

超细碳酸钙填充粉末 NR 的制备及其硫化胶的力学性能

王炼石, 周奕雨, 杨春龙*

(华南理工大学 材料学院 高分子系, 广东 广州 510640)

摘要: 用高分子树脂作包覆剂、超细碳酸钙作填充剂, 以凝聚共沉法制备了填充型粉末 NR。研究了产物的粒径及其硫化胶力学性能的影响因素。结果表明, 产物的粒径与包覆剂用量及超细碳酸钙填充量有关, 当包覆剂用量不小于 20 份、超细碳酸钙填充量不小于 100 份时, 粒径不大于 2.0 μm 的产物产率达 95% 以上。在填充量相等的条件下, 超细碳酸钙填充粉末 NR 硫化胶的力学性能比块状 NR 与超细碳酸钙机械混炼硫化胶有大幅度提高。SEM 分析表明, 在填充型粉末 NR 中, 超细碳酸钙主要以原生粒子存在并与 NR 基体结合牢固, 从而赋予硫化胶优良的力学性能。

关键词: 超细碳酸钙; 粉末 NR; 粒径分布; 力学性能

中图分类号: T Q330.38 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)09-0530-04

超细碳酸钙对橡胶有显著的补强作用^[1,2], 是浅色或彩色橡胶制品的优良补强填充剂。然而, 由于其原生粒子太微细, 粒径仅为 0.02 ~ 0.10 μm , 与橡胶混炼时分散异常困难, 且胶料严重粘辊, 以致降低了混炼胶的质量。用凝聚共沉法^[3]制备的超细碳酸钙填充粉末橡胶可显著改善超细碳酸钙在橡胶基体中的分散性^[4], 且可简化生产橡胶制品的工艺流程, 有利于加工过程的自动化控制, 节能省时, 无环境污染, 其硫化胶具有良好的综合性能。

我国南方如广东、海南等省盛产天然橡胶胶乳, 广东省恩平市广平化工厂引进日本技术大量生产白燕华系列超细碳酸钙, 其平均粒径为 0.04 μm , 因此具有研究和开发超细碳酸钙填充粉末 NR 的优越条件, 可望获得良好的经济效益和社会效益。本课题以高分子树脂为包覆剂, 以凝聚共沉法制备了超细碳酸钙填充粉末 NR, 并对其硫化胶的力学性能进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩天然橡胶胶乳, 固形物质量分数约为 0.60, 广州市第十一橡胶厂产品; 超细碳酸钙, 白燕华 NA, 平均粒径为 0.04 μm , 广东省恩平市广平化工厂产品; 包覆剂, 高分子树脂, 实验室合成。

1.2 基本配方

胶料基本配方: NR 100; 超细碳酸钙 25 ~ 200; 硫黄 2.2; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 促进剂 D 1.2; 促进剂 TMTD 0.5。

1.3 试样制备及性能测试

(1) 超细碳酸钙填充粉末 NR 的制备

在超细碳酸钙悬浮液中加入表面改性剂, 在 80 ~ 85 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温搅拌 1 h。加入包覆剂和 NR 胶乳, 在 80 ~ 85 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温搅拌 1 h。在搅拌中加入絮凝剂, NR 即与超细碳酸钙以粉粒状共沉释出。滤去水分, 用自来水洗涤 3 ~ 4 次, 脱水、过筛并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至质量恒定, 即得超细碳酸钙填充粉末 NR。

(2) 硫化胶试样制备及力学性能测试

用 LH-II 型硫化仪在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下测定混炼胶试样的硫化曲线, 取 t_{90} 为正硫化时间。硫化胶试样制备与力学性能测试方法与参考文献

* 高分子专业 1998 届毕业生。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59773010); 广东省自然科学基金项目 (970554)

作者简介: 王炼石 (1949-) 男, 广东鹤山人, 华南理工大学教授, 博士, 主要从事高分子材料的科研和教学工作。

[4] 相同。

2 结果与讨论

2.1 产物粒径分布的影响因素

影响超细碳酸钙填充粉末 NR 粒径分布的主要因素是包覆剂的用量和超细碳酸钙的填充量。包覆剂的作用是包覆、隔离胶乳粒子以防粘结成团。表 1 示出了当 NR 用量和超细碳酸钙填充量均固定为 100 份时, 包覆剂用量对产物粒径分布的影响。从表 1 可见, 随着包覆剂用量增大, 粒径不大于 2.0 mm 的产物所占比例增大。

超细碳酸钙是 NR 的补强填充剂, 对胶乳粒子也有一定的隔离作用。表 2 示出了 NR 和包覆剂用量分别固定为 100 和 20 份时, 超细碳酸钙填充量对产物粒径分布的影响。从表 2 可见, 随着超细碳酸钙填充量增大, 粒径不大于 2.0 mm 的产物所占比例增大。试验结果表明, 当 NR、包覆剂和超细碳酸钙用量分别为 100、20 和 100 份时, 粒径不大于 2.0 mm 的产物占 95% 以上, 进一步增大包覆剂用量或超细碳酸钙填充量, 产物粒径分布变化不大。

表 1 不同包覆剂用量的超细碳酸钙填充粉末 NR 的粒径分布 %

包覆剂用量/份	粒径/mm	
	> 2.0	≤2.0
10	90.8	9.2
12.5	87.5	12.5
15	34.5	65.5
20	4.4	95.6
25	4.1	95.9

表 2 不同填充量的超细碳酸钙填充粉末 NR 的粒径分布 %

超细碳酸钙填充量/份	粒径/mm	
	> 2.0	≤2.0
25	74.5	25.5
50	55.5	44.5
75	27.3	72.7
100	4.4	95.6
125	4.2	95.8
150	3.5	96.5
175	3.4	96.6
200	3.2	96.8

NR 胶乳含蛋白质、树脂、糖类和粘性体等水溶性或亲水性物质^[5]。这些物质都有可能降低包覆剂的包覆隔离效果。另一方面, NR 胶乳粒子内部是一团粘稠的溶胶体, 粘而流动性大, 不易于包覆隔离。因此 NR 胶乳的粉末化比 SBR^[4] 和 NBR^[6] 等合成胶乳更困难。要获得粒径更小的超细碳酸钙填充粉末 NR, 仍有待于进一步研究。然而, 用传统的橡胶加工机械加工橡胶制品时, 粒径 2~3 mm 的颗粒橡胶与粒径更小的粉末橡胶在加工性能上差别不大^[7]。

2.2 超细碳酸钙填充量对硫化速率的影响

表 3 示出了超细碳酸钙填充粉末 NR 胶料的焦烧时间及正硫化时间与超细碳酸钙填充量的关系。从表 3 可见, 随着超细碳酸钙填充量增大, 胶料的焦烧时间及正硫化时间均逐渐缩短, 而正硫化时间的缩短主要是由焦烧时间缩短所致, 其原因可能是超细碳酸钙表面改性剂对 NR 硫化有促进作用。

表 3 超细碳酸钙填充量对胶料硫化速率的影响

超细碳酸钙填充量/份	焦烧时间/min	<i>t</i> ₉₀ /min
25	4.3	8
50	4	7.5
75	4	7.5
100	3	7
125	3	6.5
150	2.5	6.5
175	2.5	6
200	2.0	6

注: NR/ 包覆剂用量比为 100/ 20; 超细碳酸钙/ 表面改性剂用量比为 100/ 2。

2.3 硫化胶的力学性能

图 1 示出了超细碳酸钙填充粉末 NR 硫化胶力学性能与超细碳酸钙填充量之间的关系(实线)。从图 1 可见, 随着超细碳酸钙填充量增大, 硫化胶的 100% 定伸应力和 300% 定伸应力在填充量为 175 份左右出现峰值, 拉伸强度和扯断伸长率则随填充量增大而下降, 但拉伸强度在填充量为 25~50 份时下降速率较大, 填充量不小于 75 份时, 下降速率趋于平缓。硫化胶的拉伸强度随超细碳酸钙填充量变化的规律可能与 NR 分子链的拉伸取向结晶有关。当填

充量较小时,在硫化胶中超细碳酸钙的粒面距离较宽,即 NR 基体层较厚,在拉伸时分子链相对滑移的幅度较大,使分子链有可能取向结晶而产生自补强作用,故拉伸强度高;当超细碳酸钙填充量较大时, NR 基体层薄,难以取向结晶,并且单位面积上承受应力的分子链数目减少,故拉伸强度下降。随着超细碳酸钙填充量增大,撕裂强度出现峰值,在填充量为 75 份时最高,达 $89.4\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$,邵尔 A 型硬度及扯断永久变形则逐渐上升。

块状 NR 与超细碳酸钙机械混炼硫化胶的力学性能如图 1 中虚线所示。与超细碳酸钙填充粉末 NR 硫化胶相比,后者的力学性能显著

优于前者:100%定伸应力提高了 70%~90%,300%定伸应力提高了 40%~74%,拉伸强度提高了 50%~175%,撕裂强度提高了 11%~250%。尤其当填充量高达 200 份时,超细碳酸钙填充粉末 NR 硫化胶仍保持较高的力学性能,这是块状 NR 与超细碳酸钙机械混炼硫化胶所不能比拟的。

2.4 拉伸断面形貌分析

图 2 是超细碳酸钙填充粉末 NR 和块状 NR 硫化胶拉伸断面形貌的 SEM 照片。从图 2 可见,前者断面平整,超细碳酸钙绝大部分以粒径为 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的原生粒子存在,分布均匀,未见原生粒子剥离 NR 基体而留下的空穴,只有少量超细碳酸钙以 $0.5\sim 1.4\text{ }\mu\text{m}$ 的团粒存在并会剥离基体而留下空穴,可见超细碳酸钙与 NR 基体结合牢固,因此力学性能优良;后者断面粗糙,存在许多超细碳酸钙团粒剥离后留下的平均直径约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上的空穴,可见超细碳

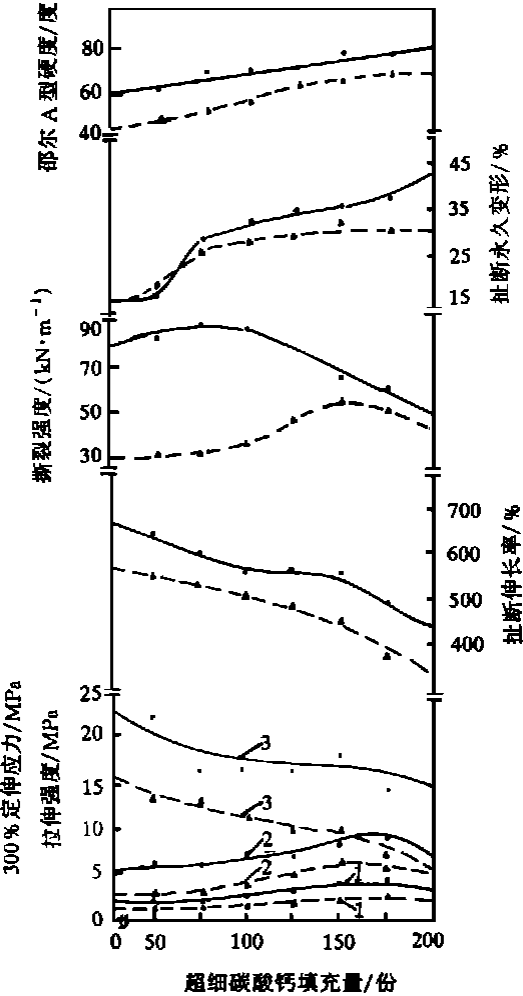
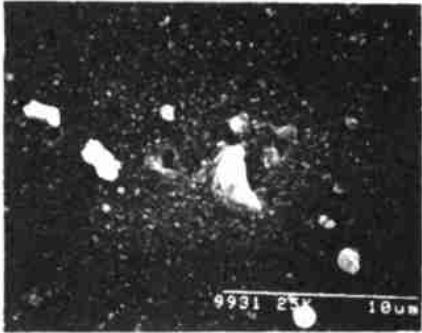
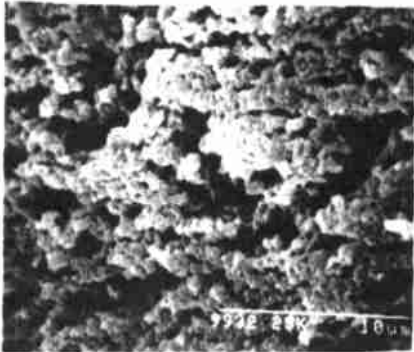


图 1 超细碳酸钙填充量与硫化胶力学性能的关系—超细碳酸钙填充粉末 NR; --块状 NR 与超细碳酸钙混炼胶。1—100%定伸应力;2—300%定伸应力;3—拉伸强度



(a) 超细碳酸钙填充粉末 NR



(b) 超细碳酸钙填充块状 NR

图 2 硫化胶拉伸断面形貌的 SEM 照片

酸钙在块状 NR 中分散性较差, 界面粘合不牢固, 因此其力学性能低于超细碳酸钙填充粉末 NR 硫化胶。

3 结论

(1) 由于 NR 胶乳结构与组成的复杂性, 其胶乳粒子的包覆隔离比较困难。当包覆剂用量不小于 20 份、超细碳酸钙填充量不小于 100 份时, 粒径不大于 2.0 mm 的产物达 95% 以上。

(2) 超细碳酸钙填充粉末 NR 硫化胶具有优良的力学性能, 并在填充量为 75 ~ 200 份的宽范围内保持较高的力学性能。

(3) 硫化胶拉伸断面形貌的 SEM 分析证实, 在填充型粉末 NR 硫化胶中, 超细碳酸钙大部分以原生粒子存在, 且与 NR 基体结合牢固, 从而赋予其优良的力学性能。

参考文献:

- [1] Rothon R. The CaCO_3 challenge[J]. European Rubber Journal, 1984, 166(10): 37.
- [2] 王炼石 孙 宁, 唐强来, 等. 超细碳酸钙的合成及其对丁苯橡胶的补强研究[J]. 广东化工, 1990, 3: 17.
- [3] Evans C W. Powdered polymers at work[J]. Rubber Age, 1976, 108(8): 19.
- [4] 王炼石 吴向东, 贾德民, 等. 超细碳酸钙填充粉末 SBR 的制备及其硫化胶的性能[J]. 橡胶工业, 1995, 42(7): 396.
- [5] 朱 敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 427.
- [6] 周奕雨, 王炼石, 李卫宁, 等. 粉末 NBR 和超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶力学性能的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(6): 330.
- [7] 桥本欣郎. 橡胶粉末化的现状与可能性[J]. 刘爱堂译. 橡胶参考资料, 1994, 24(4): 4.

收稿日期: 2000-03-02