

粉末成型技术在胶粉填充 NR 中的应用

邱清华, 郭宝春, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 介绍了粉末成型技术在胶粉填充 NR 中的应用。通过在胶粉填充 NR 胶料中加入功能性单体长链烷基酚(简称 A)和烷基胺(简称 B), 制备了性能优良的弹性体材料。研究了 A/B 摩尔比、交联网络 AB 质量分数(A 和 B 质量分数之和)、胶粉质量分数及其粒径对材料物理性能的影响。试验结果表明, 当 A/B 摩尔比为 2.0, AB 质量分数为 0.045, 胶粉质量分数为 0.15, 胶粉细度为 60 目时, 改性胶粉填充 NR 胶料的物理性能最好; 胶料的阿克隆磨耗量、压缩疲劳生热及压缩永久变形减小。

关键词: 粉末成型技术; NR; 胶粉

中图分类号: TQ332; TQ335 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)12-0724-04

硫化胶粉广泛用于各类橡胶制品中^[1, 2]。由于胶粉是一交联的聚合物网络而且无反应性基团(如双键), 因此在橡胶加工过程中难以形成化学结合, 胶粉与橡胶基体的界面结合成为决定材料使用性能的重要因素。近年来, 已发展了一种交联聚合物粉体的成型技术^[3~5], 该技术是在聚合物和交联聚合物粉体的加工过程中加入反应性粉体, 这种低相对分子质量的粉体可渗入聚合物和交联聚合物中形成交联网络, 从而将橡胶与胶粉牢固地结合起来; 该技术完全避免了胶粉等交联聚合物接枝等繁杂的化学改性过程, 适用于传统的橡胶制品加工方法, 可进一步拓宽胶粉在各类聚合物包括橡胶中的应用范围。本工作研究了粉末成型技术在胶粉填充 NR 中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1#烟胶片; 胶粉, 工业级, 均由广州珠江轮胎有限公司提供。长链烷基酚(简称 A)和烷基胺(简称 B)均为功能单体, 实验室自制。

1.2 基本配方及试样制备

N 标准配方(ISO 1658: 1973)为: NR 100;

氧化锌 6; 硫黄 3.5; 硬脂酸 0.5; 促进剂 M 0.5。

改性胶粉填充 NR 胶料的制备: 将胶粉在烘箱内干燥后, 与 A 和 B 两种单体搅拌均匀备用, 然后按不同的含量加入 NR 标准配方, 混炼胶在平板硫化机上硫化(硫化条件为 143 °C × t₉₀)。

1.3 性能测试

胶料性能按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 A/B 摩尔比对改性胶粉填充 NR 胶料物理性能的影响

由于单体 A 和 B 含有可以相互反应的功能基团, 如双键、酚基、酰胺基和醛基等, 具有较高的反应活性, 因此 A 和 B 不仅可以相互反应形成交联网络 AB, 还可以与 NR 和硫化胶粉形成化学结合, 从而实现 NR 与胶粉紧密的界面结合。

本工作首先选取 NR 与胶粉的质量比为 50 : 50, A 和 B 两种单体的总质量为体系(NR, A 和 B 及胶粉)质量的 6%, 然后改变 A/B 摩尔比, 研究 A/B 摩尔比对改性胶粉填充 NR 胶料物理性能的影响, 结果如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出, 当 A/B 摩尔比约为 2 时, 胶料的拉伸强度和扯断伸长率出现最大值, 这是因为 A 和 B 两种单体的含量影响中间网络 AB 的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50003004); 广东省自然科学基金资助项目(994236)

作者简介: 邱清华(1965-)男, 江西南昌人, 华南理工大学讲师, 博士, 主要从事聚氨酯等弹性体方面的研究工作。

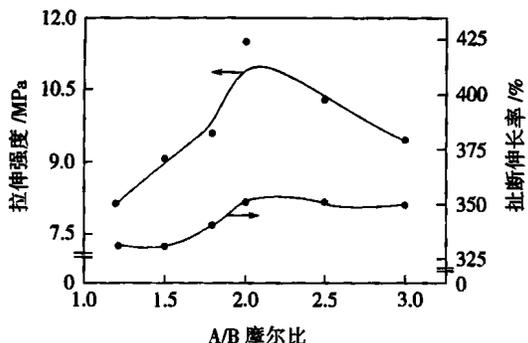


图 1 A/B 摩尔比对改性胶粉填充 NR 胶料拉伸强度和扯断伸长率的影响

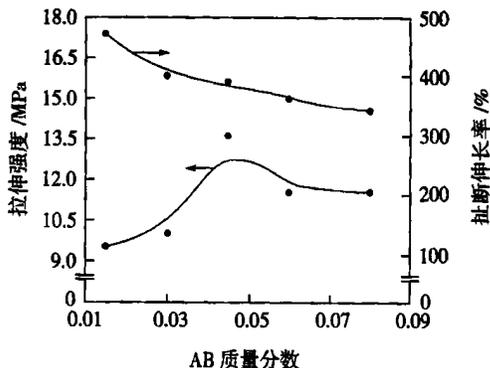


图 3 AB 质量分数对改性胶粉填充 NR 胶料拉伸强度和扯断伸长率的影响

NR 与胶粉质量比为 50:50; A/B 摩尔比为 2

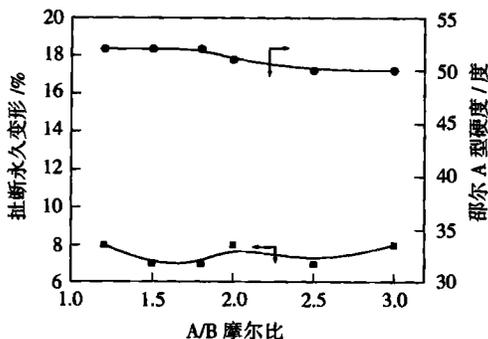


图 2 A/B 摩尔比对改性胶粉填充 NR 胶料扯断永久变形和邵尔 A 型硬度的影响

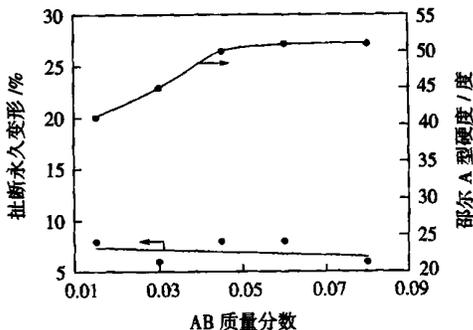


图 4 AB 质量分数对改性胶粉填充 NR 胶料扯断永久变形和邵尔 A 型硬度的影响

注同图 3

形成, 只有在一定比例范围内 A 和 B 两种单体渗透到胶粉表面形成一定深度的浓度梯度分布, 公共网络 AB 才能使 NR 和胶粉这两个不相互贯穿的独立网络紧密结合起来。

2.2 AB 质量分数(A 和 B 质量分数之和)对改性胶粉填充 NR 胶料物理性能的影响

AB 质量分数对改性胶粉填充 NR 胶料物理性能的影响如图 3 和 4 所示。

从图 3 和 4 可以看出, 随着 AB 质量分数的增大, 胶料的拉伸强度和邵尔 A 型硬度都出现最大值, 这是因为 AB 作为公共网络, 当质量分数过小, 在胶粉表面上的分布不能达到一定深度, 甚至不能包覆胶粉粒子, 因此与胶粉界面的结合差, 导致拉伸强度较小。胶料的扯断伸长率随 AB 质量分数的增大而呈下降趋势, 由于 NR 本身的扯断伸长率较大, 因此整个体系的扯断伸长率还是相当高的。当 AB 质量分数为 0.045 ~ 0.060 时, A 和 B 在胶粉表面层形成浓度梯度, 且界面结合紧密, 胶料的综合物理性能较好, 特别是拉伸强度在这个区域内出现峰值。但是由于 A 和 B 与胶粉

结合到一定程度后不可能无限制地渗透到胶粉表面层, 因此再增大 AB 质量分数, 整个体系的拉伸强度也不会继续增大, 而是趋于一个稳定值, 而且 AB 本身是一种硬而脆的材料, 其质量分数越大, 扯断伸长率反而会减小, 邵尔 A 型硬度则增大。

2.3 胶粉质量分数对 NR 胶料物理性能的影响

胶粉不经改性, 其质量分数对 NR 胶料物理性能的影响如图 5 和 6 所示。由图 5 和 6 可见, 随着胶粉质量分数的增大, 胶料拉伸强度和扯断伸长率均减小, 这是由于 NR 与胶粉之间界面结合不好, 导致硫化胶在界面过早断裂破坏所致, 但是胶粉粒子的邵尔 A 型硬度大于纯 NR 硫化胶, 因此胶粉填充 NR 胶料的邵尔 A 型硬度增大。

胶粉经改性, 其质量分数对 NR 胶料物理性能的影响如图 7 和 8 所示。由图 7 和 8 可见, 随着胶粉质量分数增大, 胶料拉伸强度和扯断伸长率都是先增大后减小, 当胶粉质量分数为 0.12 ~ 0.15 时出现峰值。这主要是因为界面共

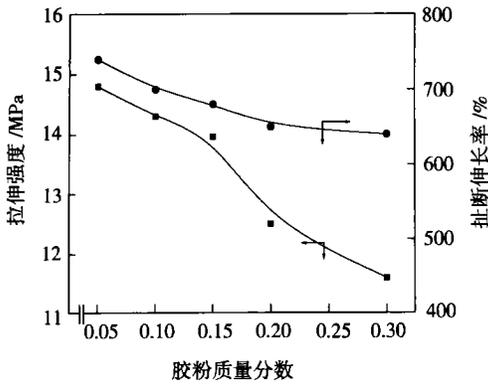


图5 胶粉(60目,未改性)质量分数对NR胶料拉伸强度和扯断伸长率的影响

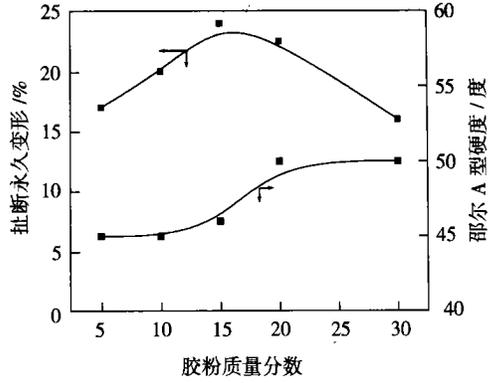


图8 胶粉(60目,改性)质量分数对NR胶料扯断永久变形和邵尔A型硬度的影响

注同图7

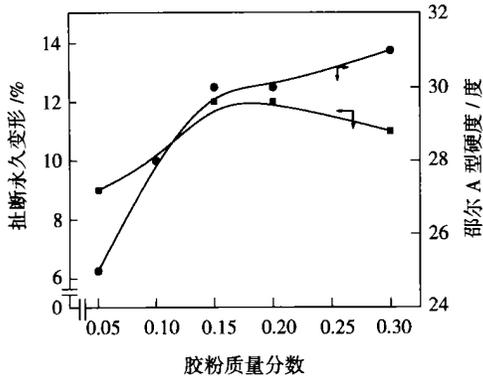


图6 胶粉(60目,未改性)质量分数对NR胶料扯断永久变形和邵尔A型硬度的影响

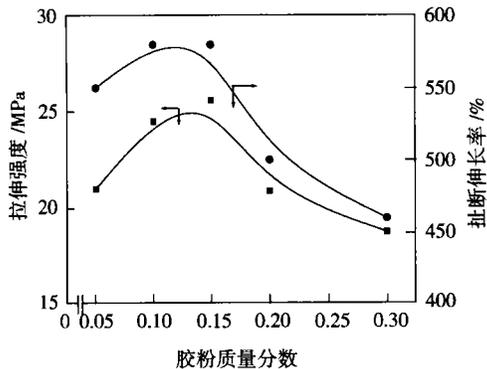


图7 胶粉(60目,改性)质量分数对NR胶料拉伸强度和扯断伸长率的影响
A/B摩尔比为2

辄互穿改善了三组分中胶粉与NR之间的界面结合,呈现出性能上的协同效应。胶粉质量分数大于0.15后,继续增大胶粉质量分数,胶料的拉伸强度减小,但与图5相比仍有很大提高。显而易见,经A和B改性的胶粉填充NR胶料的性能显

著提高,拉伸强度甚至可超过纯NR胶料,这一事实证明改性体系改善了NR与胶粉的界面结合。

胶粉质量分数对NR胶料耐磨性能的影响如图9所示。从图9可以看出,改性胶粉填充NR胶料的阿克隆磨耗量明显小于胶粉填充NR胶料,且均在胶粉质量分数为0.10~0.15时阿克隆磨耗量最小。

在压缩疲劳试验中,用25 min时的实测温度减去恒温室温度得到压缩疲劳温升,其结果示于表1。从表1可见,经界面改性的NR胶料温升明显低于未改性NR胶料,且与纯NR胶料的温升相差不多。为进一步探讨体系的压缩屈挠性能,测出试样经压缩试验后停放1 h的高度,从而计算体系的压缩永久变形,结果见图10。从图10可见,胶粉填充NR胶料的压缩永久变形明显大于改性胶粉填充NR胶料,这进一步说明A和B形成的网络改善了界面结合,减少了自由空穴,可减小反复压缩过程中的相间摩擦生热和变形。

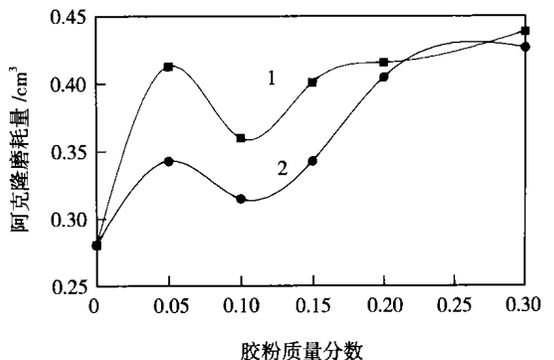


图9 胶粉(60目)质量分数对NR胶料耐磨性能的影响
1—未改性胶粉;2—改性胶粉(A/B摩尔比为2)

表 1 胶粉改性前后填充 NR 胶料的压缩疲劳升温 $^{\circ}\text{C}$

项 目	胶粉质量分数				
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
改性前	9.4	9.7	11.7	11.9	15.2
改性后	4.6	6.4	6.1	6.2	10.1

注: 纯 NR 胶料的压缩疲劳升温为 4.4°C ; A/B 摩尔比为 2.

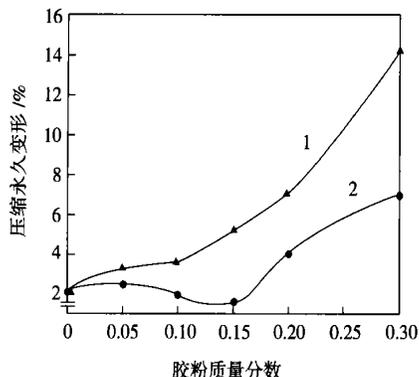


图 10 胶粉(60目)质量分数对 NR 胶料压缩永久变形的影响
注同图 9

2.4 胶粉粒径对改性胶粉填充 NR 胶料物理性能的影响

胶粉粒径对改性胶粉填充 NR 胶料拉伸强度和扯断伸长率的影响分别见图 11 和 12。由图 11 和 12 可见, 随着胶粉细度的增大(即粒径的减小), 胶料的拉伸强度和扯断伸长率均增大, 但胶粉细度为 60 和 80 目时的拉伸性能相近。这是因为当胶粉粒径较大时, 胶粉与 NR 的界面面积小, 且体系中的空穴较多, 因而影响胶料的物理性能。

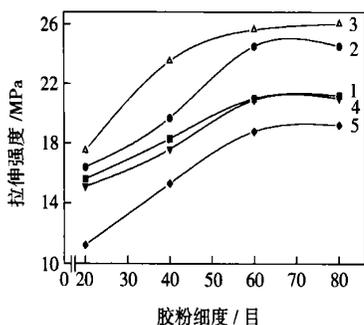


图 11 胶粉粒径对改性胶粉填充 NR 胶料拉伸强度的影响

胶粉质量分数: 1—0.05; 2—0.10; 3—0.15; 4—0.20; 5—0.30。A/B 摩尔比为 2

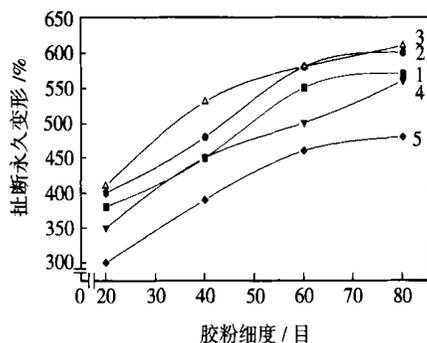


图 12 胶粉粒径对改性胶粉填充 NR 胶料扯断伸长率的影响
注同图 11

但当胶粉粒径小到一定程度时, 改性剂 AB 形成的界面层已足够多, 界面的结合强度已较大, 而此时影响体系的主要因素应为胶粉本身的强度。因此胶粉细度为 60 和 80 目时的改性胶粉填充 NR 胶料物理性能相差不多。

3 结论

功能性单体 A 和 B 在硫化过程中原位形成的交联网络 AB 可以显著改善 NR 与胶粉之间的界面结合。A/B 摩尔比、AB 质量分数、胶粉质量分数及胶粉粒径等对材料的性能影响很大。当 A/B 摩尔比为 2.0、AB 质量分数为 0.045、胶粉质量分数为 0.15、胶粉细度为 60 目时, 改性胶粉填充 NR 胶料的物理性能最好。耐磨耗性能和压缩疲劳试验结果进一步表明, 经 AB 网络改性的体系性能显著改善。

参考文献:

- [1] Bauman B D. PU incorporating surface-modified particles and fibers[J]. Rubber World 1995, 212(5): 30.
- [2] 邱清华, 贾德民. 废胶粉的利用研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44(6): 690.
- [3] 邱清华, 贾德民. 互穿聚合物网络研究进展[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(6): 327.
- [4] 邱清华, 贾德民. 聚氨酯/聚苯乙烯/胶粉共轭三组分互穿聚合物网络的研究[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(2): 1.
- [5] 郭宝春, 邱清华, 贾德民. 共轭三组分互穿聚合物网络的力学性能和形态[J]. 华南理工大学学报, 2000, 8(3): 10.