

弓弦大麻纤维补强填料在天然橡胶中的应用研究

E. O sabohien, S. H. O. Egboh

摘要:研究了填充弓弦大麻纤维(BHF)填料和炭黑的天然橡胶(NR)胶料的硫化特性和物理性能。结果表明,随着填料用量增大,硫化胶的焦烧时间和硫化时间缩短,而最大转矩增大;硫化胶的拉断伸长率和回弹值降低,而硬度、定伸应力、耐磨性能及密度提高。当填料用量为40份时,两种硫化胶的拉伸强度达到最大值。填充炭黑的NR硫化胶的拉伸强度约为填充BHF填料硫化胶的1.5倍,这可能是由BHF填料较高的水分含量和较大的粒径所致,但是填充BHF填料的NR硫化胶具有更高的硬度。

关键词:补强填料;天然橡胶;弓弦大麻纤维

炭黑是应用最广泛的橡胶补强填料,它是由不可再生资源石油制得的,成本高且其制品皆为黑色。利用植物开发与炭黑补强效果相似的填料,进而取代炭黑是近几年研究的方向。选择植物纤维作为填料是因为它们是可再生的,成本相对较低,且加入橡胶中能形成可生物降解体,有回收再利用的可能。研究表明,亚麻纤维、瓜籽外壳、可乐豆外壳、橡胶籽外壳和稻米外壳都可以作为NR用填料。用天然植物纤维补强的聚合物质量小,是非腐蚀性和非磨蚀性材料,且耐温、易回收、环保并且物理性能好,已在日常用品、包装、玩具、汽车以及建筑等许多领域得到应用。

虎尾兰弓弦大麻属于龙舌兰家族,是带有凹面弓弦大麻的一种,短柄叶子纤维含量超过2%。弓弦大麻品种众多,如圆叶虎尾兰等,一般作为观赏植物,广泛分布在热带。

本工作的目的是研究弓弦大麻纤维(BHF)填料对NR胶料的硫化特性和物理性能的影响,以开发一种低成本、可回收再利用的填料,作为NR制品中炭黑的替代品。

1 实验

1.1 BHF填料的制备

将弓弦大麻叶子浸入盛有净水的清洁塑料碗中,大约一周后用水洗去绿色的部分,将所得发白纤维彻底晾干,几天后用研磨机将其研磨成粉,用网孔直径为212 nm的滤网进行过滤。

1.2 主要原材料的基本性能

研究中使用的NR牌号为SNR10,其基本性能见表1。从表1可以看出,NR的杂质含量、灰分含量、氮含量以及挥发物含量都较低,说明其纯度较高。BHF填料和炭黑N330的基本性能对比见表2。

表1 SNR10的基本性能

| 项 目 | 数 值 |
|---------------------|-------|
| 杂质含量/% | 0.01 |
| 灰分含量/% | 0.25 |
| 氮含量/% | 0.20 |
| 挥发物含量/% | 0.25 |
| 塑性保持指数 | 71.00 |
| 门尼粘度[ML(1+4)100 °C] | 76.00 |

表2 BHF填料和炭黑N330的基本性能

| 项 目 | BHF | N330 |
|--|--------|--------|
| 125 °C时水分含量/% | 2.15 | 1.10 |
| 灼烧减量(1000 °C)/% | 92.50 | 94.50 |
| 吸碘值/(mg · g ⁻¹) | 54.30 | 80.10 |
| 吸油值/[cm ³ · (100 g) ⁻¹] | 165.20 | 133.50 |
| pH值 | 7.10 | 6.90 |
| 密度/(g · cm ⁻³) | 1.50 | 1.80 |
| 钠含量/% | 3.01 | 微量 |
| 钾含量/% | 0.92 | 微量 |
| 钙含量/% | 0.05 | 微量 |
| 镁含量/% | 0.06 | 微量 |
| 铁含量/% | 0.03 | 微量 |
| 硅含量/% | 0.20 | 0.30 |
| 粒径/nm | 20~212 | 30~35 |

1.3 配方

试验配方见表 3。

表 3 试验配方

| 组 分 | 用量/份 |
|-----------------------|------|
| NR | 100 |
| 氧化锌 | 4 |
| 硬脂酸 | 2 |
| 填料 ¹⁾ | 0~70 |
| 处理油 | 2 |
| 促进剂 CBS ²⁾ | 2 |
| 促进剂 TMQ ³⁾ | 1.5 |
| 硫黄 | 1.5 |

注: 1) BHF 填料和炭黑 N330 用量均为 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 和 70 份; 2) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺; 3) 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉。

1.4 混炼及硫化条件

用实验室两辊开炼机(160 mm×320 mm)进行混炼, 温度控制在 80 °C 下。

混炼胶用蒸汽压力机模压硫化 30 min, 温度 180 °C, 压力 1.47 kN·cm⁻¹。用孟山都 MDR 2000 流变仪来测定硫化胶的硫化特性。

2 结果与讨论

2.1 填物理化性能

表 2 列出了 BHF 填料和炭黑 N330 的理化性能。从表 2 可以看出, 1000 °C 时的灼烧减量炭黑 N330 要稍高于 BHF 填料, 这说明炭黑 N330 中碳或易燃物含量比 BHF 填料更高。炭黑 N330 有较高的吸碘值, 表面积也较大。填料的碳含量、表面积、表面结构及水浆 pH 值都是决定其补强作用的主要因素。碳含量越高, 填料粒子表面积越大, 聚合物基体与填料相互作用的可能性增大, 补强作用会增强。炭黑 N330 水浆呈弱酸性, 而一般酸性填料会对胶料硫化速度起延迟作用。BHF 填料 125 °C 时的水分含量比炭黑 N330 高。水分含量高会影响填料在聚合物基体中的分散, 填料与聚合物基体的粘合也变差。

植物纤维除了含有碳及矿物质, 还包含纤维素及木质素, 据报道这些成分会影响聚合物的性能。

2.2 胶料硫化特性

添加不同用量的 BHF 填料和炭黑 N330 的

NR 胶料的硫化特性列于表 4 和表 5。有研究认为, 不同填料的胶料硫化特性之所以存在区别是因为每一种填料的基本性能如表面积、表面反应性、粒径及金属氧化物含量不同。对于分别填充 BHF 填料和炭黑 N330 的 NR 胶料来说, 随着填料填充量的增大, 胶料的焦烧时间和正硫化时间都会缩短, 硫化速度加快。填充 BHF 填料的胶料硫化速度更快, 因为 BHF 填料的金属和水分含量较高, 表面积较小即粒径较大, 这些因素都会影响硫化速度。随着填充量增大, 胶料最大转矩有规律地增大, 表明形成的交联键数目增多, 这些交联键限制了聚合物链的分子移动。填充 BHF 的胶料的最大转矩稍高, 聚合物(纤维)/聚合物(橡胶)相互作用形成较好的填料/橡胶基体粘合, 从而较大地限制了聚合物链的分子移动性。

2.3 硫化胶物理性能

表 6 和表 7 列出了填充 BHF 填料和炭黑 N330 的 NR 硫化胶的物理性能。从表 6 和表 7 可以看出, 两种硫化胶的拉伸强度在填料用量增大到 40 份时达到最大值, 之后降低。填充 BHF 填料的胶料的拉伸强度稍低, 表明 BHF 填料的补强效果相对较差, 这可能是由于其较高的水分含量和较大的粒径所致。

随着填料用量增大, 硫化胶的 100% 定伸应力增大。这是因为纤维和橡胶都是大分子物质, 填充 BHF 填料后, 纤维/橡胶分子的相互作用增强。随着填料用量增大, 硫化胶的拉断伸长率减小, 这是因为填料与聚合物分子间的吸引力导致交联网络形成, 从而限制了聚合物链的自由活动, 增强了应变下抗拉伸性能。但是与填充炭黑 N330 相比, 填充 BHF 填料的硫化胶的拉断伸长率更大, 这是因为纤维和橡胶相互作用产生的纤维/橡胶基体粘合作用导致压力下应变增大。

随着填料用量增大, 两种硫化胶的硬度、耐磨指数及密度增大。BHF 填料在要求胶料质量小的应用中显示出优势, 特别表现在密度及硬度方面, BHF 填料具有较低的密度。研究结果表明, 随着填料用量增大, 两种硫化胶的回弹值降低, 填充 BHF 填料的硫化胶稍低的回弹性意味着滞后损失及生热较高, 因此较难以加工。

表4 填充 BHF 填料的胶料的硫化特性

| 项 目 | 填料用量/份 | | | | | | | |
|----------------------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| 最大转矩(M_H)/(dN·m) | 7.31 | 9.93 | 11.88 | 13.03 | 15.46 | 15.67 | 15.74 | 16.16 |
| 焦烧时间(t_{s2})/s | 34.2 | 27.0 | 24.6 | 23.8 | 23.4 | 23.3 | 23.2 | 23.0 |
| 正硫化时间(t_{90})/s | 41.4 | 40.6 | 40.1 | 38.6 | 38.6 | 37.6 | 37.4 | 37.4 |

表5 填充炭黑 N330 的胶料的硫化特性

| 项 目 | 填料用量/份 | | | | | | | |
|----------------------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| 最大转矩(M_H)/(dN·m) | 7.31 | 8.55 | 10.09 | 12.51 | 12.58 | 12.72 | 13.41 | 14.89 |
| 焦烧时间(t_{s2})/s | 34.2 | 32.4 | 28.2 | 26.4 | 25.8 | 24.8 | 24.2 | 24.0 |
| 正硫化时间(t_{90})/s | 41.4 | 49.2 | 46.2 | 43.8 | 43.2 | 42.2 | 41.2 | 40.2 |

表6 填充 BHF 填料的 NR 硫化胶的物理性能

| 项 目 | 填料用量/份 | | | | | | | |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| IRHD 硬度/度 | 44 | 56 | 68 | 72 | 73 | 74 | 76 | 80 |
| 100%定伸应力/MPa | 1.13 | 2.58 | 2.60 | 2.63 | 2.88 | 3.16 | 3.28 | 3.46 |
| 拉伸强度/MPa | 9.48 | 13.09 | 15.18 | 17.03 | 20.41 | 18.52 | 15.01 | 12.81 |
| 拉伸伸长率/% | 886.0 | 605.1 | 573.8 | 535.6 | 491.2 | 470.9 | 390.2 | 361.3 |
| 回弹值/% | 87.7 | 83.7 | 80.6 | 76.1 | 74.7 | 72.4 | 70.1 | 68.8 |
| 耐磨指数 | 40.1 | 40.1 | 41.0 | 41.4 | 42.1 | 43.0 | 43.3 | 44.1 |
| 密度/(g·cm ⁻¹) | 1.006 | 1.008 | 1.016 | 1.037 | 1.048 | 1.062 | 1.077 | 1.084 |

表7 填充炭黑 N330 的 NR 硫化胶的物理性能

| 项 目 | 填料用量/份 | | | | | | | |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| IRHD 硬度/度 | 44 | 45 | 50 | 56 | 58 | 61 | 65 | 67 |
| 100%定伸应力/MPa | 1.13 | 2.12 | 2.55 | 2.96 | 3.48 | 3.54 | 3.98 | 4.54 |
| 拉伸强度/MPa | 9.48 | 18.52 | 27.24 | 30.53 | 35.60 | 31.24 | 25.20 | 24.48 |
| 拉伸伸长率/% | 886.0 | 604.2 | 572.1 | 500.9 | 450.4 | 382.5 | 325.2 | 308.1 |
| 回弹值/% | 87.7 | 83.7 | 82.6 | 80.6 | 79.9 | 76.1 | 72.4 | 70.1 |
| 耐磨指数 | 40.1 | 41.2 | 42.1 | 43.8 | 44.6 | 45.5 | 45.6 | 45.8 |
| 密度/(g·cm ⁻¹) | 1.006 | 1.015 | 1.046 | 1.069 | 1.089 | 1.104 | 1.119 | 1.139 |

3 结论

研究表明,加入 BHF 填料会影响 NR 胶料的硫化特性和物理性能。与填充炭黑 N330 相比,填充 BHF 填料的硫化胶的硬度、定伸应力和密度等较高,但拉伸强度较低,这是由于其较高的水分含量和较大的粒径所致。相关研究表明,填料的补强作用可以通过碳化及减小粒径或对填料进行化学预处理来改善。因此,如果应用现代的湿法和干法研磨技术使 BHF 填料获得更小的粒

径,可以提高其补强性能及其它性能。由于填充 BHF 填料的硫化胶具有较高硬度和定伸应力,因此 BHF 填料可以用于软管、鞋底、胶毡和密封条等产品,密度小也有很大的成本优势。

总之,BHF 填料作为低成本、可回收利用的材料,完全有可能在橡胶制品中作为炭黑填料的替代品或补充品。

(北京橡胶工业研究设计院杨绪迎译自 Journal of Applied Polymer Science, 2008 年第 1 期)