

超细全硫化粉末丁苯橡胶/纳米碳酸钙复合粉末 对丁苯橡胶性能的影响

宋庆梅¹, 王 琮¹, 张晓红², 宋志海², 王庆国^{1*}

(1. 青岛科技大学 高分子材料与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 中国石化北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:采用超细全硫化粉末丁苯橡胶(UFPSBR)/纳米碳酸钙复合粉末制备 UFPSBR/纳米碳酸钙/丁苯橡胶(SBR)纳米复合材料,并对其进行性能研究。结果表明:随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大,UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR 纳米复合材料的硫化时间缩短、硫化速率加快、物理性能和阻燃性能提高,同时玻璃化温度下降、储能模量增大。

关键词:超细全硫化粉末橡胶;纳米碳酸钙;丁苯橡胶;动态力学性能;阻燃性能

中图分类号:TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)09-0523-05

橡胶纳米复合材料是以橡胶为基体、填料以纳米尺寸分散于基体中的新型高分子复合材料^[1]。传统的制备方法有插层复合法、溶胶凝胶法、原位生成法、机械共混法等^[2]。但以上方法都有各自的局限性,例如反应复杂、不易控制、易污染、成本较高,或由于纳米填料分散得不好而影响复合材料的性能。中国石化北京化工研究院通过应用 γ 射线辐射交联橡胶乳液、浆体共混和喷雾干燥等工艺制备了超细全硫化粉末丁苯橡胶(UFPSBR)/纳米无机填料(NIF)复合粉末^[3-4]。UFPSBR/NIF 复合粉末能够良好地分散在橡胶和塑料等聚合物基体中,提高材料的综合性能^[4-6]。

本工作利用丁苯橡胶(SBR)与 UFPSBR 良好的相容性,将 SBR 与 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末混炼,以 UFPSBR 颗粒为分散载体,将与 UFPSBR 颗粒依附、隔离的纳米碳酸钙片层良好地分散于 SBR 中,制备 UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR 复合材料,并对其性能进行研究。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50873049);山东省中青年科学家科研奖励基金资助项目(2007BS04038);山东省教育厅科技计划项目(J07YA12)

作者简介:宋庆梅(1983—),女,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶纳米复合材料的制备、结构与性能研究工作。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号 1502,中国石化齐鲁股份有限公司产品;UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末,UFPSBR/纳米碳酸钙质量比为 8:5,中国石化北京化工研究院产品。

1.2 试验配方

SBR 100,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂 CZ 1,UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末 变量。

1.3 设备与仪器

$\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 两辊开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;HS100FFTM9-907 型硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;AI-7000 型电子拉力机和 GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;标准型锥型量热仪,英国 FTT 公司产品;DMA242/1/F 型动态力学分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

SBR 在开炼机上塑炼后,加入 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末,待混炼均匀后,依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂和硫黄。采用硫化仪于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测定 t_{90} 。混炼胶在硫化机上进行硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$,硫化后停放 20 h。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对混炼胶硫化时间的影响如图 1 所示。

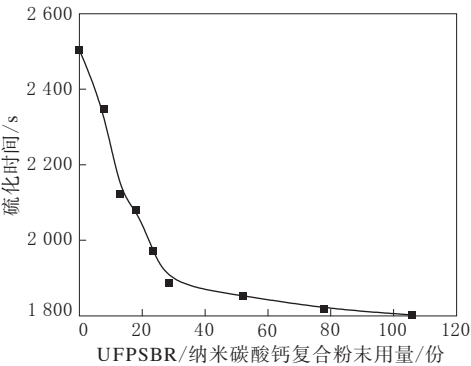


图 1 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对混炼胶硫化时间的影响

从图 1 可以看出：随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大，混炼胶的硫化时间缩短。当复合粉末用量较小时，硫化时间的缩短趋势比较明显；当复合粉末用量较大时，硫化时间仍然逐渐缩短，但幅度越来越小。

UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对混炼胶硫化仪转矩的影响如表 1 所示。 $M_H - M_L$ 值在很大程度上反映共混物的交联程度。

表 1 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对混炼胶硫化仪转矩的影响 $dN \cdot m$

项 目	UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量/份		
	0	7.8	104
M_L	0.67	0.85	2.16
M_H	7.76	8.02	7.56
$M_H - M_L$	7.09	7.17	5.40

从表 1 可以看出：当 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末的用量较小时，对 $M_H - M_L$ 的影响不大；当 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末的用量较大时， $M_H - M_L$ 明显变小，从而说明胶料的交联程度明显下降。这是因为 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末未加入时，纳米碳酸钙已经均匀分散在 UFPSBR 中，且复合粉末加入 SBR 基体后，由于纳米碳酸钙与橡胶良好的相容性，从而使其在橡

胶基体中得到良好的分散，且 UFPSBR 的小粒径大表面效应易吸附促进剂和硫黄，从而导致 $M_H - M_L$ 减小^[7]，交联程度下降。

2.2 物理性能

UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对硫化胶拉伸强度和撕裂强度的影响分别如图 2 和 3 所示。

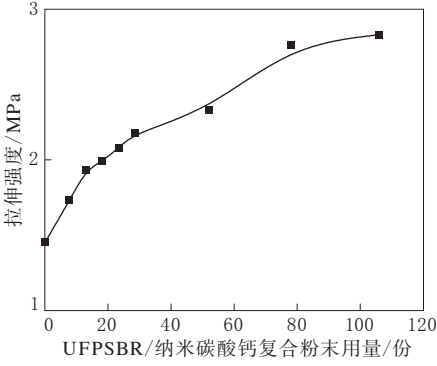


图 2 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对硫化胶拉伸强度的影响

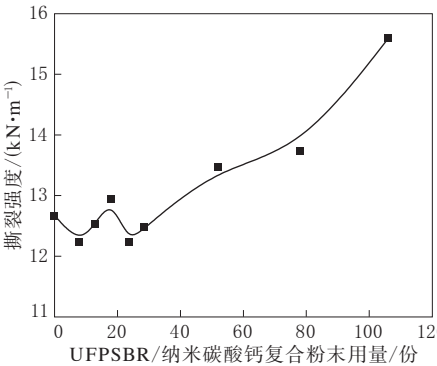


图 3 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对硫化胶撕裂强度的影响

从图 2 和 3 可以看出，随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大，UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR 复合材料的拉伸强度和撕裂强度均呈增大趋势。这是因为随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大，复合材料中的纳米碳酸钙含量也增大。UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末中的纳米碳酸钙得到了较好的分散，随着复合粉末用量的增大，其分散效果良好。

2.3 阻燃性能

热释放速率是指在预置的入射热流强度下材料被点燃后单位面积的释放速率。热释放速率是表征火灾强度的最重要性能参数，热释放速率越

大,材料燃烧时释放热量越大,形成的火灾危害性就越大。质量损失速率是指燃烧样品在燃烧过程中质量随时间的变化率,它反映了材料在一定火强度下的热裂解、挥发及燃烧程度。质量损失速率越小,材料的危害性就越小。

UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对复合材料热释放速率和质量损失速率的影响分别如图 4 和 5 所示。

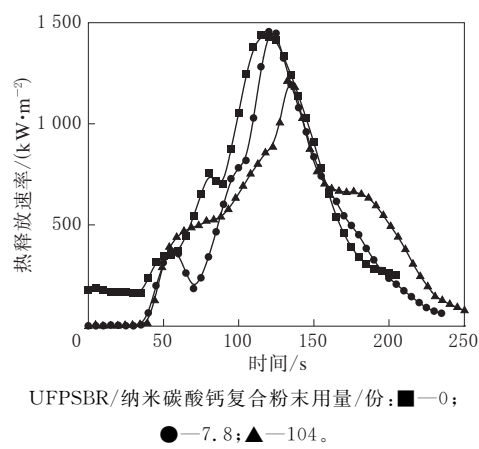


图 4 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对复合材料热释放速率的影响

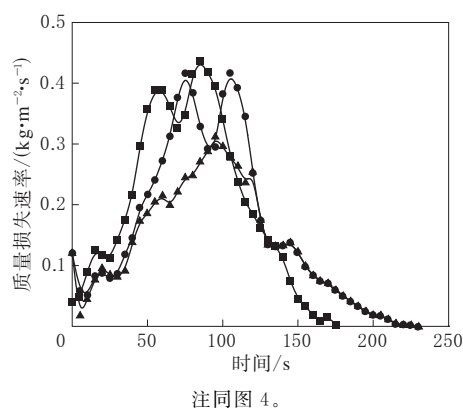


图 5 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对复合材料质量损失速率的影响

从图 4 和 5 可以看出:与未加入复合粉末的胶料相比,加入复合粉末胶料的热释放速率较大,而加入 104 份 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末胶料的峰值比未加填料胶料的峰值小 200 $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大,胶料的质量损失速率逐渐减小,但是每组胶料均有多个峰值。这是因为燃烧是从材料表面开始的,纳米碳酸钙促使材料表面形成炭层,

炭层能够减缓燃烧热向未燃部分的热反馈以及分解产物向火焰区的扩散,抑制了挥发物产生,起到了良好的阻隔作用,从而能减小燃烧过程中的热释放速率^[8],使胶料的质量损失速率减小,当表面的灰烬进一步燃烧后,胶料的质量损失速率又会增大。由此可知,胶料燃烧后剩余灰烬也能表征橡胶的阻燃性能。

UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR 复合材料燃烧后的灰烬状态如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大,复合材料燃烧后剩余的灰烬增多,形状保持越好,说明其阻燃效果越好。同等质量的橡胶燃烧,与未填充复合粉末的复合材料相比,加入 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末的复合材料释放的烟更少,燃烧程度较小,从而进一步证明了 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末具有良好的阻燃性能。

2.4 动态力学性能

UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量对复合材料损耗因子($\tan\delta$)-温度和储能模量(E')-温度曲线的影响分别如图 7 和 8 所示。

从图 7 可以看出,与未填充复合粉末的复合材料的玻璃化温度(T_g)($-20\text{ }^\circ\text{C}$)相比,复合粉末用量为 18.2 份时的复合材料的 T_g 为 $-22\text{ }^\circ\text{C}$,下降了 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,而复合粉末用量为 104 份时的复合材料的 T_g 达到最低,为 $-31.5\text{ }^\circ\text{C}$,下降了 $9.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。这是因为随着复合粉末用量的增大,在一定范围内,交联程度降低,对橡胶大分子活动的束缚减少, T_g 随之下降。

从图 8 可以看出,随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大,复合材料的 E' 增大。这是因为随着复合粉末用量的增大,复合材料中碳酸钙含量增大,从而使复合材料的刚性提高, E' 随之增大。

3 结论

(1)随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量的增大,UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR 复合材料的硫化时间缩短,硫化速率加快。在实际生产过程中采用此材料可以提高生产效率,降低成本。

(2)随着 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用

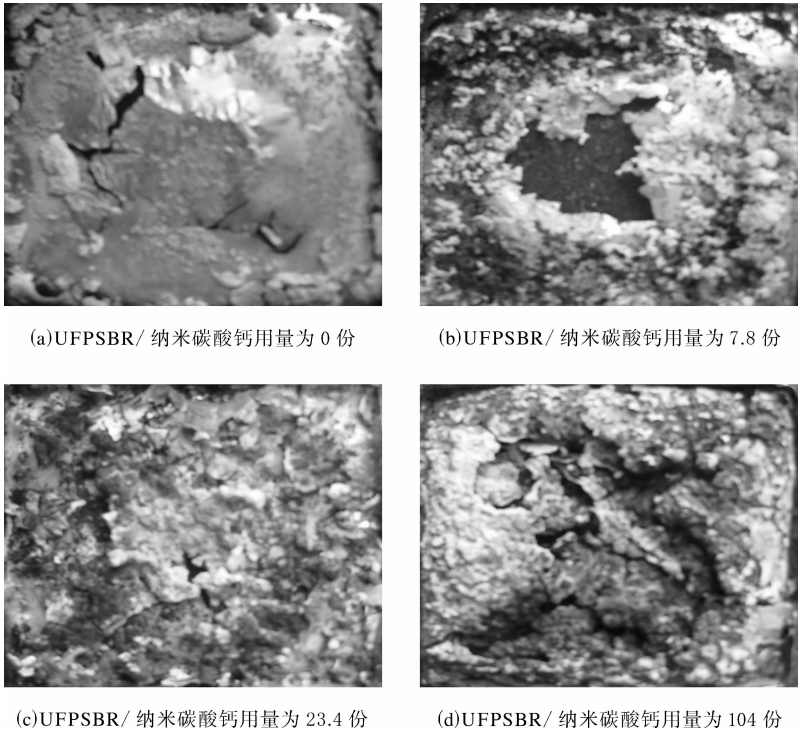
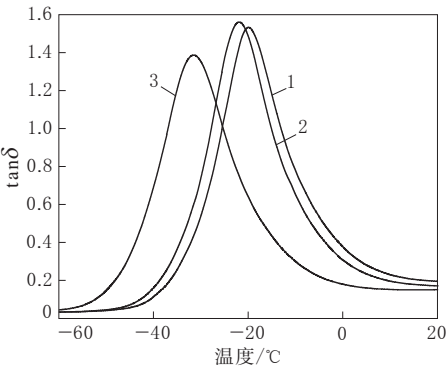


图6 UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR复合材料燃烧后的灰烬状态



UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量/份:1—0;
2—18.2;3—104。

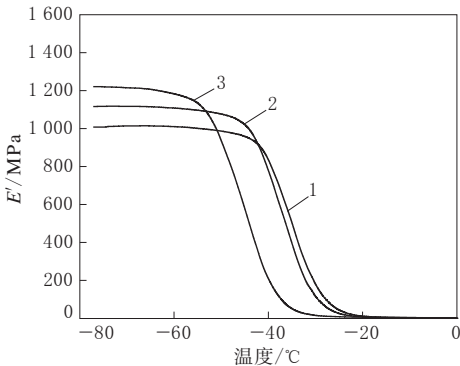
图7 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量
对复合材料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

量的增大,UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR 复合材料的物理性能和阻燃性能提高。

(3)加入 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末使 UFPSBR/纳米碳酸钙/SBR 复合材料的 T_g 下降, E' 增大。

参考文献:

[1] 张立群,吴友平,王益庆,等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业,2000,23(2):71-77.
[2] 王成云,李永涛,佟常飞,等. 橡胶基纳米复合材料研究进展



注同图7。

图8 UFPSBR/纳米碳酸钙复合粉末用量
对复合材料 E' -温度曲线的影响

[J]. 山东化工,2002,31(6):11-17.
[3] Qiao J L,Wei G S,Zhang X H,et al. Fully Vulcanized Powdery Rubber Having a Controllable Particle Size,Preparation and Use Thereof[P]. USA;USP 6 423 760,2002-07-23.
[4] 刘铁群,乔金梁,张晓红,等. 一种复合粉末及其制备方法和用途[P]. 中国:CN 1536006,2004-10-13.
[5] 东为富,张晓红,刘铁群,等. 尼龙6/橡胶/天然粘土纳米复合材料的制备及其力学性能[J]. 化工新型材料,2006,34(8):45-48.
[6] 王庆国. 超细全硫化粉末橡胶及其纳米无机填料复合体系对硬质聚氯乙烯的改性研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.
[7] 唐远旺,田明,卢咏来,等. 超细全硫化粉末 NBR/EPDM 共混

物的结构与性能[J].橡胶工业,2006,53(4):223-230.

的阻燃性能研究[J].高分子学报,2007(5):456-461.

[8] 李博,刘岚,罗鸿鑫,等.有机蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料

收稿日期:2012-03-27

Influence of Compounded Powder of Ultrafine Fully Vulcanized Powdered SBR and Nano-calcium Carbonate on Properties of SBR

SONG Qing-mei¹, WANG Cong¹, ZHANG Xiao-hong², SONG Zhi-hai², WANG Qing-guo¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: The ultrafine fully vulcanized powder SBR (UFPSBR)/nano-calcium carbonate (nano-CaCO₃)/SBR nano-composites were prepared by UFPSBR/nano-CaCO₃ compounded powder, and the properties of composites were investigated. The results showed that, as the addition level of UFPSBR/nano-CaCO₃ compounded powder increased, the curing time of UFPSBR/nano-CaCO₃/SBR nano-composites was shortened, curing speed was accelerated, physical properties and flame retardant property were improved, glass transition temperature was decreased, and storage modulus was increased.

Key words: ultrafine fully vulcanized powder rubber; nano-calcium carbonate; SBR; dynamic mechanical property; flame retardant property

四元羧基丁腈橡胶实现国产化

中图分类号:TQ333

文献标志码:D

山东淄博浩德化工有限公司采用青岛科技大学自主研发的高性能羧基丁腈橡胶(NBR)生产工艺建设的4 000 t·a⁻¹生产装置已平稳运行1个月,各项技术指标均达到预期要求。这是国内首次研制成功的四元共聚NBR产品,其耐油性能优于硅橡胶和氟橡胶,可应用于高温、高压环境下的耐油密封。该技术的应用有望缓解我国高级NBR依赖进口的局面。

据介绍,青岛科技大学开发的超高耐油性羧基丁腈橡胶是由丁二烯-丙烯腈-含羧酸单体-共聚型防老剂合成的四元共聚物。该技术能有效改善乳化体系,使防老剂参与反应,并控制反应工艺,使聚合的高分子中,100个主链碳原子中有1个羧基和1个防老剂基团,从而有效控制了四元共聚物的结构。在120℃×72h的4050润滑油中试验,高性能羧基丁腈橡胶体积变化率为2.1%,远低于德国某知名产品8.4%的变化率;伸长率变化率为-12%,也明显占优。在1#标准油、3#标准油中测试,该产品性能亦占优。目前,该产品已被天津铭天高分子材料有限公

司、高密市恒泰劳保用品有限公司、青岛思锐科技有限公司等应用,均获得了用户的较高评价。

据悉,橡胶耐油性强弱的关键在于防老剂的使用。如果在共聚时加入可共聚的防老剂如N-(4-苯胺苯基)甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺等,使其发生化学反应,形成化学键,则耐油性能得到进一步提高。同时,引入羧基可进一步改善其拉伸强度和耐磨性能。

橡胶的耐油性能是指硫化橡胶抗油类作用的能力。当橡胶制品与各种油长时间接触时,油能渗透到橡胶中,使其溶胀或体积增大。另一方面,油类介质可以从硫化橡胶中抽出可溶性配合剂,导致硫化橡胶收缩或体积减小。尤其是使用环境较为恶劣时,如在高温、高压、高寒环境中,耐油橡胶的抗溶胀能力就显得尤为重要。传统的耐油橡胶如普通NBR、氟橡胶、氟硅橡胶等,其耐油性能难以达到使用要求。

目前,我国NBR生产能力已趋于饱和,但产品牌号少、品种单一,尤其是高性能耐油产品极少,远不能满足国内需求。

(摘自《中国化工报》,2012-07-17)