

碳酸钙晶须补强天然橡胶的性能研究

陈 晰^{1,2}, 桂红星², 陈 涛^{1,2}, 杨春亮², 黄茂芳²

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

摘要:采用偶联剂 Si69 对碳酸钙晶须进行表面处理, 研究改性碳酸钙晶须对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:偶联剂 Si69 能显著改善碳酸钙晶须的表面性能, 提高碳酸钙晶须与 NR 基体的界面作用, 碳酸钙晶须对 NR 起到明显的补强作用。当改性碳酸钙晶须用量为 5 份时, 复合材料的综合性能最佳。改性碳酸钙晶须的加入使复合材料的热稳定性得到了一定的提高。

关键词:碳酸钙晶须; 天然橡胶; 改性; 复合材料

中图分类号: TQ330. 38⁺ 3; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)01-0025-04

天然橡胶(NR)具有优异的综合性能, 如较高的粘弹性、良好的绝缘性能、耐磨性能、气密性和耐屈挠性能, 广泛应用于航天航空、国防军工、汽车轮胎、航空轮胎、医用弹性体等领域。但 NR 本身的强度和模量很低, 需经过炭黑、白炭黑、短纤维、纳米粉体材料等补强才具有实际使用价值^[1-2]。

无机晶须如碳化硅、钛酸钾、硼酸铝等作为一种新型的针状单晶体补强材料, 具有高强度, 较好的耐热、耐磨和阻燃性能等优点, 用其补强高分子材料, 可将无机晶须的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与高分子材料的韧性相结合, 制备出高性能的高分子复合材料。碳酸钙晶须是一种质优价廉的绿色环保材料, 不仅具有强度高、模量高、耐热与隔热性好等优良特性, 还弥补了碳化硅、钛酸钾等晶须成本高的不足, 已广泛用于高分子材料的填充改性^[3-6], 如聚丙烯(PP)、锦纶 66、聚醚醚酮(PEEK)等, 但采用碳酸钙晶须补强橡胶的研究国内外鲜有报道。本工作采用偶联剂 Si69 对碳酸钙晶须进行表面处理, 研究改性碳酸钙晶须对 NR 胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 湛江市霞山风帆橡塑制品有限公司提供; 碳酸钙晶须, 山东莱州市润星化工原料有限公

司产品; 偶联剂 Si69, 广州市聚成兆业有机硅原料有限公司产品; 无水乙醇, 分析纯, 广东光华化学有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3, 促进剂 M 0.7, 碳酸钙晶须 变量。

1.3 设备与仪器

XK-160 型开炼机, 无锡市橡胶塑料机械厂产品; QLB-D 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; DXLL-3000 型电子拉力试验机, 上海登杰机器设备有限公司产品; XHS 型邵尔橡塑硬度计, 营口市材料试验机厂产品; CPJ-25 型冲片机(1 号裁刀), 承德实验机有限责任公司产品; XUF 型厚度计, 上海六菱仪器厂产品; MDR-2000 型智能电脑型硫化仪, 无锡蠡园电子化工设备有限公司产品; TGA-7 型热重(TG)分析仪, 美国 Perkin Elmer 公司产品; XL-30 型扫描电子显微镜(SEM), 荷兰飞利浦公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 碳酸钙晶须改性

将碳酸钙晶须的料浆水浴加热搅拌, 在一定温度下逐渐加入 10 mL 溶解一定量偶联剂 Si69 的无水乙醇溶液, 处理一定时间后趁热过滤, 滤饼干燥后即制得改性碳酸钙晶须^[7-8]。

1.4.2 改性碳酸钙晶须/NR 复合材料

NR 在开炼机上按照常规混炼工艺进行混炼, 硫化特性采用硫化仪测试, 混炼胶在平板硫化

作者简介:陈晰(1984—), 女, 福建龙岩人, 海南大学在读硕士研究生, 主要从事高分子复合材料的研究。

机上硫化,硫化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 活化指数

活化指数是晶须表面性质变化预先评价改性效果最主要的依据,按照 HG/T 2567—2006《工业活性沉淀碳酸钙》进行测试。活化指数法是通过测定水上的漂浮量来反映晶须粉体的改性程度。称取一定质量的经过改性剂处理的碳酸钙晶须置于盛有去离子水的玻璃容器中,用玻璃棒搅拌一定时间后静置,取出上层悬浮物,抽滤烘干,称取质量。活化指数(H)按下式计算:

$$H = \frac{w_1}{w}$$

式中 w_1 ——试样中漂浮部分的质量, g;

w ——试样总质量, g。

1.5.2 接触角测定

将改性碳酸钙晶须在压片机上保持一定的压力和时间,压成直径为 10 mm 表面平整光滑的圆片,采用接触角测量仪测定蒸馏水滴在其上的接触角。为了减少表面粗糙对测定结果的影响,试验时必须保持压力和时间完全相同。

1.5.3 微观结构

采用 SEM 观察碳酸钙晶须改性前后的形貌以及碳酸钙晶须/NR 复合材料在液氮中脆断后的断面形貌。

1.5.4 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 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》,拉伸速率为 $(500 \pm 50)\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;撕裂强度按照 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)》进行测试。

1.5.5 热稳定性能

热稳定性能采用 TG 分析仪进行分析,测试条件:氮气气氛,升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

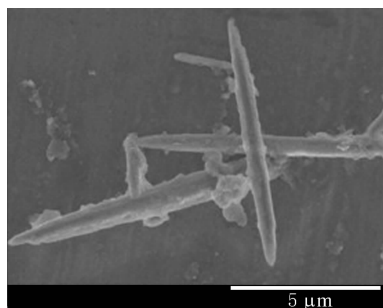
2.1 碳酸钙晶须表面性能

当偶联剂 Si69 用量为 1, 1.5, 2 和 2.5 份时,

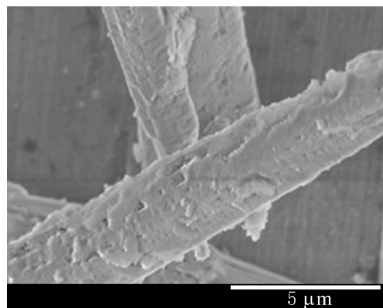
改性碳酸钙晶须的活化指数分别为 0.45, 0.87, 接近 1 和接近 1。由此可知,当偶联剂 Si69 用量小于 2 份时,碳酸钙晶须的活化指数小于 1,这说明改性剂用量太小,还未能完全包覆晶须的表面。随着偶联剂 Si69 用量的增大,碳酸钙晶须的活化指数均接近 1,这表明偶联剂 Si69 已完全包覆晶须的表面。改性剂用量适当时,在晶须的表面形成单分子层(即化学吸附),如改性剂用量太大,由于长烃链分子间的相互缔合作用,在晶须表面的单分子层又形成多分子层(即物理吸附层),这些多分子层中的物理吸附力比化学键力小,与 NR 基质的相互作用也较差^[9]。因此,选用偶联剂 Si69 用量为 2 份对碳酸钙晶须进行表面处理较好。

经过测定,未改性碳酸钙晶须的接触角小于 90° ,为 51.49° ,这表明其亲水疏油性好;改性碳酸钙晶须的接触角大于 90° ,为 113.06° ,呈亲油疏水性。

碳酸钙晶须改性前后的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1 可以看出,未改性碳酸钙晶须的表面相对光滑,而改性碳酸钙晶须的表面比较粗糙,



(a)未改性碳酸钙晶须



(b)改性碳酸钙晶须

放大 10 万倍。

图 1 碳酸钙晶须改性前后的 SEM 照片

并包覆了一层表面改性剂,碳酸钙晶须也由透明变为不透明。

2.2 改性碳酸钙晶须/NR 复合材料性能

2.2.1 物理性能

碳酸钙晶须表面处理对复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,与 NR 胶料相比,加入未改性碳酸钙晶须的复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度等物理性能都有一定程度的提高。与加入未改性碳酸钙晶须的复合材料相比,加入改性碳酸钙晶须的复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度等物理性能明显增大。这表明采用偶

表 1 碳酸钙晶须表面处理对复合材料物理性能的影响

项 目	碳酸钙晶须		
	无	未改性	改性
邵尔 A 型硬度/度	40	42	43
300%定伸应力/MPa	1.38	1.50	1.89
500%定伸应力/MPa	2.82	3.02	3.33
拉伸强度/MPa	20.75	23.00	27.85
拉断伸长率/%	920	910	913
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	31	38

注:碳酸钙晶须用量为 5 份。

联剂 Si69 对碳酸钙晶须进行表面处理能显著提高碳酸钙晶须与 NR 的界面结合力。

改性碳酸钙晶须用量对复合材料物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 改性碳酸钙晶须用量对复合材料物理性能的影响

项 目	改性碳酸钙晶须用量/份						
	0	1	2	3	4	5	6
邵尔 A 型硬度/度	40	40	41	42	42	43	43
300%定伸应力/MPa	1.38	1.58	1.65	1.72	1.71	1.89	1.72
500%定伸应力/MPa	2.82	3.09	3.11	3.26	3.33	3.33	3.28
拉伸强度/MPa	20.75	22.78	23.75	25.54	26.58	27.85	26.10
拉断伸长率/%	920	907	907	908	914	913	920
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	32	32	32	35	38	35

从表 2 可以看出,随着改性碳酸钙晶须用量的增大,除邵尔 A 型硬度和拉断伸长率外,复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均呈先增大后减小的趋势。当改性碳酸钙晶须用量为 5 份时,复合材料的综合物理性能最佳。

2.2.2 微观结构

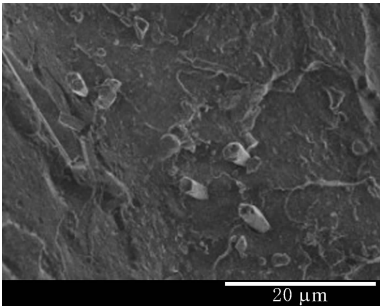
碳酸钙晶须/NR 复合材料断面的 SEM 照片如图 2 所示,碳酸钙晶须用量为 5 份。

从图 2 可以看出,未改性碳酸钙晶须与 NR 的界面结合较弱,碳酸钙晶须与 NR 的结合处存在明显的空隙,而改性碳酸钙晶须与 NR 的结合较为紧密。

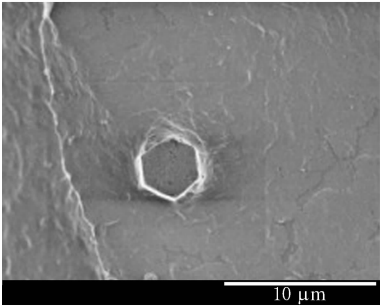
2.2.3 热稳定性能

未改性和改性碳酸钙晶须/NR 复合材料的 TG 和 DTG 曲线以及 TG 参数分别如图 3 和表 3 所示,碳酸钙晶须用量为 5 份。

从图 3 可以看出,改性碳酸钙晶须/NR 复合材料的起始热降解温度、最大热降解速率温度和终止热降解温度分别为 360,394 和 428 ℃,分别比 NR 胶料提高了 4 ℃。这表明碳酸钙晶须经表

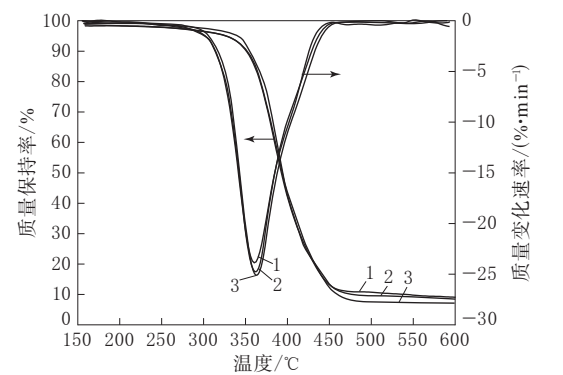


(a)未改性碳酸钙晶须/NR复合材料



(b)改性碳酸钙晶须/NR复合材料
放大倍数:a—2.5 万;b—5 万。

图 2 碳酸钙晶须/NR 复合材料断面的 SEM 照片



1—NR 胶料;2—未改性碳酸钙晶须/NR 复合材料;
3—改性碳酸钙晶须/NR 复合材料。

图 3 未改性和改性碳酸钙晶须/NR 复合材料的
TG 和 DTG 曲线

表 3 未改性和改性碳酸钙晶须/NR 复合材料的
TG 参数

项 目	碳酸钙晶须		
	无	未改性	改性
起始热降解温度	356	358	360
最大热降解速率温度	390	391	394
终止热降解温度	424	424	428

注:同表 1。

面处理后能够提高 NR 的热稳定性能。

3 结论

(1)采用偶联剂 Si69 进行表面处理,碳酸钙晶须的表面性能得到了改善,表面粗糙度增加,表面活化指数接近于 1,接触角达到 113.06°,更有利于与 NR 结合。

(2)碳酸钙晶须经偶联剂 Si69 改性后,提高了碳酸钙晶须与 NR 的界面结合作用,对 NR 起到明显的补强作用,当改性碳酸钙晶须用量为 5 份时,复合材料的综合物理性能最佳。

(3)碳酸钙晶须改性后能够提高复合材料的热稳定性能,起始热降解温度、最大热降解速率温度和终止热降解温度分别为 360,394 和 428℃,均比 NR 胶料提高了 4℃。

参考文献:

[1] 曾铮,任文坛,徐驰,等. 纤维素短纤维补强天然橡胶复合材料性能的研究[J]. 特种橡胶制品,2008,29(20):15-19.

[2] 周祚万,张再昌. 纳米氧化锌在橡胶复合材料中的初步应用[J]. 橡胶工业,2002,49(7):403-405.

[3] 刘庆峰,王德生,尚文宇,等. 碳酸钙晶须的制备及其对 PP 增强特性的研究[J]. 塑料工业,2000,28(1):5-7.

[4] 韩跃新,陈旭,印万忠. 碱式硫酸镁晶须填充聚丙烯的研究[J]. 有色矿冶,2007,23(5):42-45.

[5] 孙明赫,孙秋菊,李武,等. 国内无机晶须在高分子复合材料中的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品,2010,18(9):11-13.

[6] 王蓉,张文云,贾安琦,等. 不同晶须及晶须用量对复合材料力学性能的影响[J]. 口腔医学研究,2007,23(4):365-367.

[7] 李丽匣,韩跃新,陶世杰. 碳酸钙晶须表面改性研究[J]. 化工矿物与加工,2008(5):4-8.

[8] 刘卫平,周建萍,丘克强,等. 氧化锌晶须表面改性及表征[J]. 塑料工业,2004,32(5):47-49.

[9] 王德波,杨继萍,黄鹏程. 硫酸钙晶须改性聚氨酯环氧树脂的粘接性能[J]. 复合材料学报,2008,25(4):1-6.

收稿日期:2012-07-22

Properties of Calcium Carbonate Whisker Reinforced NR Composites

CHEN Xi^{1,2}, GUI Hong-xing², CHEN Tao^{1,2}, YANG Chun-liang², HUANG Mao-fang²

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The calcium carbonate whisker was modified by coupling agent Si69, and the influence of modified calcium carbonate whisker on the properties of NR compounds was investigated. The results showed that, the surface properties of calcium carbonate whisker were improved by coupling agent Si69, and the interface interaction between calcium carbonate whisker and NR matrix was improved. NR compounds were evidently reinforced by the modified calcium carbonate whisker. As the addition level of modified calcium carbonate whisker was 5 phr, the optimum comprehensive properties of calcium carbonate whisker/NR composites were obtained. The thermal stability of composites was improved when the modified calcium carbonate whisker was used.

Key words: calcium carbonate whisker; NR; modification; composite