

文章编号: 1674-7054(2015)03-0242-04

天然橡胶/牡蛎壳粉复合材料的硫化特性

李乐凡¹, 曾宗强², 汪志芬¹, 廖双泉¹, 彭政², 李思东³, 钟杰平³

(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 / 农业部热带作物产品加工重点实验室, 广东 湛江 524001; 3. 广东海洋大学 理学院, 广东 湛江 524088)

摘要: 用稀土偶联剂对牡蛎壳粉进行改性, 通过与天然橡胶共混制备天然橡胶/牡蛎壳粉复合材料。采用粒度分析仪测定牡蛎壳粉粒径及其分布, 用红外光谱表征复合材料的微观结构, 并研究了复合材料的硫化特性。结果表明, 牡蛎壳粉的粒径在 150~275 nm 范围, 平均粒径为 209 nm, 复合材料的红外光谱保留了牡蛎壳粉和天然橡胶的特征吸收。在硫化时, 随着偶联剂用量的增加, 复合材料的转矩值减小, 焦烧时间和正硫化时间延长。而牡蛎壳粉的加入使复合材料的转矩值增大, 焦烧时间和正硫化时间增加, 硫化返原现象消失。总体来说, 牡蛎壳粉的加入改善了复合材料的硫化性能。

关键词: 天然橡胶; 牡蛎壳粉; 稀土偶联剂; 硫化特性

中图分类号: TQ 33

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2015.03.003

我国是天然橡胶(NR)的消费大国, 2011年天然橡胶消费量达到360万t, 约占全球产量的1/4, 年平均增长速率达11.3%, 但自给率仅约20%, 主要依赖进口^[1-2]。目前, 天然橡胶在飞机轮胎等方面的应用以合成橡胶为主, 因此合成橡胶的研究是必要的。随着我国海产品加工业的发展, 沿海各省市每年海产品加工后产生的牡蛎壳数量很大, 2010年我国牡蛎产量达364.3万t, 占贝类养殖产量的32.87%, 其中牡蛎壳占牡蛎质量的60%以上^[3-4]。由于牡蛎壳碳酸钙的含量大于95%, 过去对牡蛎壳的利用方式和对普通碳酸钙的利用方式大体相同, 导致大量的牡蛎壳成为废弃物或低值资源。牡蛎壳是贝壳中的一种, 其天然结构中含有大量2~10 μm微孔, 具有一定的吸附能力, 经煅烧和研磨成粉后, 孔道及孔隙还会发生变化, 形成更复杂的多孔结构, 可用于高聚物材料的补强^[5]。王玮等^[6]对贝壳粉进行表面改性并用于填充聚乙烯塑料。研究结果表明, 加入贝壳粉提高了聚乙烯材料的耐热性能、抗撕裂性能和耐老化性能。杨子明等^[7]用经钛酸酯改性的纳米贝壳粉制备天然橡胶/贝壳粉纳米复合材料, 结果表明, 改性后的贝壳粉能提高复合材料的定伸应力和拉伸强度。到目前为止, 相关研究主要集中在使用贝壳粉作为高聚物材料补强剂上, 对牡蛎壳粉在高聚物中的研究鲜见报道。笔者尝试将经稀土偶联剂改性的牡蛎壳粉和天然橡胶共混, 制备复合材料, 并且研究复合材料的硫化特性, 为牡蛎壳粉的高值化利用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料 从广东曙光农场取胶乳1000 mL(干胶含量为0.33 g·mL⁻¹), 采用微生物凝固方法, 在室温下自然凝固48 h, 压薄至2 mm厚, 在70℃下干燥20 h, 得到天然橡胶样品。稀土偶联剂(DN-8102)为南京道宁化工有限公司生产; 牡蛎壳粉(碳酸钙含量大于95%)为天津鸿雁天山石业纳米技术有限公司生产; 硫磺、硬脂酸、氧化锌、促进剂M等都是工业级产品, 为广州市林盛化工有限公司生产。

收稿日期: 2015-01-05

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费资助(201403066)

作者简介: 李乐凡(1988-), 男, 海南大学2014级硕士研究生, E-mail: yongle2015@163.com

通信作者: 汪志芬(1976-), 女, 副教授, 主要从事天然高分子材料改性及应用研究, E-mail: wangzhifen2005@163.com

1.2 试样制备

1.2.1 基本配方 基本配方以每百份橡胶计(phr) ,NR 100 ,促进剂 M 1.0 ,氧化锌 5.0 ,硬脂酸 1.0 ,硫磺 1.5 ,稀土偶联剂和牡蛎壳粉用量为变量。

1.2.2 不同偶联剂用量复合材料的制备 复合材料在开放式炼胶机上混炼 ,将 300 g NR 包辊 ,加入牡蛎壳粉 75 g ,待其分散均匀后 ,依次加入 0 ,1.5 ,3.0 ,4.5 ,6.0 ,7.5 g 稀土偶联剂(DN-8102) ,硬脂酸 3 g ,ZnO 15 g ,硫磺 4.5 g ,促进剂 M 3 g。翻炼多次并打三角包 ,然后薄通出片。制成样品编号分别为 A0 ,A1 ,A2 ,A3 ,A4 和 A5。出片的混炼胶停放至少 2 h 后 ,取约 7 g 的圆片样品用硫化仪测定正硫化时间。根据测定的正硫化时间 ,将样品在平板硫化机上硫化 ,硫化温度为 150 ℃ ,压力为 15 MPa。

1.2.3 不同牡蛎壳粉用量复合材料的制备 复合材料在开放式炼胶机上混炼 ,将 300 g NR 包辊 ,依次加入 0 ,30 ,45 ,60 ,75 ,90 ,120 g 牡蛎壳粉 ,待其分散均匀后 ,加入稀土偶联剂(DN-8102) 4.5 g ,硬脂酸 3 g ,ZnO 15 g ,硫磺 4.5 g ,促进剂 M 3 g。翻炼多次并打三角包 ,然后薄通后出片。制成样品编号分别为 B0 ,B1 ,B2 ,B3 ,B4 ,B5 和 B6。出片的混炼胶停放至少 2 h 后 ,取约 7 g 的圆片样品用硫化仪测定正硫化时间。根据测定的正硫化时间 ,将样品在平板硫化机上硫化 ,硫化温度为 150 ℃ ,压力为 15 MPa。

1.3 仪器设备 XK-150 型开放式炼胶机 ,广东湛江机械厂生产; XLB-D 型平板硫化机 ,湖州宏侨橡胶机械有限公司生产; Zetasizer Nano-S90 粒度分析仪 ,英国马尔文仪器有限公司生产; Spectrum One 傅立叶红外光谱仪 ,美国 PE 公司生产; MDR-2000 型流变仪 ,美国 ALPHA 公司生产。

1.4 分析与测试

1.4.1 红外光谱测定 采用溴化钾压片法在 Spectrum One 傅立叶红外光谱仪上对牡蛎壳粉进行扫描; 采用 ATR 附件对天然橡胶和复合材料的混炼胶进行扫描。

1.4.2 牡蛎壳粉粒度测定 用 Zetasizer Nano-S90 粒度分析仪对牡蛎壳粉粒径进行测试 ,测试条件为: 室温 ,蒸馏水为介质。

1.4.3 硫化特性测定 用 MDR-2000 型流变仪测定混炼胶的硫化特性 ,测试温度为 150 ℃ ,测试时间为 30 min。M_H 表示最大扭矩值 ,M_L 表示最小转矩值 ,用 M_H-M_L 表征硫化程度; t₁₀ 表示焦烧时间 ,t₉₀ 表示正硫化时间。

2 结果与分析

2.1 牡蛎壳粉的粒度及其分布 图 1 可见 ,牡蛎壳粉的粒径在 150 ~275 nm 之间 ,呈正态分布 ,平均粒径为 209 nm ,表明牡蛎壳粉的粒径小 ,比表面积大。

2.2 复合材料的红外光谱分析 表 1 列出各官能团的吸收位置 ,牡蛎壳粉在 2 981 ,2 877 ,1 425 ,876 ,712 cm⁻¹ 位置上的吸收归属于 CO₃²⁻ 吸收^[8]; 在 NR 的红外谱线中 ,2 963 cm⁻¹ 是 CH₃ 的反对称伸缩振动吸收 ,2 917 cm⁻¹ 和 2 850 cm⁻¹ 是 CH₂ 的伸缩振动吸收 ,1 665 cm⁻¹ 是 C = C 伸缩振动吸收 ,1 450 cm⁻¹ 和 1 378 cm⁻¹ 处分别是 CH₂ 和 CH₃ 的 CH 变形振动吸收 ,1 127 cm⁻¹ 和 835 cm⁻¹ 是 CH 的弯曲振动吸收^[9-10]; 图 2 中曲线 1 ,2 和 3 分别是牡蛎壳粉、NR 和牡蛎壳粉/NR 复合材料(牡蛎壳粉含量为 25 phr) 的红外光谱图。图 2 可见 ,复合材料的红外谱图既有牡蛎壳粉的特征吸收 ,又有 NR 的特征吸收。

表 1 牡蛎壳粉、NR 和牡蛎壳粉/NR 复合材料的红外光谱吸收波数

Tab. 1 Infrared spectral absorption of oyster shell powders , natural rubber and composites

官能团	波数/cm ⁻¹
CO ₃ ²⁻	2 981 ,2 877 ,1 425 ,876 ,712
CH ₃	2 963
CH ₂	2 917 ,2 850
C = C	1 665
CH(来自 CH ₂ 和 CH ₃)	1 450 ,1 378
CH	1 127 ,835

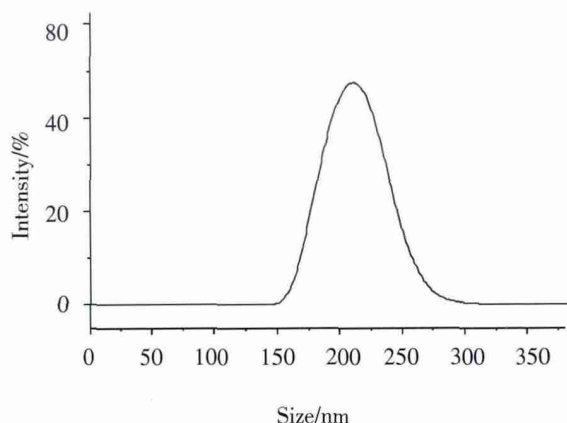


图1 牡蛎壳粉的粒度分布图

Fig.1 Size distribution of oyster shell powders

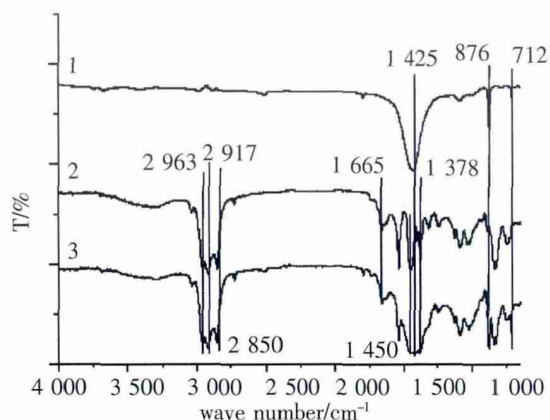


图2 复合材料的红外光谱图

1:牡蛎壳粉;2:NR;3:牡蛎壳粉/NR 复合材料

Fig. 2 Infrared spectrogram of the composites

1: Oyster shell powders; 2: NR; 3:Oyster shell powders/NR composites

2.3 复合材料的硫化特性

2.3.1 偶联剂用量对复合材料硫化特性的影响 由表2可见,在加入偶联剂后,复合材料的最大转矩和最小转矩值均减小。随着偶联剂用量的增加,焦烧时间和正硫化时间延长,改善了复合材料的加工安全性,但延长了硫化时间。由图3可见,当偶联剂用量小于1.5 phr,硫化曲线在后期都有下降,有硫化返原趋势(30 min内)。

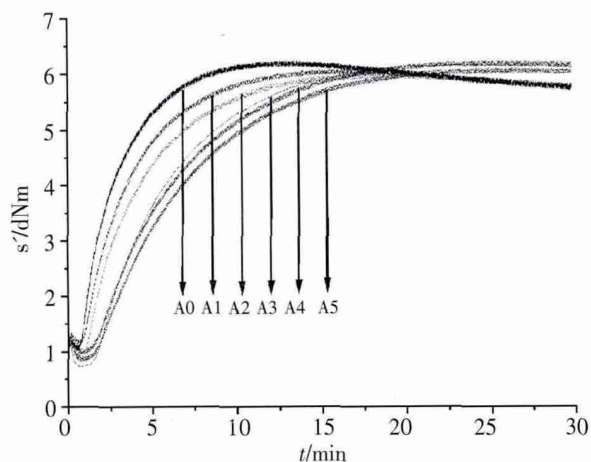


图3 不同偶联剂用量复合材料的硫化曲线

Fig. 3 Vulcanization curves of the composites at different dosages of the coupling agent

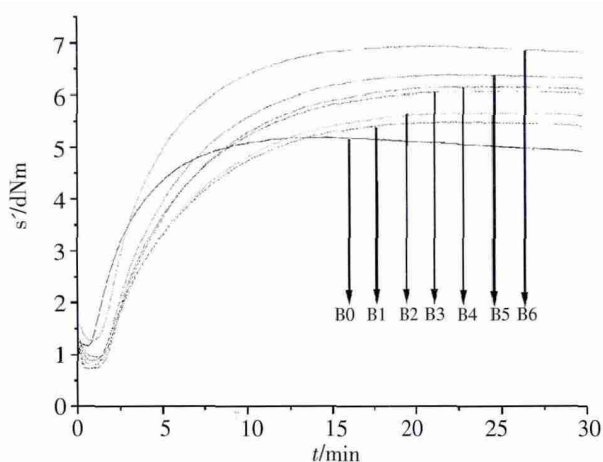


图4 不同牡蛎壳粉含量复合材料硫化曲线

Fig. 4 Vulcanization curves of the composites with different contents of the oyster shell powders

表2 偶联剂用量对复合材料硫化特性的影响

Tab. 2 Effect of coupling agent dosage on the cure characteristics of the composites

样品编号	A0	A1	A2	A3	A4	A5
偶联剂用量 Coupling agent/phr	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
最大转矩值 dNmMaximum torque / MH	6.23	6.09	6.00	6.18	6.24	6.11
最小转矩值 dNmMinimum torque / ML	1.02	1.12	0.90	0.73	0.96	0.82
硫化程度 dNm Cure degree/ MH-ML	5.21	4.97	5.10	5.45	5.28	5.29
焦烧时间 Min Scorch time/ t_{10}	0.53	1.06	1.16	1.58	1.59	2.02
正硫化时间 Min Optimum cure time/ t_{90}	6.22	8.03	9.05	12.11	13.17	13.50

2.3.2 牡蛎壳粉用量对复合材料硫化特性的影响 由表3可见,在加入不同份数的牡蛎壳粉后,复合材料的最大转矩增大,最小转矩先减小后增大,焦烧时间和正硫化时间增大。由图4可见,硫化胶在未添加

牡蛎壳粉时,有硫化返原现象,加入牡蛎壳粉后硫化返原现象消失(30 min 内)。总体来说,牡蛎壳粉的加入提高了复合材料的硫化性能。

表 3 不同牡蛎壳粉含量复合材料的硫化特性参数
Tab.3 Effect of oyster shell powders content on the cure characteristics of the composites

样品编号	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
牡蛎壳粉用量 Oyster shell powder/phr	0	10	15	20	25	30	40
最大转矩值 dNm Maximum torque/ MH	5.20	5.50	5.67	6.09	6.18	6.39	6.95
最小转矩值 dNm Minimum torque/ ML	0.96	0.72	0.8	0.96	0.73	0.88	1.27
硫化程度 dNm Cure degree/ MH-ML	4.24	4.78	4.87	5.13	5.45	5.51	5.68
焦烧时间 Min Scorch time/ t ₁₀	0.55	1.38	1.54	2.03	1.58	1.54	1.44
正硫化时间 Min Optimum cure time/ t ₉₀	6.53	11.57	12.24	12.22	12.11	11.53	9.59

注: 偶联剂用量为 1.5 phr
Note: The dosage of the coupling agent is 1.5 phr

3 结 论

(1) 牡蛎壳粉的平均粒径为 209 nm,具有较大的比表面积;(2) 复合材料的红外光谱保留了牡蛎壳粉和天然橡胶的特征吸收;(3) 加入偶联剂改性的牡蛎壳粉,改善了复合材料的硫化性能。

参考文献:

[1] 谭志强. 天然橡胶供应链风险管理研究[J]. 中国市场, 2014 (2): 66 – 67.
[2] 缪靖翊. 中国—东盟天然橡胶产业竞争与合作研究[D]. 昆明: 云南大学, 2013.
[3] 林荣晓. 牡蛎壳制备水质改良剂的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013.
[4] 叶丽珠. 牡蛎的综合加工与利用[J]. 福建水产, 2013, 35(1): 68 – 72.
[5] 李林锋, 吴小凤. 牡蛎壳中钙的改性及吸附特性的研究[J]. 三峡环境与生态, 2011, 33(6): 2 – 8.
[6] 王玮. 贝壳粉的改性及其增强复合材料的应用[D]. 上海: 东华大学, 2010.
[7] 杨子明, 彭政, 李思东等. 改性纳米贝壳粉对天然橡胶复合材料力学性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(1): 1 – 5.
[8] 夏静芬, 钱国英, 陈亮, 等. 傅里叶变换红外光谱法对珍珠粉和贝壳粉的研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 524 – 528.
[9] 廖双泉, 林鸿基, 余晓东. 硫化型吸水膨胀天然橡胶的制备研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(4): 5 – 8.
[10] 吕飞杰, 黄龙芳, 梅同现. 共混型热塑天然橡胶研究 I. 天然橡胶/聚乙烯共混物的伸张性能、形态与结构[J]. 热带作物学报, 1986, 7(2): 13 – 23.

Cure Characteristics of Natural Rubber/Oyster Shell Powder Composites

LI Lefan¹, ZENG Zongqiang², WANG Zhifen¹, LIAO Shuangquan¹, PENG Zheng², LI Sidong³, ZHONG Jieping³
(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;
2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001;
3. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: The oyster shell powders were modified by rare earth coupling agent and mixed with natural rubber to prepare the natural rubber/oyster shell powder composites. The particle size and distribution of the oyster shell powders were determined with particle size analyzer, and the microstructures of the composites were characterized by using the FTIR to analyze the cure characteristics of the composites. The particle size of the oyster shell powder was found 150 – 275 nm, averaging 209 nm. The composites kept the FTIR absorption features of both the oyster shell powder and the natural rubber. In vulcanization, the torque values of the composites decreased, but the scorch and optimum cure time of the composites increased with the increase of the rare earth coupling agent. The torque values and the scorch and optimum cure time of the composites increased when mixed with the oyster shell powder, and the reversion process of cured natural rubber disappeared. Overall, the curing performance of the composites was improved by adding the oyster shell powder.
Key words: natural rubber; oyster shell powder; rare earth coupling agent; curing performance