 2 白燕华 CC 填充胶料的拉伸强度比较
注同图 1

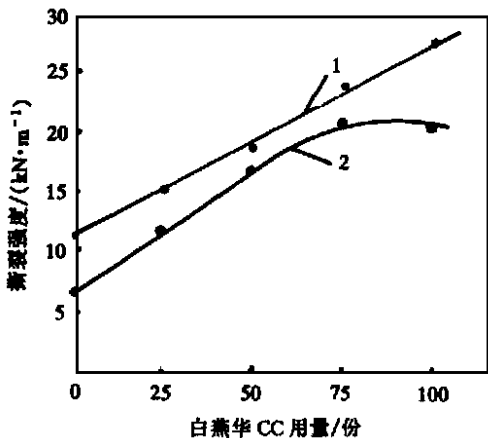


图 3 白燕华 CC 填充胶料的撕裂强度比较
注同图 1

撕裂强度的贡献表现出比胶料拉伸强度更大的优越性,而这一点在 S-SBR 胶料中的表现恰恰相反。

(4)从胶料的硫化性能看,出现了白燕华 CC 填充 S-SBR 有效地促进了硫化而在 NBR 中却明显延缓了硫化的有趣现象(见图 4)。这一方面与两种橡胶纯胶配合所选用的硫化体系有关(S-SBR 纯胶配合,选用后效性促进剂 CZ 1.2,硫黄 1.8;NBR 纯胶配合,采用通用促进剂 M 0.8,硫黄 1.5)。另外,这突出说明白燕华 CC 表面活性剂(脂肪酸)对非极性 S-SBR 的硫化活性作用比对极性的 NBR 强得多。此外,白燕华 CC 单独填充 NBR 还有引起胶料扯断永久变形增大的倾向。

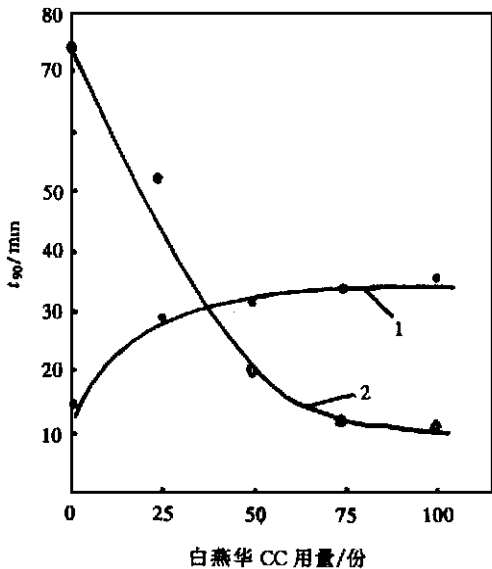


图 4 白燕华 CC 填充胶料的 t₉₀ 比较
注同图 1

上述分析比较还从另一个角度说明白燕华 CC 填充不同胶种以及不同用量对胶料的物理性能和硫化性能的影响是有差异的。

2.3 白燕华 CC/HAF 并用对 NBR 胶料物理性能的影响

白燕华 CC/HAF 并用对 NBR 胶料物理性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,以 50 份 HAF 为基础,随着白燕华 CC 用量的增大,各胶料撕裂强度和拉伸强度均降低,尤其是拉伸强度降低更明显,以白燕华 CC 用量分别为 75 和 100 份为例,并用填充的胶料拉伸强度还不如单独填充白燕华 CC 的高,但具有较高的撕裂强度。表明白燕华 CC/HAF 并用对胶料拉伸强度的贡献不如对撕裂强度的大。

2.4 超速促进剂 TMTD 和后效性促进剂 CZ 对白燕华 CC/HAF 并用的 NBR 胶料物理性能的影响

促进剂 TMTD 和 CZ 对白燕华 CC/HAF 并用的 NBR 胶料物理性能的影响见表 3。从表 3 可以看出,与空白配方对比,配方中加入 0.2 份促进剂 TMTD 或 0.4 份促进剂 CZ 的白燕华 CC/HAF 并用的 NBR 胶料拉伸强度有所提高,扯断伸长率和撕裂强度保持在原有较高水平, t₉₀则由 20 min 分别缩短至 7 和 12 min。这表明,通过调整硫化体系,胶料的物理性能和

表 2 白燕华 CC/HAF 并用对 NBR 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
$t_{90}(145\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	15	17	20	21	22. 5
拉伸强度/ MPa	19. 47	13. 39	12. 03	10. 50	9. 72
300%定伸应力/ MPa	9. 20	4. 51	5. 13	4. 53	4. 31
500%定伸应力/ MPa	—	9. 64	10. 90	9. 18	8. 63
扯断伸长率/ %	495	622	537	567	560
扯断永久变形/ %	12	30	31	41	57
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	40. 30	39. 27	34. 25	34. 40	33. 60
邵尔 A 型硬度/ 度	71	69	71	72	72

硫化性能还可以进一步改善。

2. 5 白燕华 CC/HAF 并用时 NBR 胶料低温硫化的可行性

从前面分析可知, 调整硫化体系既可提高胶料的物理性能又可缩短胶料的 t_{90} , 这为白燕华 CC/ HAF 并用填充NBR的低温快速硫化提

表 3 促进剂 TMTD 和 CZ 对白燕华 CC/ HAF 并用比为 50/ 50 并用的 NBR 胶料物理性能的影响

项 目	空白	A 用量/ 份		B 用量/ 份	
		0. 2	0. 4	0. 2	0. 4
$t_{90}(145\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	20	8	7	17	12
拉伸强度/ MPa	12. 03	14. 82	14. 00	11. 33	14. 50
300%定伸应力/ MPa	5. 13	5. 06	7. 14	2. 75	3. 86
扯断伸长率/ %	537	561	435	754	639
扯断永久变形/ %	31	13	10	34	24
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	34. 25	34. 80	32. 30	37. 30	34. 30
邵尔 A 型硬度/ 度	71	68	69	67	68

注: A—促进剂 TMTD; B—促进剂 CZ。

供了可能性, 这可以从下述试验数据得到进一步证实。以白燕华 CC/HAF 的并用比为 50/ 50 的胶料为例, 将基本配方中的硫化体系分别调整为 3 种不同的促进剂并用体系, 其低温硫化效果见表 4。

由表4可以看出, 3个并用硫化体系无论硫

表 4 促进剂并用硫化体系的低温硫化效果(白燕华 CC/HAF 并用比为 50/ 50)

项 目	硫化温度 110 ℃			硫化温度 130 ℃			硫化温度 145 ℃ *
	I	II	III	I	II	III	
t_{90}/min	14	17	17	7	7	7	20
拉伸强度/ MPa	14. 62	14. 61	14. 60	14. 74	14. 76	14. 40	12. 03
300%定伸应力/ MPa	12. 45	11. 80	11. 70	14. 30	13. 44	12. 88	5. 13
扯断伸长率/ %	339	349	354	311	320	322	537
扯断永久变形/ %	9	10	10	10	10	10	31
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	27. 00	27. 20	29. 60	28. 80	30. 60	33. 60	34. 25
邵尔 A 型硬度/ 度	74	75	75	73	73	74	72

注: * 采用原基本配方的硫化体系。

硫化体系 I : 促进剂 M 0. 4; 促进剂 TMTD 0. 1; 促进剂 CZ 0. 6; 促进剂 H 0. 1; 硫黄 1. 5。硫化体系 II: 促进剂 M 0. 4; 促进剂 TMTD 0. 1; 促进剂 CZ 0. 4; 促进剂 H 0. 2; 硫黄 1. 5。硫化体系 III: 促进剂 M 0. 4; 促进剂 TMTD 0. 1; 促进剂 CZ 0. 2; 促进剂 H 0. 3; 硫黄 1. 5。

化温度是 130 ℃还是 110 ℃, 胶料除扯断伸长率和撕裂强度略有下降外, 拉伸强度、定伸应力都有提高, 扯断永久变形降低, t_{90} 明显缩短, 证明了低温硫化的效果。

2. 6 白燕华 CC/HAF 并用的 NBR 胶料的耐油性能

NBR 是典型的耐油橡胶, 纳米碳酸钙填充后对耐油性能的影响可通过它们在苯/ 溶剂汽油(体积比为 1/ 3)中的最大溶胀度来评价, 结果见表 5。由表 5 可以看出, 填充白燕华 CC 胶料的耐油性能远远优于纯胶, 随着白燕华 CC 用量的增大, 溶胀度还表现出缓慢降低, 当白燕华 CC 用量分别为 75 和 100 份时, 最大溶胀性能

不但远远优于 NBR 纯胶配方, 而且比单独填充 HAF(50 份)的还好。

表 5 白燕华 CC/ HAF 并用的 NBR 胶料的耐油性

白燕华 CC 用量/ 份	最大溶胀度/ %
0	26. 30
12. 5	24. 20
25	27. 00
50	27. 13
75	25. 11
100	24. 00
纯胶配方	47. 46

注: 除纯胶配方外, HAF 的用量均为 50 份; 苯/ 溶剂汽油的体积比为 1/ 3; 溶胀胶料的硫化体系为: 促进剂 M/ TMTD/ CZ/ H 的并用比为 0. 8/ 0. 1/ 0. 4/ 0. 6, 硫黄 1. 5 份。

3 结论

通过对白燕华 CC 单独使用或与 HAF 并用填充 NBR N-240 的研究, 可以得出以下结论:

(1)白燕华 CC 单独填充 NBR N-240 时, 随白燕华 CC 用量的增大, 胶料拉伸强度和撕裂强度明显提高, 说明纳米碳酸钙对 NBR N-240 有较好的补强作用。

(2)白燕华 CC/HAF 并用时, 胶料的拉伸强度和撕裂强度随白燕华 CC 用量的增大而呈现下降趋势, 但在白燕华 CC 用量少于 50 份的情况下, 所得胶料的拉伸强度仍在 12 MPa 以上, 撕裂强度大于 34 kN·m⁻¹, 已具有实际应用价值。

(3)白燕华 CC 单独使用或与 HAF 并用都有延长 t_{90} 的表现, 但是通过调整硫化体系, 可在提高白燕华 CC/HAF 并用胶料物理性能的

同时有效地缩短 t_{90} , 提高硫化效率。

(4)采取促进剂并用硫化体系, 除可使白燕华 CC/HAF 并用胶料获得较高的力学性能外, 还可将硫化温度降低至 110 ~ 130 °C, t_{90} 缩短了 1/3 ~ 2/3, 达到低温短时间硫化的目的。

(5)白燕华 CC/HAF 并用胶料在油介质(苯/溶剂汽油体积比为 1/3)中的最大溶胀度比未填充胶料低近 1/2, 而且溶胀度有随白燕华 CC 用量增大而减小的趋势, 这为它在耐油 NBR 中的应用提供了有利依据。

参考文献:

[1] 吴绍吟, 练恩生. 纳米碳酸钙的特点与应用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(3): 146-150.
[2] 吴绍吟, 李红英, 马文石, 等. 纳米碳酸钙对溶聚丁苯橡胶胶料的补强作用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(8): 456-459.

收稿日期: 1999-11-06

Study on nanon calcium carbonate-filled NBR

WU Shao-yin¹, LIAN En-sheng², MA Wen-shi¹, LI Xiao-jin¹, GOU Quan-jun¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641; 2. Guangping Chemical Industrial Co. Ltd, Enping 529400)

Abstract: The physical properties and the curing behavior of medium acrylonitrile NBR filled with nanon calcium carbonate calmos CC or calmos CC/HAF were investigated. The results showed that when compared with SBR, the NBR filled with calmos CC had higher tensile strength and tear strength, but lower curing speed. By adjusting the curing system, the curing behavior improved significantly and the physical properties of compound also improved. In addition, the oil resistance of NBR N-240 filled with calmos CC was comparable to that with carbon black alone.

Keywords: nanon calcium carbonate; calmos CC; NBR; carbon black; oil resistance; low temperature vulcanization

天津市橡塑机械联合有限公司
荣获“科教兴市突出贡献奖”
中图分类号: TQ330.4 文献标识码: D
天津市政府本着乘势而上、开拓创新、全面上水平的精神, 为了搞好科技创新带动科教兴市工作, 于近日隆重召开了天津市第三届科技奖励大会。会上, 天津市橡塑机械联合有限公司以第一名的排名荣获天津市科技最高奖励——“科教兴市突出贡献奖”。

对此, 张芝泉总经理认为: 天津市橡塑机械联合有限公司获此殊荣, 与公司全体科技人员依靠科技创新、不断开发高科技含量的新产品的努力分不开, 并表示公司将珍惜这一荣誉, 在新世纪, 努力开发更新更好的产品, 支持我国轮胎工业的发展, 使我国轮胎机械制造业再上新水平。
(天津市橡塑机械联合有限公司
学 鸿供稿)