

用准纳米级白炭黑开发彩色橡胶制品的研究

汪承源 葛雄章

(北京源地粉体材料研究所 100005)

摘要 对用准纳米级超细透明白炭黑(简称准纳米级白炭黑)替代普通白炭黑开发彩色橡胶制品的可行性进行研究。以 CPE/溶聚丁苯橡胶、EPDM/NR 并用体系进行彩色防水卷材的性能对比试验。结果表明,添加准纳米级白炭黑彩色防水卷材的各项性能均优于黑色防水卷材国家一级品;选用 EPDM 作主体材料,补强体系采用准纳米级白炭黑并添加纳米材料包覆的有机染料,可保证彩色防水卷材良好的抗老化性能和防褪色性能。

关键词 准纳米级超细透明白炭黑, 彩色橡胶制品, 耐老化性能, 防褪色性能

目前,占世界耗胶量 50%~60%的轮胎及一些橡胶制品的颜色均为灰黑色。为了在人们的生活中增添彩色气息,发展彩色橡胶制品是一项非常有益的工作。

彩色橡胶制品应具有优异的强伸性能、抗老化性能和防褪色性能。但彩色橡胶制品中不能添加炭黑,而其它填充补强剂(如陶土、超细碳酸钙、硅灰石或沉淀法白炭黑等)的抗老化性能及补强性能都较差。

1~100 nm 的超微粒子或层状结构材料称为纳米结构材料,其特性是由构成粒子间复杂的相互作用的界面情况所决定。纳米材料的应用领域广泛,在提高力学性能方面的应用包括超塑性纳米陶瓷和粉末增强复合材料(如陶瓷、橡胶、塑料)等;在改善热性能方面的应用包括热交换材料和耐热材料等;在改善光学性能方面的应用包括吸光材料、光过滤材料、光导电体等;在改善磁性性能方面的应用包括磁记录介质、磁流体、永久磁铁等;在改善电性能方面的应用包括介电材料和导电材料;在提高界面活性方面的应用包括催化剂材料、洗涤剂助剂、化妆品等;在生物活性方面的应用包括人造骨、人造牙;其它应用领域包括固体火箭材料、记忆与显示材料及液体燃料等。

由北京源地粉体材料研究所研制的准纳米级超细透明白炭黑(简称准纳米级白炭黑)的

原生平均粒径仅为 3.09 μm ,其单个粒子呈海绵状,粒径达数千目,所补强胶料的性能优异。为此,本研究用准纳米级白炭黑等量替代普通白炭黑应用于彩色防水卷材中,考察其对彩色橡胶制品的强伸性能及老化性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

准纳米级白炭黑,自制;EPDM(牌号 EPDM2470)、CPE(牌号 CPE135A)、溶聚丁苯橡胶(S-SBR、牌号 S-SBR1204)、无机染料、纳米材料包覆的有机染料、聚丁烯及萘烯树脂,均为市售品。

1.2 试验配方

(1)CPE/S-SBR 体系: CPE 50; S-SBR 50; 陶土 40; 白炭黑 40; 增塑剂 DOP 25; 氧化锌 3.2; 硫黄 2.2; 保色剂 1413 5; 其它 6.825。

(2)EPDM/NR 体系: EPDM + NR 100; 准纳米级白炭黑 40; 钛白粉 20; 超细碳酸钙 75; 聚丁烯 15; 软化剂、硫化剂和促进剂 47.05; 萘烯树脂 2; 纳米材料包覆的有机染料 5。

1.3 半成品试样制备

采用 $\Phi 228$ mm 开炼机先将 EPDM 和 NR 塑炼、薄通 3 次,然后将促进剂、配合剂、萘烯树脂逐一加入,混炼均匀,下片待用。将上述胶料按质量分成 2 份,分别加入准纳米级白炭黑及对比普通白炭黑、硫化剂,并添加纳米材料包覆的有机染料,停放 24 h 后硫化(硫化条件为 160

作者简介 汪承源,男,1935 年出生。研究员。现任北京源地粉体材料研究所所长。曾获安徽省第二届发明展览会铜奖、第五届中国新技术新产品博览会金奖和首届国际专利技术发明展览会金奖各一次。已发表论文 10 余篇。

℃× 30 min), 制成试样待用。

1.4 性能测试

(1)臭氧老化性能(包括静态和动态性能)。采用北京橡胶工业研究设计院制造的臭氧老化仪。测试条件: 拉伸 20%(CPE/S-SBR 体系)和 40%(EPDM/NR 体系), 臭氧质量分数 100×10⁻⁸; 老化温度 40℃, 老化时间 168 h。

(2)热氧老化性能。采用带有鼓风机的高温烘箱。测试条件: 试样在热老化箱中经 80℃×168 h 老化。

(3)紫外光老化性能。采用英国产的紫外光老化仪(Quv Weathering Tester Model Quv/Spary)。测试条件: 紫外灯功率 320 W, 样品与光源距离 3 cm, 照射时间 200 h。

(4)硫化胶强伸性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 准纳米级白炭黑的特性

纳米材料除具有优异的物理性能外, 还具有光学反射谱。纳米或准纳米级材料在紫外光波段范围内的反射率达 90%左右, 这对延长彩色橡胶制品的保色期及提高色泽的稳定性非常有利。纳米和准纳米级白炭黑对紫外光的反射谱如图 1 所示。

准纳米级白炭黑的原生平均粒径仅为 3.09 μm, 最细部位粒径为 0.1 μm, 质量分数为 0.12; 0.03 μm (准纳米级) 以下粒径的质量分数为 0.23。其单个粒子呈海绵状, 蓬松多微孔, 粒径达数千目。单个准纳米级白炭黑粒子的扫描电镜照片如图 2 所示。

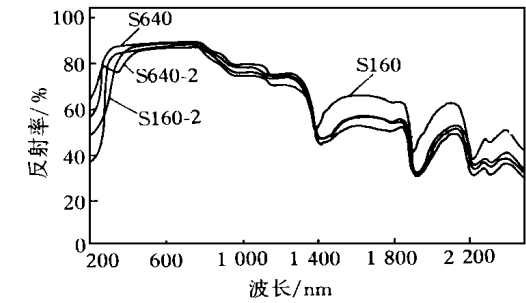


图 1 纳米和准纳米材料在各波长范围内的光学反射谱
S160 和 S640—纳米级白炭黑; S160-2 和 S640-2—准纳米级白炭黑

采用 ISO 5794/2—1982 中配方对准纳米级白炭黑补强胶料的物理性能进行测试, 结果如表 1 所示。

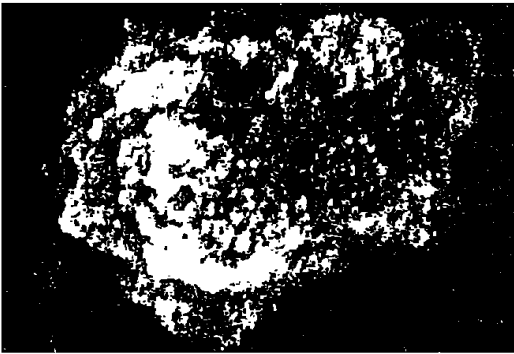


图 2 单个准纳米级白炭黑粒子扫描电镜照片(放大 10 万倍)

表 1 准纳米级白炭黑补强胶料的物理性能				
项 目	国家优 质品	准纳米级 白炭黑 *	准纳米级 白炭黑 **	
硫化时间(150℃)/min	—	7	10	10
邵尔 A 型硬度/度	—	77	77	—
拉伸强度/MPa	17.0	29.9	28.8	31.2
扯断伸长率/%	675	762	730	795
300%定伸应力/MPa	—	3.9	3.9	4.2
500%定伸应力/MPa	6.3	8.2	8.2	9.5
扯断永久变形/%	—	24	23	—

注: * 北京橡胶工业研究设计院检测; ** 炭黑工业研究设计所检测。

根据粒状填料对橡胶的补强机理可知, 粒子表面积的大小是决定其补强效果的主要因素。准纳米级白炭黑的氮吸附比表面积达 269~320 m²·g⁻¹。将其添加到胶料中, 可使胶料具有良好的强伸性能、抗老化性能和染料的保色性能。为解决彩色橡胶制品强伸性能和防老化性能差的问题, 选择 CPE/S-SBR 和 EPDM/NR 两个并用体系的彩色防水卷材进行试验。

2.2 准纳米级白炭黑在 CPE/S-SBR 体系中的应用

采用 CPE/S-SBR 并用体系配方, 用准纳米级白炭黑等量替代普通白炭黑, 并添加少量纳米硅氧化物进行对比试验, 结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 添加了准纳米级白炭黑及适量纳米硅氧化物后, 胶料的综合性能优于未添加纳米材料的胶料, 尤以抗臭氧老化性能

表 2 CPE/ S-SBR 体系中加与不加准纳米级白炭黑胶料的物理性能对比

项 目	日本标准 JIS 6008	无纳米材料 彩色卷材	有纳米材料 彩色卷材
拉伸强度/ MPa	≥7. 36	12. 7	10. 1
扯断伸长率/ %	≥450	541	661
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	≥24. 5	42. 5	51. 5
180 ℃× 168 h 热氧老化后			
拉伸强度变化率/ %	- 20 ~ ±50	- 3. 9	- 1. 0
扯断伸长率下降率/ %	≤30	27. 9	20. 3
臭氧老化后外观	无裂纹	115 h 见裂纹	无裂纹

最为显著。臭氧老化性能对比结果见本期彩页广告插 31 图 1。图 1 中 C₄ 为无纳米材料的彩色防水卷材, C₅ 为有纳米材料的防水彩色卷材。

CPE/ S-SBR 并用体系的试验结果表明, 准纳米级白炭黑基本解决了彩色防水卷材的抗臭氧老化性能差的问题, 且达到了黑色防水卷材的质量水平, 但要解决彩色防水卷材的抗紫外光老化及保色问题, 还需在 EPDM/ NR 体系中进行应用试验。

2.3 准纳米级白炭黑在 EPDM/ NR 体系中的应用

因彩色制品中不能添加炭黑, 故炭黑在橡胶中所体现的补强性能及抗老化性能正是开发彩色橡胶制品中所要攻克的难题。经综合性能比较, 优选出 4 个配方进行准纳米级白炭黑的各项性能试验, 结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, E₁ ~ E₄ 配方胶料的性能均优于黑色防水卷材国家一级品。

采用试验配方, 改变硫化剂和促进剂用量(E₄ ~ E₁₅ 微量递增, 45 ~ 55 份)进行臭氧老化性能试验, 结果见本期广告插 31 图 2。由图 2 可见, 各配方胶料无一产生裂纹, 全部达到黑色防水卷材国家一级品标准。

采用试验配方进行彩色防水卷材褪色试验, 结果见本期广告插 31 图 3。图 3 中, A 与 A' 配方胶料所用染料为无机染料, 且未用纳米材料包覆; B ~ E, B' ~ E' 配方胶料所用染料为有机染料, 且用纳米材料包覆。A ~ E 配方胶

表 3 EPDM/ NR 体系中不同 NR 用量的胶料物理性能对比

项 目	配 方 编 号				黑色卷材一 级品标准
	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	
硫化胶物理性能					
IRHD 硬度/度	66	66	63	68	65±5(参考)
拉伸强度/MPa	13. 88	11. 72	12. 75	14. 50	≥8. 5
扯断伸长率/%	667	693	648	648	≥450
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	26. 5	27. 2	28. 0	31. 4	≥25
80℃×168 h 热氧老化后					
拉伸强度/MPa	15. 6	13. 6	13. 8	13. 3	≥8. 5
扯断伸长率/%	629	537	559	515	≥450
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	38. 3	40. 5	39. 8	44. 6	≥25
紫外光老化					
照射前					
拉伸强度/MPa	12. 6	12. 7	11. 8	14. 5	
扯断伸长率/%	644	676	652	648	
照射后					
拉伸强度/MPa	11. 6	13. 7	11. 8	13. 5	
扯断伸长率/%	624	650	638	624	
臭氧老化后					
静态	E ₁ ~E ₄ 均未出现裂纹				
动态	E ₁ ~E ₄ 均未出现裂纹				

注: 采用试验配方, E₁ ~ E₄ 配方中 NR 用量分别为 5, 10, 15 和 20 份; 硫化胶的物理性能、热氧老化性能、紫外光老化和臭氧老化性能分别在不同地点测试。

料未经紫外光照射; A' ~ E' 配方胶料经紫外光照射 200 h。

从图 3 可以看出, 采用无机染料且未用纳米材料包覆的配方胶料(A')经紫外光照射 200 h 后, 样品出现褪色现象, 而采用有机染料且用纳米材料包覆的配方胶料(B' ~ E')经紫外光照射 200 h 后, 样品无明显褪色现象。

3 结语

选用 EPDM 作主体材料, 补强体系应用准纳米级超细透明白炭黑, 并采用特制的反射紫外光能力强的纳米硅氧化物包覆的有机染料, 可保证彩色防水卷材良好的抗老化性能和防褪色性能。经 CPE/ S-SBR, EPDM/ NR 并用体系彩色防水卷材的应用试验表明, 材料的性能优于黑色防水卷材国家一级品。

收稿日期 1999-05-05