

纳米氢氧化镁/橡胶复合材料的性能研究

张琦¹, 胡伟康¹, 田明¹, 张鹏², 童玉清¹, 张立群¹

(1. 北京化工大学 教育部可控化学反应重点实验室, 北京 100029; 2. 解放军 307 医院 工程部, 北京 100039)

摘要:以纳米氢氧化镁粉体为分散相研究对象, 制备纳米氢氧化镁/NBR、纳米氢氧化镁/EPDM、纳米氢氧化镁/SBR 和纳米氢氧化镁/硅橡胶 4 种复合材料, 研究其物理性能和阻燃性能。结果表明, 纳米氢氧化镁赋予复合材料良好“无卤”阻燃性能的同时, 具有优异的补强效果; 纳米氢氧化镁粉体分散度越高, 与基体的界面作用越强, 复合材料的物理性能越好; 纳米氢氧化镁对 NBR 补强效果最好, 对硅橡胶的补强效果最差。对纳米氢氧化镁粉体进行表面处理, 可提高其在 EPDM 中的分散度, 增大其与橡胶间的界面作用力, 从而显著提高 EPDM 复合材料的物理性能。

关键词: 纳米氢氧化镁; 橡胶; 界面; 分散; 阻燃性能

中图分类号: TQ333; TQ330.38⁺3; TQ330.1⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)01-0014-06

纳米粉体与聚合物复合可以改善聚合物材料的物理性能和功能特性, 特别是当纳米粉体由于自身化学结构和物理特性而具有一些特殊功能时。塑料和橡胶的“无卤”阻燃一直是个难点, 因为除了“无卤”阻燃的效果尚需提高外, 其阻燃效果和物理性能难以同时兼顾。纳米无机阻燃粉体的出现为解决这一难题带来了希望, 特别是对于高粘度状态加工、纳米补强效果显著的橡胶材料, 潜力很大^[1,2]。

本工作以纳米氢氧化镁为分散相, 采用 NBR、EPDM、SBR 和硅橡胶 4 种表面张力和粘度不同的橡胶为连续相, 制备了纳米氢氧化镁/NBR、纳米氢氧化镁/EPDM、纳米氢氧化镁/SBR 和纳米氢氧化镁/硅橡胶 4 种复合材料, 并对其物理性能和阻燃性能进行了研究。同时, 为了进一步强化纳米氢氧化镁与橡胶基体间的界面作用, 对纳米氢氧化镁进行了表面处理。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ), 北京化工二厂产

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(05173003); 国家“十五”攻关项目(2001BA310A12); 北京市科技新星计划资助项目(H010410010112); 北京市自然科学基金重点课题(2031001)

作者简介: 张琦(1977-), 女, 河北安国人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事高分子材料成型加工方面的研究。

品; SBR, 牌号为 1502, 吉林化学工业公司产品; EPDM, 牌号为 505A, 日本住友公司产品; NBR, 牌号为 41, 兰州化学工业公司产品; 纳米氢氧化镁, 片层状粉末, 二维平面上粒径为 100 nm, 厚度小于 50 nm, 北京化工大学精细化工厂产品; 硅烷偶联剂 Si69, 市售产品。

1.2 基本配方

SBR 体系: SBR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 促进剂 CZ 1.2, 硫黄 1.8, 纳米氢氧化镁 变量。

EPDM 体系: EPDM 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 促进剂 M 0.5, 促进剂 TMTD 1, 硫黄 1.5, 纳米氢氧化镁 变量。

NBR 体系: NBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 促进剂 DM 1, 硫黄 1.5, 纳米氢氧化镁 变量。

MVQ 体系: MVQ 100, 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷 1.5, 纳米氢氧化镁 变量。

1.3 试验设备与仪器

LH-II 型硫化仪, 北京化工机械实验厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; H-800-1 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品; RPA-2000 型橡胶加工分析仪, 美国孟山都公司产品; TGS-2 型热重分析仪, 美国 PER-KIN-ELMER 公司产品; 210 型傅立叶转换红外

光谱仪 FTIR,美国尼高力公司产品;JF-Ⅲ氧指数仪,江宁县分析仪器厂产品。

1.4 试样制备

复合材料制备:在 NBR, EPDM, SBR 和 MVQ 胶料中分别填充 20,40,60,80 和 100 份的纳米氢氧化镁,按照常规的橡胶加工工艺在开炼机上混炼约 30 min。SBR 体系和 NBR 体系的硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$;EPDM 体系和 MVQ 体系的硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

纳米氢氧化镁的表面处理:分别将不同用量的硅烷偶联剂溶于有机溶剂中,然后与纳米氢氧化镁一同置于高速搅拌机中低速搅拌 5 min,然后高速搅拌 10 min,最后将处理后的粉体在室温下放置 24 h。

1.5 分析与测试

对试样的微观分散状态进行 TEM 观察,观察前硫化胶试样经冷冻超薄切片,放大倍数分别为 1 万和 10 万倍。用橡胶加工分析仪测定混炼胶试样的 Payne 效应,测试条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变扫描 $0.28\%,0.7\%,1.4\%,2.8\%,7\%,14\%,28\%,70\%,140\%,280\%,350\%$ 和 420% 。纳米氢氧化镁的热重(TG)试验的升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $0\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱分析采用溴化钾压片。复合材料的氧指数按相应的 ASTM 标准进行测定,物理性能按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物理性能

纳米氢氧化镁/NBR、纳米氢氧化镁/SBR、纳米氢氧化镁/EPDM 和纳米氢氧化镁/MVQ 四种复合材料的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度与纳米氢氧化镁用量的关系分别见图 1~3。

从图 1 可以看出,纳米氢氧化镁粉体的补强效果显著,在一定用量范围内,4 种复合材料的拉伸强度均随着其用量的增大而增大,且复合材料的拉伸强度最高可达其基体强度的 10 倍。对于 NBR,纳米氢氧化镁的补强效果已超过半补强炭黑(SRF,粒径为 50 nm 左右)、接近于炭黑 N330(粒径为 30 nm 左右)的补强水平;对于 SBR,纳米氢氧化镁超过 SRF;对于 EPDM 和 MVQ,纳

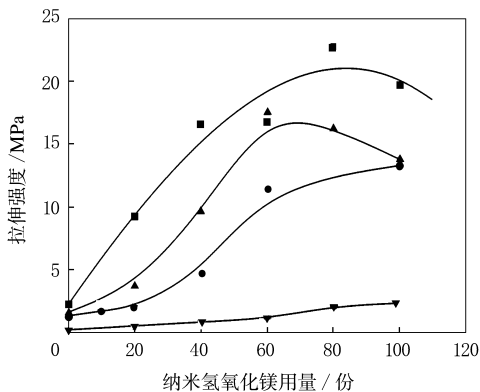


图 1 纳米氢氧化镁用量对复合材料拉伸强度的影响

■—纳米氢氧化镁/NBR;▲—纳米氢氧化镁/EPDM;
●—纳米氢氧化镁/SBR;▼—纳米氢氧化镁/MVQ。

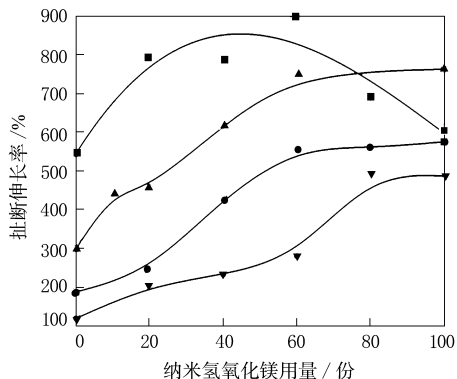


图 2 纳米氢氧化镁的用量对复合材料扯断伸长率的影响

注同图 1。

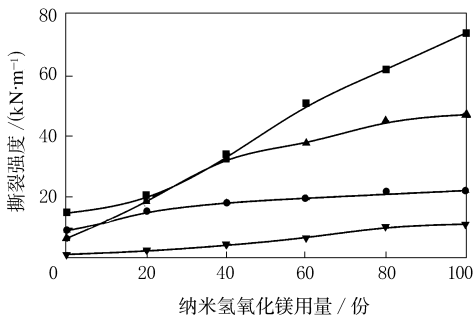


图 3 纳米氢氧化镁用量对复合材料撕裂强度的影响

注同图 1。

米氢氧化镁的补强效果与 SRF 相当。这种对橡胶的优异补强效果是微米填料所不具备的。大多数橡胶的自由体积大,分子间作用力小,因而强度和模量很低,需要进行补强。张立群^[1]和 Hamed^[2]在前人大量实验和理论研究的基础上

曾提出高效补强必须是“纳米补强”的观点,上述试验再次证实了这一观点。

“纳米补强”只是橡胶高效补强的必要条件,界面作用和填料的分散性对补强仍然起着重要作用。SEM和TEM观察发现,纳米氢氧化镁在4种橡胶体系中的分散性优劣依次为:NBR体系>EPDM体系>SBR体系>MVQ体系,由表面张力确定的界面作用强度大小依次为:NBR体系>SBR体系>EPDM体系>MVQ体系(这里没有考虑粘度对界面浸润动力学的影响)。将分散性与界面作用强度综合起来,可以解释图1中各拉伸强度曲线的趋势。

图1中,NBR和EPDM体系的拉伸强度曲线均出现一个最大值,这是由于纳米氢氧化镁用量超过峰值对应的数值后,其分散性开始变差或者界面开始脱粘的缘故。SBR和MVQ体系由于基体强度较低,在研究的范围内未出现这一峰值。纳米氢氧化镁的分散越好,此峰值出现越晚;分散很差,也不容易出现此峰值,原因一是没有分散由好变劣的结构内因,二是复合材料强度过低;补强效果越好(复合材料的拉伸强度越高),此峰值出现越早,原因是体系对纳米氢氧化镁的分散敏感性更强,界面的应力更高。

从图2可以看出,除了NBR体系的扯断伸长率随纳米氢氧化镁用量的增大出现一个峰值外,其它3种橡胶复合材料的扯断伸长率均呈现一直上升趋势。传统的橡胶理论认为,只有橡胶组分才能提供伸长,故填料用量越大,橡胶复合材料体系的扯断伸长率就越低;但事实上,此结论必须在填料分散绝对均匀(无任何聚集体)和界面结合非常完美的假设前提下才能成立。现实中的橡胶复合体系界面结合不完美,在应力作用下有滑移产生;补强材料分散也不理想,存在着聚集体,聚集体在应力的作用下会产生伸张变形,直至相互分离。这些均会导致材料的扯断伸长率向着增大的方向发展。补强材料分散越差,界面作用越弱,越有利于复合材料扯断伸长率的增大。MVQ体系的拉伸强度虽然不高,但其扯断伸长率的提高幅度却最大。填料特别是纳米填料的存在,会由于其补强作用而延缓复合体系的断裂进程,从而在一定程度上增大橡胶复合材料的扯断伸长率。因

此,即使是对分散较好、界面作用较强的NBR体系,纳米氢氧化镁用量较小时,其扯断伸长率也会有所提高。

从图3可以看出,纳米氢氧化镁粉体分散好的体系(如NBR和EPDM体系)撕裂强度提高较明显,而分散差的体系其撕裂强度变化不大。这是由于橡胶复合材料的撕裂强度与基体的撕裂强度、粉体的粒径和分散状态、基体与粉体界面结合状态有关。分散均匀的纳米粉体可以有效地阻碍裂纹的扩展;界面亲和性不太好时,高能量的界面脱粘可以使裂纹在扩展过程中吸收大量的能量,从而进一步提高撕裂强度。

2.2 复合材料的阻燃性能

纳米氢氧化镁在受热过程中可以释放出水,因而能够赋予材料一定的阻燃性能,从而实现复合材料物理性能与阻燃性能的兼顾,为高性能“无卤”阻燃提供了一条途径。

图4示出了纳米氢氧化镁的TG曲线。从图4可以看出,纳米氢氧化镁的分解温度为380℃,而微米氢氧化镁的分解温度为260℃,可见纳米氢氧化镁有利于提高阻燃聚合物的热加工安全性。表1示出了纳米氢氧化镁用量对纳米氢氧化镁/MVQ、纳米氢氧化镁/EPDM、纳米氢氧化镁/NBR和微米氢氧化镁/EPDM四种复合材料氧指数的影响。从表1可以看出,填充氢氧化镁后各种橡胶的阻燃性能得到有效提高;纳米氢氧化镁复合材料与微米氢氧化镁复合材料相比,氧指数

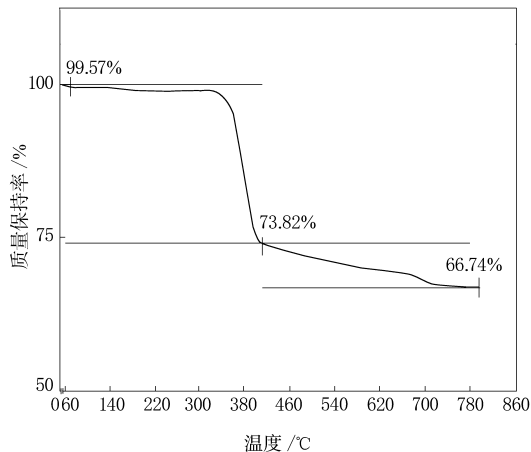


图4 纳米氢氧化镁的TG曲线

纳米氢氧化镁质量为5.2152g。

表 1 4 种氢氧化镁填充体系的氧指数

氢氧化镁 用量/份	纳米氢氧化 镁/MVQ	纳米氢氧化 镁/EPDM	微米氢氧化 镁/EPDM	纳米氢氧化 镁/NBR
0		18.0		19.3
20		20.5		21.7
40		20.5	21.6	23.0
60		24.5	24.2	24.7
80	30.0	26.0	26.2	26.8
100	29.7	27.0	27.0	28.5
150		30.0		

注:氧指数用来表征材料的阻燃性能,其值越大,阻燃性能越好;纳米氢氧化镁/EPDM 配方中的纳米氢氧化镁换为微米氢氧化镁即为微米氢氧化镁/EPDM 配方。

并无明显差别。若要全面而精确地比较纳米氢氧化镁和微米氢氧化镁的阻燃效果,其它阻燃测试研究有待进一步深入。

由于 EPDM 具有很好的耐老化性能、耐高低温性能及低极性,因而常用作电线电缆的护套材料。从表 1 可以看出,当纳米氢氧化镁在 EPDM 中的用量达到 150 份时,其氧指数可达 30 左右,而此时试验测得其拉伸强度为 14 MPa,扯断伸长率为 164%,可见,若对配方进行适当的调整,其可以作为“无卤”阻燃电线电缆护套材料。

2.3 表面处理对复合材料性能的影响

纳米粉体较强的表面效应使其在橡胶基体中难以分散、极易团聚而形成聚集体,为了改善纳米粉体在橡胶基体中的分散效果,防止纳米粉体聚集,可对其进行表面处理。为此,研究了纳米氢氧化镁表面处理对纳米氢氧化镁/EPDM 复合材料性能的影响。

2.3.1 纳米氢氧化镁的分散状态

纳米氢氧化镁的 FTIR 曲线见图 5。从图 5 可以看出,在纳米氢氧化镁粉体的表面存在着大量的镁羟基,这为使用硅烷偶联剂对其进行表面处理提供了可能性。为了实现纳米氢氧化镁粉体与含有双键的橡胶间化学界面的结合,选用硅烷偶联剂^[3]对其进行表面处理,效果见图 6。从图 6 可以看出,处理后纳米氢氧化镁粉体在 EPDM 中的分散状态明显提高,表明表面处理改善了其分散性,增强了界面作用。

2.3.2 复合材料的加工性能

纳米粉体由于其自身的表面效应,在聚合物基体中极易发生聚集,特别是当粉体在聚合物中

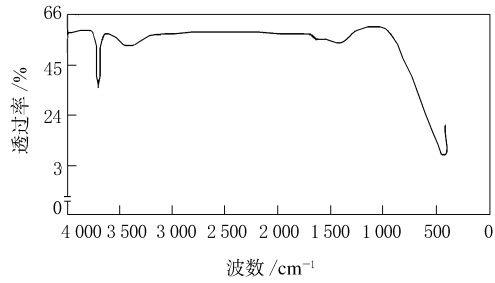
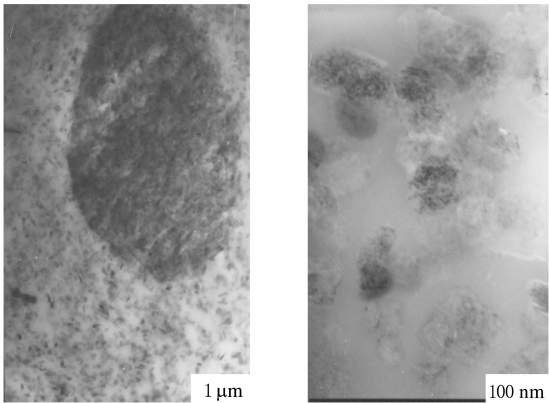
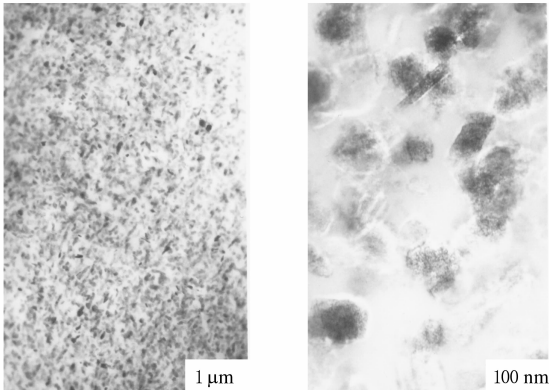


图 5 纳米氢氧化镁的 FTIR 曲线



(a) 处理前

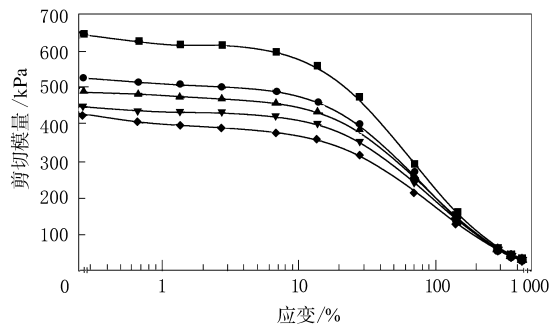


(b) 处理后

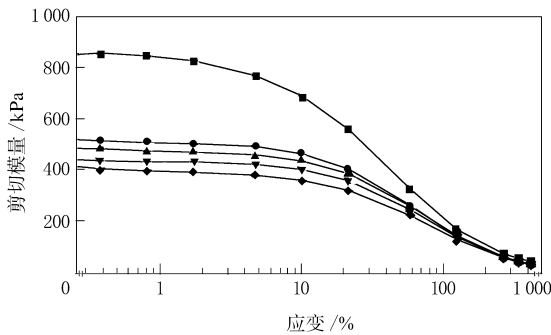
图 6 表面处理前后氢氧化镁/EPDM(共混比 100/40)复合材料的 TEM 照片

含量较大时,三维网络结构的形成成为粘度升高的主要因素,此时,任何能够解离三维网络结构的表面处理都可显著降低体系的粘度,有利于加工。纳米炭黑在聚合物中形成网络结构后,材料的剪切模量显著增大,但当材料承受一定形变时,内在的网络结构也会发生形变,形变达到一定程度时,

网络结构被破坏,剪切模量骤减,此现象即为著名的 Payne 效应。由于该效应与纳米粉体所形成的网络结构直接相关,因此可利用此效应来表征纳米粉体的三维分散状态及加工性能。图 7 示出了硅烷偶联剂用量对纳米氢氧化镁/EPDM 复合材料 Payne 效应的影响。从图 7 可以看出,随着硅烷偶联剂用量的增大,纳米氢氧化镁分散性逐渐提高,体系内的网络结构相对减弱,原始剪切模量减小,粘度下降,从而有利于加工。



(a) 纳米氢氧化镁/EPDM(共混比 100/40)



(b) 纳米氢氧化镁/EPDM(共混比 100/100)

图 7 硅烷偶联剂用量对纳米氢氧化镁/EPDM 复合材料 Payne 效应的影响

■,●,▲,▼,◆—硅烷偶联剂用量分别为 0,1,2,4 和 6 份。

2.3.3 表面处理剂用量对纳米复合材料物理性能的影响

表 2 示出了硅烷偶联剂的用量对纳米氢氧化镁/EPDM 复合材料物理性能的影响。由于硅烷偶联剂改善了纳米氢氧化镁粉体与橡胶间化学界面结合,从而使复合材料的拉伸强度明显提高,扯断伸长率下降。表 2 同时表明,纳米氢氧化镁的表面处理对复合材料的氧指数影响不大,而能够有效提高纳米氢氧化镁在橡胶中的分散,这暗

表 2 硅烷偶联剂用量对纳米氢氧化镁/EPDM 复合材料性能的影响

项 目	硅烷偶联剂用量/份				
	0	1	2	4	6
纳米氢氧化镁/EPDM(共混比 100/40)					
拉伸强度/MPa	9.6	11.1	12.2	12.9	14.1
扯断伸长率/%	432	408	392	380	404
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34.4	26.0	27.1	24.7	25.1
氧指数	20.5	22.0	22.0	22.5	22.0
纳米氢氧化镁/EPDM(共混比 100/100)					
拉伸强度/MPa	13.8	17.0	18.5	18.9	17.7
扯断伸长率/%	576	456	376	324	296
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47.1	43.7	40.4	35.2	36.5
氧指数	27.0	26.8	27.0	27.2	25.8

示纳米氢氧化镁分散性的提高并不能提高其阻燃效率。

2.3.4 表面处理工艺对复合材料性能的影响

填料表面的羟基与偶联剂的烷氧基间的反应活性在不同的工艺条件下是不同的,技术要求是该反应必须在橡胶交联反应完成时或完成前结束^[3]。为此,探讨了几种纳米氢氧化镁表面处理工艺对纳米氢氧化镁/EPDM 复合材料物理性能和加工性能的影响,结果分别见表 3 和图 8。

表 3 不同处理工艺对纳米氢氧化镁/EPDM(100/40) 复合材料性能的影响

项 目	工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4
100%定伸应力/MPa	4.2	5.6	3.3	3.3
拉伸强度/MPa	13.8	18.9	18.8	19.6
扯断伸长率/%	576	324	420	384
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47.1	35.2	39.4	36.1

注:工艺 1 和 2 分别是在加工过程中直接加入未处理的纳米粉体和预处理的纳米粉体;工艺 3 是在加工过程中加入纳米粉体和硅烷偶联剂,再在热辊上处理 5~6 min;工艺 4 是在加工过程中先加入经预处理的纳米粉体,再在热辊上处理 5~6 min。

工艺中增加热辊处理步骤,目的是保证硅烷偶联剂与填料表面的活性羟基间的反应。从表 3 和图 8 可知,对纳米氢氧化镁进行表面处理可以显著提高其分散程度及复合材料的物理性能,预处理粉体的效果与直接在胶料中加入偶联剂(称为现场改性)的效果差不多;对预处理粉体而言,辊上热处理的效果不大明显。这说明纳米氢氧化镁的羟基活性较高,预处理过程中偶联剂与纳米粉体表面间的反应已经基本完成,因此,即使是现场改性,反应也能够及时完成。

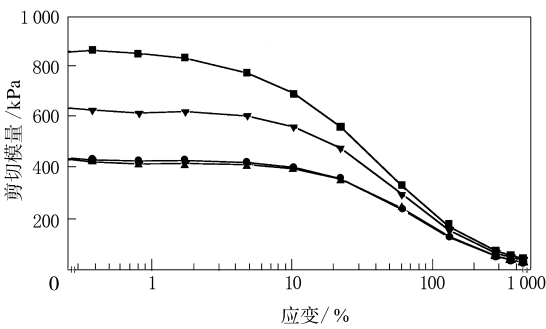


图 8 处理工艺对纳米氢氧化镁/EPDM(共混比 100/100)复合材料 Payne 效应的影响
■—工艺 1; ▼—工艺 2; ●—工艺 3; ▲—工艺 4。

3 结论

(1) 纳米氢氧化镁对橡胶基体具有较好的补

参考文献:

[1] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶的纳米增强和纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71.

[2] Hamed G R. Reinforcement of rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(2): 524.

[3] 卢咏来, 张立群, 刘力, 等. EPDM 胶料的性能研究 II 炭黑黑补强 EPDM 胶料[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 5.

收稿日期: 2003-07-09

Properties of nano-magnesium hydroxide/rubber composite

ZHANG Qi¹, HU Wei-kang¹, TIAN Ming¹, ZHANG Peng², TONG Yu-qing¹, ZHANG Li-qun¹
(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. No. 307 Hospital of CPLA, Beijing 100039, China)

Abstract: The nano-magnesium hydroxide/NBR, nano-magnesium hydroxide/SBR and nano-magnesium hydroxide/EPDM and nano-magnesium hydroxide/silicone rubber composites were prepared, and their physical properties and flame-retardance were investigated. The results showed that the magnesium hydroxide gave the composites good halogen-free flame-retardance combined with the excellent reinforcement efficiency; the higher the dispersity of nano-magnesium hydroxide powder, the stronger the interfacial action between nano-magnesium hydroxide powder and rubber matrix, and the better the physical properties of composite; in terms of reinforcement efficiency, the nano-magnesium hydroxide was the best for NBR and the poorest for silicone rubber. The dispersity of nano-magnesium hydroxide powder in EPDM and the interfacial action improved by the surface modification of powder, thus the physical properties of the composite improved.

Keywords: nano-magnesium hydroxide; rubber; interface; dispersion; flame-retardance

炭黑院年产 2 万 t 软质炭黑生产
装置建成投产

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标识码: D

中橡集团炭黑工业研究设计院承担的国家重点技术创新项目——年产 2 万 t 软质炭黑生产装置于 2003 年 9 月 30 日一次投料试车成功, 现已投入正常生产。

该工程是国家、省级重点项目, 是炭黑院调整产品结构、适应市场需求、形成规模化生产的重大举措。该生产装置在采用炭黑院自行开发的油-

气路线炭黑新工艺生产技术、湿法造粒、自动包装和 DCS 计算机控制技术的同时, 采用了新型炭黑反应炉和独特的天然气燃烧系统。实践表明, 采用独特的天然气燃烧模型, 其燃烧较以油作燃料时更充分、更稳定, 从而显著提高了产品的纯度、质量稳定性和橡胶补强性能, 可生产适用于子午线轮胎和汽车用橡胶制品的优质炭黑品种。该装置现正批量生产 N500, N600 和 N700 系列炭黑产品供应国内外市场。

(中橡集团炭黑工业研究设计院 徐忠供稿)