

碳酸钙晶须补强炭黑/天然橡胶/丁腈橡胶复合材料的性能研究

雷云霄, 曹建新, 王稚阳

(贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550000)

摘要:采用钛酸酯偶联剂对碳酸钙晶须进行改性, 研究改性碳酸钙晶须对炭黑/天然橡胶/丁腈橡胶复合材料性能的影响。结果表明: 改性后碳酸钙晶须的表面性质改变, 有效改善了碳酸钙晶须与橡胶基体的相容性, 提高了复合材料的物理性能和储能模量, 增强了Payne效应, 对耐油性影响不大; 当改性碳酸钙晶须用量为4份时, 复合材料的综合性能最佳。

关键词: 碳酸钙晶须; 炭黑; 天然橡胶; 丁腈橡胶; 钛酸酯; 复合材料; 改性; 动态力学性能

中图分类号: TQ330.38; TQ332; TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

天然橡胶(NR)具有优异的物理性能, 其链段柔顺性和电绝缘性好、弹性高, 但耐油性和耐溶剂性差^[1]。丁腈橡胶(NBR)是丙烯腈单体与丁二烯单体通过乳液聚合法获得的非结晶性橡胶, 其耐油性好, 但弹性、抗压缩永久变形等性能差^[2]。通过NR与NBR并用, 可获得兼具NR物理性能和NBR耐油性能的并用硫化胶^[3]。炭黑补强NR/NBR并用硫化胶的强度和模量显著提高, 但相对炭黑补强NR复合材料有所下降, 因此限制了其使用范围。

碳酸钙晶须以单晶形式生长, 长径比大, 尺寸一般为微米级, 原子排列高度有序, 其强度接近于完整晶体理论值, 机械强度高。碳酸钙晶须的高度取向结构不仅使其具有高强度和高模量, 而且还具有电、光、磁、介电、导电及超导电性质。在复合材料中加入碳酸钙晶须, 可有效提高复合材料的强度和模量^[4-5]。

本工作采用钛酸酯偶联剂对碳酸钙晶须进行表面处理, 研究改性碳酸钙晶须对炭黑/NR/NBR复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 贵州3537厂提供; NBR, 上海正上化工科

技有限公司提供; 炭黑N330, 广州杜巴新材料科技有限公司产品; 碳酸钙晶须, 江西峰竺新材料科技有限公司产品; 硬脂酸, 广州市立南化工有限公司产品; 钛酸酯偶联剂(牌号HY201)和硫黄, 淮安和元化工有限公司产品; 促进剂TMTD, 景县双力锌业有限公司提供。

1.2 试验配方

NR 50, NBR 50, 炭黑N330 50, 硬脂酸 4, 硫黄 4, 促进剂TMTD 0.32, 碳酸钙晶须变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-90型两辊开炼机, 青岛亚华机械有限公司产品; FR-141型平板硫化机, 发瑞仪器科技有限公司产品; HH-S2型恒温水浴锅, 江苏金怡仪器科技有限公司产品; JJ-1型搅拌器, 上海研承仪器有限公司产品; SHR-10A型高速混料机, 张家港市万凯机械有限公司产品; CMT-2型电子万能试验机, 济南联工测试技术有限公司产品; ZY-1001型DIN磨耗机, 扬州正艺试验机械有限公司产品; ZJL-200型转矩流变仪, 长春市智能仪器设备有限公司产品; MERLIN Compact扫描电子显微镜(SEM), 德国蔡司公司产品; RPA2000型橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; BSM-220.3型电子分析天平, 上海卓精有限公司产品; JF99A型接触角测定仪, 上海中晨科技有限公司产品。

作者简介: 雷云霄(1990—), 男, 贵州遵义人, 贵州大学硕士研究生, 主要从事高分子材料的研究。

1.4 试样制备

1.4.1 改性碳酸钙晶须

取碳酸钙晶须质量2%的改性剂钛酸酯溶于200 mL无水乙醇,经搅拌器搅拌,待完全溶解后,倒入装有1.5 kg碳酸钙晶须的高速混料机中混料,温度升至120 °C后冷却,得到改性碳酸钙晶须。

1.4.2 改性碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料

将转矩流变仪的转子转速设定为60 r·min⁻¹、起始温度设定为60 °C。NR与NBR按质量比50/50放入转矩流变仪塑炼5 min,再依次加入硫黄、炭黑、碳酸钙晶须、促进剂TMTD等小料,继续混炼3 min,得到共混胶;将共混胶放入辊距调至2 mm的开炼机上,薄通3次,打三角包、打卷5次,然后出片,自然冷却24 h,待用。将混炼胶放入模具,在平板硫化机上硫化,条件为145 °C/16 MPa×5 min;出模冷却,制样,待测。

1.5 测试分析

1.5.1 活化指数

在500 mL烧杯中放入200 mL去离子水,称取10 g改性碳酸钙晶须放入其中,用玻璃棒均匀搅拌5 min,静置,取出上层悬浮的碳酸钙晶须,抽滤烘干,称其质量。活化指数为样品中漂浮部分的质量与样品总质量之比。

1.5.2 接触角

碳酸钙晶须及改性碳酸钙晶须在压片机上压成表面光滑的圆片,用接触角测定仪测试接触角。

1.5.3 微观结构

采用SEM观察改性前后碳酸钙晶须及碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料的断面微观形貌。

1.5.4 物理性能和耐油性

拉伸性能和撕裂强度:采用电子万能试验机分别按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,测试温度为室温,其中撕裂强度试样采用直角形。

耐油性:按GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》测试体积变化率,采用ASTM 3[#]标准油,试验条件为100 °C×72 h。

1.5.5 RPA分析

采用RPA测试动态力学性能,应变扫描条

件为:温度 60 °C,频率 60 Hz,应变范围 0.25%~97.6%;温度扫描条件为:应变 7%,频率 60Hz,温度范围 60~120 °C。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙晶须的改性

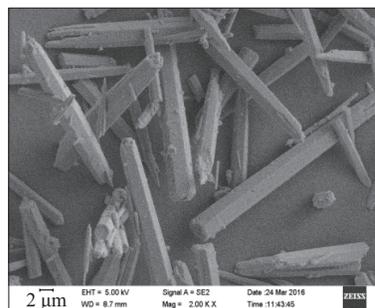
2.1.1 活化指数和接触角

未改性碳酸钙晶须的活化指数为零,接触角为57.32°;钛酸酯偶联剂改性后碳酸钙晶须的活化指数为0.92,接触角为123.65°。

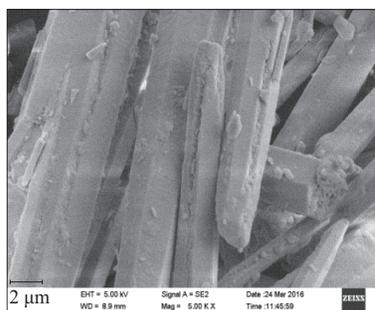
采用改性剂对碳酸钙晶须进行改性,实质是改性剂与碳酸钙晶须表面发生物理或化学作用,在碳酸钙晶须表面覆盖一层改性剂,改性剂作为桥梁,可以有效改善无机填料与有机物的界面结合。未经表面处理的碳酸钙晶须的接触角小于90°,而钛酸酯偶联剂改性后碳酸钙晶须的接触角大于90°。根据杨氏方程,当接触角大于90°时,复合材料为亲油疏水性物质;当接触角小于90°时,复合材料为亲水疏油性物质,接触角越大,改性效果越好。

2.1.2 微观结构

未改性和改性碳酸钙晶须的SEM照片如图1所示。



(a) 未改性碳酸钙晶须



(b) 改性碳酸钙晶须

图1 未改性和改性碳酸钙晶须的SEM照片

从图1可以看出,未改性碳酸钙晶须表面相对光滑,而改性碳酸钙晶须表面相对粗糙,被改性剂包覆。

2.2 碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料性能

2.2.1 物理性能和耐油性

碳酸钙晶须表面处理对复合材料物理性能和耐油性影响如表1所示。

表1 碳酸钙晶须表面处理对复合材料物理性能和耐油性影响

项 目	未加碳酸钙晶须	未改性碳酸钙晶须	改性碳酸钙晶须
100%定伸应力/MPa	4.78	4.21	6.54
300%定伸应力/MPa	16.31	14.56	22.65
拉伸强度/MPa	23.17	20.40	26.72
拉伸伸长率/%	477	417	333
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	50	58
DIN磨耗量/mm ³	128	131	115
体积变化率/%	13	11	12

注:碳酸钙晶须用量为4份。

从表1可以看出,与未加碳酸钙晶须的复合材料相比,加入未改性碳酸钙晶须复合材料的拉伸强度和撕裂强度减小,加入改性碳酸钙晶须复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大,DIN磨耗量减小,耐油性没有明显变化。

分析认为:未改性的碳酸钙晶须在复合材料中与橡胶界面结合差,碳酸钙晶须的加入不仅没有提高复合材料的物理性能,反而破坏了复合材料原有的结构规整性,使物理性能下降;碳酸钙晶须经钛酸酯偶联剂改性后与橡胶界面的结合力增强,使复合材料中的网络结构更加完善,碳酸钙晶须的补强作用得到充分发挥,从而提高了复合材料的物理性能;复合材料的耐油性主要取决于NBR的用量,因此耐油性变化不大。

改性碳酸钙晶须用量对复合材料物理性能和耐油性影响如表2所示。

从表2可以看出:随着改性碳酸钙晶须用量的增大,复合材料的拉伸强度和撕裂强度均先增大后减小,改性碳酸钙晶须用量为4份时,复合材料的拉伸强度和撕裂强度达到最大值;定伸应力随改性碳酸钙晶须用量的增大而逐渐增大,拉伸伸长率逐渐减小,耐油性没有明显变化。

分析认为:适量的改性碳酸钙晶须在炭黑/

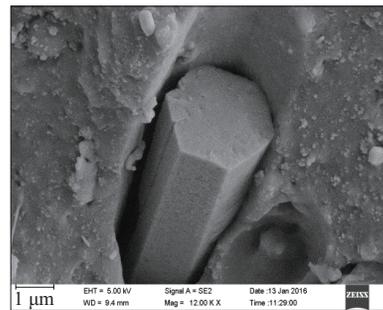
表2 改性碳酸钙晶须用量对复合材料物理性能和耐油性影响

项 目	改性碳酸钙晶须用量/份				
	1	2	3	4	5
100%定伸应力/MPa	5.01	5.34	5.56	6.54	7.13
300%定伸应力/MPa	17.21	17.86	18.22	22.65	23.41
拉伸强度/MPa	24.36	24.37	25.42	26.72	24.26
拉伸伸长率/%	456	401	377	333	276
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	52	55	58	54
DIN磨耗量/mm ³	128	121	119	115	113
体积变化率/%	13	14	12	12	13

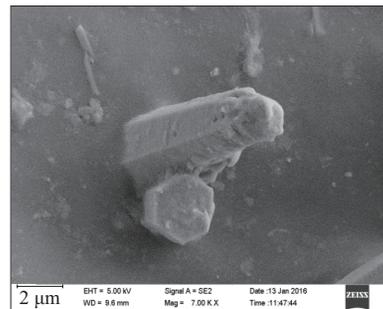
NR/NBR复合材料中能形成较完善的网络结构,有利于复合材料应力增高、应变增大时小范围结晶,提高拉伸强度和撕裂强度;改性碳酸钙晶须用量过大时,其在橡胶基体中的分散性变差,不利于应力诱导结晶,导致复合材料的物理性能下降^[6];碳酸钙晶须属于刚性填料,随着碳酸钙晶须用量的增大,复合材料的拉伸伸长率减小;碳酸钙晶须的相对用量较小,对复合材料的耐油性影响不大。

2.2.2 SEM分析

碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料断面的SEM照片如图2所示。



(a) 未改性碳酸钙晶须



(b) 钛酸酯偶联剂改性碳酸钙晶须

注同表1。

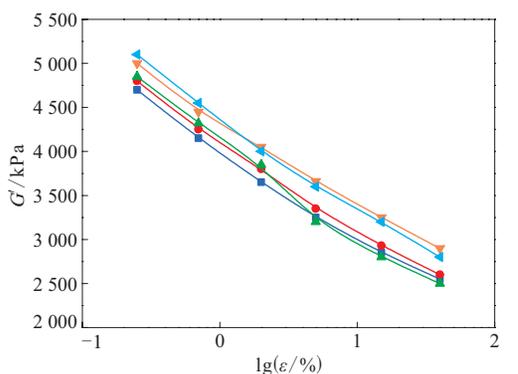
图2 碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料的SEM照片

从图2可以看出:复合材料中未改性碳酸钙晶须与橡胶界面有明显缝隙;经过钛酸酯表面处理的碳酸钙晶须与橡胶“无缝结合”。

分析认为,碳酸钙晶须经过钛酸酯偶联剂改性后,与橡胶的相容性较好,界面结合力增强,复合材料的微观结构更“紧凑”,碳酸钙晶须的抗折、抗压等高强度性质在复合材料中得到充分发挥,从而使复合材料性能显著提高。

2.2.3 RPA分析

不同用量改性碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料的储能模量(G')与应变(ϵ)的关系曲线如图3所示。



改性碳酸钙晶须用量/份: ■—1; ●—2; ▲—3; ▼—4; ◆—5。

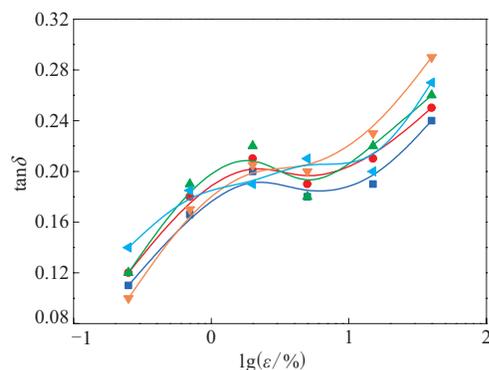
图3 不同用量改性碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料的 G' - $\lg \epsilon$ 曲线

从图3可以看出:随着应变的增大,复合材料的 G' 减小;随着改性碳酸钙晶须用量的增大,复合材料的Payne效应增强^[7]。

不同用量改性碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料的损耗因子($\tan \delta$)与应变的关系曲线如图4所示。

从图4可以看出:当应变较小(小于1.1%)时,随着改性碳酸钙晶须用量的增大,复合材料的 $\tan \delta$ 增大;当应变增大到1.1%~15%时,随着改性碳酸钙晶须用量的增大,复合材料的 $\tan \delta$ 变化无明显规律;当应变大于20%时,复合材料的 $\tan \delta$ 急剧增大。

分析认为:在较小的应变范围内,应变增大时,碳酸钙晶须与橡胶的网络被破坏,碳酸钙晶须用量越大,形成的网络越完善,破坏时损耗的能量多, $\tan \delta$ 增大;继续增大应变, $\tan \delta$ 以交联橡胶发生弹性形变时链段运动损耗为主^[8]。



注同图3。

图4 不同用量改性碳酸钙晶须/炭黑/NR/NBR复合材料的 $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线

3 结论

(1) 钛酸酯偶联剂改性碳酸钙晶须的活化指数达到0.92,接触角为123.65°,有效地改善了碳酸钙晶须与橡胶的相容性。

(2) 经钛酸酯偶联剂改性的碳酸钙晶须显著提高了炭黑/NR/NBR复合材料的物理性能,使炭黑/NR/NBR复合材料具有不弱于炭黑/NR复合材料的物理性能,并且兼具NBR优异的耐油性,进一步拓宽了橡胶复合材料的使用范围。

(3) 改性碳酸钙晶须的加入提高了炭黑/NR/NBR复合材料的 G' ,有效增强了复合材料的Payne效应。

参考文献:

- [1] 廖双泉,薛行华.天然橡胶改性与应用[M].北京:中国农业大学出版社,2007.
- [2] 王作龄.丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶(二)[J].世界橡胶工业,2005,32(10):17-22.
- [3] 田亚飞.NR/NBR、NR/SBR/NBR并用胶的同步硫化及应用研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [4] 陈晰,桂红星,陈涛,等.碳酸钙晶须补强天然橡胶的性能研究[J].橡胶工业,2013,60(1):25-28.
- [5] 陈晰,桂红星,陈涛,等.硬脂酸系表面改性剂对碳酸钙晶须/天然橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2014,61(5):272-276.
- [6] 何曼君.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,1999:116-118.
- [7] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1962, 19(6): 57-53.
- [8] 高新文.橡胶型氯化聚乙烯与丁腈橡胶共混体系的研究及应用[D].青岛:青岛科技大学,2009.

收稿日期:2016-09-12

Properties of Calcium Carbonate Whisker Reinforced Carbon Black/NR/NBR Composites

LEI Yunxiao, CAO Jianxin, WANG Zhiyang

(Guizhou University, Guiyang 550000, China)

Abstract: The calcium carbonate whisker was modified by coupling agent titanate, and the effect of modified calcium carbonate whisker on the properties of carbon black/NR/NBR composites was investigated. The results showed that, the surface character of the modified calcium carbonate whisker were changed, the compatibility between calcium carbonate whisker and rubber matrix was improved effectively, the physical properties and storage modulus of the composites were improved, Payne effect was enhanced, and oil resistance changed little. When the addition level of modified calcium carbonate whisker was 4 phr, the comprehensive properties of the composites were the best.

Key words: calcium carbonate whisker; carbon black; NR; NBR; titanate; composite; modification; dynamic mechanical property