

橡胶与爆炸合成的工业金刚石碳的相互作用

Возняковскцц АП, Рам ш АС, Додмамов В Ю, Ковадев Н Ф, БээРова В С, Шедохнева Л Ф

中图分类号: TQ333. 93, TQ333. 3, TB321 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)07-0405-04

当今, 在使材料弹性增大的研究领域中使用表面活性较高的填料是较有发展前途的, 因此, 一种新型的纳米碳材料——爆炸合成的工业金刚石碳受到了人们的关注。工业金刚石碳是各种同素异形碳粒子(从石墨到金刚石)的复杂混合物。曾经有人按照超分散金刚石的合成程序来研究过工业金刚石碳的合成, 结果表明工业金刚石碳似乎成了半成品, 而对工业金刚石碳的碳粒子结构实际上还是无法研究的。但是, 我们可以根据超分散物质合成的规律特征来构造工业金刚石碳粒子的模型。超分散物质的合成规律的主要特征是超分散物质粒子对周围介质有着强烈的吸附作用。在爆炸合成过程中, 如果选用另一种同素异形碳粒子作为超分散金刚石碳的周围介质, 那么工业金刚石碳粒子可能就是由金刚石碎屑形成核并被碳壳所包围的一种粒子, 但是在这种状态下, 工业金刚石碳的表面活性还是很高的。例如, 填料中即使只有质量分数为 0.10 的工业金刚石碳, 橡胶的附聚作用还是非常强的, 以致橡胶硫化后的弹性被大大减弱。

我们早就有过把工业金刚石碳作为高活性填料来使用的论述, 主要论述的是橡胶大分子与爆炸合成的工业金刚石碳之间相互作用的特征。

本研究的主要对象是应用稀土催化剂而得到的 IR (牌号 СКИ-5) 和氟橡胶 (牌号 СКФ-26)。

1 工业金刚石碳的性质

工业金刚石碳的分散性可用动力-光散射

的方法来测定, 其粒子(分散介质为水)的流体动力大小是借助于亚微粒子大小分析器“Coulter-N4”来测定的, 该分析器是按照相关量仪规程进行操作的。通过分析被测定的自相关函数可得出工业金刚石碳粒子的流体动力大小的分布(见图 1)。从图 1 可以看出, 直径为 3 000 nm 的粒子占大部分。应当指出的是, 该合成方法决定了合成的工业金刚石碳粒子的高分散性(5~10 nm)以及它们的分解特征。这样根据工业金刚石碳的个别粒子的分散性可以把它归为超分散物质。我们所看到的工业金刚石碳的实际分散性很明显地与超分散物质分散性的特征相似, 超分散物质分解成单个粒子时其分散性会相应地降低。所得到的工业金刚石碳在较高剪负载的作用下易被破碎(我们发现, 金刚石粒子含量虽然很高, 但它仍然不适宜作研磨材料)。

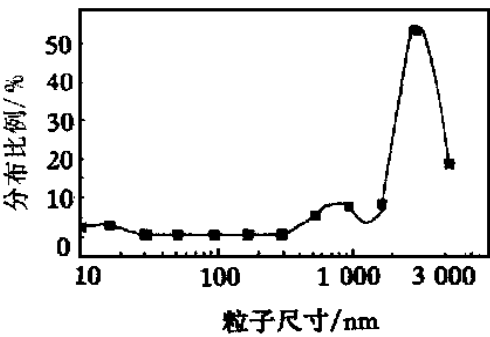


图 1 工业金刚石碳粒子的大小分布

工业金刚石碳往往和炭黑一起用作橡胶的填料, 其中工业金刚石碳质量分数低于 0.05。需指出的是, 工业金刚石碳是在炭黑之前加入的, 这样可保证橡胶中的工业金刚石碳有较好

的分散性。在加填料的过程中按橡胶的标准配方来配料。试样一般是先被做成橡胶板,然后按照标准操作规程进行硫化。

对 IR 进行 X 射线结构分析时采用的是 JPOH-3 型衍射计[铜的 $K\alpha$ 辐射,波长为 $0.154 \mu\text{m}$,镍滤波片的厚度为 $15 \mu\text{m}$,衍射角为 $6 \sim 60$]。

2 工业金刚石碳与橡胶的相互作用

可以通过比较原橡胶和加入工业金刚石碳后的橡胶来研究工业金刚石碳和橡胶之间的相互作用。由于工业金刚石碳在橡胶中的分散具有非均匀性,从而产生橡胶的附聚作用,这样就可以避免原橡胶的 X 射线衍射图的角度过大。把工业金刚石碳填充的橡胶的附聚所形成的固体夹杂物从填充橡胶中分离出来,并且对之进行了研究。得到的两种衍射图之所以不同,是因为橡胶的非晶态凝胶体的最大位置不同。附聚橡胶的最大位置是在朝最小衍射角度的方向增加约 1 的位置(量角仪 JPOH-3 测量角度的精确度为 0.005)。该增加量与当加热到 100 K 时的橡胶松散结构相吻合。因此,可得出这样的结论:工业金刚石碳在填充过程中可以促使橡胶分子周围的密度发生本质上的变化。

但是,与用工业金刚石碳填充的橡胶在 X 射线衍射图的角度较大时所形成的附聚范围的衍射图不同的是,实际上橡胶的非晶态凝胶体的增加量并没有最大值。这表明,加入一定比例的工业金刚石碳并未使橡胶分子周围的密度发生变化。通过对两种衍射图进行比较,可以得出结论:与工业金刚石碳的表面相接触而使结构发生变化的 IR 的量并不多。

加入工业金刚石碳时所产生的橡胶附聚作用,对于在橡胶与填料相互作用下的物理网络的形成过程来说也是非常重要的。而该物理网络的变化特征在比较含和不含有工业金刚石碳样品的形变性质时又起了非常重要的作用。因此需要对含有不同数量的工业金刚石碳的 IR 在单轴应力下的硫化胶的形变性质进行研究(结果见图 2)。

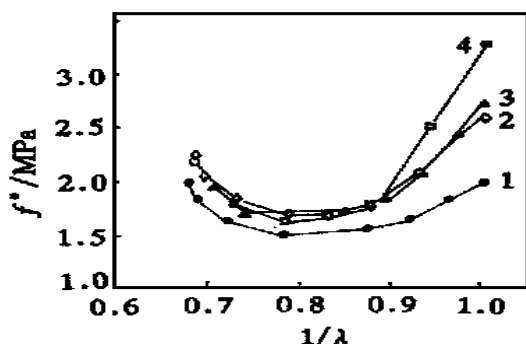


图 2 不同工业金刚石碳用量的 IR 硫化胶的张力曲线图

1—0 份; 2—1 份; 3—2 份; 4—3 份

根据 Муні-Ревлина 方程:

$$f^* = \sigma / (\lambda^2 - 1/\lambda) = C_1 + C_2 \lambda^{-1}$$

式中 f^* ——计算的机械应力;

σ ——实测的机械应力;

C_1, C_2 ——常量;

λ ——相对伸长率。

其中 $\lambda = 1 + \epsilon$

式中 ϵ ——相对变形率。

通过对张力曲线初始线段的分析,可以算出 Муні-Ревлина 方程中常量 C_1 和 C_2 的值,而通过对引用的机械应力至零应力所产生的形变($\lambda \rightarrow 1$)的外推法可以算出常量的总和。但是我们发现,当 $\epsilon \rightarrow 0$ 时, $\lambda^2 - 1/\lambda$ 的值等于 3ϵ ,因此,在张力曲线的初始线段中采用由 $\lambda \rightarrow 1$ 的外推法可以确定 $\sigma/(3\epsilon)$ 的值,也就是张力作用下的弹性模量的值。计算结果见表 1。在填料中加入工业金刚石碳可以提高张力作用下的弹性模量。 f^* 和 $1/\lambda$ 之间的关系曲线在初始形变的区域中所显示出来的倾角(见图 2)证明了在 Муні-Ревлина 方程中 C_2 的增量,它表示其物理网络与理想值之间的偏离程度。关系式中所有样品的最小量在约 20% 的形变之内,形变不大时最小量的存在和 Муні-Ревлина 方程中 C_2 的形式变化很显然与结晶方向和硫化胶的物理网络无关。这种无关性也许可以用来解释物理网络的活性链在硫化橡胶填充程度较大时所具有的机械应力的非均匀性。在工业金刚石碳作为活性填料(但用量并不大)而被加入到橡胶混合物中后,其非均匀性并不受影响。

但是,工业金刚石碳在加入到弹性体中后会使其弹性模量在应力 E 的作用下随着工业金刚石碳添加量的增大而增大。它们的这种关系特

征可能与物理网络的重建有关。加入工业金刚石碳后,其碳-橡胶凝胶体的形成特征会发生变化。

表 1 工业金刚石碳¹⁾用量对 IR 硫化胶物理性能的影响

项 目	工业金刚石碳用量/ 份					
	0	1	2	3	10 ²⁾	10 ³⁾
应力 E 作用下的弹性模量/ М Pa	5. 8	7. 8	8. 2	10. 0	—	—
300% 定伸应力 (20 ℃)/ М Pa	14. 3	12. 2	12. 0	12. 2	4. 3	2. 5
拉伸强度/ М Pa						
20 ℃	27. 2	25. 0	25. 6	25. 1	21. 0	19. 8
100 ℃	16. 2	12. 4	19. 0	17. 3	13. 2	15. 1
扯断伸长率/%						
20 ℃	543	550	555	533	585	750
100 ℃	400	370	720	655	710	880
扯断永久变形/%						
20 ℃	36	34	32	34	16	16
100 ℃	23	18	48	42	—	—
回弹值/ %						
20 ℃	40	39	38	37	52	64
100 ℃	60	61	56	57	68	70
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)						
20 ℃	108	110	108	104	16	14
100 ℃	75	67	68	67	20	18
200% 屈挠疲劳寿命/ 次						
最小	8 000	6 000	5 200	2 750	—	—
最大	9 500	8 500	6 750	5 750	—	—
平均	8 500	7 170	5 750	4 500	—	—
屈挠龟裂寿命/ 次						
裂口长 2~4 mm	6 000	4 800	6 000	3 600	—	—
裂口长 4~8 mm	12 000	10 200	12 000	2 400	—	—
裂口长 8~12 mm	27 000	12 000	18 000	12 000	—	—

注 1)在工业金刚石碳用量为 0~3 份的样品中炭黑 ПМ-100 用量为 50 份,而在工业金刚石碳用量为 10 份的样品中不含炭黑 ПМ-100。2)工业金刚石碳在混合时直接加入到橡胶中。3)工业金刚石碳在开炼机上加入。

从表 1 可以看出,在极限形变的范围(终点性质)内,20 ℃时所测得的橡胶物理性能指标并不取决于工业金刚石碳的用量[我们知道,在形变的起始范围(起始性质)内物理性能参数取决于工业金刚石碳的用量(见表 1),这点是非常重要的]。当温度提高到 100 ℃时,工业金刚石碳的用量是最佳的(在我们的实验中其用量仅为 2 份),这样可以提高其拉伸强度,并能相对延长断裂时间。

在硅橡胶中也有类似情况。在形变达 30% 的范围内,根据 Муни-Ревлина 规律,这种硫化橡胶的张力曲线如图 3 所示。通过对其非形变态(IR 的硫化也如此)外推得出应力作

用下的弹性模量的值。如图 4 所示,弹性模量的大小取决于加入工业金刚石碳的用量。很显然,虽然它与 IR 硫化胶的形成相比其相对变化并不大,但图中弹性模量达到曲线极限值时,工业金刚石碳的用量可达 6 份。看来,工业金刚石碳加入到硅橡胶中只起到一个“人工胚胎”的作用。所加入的工业金刚石碳的用量如果超过 1 份,就不会产生预期的放大效应。加入到 IR 中硫化时也如此。

氟橡胶在与填料相互作用时,与 IR 以及硅橡胶与填料的相互作用相比较,其化学活性就没那么高,因此为了提高其放大效应,必须在橡胶中填充较多的工业金刚石碳。用工业金刚

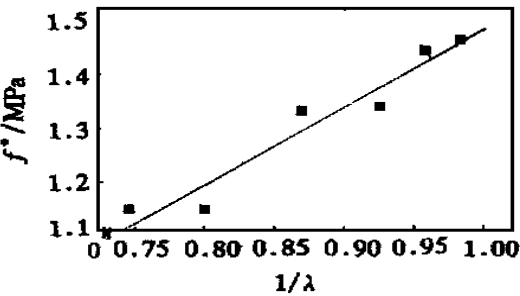


图 3 硅橡胶硫化胶的张力曲线

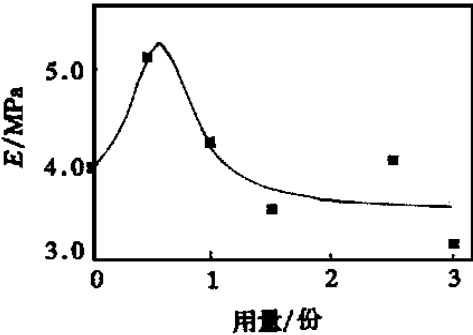


图 4 应力作用下硅橡胶的弹性模量与工业
金刚石碳用量之间的关系

石碳填充后的氟橡胶与用炭黑 T900 填充的氟橡胶相比较就可以发现,工业金刚石碳的用量从 7 份一直增大到 20 份,均可提高氟橡胶的弹性(见表 2)。加入工业金刚石碳(即使填充量只有 7 份)后的胶料拉伸 100%时硫化指数比加入炭黑的胶料要高。因此可以得出结论:工业金刚石碳是一种活性较高的填充剂,它能比炭黑 T900 形成更密实的网络。在这种情况下工业金刚石碳填充的硫化胶在 250℃下热老化时的物理性能指标接近或高于标准配方硫化胶的性能指标。从表 2 可以看出,标准配方的硫化胶的热老化过程主要是结构的破坏分解过程(在 10 日内扯断伸长率可从 210%提高到

表 2 填料品种及用量对氟橡胶
硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1	2	3	4
100%定伸应力/MPa	8.6	9.5	12.5	7.9
拉伸强度/MPa	12.3	13.9	16.5	15.4
扯断伸长率/%	285	220	127	210
扯断永久变形/%	6	4	4	4
250℃×72 h 老化后				
100%定伸应力/MPa	6.9	11.2	13.4	7.2
拉伸强度/MPa	10.5	13.2	14.6	11.7
扯断伸长率/%	245	175	110	220
扯断永久变形/%	12	11	4	6
拉伸强度保持率/%	85	95	—	76
扯断伸长率保持率/%	82	80	—	129
250℃×240 h 老化后				
100%定伸应力/MPa	6.3	8.5	13.9	6.1
拉伸强度/MPa	8.2	11.5	14.9	6.1
扯断伸长率/%	230	170	100	260
扯断永久变形/%	4	10	4	12
拉伸强度保持率/%	66	82	98	52
扯断伸长率保持率/%	80	77	77	152

注:1~3 号配方中填料为工业金刚石碳 用量分别为 7、15 和 20 份。4 号配方中填料为炭黑,用量为 30 份。性能测试温度为 20℃。

260%)。而在把工业金刚石碳作为填充剂使用时,主要作用是在结构的形成过程中,这可从断裂的延伸程度的相对缩减中看出。

3 结语

工业金刚石碳作为填料使用时,它可以提供比炭黑更高的热时效系数。工业金刚石碳中的粒子具有高表面能,且这些粒子能很好地吸收被分解的卤化氢分子,这实际上也就决定了工业金刚石碳的稳定效应。

(郑翠微摘译 周 刚校)
译自 俄罗斯“Каучук и Резина”, [1],
6~10(1998)

泰国扩大橡胶手套产量

中图分类号: TQ336.9 文献标识码: D

英国《欧洲橡胶杂志》2000 年 182 卷 3 期 6 页报道:

泰国 Sunthai 橡胶手套工业公司正开足马力生产,以满足每年 550 万美元的订货要求。

该公司计划在罗勇开办第 2 家工厂,投资 225 万美元,将其生产能力提高 30%。目前该公司的生产能力为年产 3.60 亿只手套,其中有 90%供出口。泰国共有 20 家公司生产橡胶手套,总年产能约为 40 亿只。

(涂学忠摘译)