

渣油气化副产炭黑在橡胶制品中的应用

刘 刚 柳和滨

(兰州化学工业公司化工研究院 730060)

摘要 研究了德士古工艺渣油气化副产炭黑的基本性质, 并进行了老化性能试验, 提出了在橡胶中使用副产炭黑时的配方调整原则: 硫化促进剂的用量为 0.7~1.3 份, 配用树脂类增塑剂 2~8 份, 副产炭黑可单独添加, 也可与其它种类炭黑并用, 用量以 20~35 份为宜。副产炭黑在橡胶制品中的应用试验表明, 该种炭黑可替代半补强炭黑应用于垫带、胶板、胶管等中、低档橡胶制品中, 且制品的各项性能指标达到国家标准及相关行业标准要求。

关键词 副产炭黑, 补强, 橡胶制品, 应用

化肥工业造气过程中会产生副产炭黑, 为解决该种炭黑的应用出路问题, 我们以宁夏化工厂渣油气化(德士古工艺)副产炭黑为例, 根据性质特点, 对其在橡胶工业中的应用进行可行性研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#] 烟胶片, 进口产品; 副产炭黑, 宁夏化工厂产品; 其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 理化指标

副产炭黑的比表面积、吸油值和吸碘值较高, 但补强性能较差。经国家炭黑质量监督检验中心测定, 其理化指标为: 比表面积 (CTAB) $119 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 吸碘值 $262 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, DBP 吸收值 $1.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH 值 6, 电阻率 $17.6 \Omega \cdot \text{m}$ 。

1.3 仪器与性能测试

采用 152 mm 开炼机, 25 t 平板硫化机 (温控 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$) 和拉力试验机。硫化胶的拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率和扯断永久变形按 GB/T 528—92 进行测试, 硬度按 GB/T 531—92 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜分析

用 JEM-7 透射电镜对副产炭黑粒子进行观察, 因该种炭黑生成工艺与橡胶工业中用量最大的半补强炭黑制造工艺比较接近, 故把它与半补强炭黑 (N762) 进行比较。电镜照片如图 1 所示。



(a) 副产炭黑



(b) 半补强炭黑 (N762)

图 1 炭黑粒子电镜照片 (放大 4 万倍)

作者简介 刘刚, 男, 27 岁。工程师。1992 年毕业于兰州大学大气科学系。主要从事化工环保工作。

从图 1 可以看出, 副产炭黑与半补强炭黑 N762 不同, 呈现多孔炭黑粒子聚熔而成的状态, 粒子表面粗糙, 许多聚熔的粒子连接起来形成链状结构, 聚集体呈现海绵球状, 二次结构发达。电镜分析表明, 副产炭黑粒径分布为 30~180 nm (有的达 250 nm), 平均为 80~90 nm, 分布范围较宽。

2.2 副产炭黑基本物理性能

表 1 为副产炭黑胶料的基本性能。混炼胶门尼粘度[ML(1+4)100 °Q] 为 41.5。t₅ 为 4 min, t₃₅ 为 10.7 min, t₃₅—t₅ 为 6.7 min。

从试验结果可以看出, 与半补强炭黑 (N762) 相比, 副产炭黑补强性能较差, 胶料扯断伸长率稍低。

表 1 副产炭黑胶料基本物理性能

项 目	试 验 编 号									半补强炭黑(N762) (GB 3778—94)
	1 [#]			2 [#]			3 [#]			
硫化时间(143℃)/min	15	25	35	15	25	35	15	25	35	
拉伸强度/MPa	11.6	11.5	10.5	12.8	13.9	13.3	9.4	9.6	9.2	≥23
300%定伸应力	6.9	7.1	7.0	7.0	8.6	8.6	6.8	7.7	7.4	11.3±1.0
扯断伸长率/%	452	440	480	480	453	426	364	348	336	≥511
扯断永久变形/%	24	20	25	25	23	23	16	16	12	—
邵尔 A 型硬度/度	65	67	61	61	65	67	63	63	65	—

注: 基本配方: NR(除特别注明, 以下配方中 NR 均为 1[#]烟胶片) 100; 硬脂酸 3; 氧化锌 5; 促进剂 DM 0.7; 硫黄(除特别注明, 以下配方中硫黄均为粉末状) 2.5; 炭黑 50; 松焦油 3。

副产炭黑灰分质量分数较大(0.04~0.07), 这对粘接性能、电性能和热老化性能均有不同程度的影响, 需加入防老剂予以解决。为此进行了防老化试验, 结果见表 2。配方中生胶、炭黑、氧化锌、硬脂酸和促进剂为常量, 防老剂 D 用量为 2 份。

2.3 配方调整试验

2.3.1 硫黄和促进剂变量试验

副产炭黑硫化滞后(半补强炭黑胶料焦烧时间为 3.1 min, 副产炭黑胶料为 6.7 min), 在标准硫化时间内交联度不够, 影响拉伸强度。为提高交联度, 进行了硫黄、促进

剂变量试验, 结果见表 3。

对比表 1 和 3 不难发现, 硫黄和促进剂用量增大后, 拉伸强度和扯断伸长率有所提

表 2 加防老剂前后胶料物理性能变化

项 目	未加防老剂		加防老剂	
	老化前	老化后	老化前	老化后
拉伸强度/MPa	11.1	2.2	11.5	11.7
扯断伸长率/%	320	400	440	480
扯断永久变形/%	18	4	20	16
邵尔 A 型硬度/度	67	79	67	71

注: 热空气老化 72 h, (70±1) °C, 硫化条件为 25 min × 143 °C。

表 3 硫黄和促进剂变量试验

项 目	试 验 编 号														
	T-1			T-2			T-3			T-4			T-5		
硫化时间(143 °C)/min	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35
拉伸强度/MPa	15.4	15.8	15.6	15.8	14.4	14.1	15.5	11.5	13.5	16.0	15.7	15.9	15.1	16.0	15.7
300%定伸应力/MPa	4.4	5.0	5.0	5.0	4.8	4.8	4.5	4.6	4.5	4.2	4.5	4.9	4.4	4.7	4.9
扯断伸长率/%	572	560	580	580	560	544	576	460	524	580	540	568	560	560	540
扯断永久变形/%	24	24	24	28	20	20	28	16	20	24	24	24	24	24	24
邵尔 A 型硬度/度	49	49	50	49	50	50	47	49	49	49	50	51	49	50	51

注: 配方特征为: T-1: 促进剂 1.3, 硫黄 2.5; T-2: 促进剂 1.15, 硫黄 2.7; T-3: 促进剂 1.0, 硫黄 2.9; T-4: 促进剂 0.85, 硫黄 3.1; T-5: 促进剂 0.7, 硫黄 3.3。配方中其它配合剂为常量。

高,若进一步提高交联度,拉伸强度还可进一步提高;硬度有所下降,扯断永久变形变化不大。硫化促进剂用量以 0.7~1.3 份为宜。

2.3.2 增塑剂变量试验

树脂类增塑剂除可改善胶料加工性能外,还可提高补强性能,故选用价廉且便于加工的古马隆(固体)树脂进行增塑剂变量试验,结果见表 4。

试验结果表明,加入古马隆树脂可明显提高副产炭黑的补强性能,扯断伸长率与拉伸强度均有明显提高。但古马隆树脂的用量不宜过大,用量为 10 份时,其延迟硫化作用突出,致使在额定硫化时间 15 和 25 min 内

交联度不够,胶料性能急剧下降。故古马隆树脂用量以 2~8 份为宜。

2.3.3 炭黑变量试验

炭黑用量对硫化胶物理性能有一定影响。副产炭黑粒径较小,在橡胶制品使用时需调整炭黑用量,以保证制品性能达到要求。副产炭黑与半补强炭黑并用试验结果如表 5 所示。

根据表 5 试验结果,从强伸性能考虑,副产炭黑在制品中的用量以不超过 40 份为宜,最佳用量为 20~35 份,这样即可保证中档制品的性能要求。

表 4 增塑剂变量试验

项 目	试 验 编 号																	
	Z-1			Z-2			Z-3			Z-4			Z-5			Z-6		
硫化时间 (143℃)/min	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35
拉伸强度/MPa	17.4	16.4	16.1	15.0	16.3	13.8	13.9	16.1	14.6	15.0	15.6	13.5	—	—	10.2	—	—	8.9
300%定伸应 力/MPa	4.6	5.0	5.0	4.0	4.7	4.5	3.5	4.5	4.4	3.8	4.0	4.2	—	—	6.9	—	—	5.8
扯断伸长率/%	600	580	584	596	616	592	640	600	572	628	600	612	—	—	440	—	—	464
扯断永久变 形/%	32	28	24	24	28	20	24	24	20	26	28	24	—	—	20	—	—	24
邵尔 A 型硬 度/度	46	47	48	44	46	46	45	47	47	44	46	47	—	—	60	—	—	61

注:基本配方:NR、硬脂酸、硫黄、促进剂、氧化锌和炭黑为常量(采用 T-2 配方),古马隆用量为:Z-1 2;Z-2 4;Z-3 6;Z-4 8;Z-5 10;Z-6 12。Z-5 和 Z-6 中的硫化 15 和 25 min 的胶片未熟,无法测试。

表 5 副产炭黑与半补强炭黑并用试验

项 目	试 验 编 号																	
	G-1			G-2			G-3			G-4			G-5			G-6		
硫化时间 (143℃)/min	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35
拉伸强度/MPa	17.5	17.0	14.2	15.3	14.0	12.5	12.0	15.4	13.1	14.6	14.0	13.9	12.7	13.7	14.0	11.9	12.5	12.0
300%定伸应 力/MPa	4.9	5.0	4.2	5.2	4.7	4.6	3.1	4.2	3.4	5.6	6.7	6.6	5.8	7.0	7.2	5.7	7.1	7.3
扯断伸长率/%	588	588	588	564	560	564	628	600	636	508	488	492	504	472	468	476	456	436
扯断永久变 形/%	28	28	20	28	20	16	20	28	20	32	28	20	28	24	24	28	24	24
邵尔 A 型硬 度/度	56	56	53	56	56	56	52	55	52	54	57	57	55	57	58	56	57	58

注:基本配方:NR 和其它配合剂为常量(其中硫化剂用量随炭黑用量不同而变化),副产炭黑与半补强炭黑并用比为:G-1 20/30;G-2 25/25;G-3 30/20;G-4 35/15;G-5 40/10;G-6 45/5。

2.4 应用试验

为了进一步试验副产炭黑在橡胶制品中应用的可行性,在橡胶制品厂进行了垫带(规格为 6.50—16)、工业用硫化橡胶板和输水胶管的应用试验,试验按厂家传统配方进行,配方中的炭黑以副产炭黑替代,结果见表 6

~8。

工业应用试验表明,副产炭黑用于垫带、工业用硫化橡胶板和输水胶管制品中是可行的,主要性能指标达到国家标准及相关行业标准要求。

表 6 副产炭黑在垫带中的应用试验

项 目	配 方 编 号						GB 2981—91 指标
	1 [#]			2 [#]			
硫化时间(143℃)/ min	15	20	25	15	20	25	
拉伸强度/ MPa	10. 1	9. 8	9. 4	7. 9	8. 8	8. 6	≥6. 8
300%定伸应力	4. 1	3. 7	4. 1	4. 1	4. 2	4. 2	—
扯断伸长率/ %	560	580	570	550	540	540	350
邵尔 A 型硬度/ 度	66	67	68	66	64	64	—

注:基本配方:松香 SBR 120;胎面再生胶 300;硫黄 6.6(1[#])或 7.5(2[#]);促进剂 CZ 2.4(1[#])或 2.1(2[#]);氧化锌 21;硬脂酸 7.5;防老剂 RD 3;炭黑 N660 36(1[#])或 24(2[#]);副产炭黑 24(1[#])或 36(2[#]);松焦油 18;石蜡 2.4;沥青 0(1[#])或 9(2[#])。

表 7 副产炭黑在工业胶板中的应用试验

项 目	硫化时间(143℃)/min					GB 5574—94 指标
	8	13	18	23	28	
拉伸强度/MPa	4.3	4.3	4.2	4.4	4.3	≥4(乙型)
扯断伸长率/%	320	312	332	304	332	≥300
扯断永久变形/%	32	36	28	28	28	—
邵尔 A 型硬度/度	79	80	81	83	81	80(H8)

注:基本配方:NR(标准胶) 20;SBR1500 80;再生胶 60;硫化剂 2.4;促进剂 4.2;补强填充剂 280;副产炭黑 20;软化剂 18。

表 8 副产炭黑在输水胶管中的应用试验

项 目	硫化时间(143℃)/min					HG 2184—91 指标	
	5	10	15	20	25	1型和 2 型	3 型
拉伸强度/MPa	5.0	5.6	6.1	5.8	6.1	≥5.0	≥7.0
扯断伸长率/%	325	296	292	268	268	≥200	≥200

注:基本配方:NR(标准胶) 50;SBR1500 50;再生胶 30;活性剂 7.5;促进剂 2.2;填充剂 70;副产炭黑 25;高耐磨炭黑 25;软化剂 15;硫化剂 3.8;其它 4.5。

3 结论

(1)与半补强炭黑相比,副产炭黑基本性能较差,拉伸强度差距较大。

(2)由于副产炭黑补强性能差,且有延迟硫化时间的倾向,建议在使用时,配方要加以调整,适当增大硫化促进剂的用量,以 0.7~1.3 份为宜,配用树脂类增塑剂 2~8 份;副

产炭黑可单独添加,也可与其它种类炭黑并用,用量以 20~35 份为宜。经过使用配方的调整,可使各项性能指标均有所提高。

(3)在垫带、胶板、胶管上应用副产炭黑,能保证制品性能达到国家标准及相关行业标准要求。若能根据副产炭黑的特性合理设计配方,各项指标还可进一步提高。