

陶土在 BR 中的应用

杨克

(沈阳市化学工业学校, 辽宁 沈阳 110023)

摘要: 采用偶联剂活化的方法提高陶土的活性, 增大陶土与橡胶分子间的作用力, 使之具有一定补强性能。研究了活化陶土填充 BR 对其硫化胶物理性能的影响。结果表明, 用 2 份偶联剂十二胺活化的陶土填充 BR, 其硫化胶的拉伸强度和定伸应力比使用未活化陶土的提高 1 倍多, 陶土细度在 320 目以上补强效果较好。

关键词: 陶土; BR; 偶联剂; 活化; 补强性能

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标识码: B

文章编号: 1000-890X(2000)06-0338-03

BR 为有规立体结构, 其化学结构和物理性能与 NR 相似, 且在耐磨性、弹性、耐寒性、抗老化性能等方面优于 NR, 因此常与 NR 并用制造轮胎、胶鞋及其它橡胶制品。BR 的补强填料主要是炭黑, 为降低橡胶制品成本也使用陶土、碳酸钙和滑石粉等无机填料。若要增大陶土在 BR 中的填充量就需使其具有一定活性。本试验采用偶联剂活化的方法提高陶土活性, 增大陶土与橡胶分子间的作用力, 使之具有一定的补强性, 达到炭黑的补强效果。

1 试验

1.1 主要原材料

BR, 北京燕山石化公司胜利化工厂产品; 陶土, 苏州瓷土公司产品; Si69, 哈尔滨化工研究所产品; 甲基丙烯酰胺, 多胺交联型, 加拿大 Polymer 公司产品; 十二胺, 苏州前进化工厂产品; 1, 2-聚丁二烯(1)和(2), 1, 2-聚丁二烯质量分数分别为 0.69 和 0.65, 北京燕山石化公司胜利化工厂产品。

1.2 试验配方

试验配方为: BR 100; 陶土 100; 硬脂酸 1; 氧化锌 5; 促进剂 TMTD 1.5; 促进剂 DM 1.5; 促进剂 CZ 0.5; 防老剂 RD 1; 硫黄 3.5; 偶联剂 2。

1.3 试验设备

152.4 mm 开炼机; 600×600 平板硫化机。

1.4 试样制备

偶联剂与陶土、BR 及各种配合剂在开炼机上混炼, 制得混炼胶, 然后在 151 °C×20 min 的硫化条件下于平板硫化机中硫化, 制成 BR 硫化胶试样, 测试其物理性能。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂活化填料的反应机理

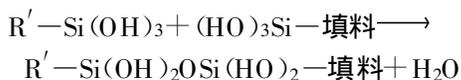
硅烷偶联剂分子式为 R'SiX_Y, 其中 X_Y 是易水解基团, 一般为低碳烷氧基(如甲氧基、乙氧基等), 这些基团水解后生成硅醇。性能活泼的有机硅醇与填料表面的羟基缩合, 放出一个水分子后形成共价键而牢固地结合在无机物质表面。

R' 是有反应活性的官能团, 如乙烯基、巯基、烷基、氨基烷基及苯基等。这些基团可在不同硫化剂下与高聚物分子(R)发生键合作用, 在填料与高聚物之间增加交联结构的键桥, 相应提高硫化胶的物理性能。其反应机理如下:

(1) 偶联剂的水解



(2) 硅烷与填料表面相互作用



(3) 硫化过程



填料 $-(OH)_2SiOSi(OH)_2R'-S_n-R$

2.2 偶联剂的选择

不同偶联剂对硫化胶物理性能的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出, 5 种偶联剂的综合性能以甲基丙烯酰胺和十二胺的活化效果较好,

且二者的价格较低。本试验选十二胺作为陶土的活性剂。

2.3 偶联剂的并用

为增强陶土的补强性能, 进行了偶联剂的并用试验, 结果如表 2 所示。

表 1 不同偶联剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	空 白	甲基丙烯酰胺	Si69	1, 2-聚丁二烯(1)	1, 2-聚丁二烯(2)	十二胺
邵尔 A 型硬度/度	64	64	52	50	60	78
拉伸强度/MPa	2.8	3.8	3.0	2.2	2.7	5.5
200%定伸应力/MPa	1.6	2.0	2.2	1.3	1.9	3.6
扯断伸长率/%	252	420	400	350	305	208
扯断永久变形/%	12	12	10	10	15	12

表 2 偶联剂并用对硫化胶物理性能的影响

项 目	1, 2-聚丁二烯(2)/Si69(3/3)	十二胺/Si69(5/3)	十二胺/甲基丙烯酰胺(2/1)
邵尔 A 型硬度/度	76	72	62
拉伸强度/MPa	4.8	4.5	4.0
200%定伸应力/MPa	3.3	2.8	2.0
扯断伸长率/%	328	368	372
扯断永久变形/%	10	12	10

从表 2 可以看出, 偶联剂并用时 BR 硫化胶的总体物理性能较好, 但没有表 1 中单独使用偶联剂十二胺时硫化胶的物理性能好。故不宜采用偶联剂并用的方法提高陶土的补强性能。

2.4 十二胺用量对硫化胶物理性能的影响

十二胺用量不同对硫化胶物理性能有一定的影响。为了提高硫化胶的物理性能, 采用试验配方, 选择不同用量十二胺进行硫化胶物理性能对比试验, 结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 十二胺用量为 2 份时, 硫化胶的物理性能最好, 硫化胶拉伸强度和 200%定伸应力比不用十二胺时提高 1 倍多。

表 3 十二胺用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	十二胺用量/份				
	0	1	2	3	4
邵尔 A 型硬度/度	64	64	78	62	78
拉伸强度/MPa	2.8	3.4	5.5	3.6	3.9
200%定伸应力/MPa	1.6	1.8	3.6	1.8	1.7
扯断伸长率/%	252	320	208	352	364
扯断永久变形/%	12	10	12	12	12

因此十二胺的用量以 2 份为佳。

2.5 陶土细度和用量对硫化胶物理性能的影响

陶土细度对其补强效果有很大影响, 故对陶土细度对硫化胶物理性能的影响进行对比试验, 结果如表 4 所示。

表 4 陶土细度对硫化胶物理性能的影响

项 目	200 目	320 目
邵尔 A 型硬度/度	74	78
拉伸强度/MPa	4.8	5.5
200%定伸应力/MPa	3.1	3.6
扯断伸长率/%	201	208
扯断永久变形/%	7	12

注: 偶联剂为十二胺。

由表 4 可以看出, 陶土细度对胶料性能的影响很明显。填料粒子越小, 补强效果越好, 故陶土细度在 320 目以上有较好的补强效果。

应用试验配方考察陶土用量对硫化胶性能的影响, 结果如表 5 所示。

从表 5 可见, 陶土用量为 100 份时, 胶料的物理性能较好; 用量超过 100 份, 胶料的物理

表 5 陶土用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	陶土用量/份				
	50	75	100	120	150
邵尔 A 型硬度/度	58	62	78	76	58
拉伸强度/MPa	3.5	4.0	5.5	4.0	3.7
200%定伸应力/MPa	1.5	2.0	3.6	3.1	2.3
扯断伸长率/%	440	372	208	308	308
扯断永久变形/%	14	10	12	10	4

注: 同表 4。

性能有所下降。这主要是因陶土被活化后具有一定补强性,随陶土用量的增大补强效果明显,但当陶土用量超过 100 份时,填料粒子不能完全被橡胶所包裹,导致胶料物理性能下降。

3 结论

(1)偶联剂十二胺活化的陶土在 BR 中具

有一定的补强性能。

(2)活化陶土填充 BR,其硫化胶的拉伸强度和定伸应力比使用未活化陶土的高 1 倍多。

(3)十二胺用量以 2 份为宜,陶土细度在 320 目以上补强效果较好。

收稿日期:2000-01-11

国内外简讯 12 则

△由青岛宜利达工业公司承担的“九五”国家科技攻关项目——橡胶 V 带及同步带成套生产设备开发,已顺利完成。该公司还承担并完成了原化工部重点科技开发项目——4 种绳橡胶 V 带配套设备研制,这些设备包括切割 V 带成型机等。

(青岛宜利达工业公司 雷京供稿)

△1999 年年底,九七三二工厂利用生产空隙,邀请同行有经验的工程技术人员来厂进行技术交流,探讨炭黑行业的发展前景。通过座谈、培训和现场观摩等方法,对全厂技术骨干有针对性地进行了培训。与会人员普遍认为这种办法有利于企业之间的技术交流,不断地适应橡胶行业对炭黑品种的技术要求。

(九七三二工厂 赵悦昌供稿)

△中国化工装备总公司江苏武进协昌橡塑机械厂新近推出了 SHJ 系列双螺杆挤出机。该机螺杆采用同向啮合式转动,具有较好的自清理功能;主机筒可进行加热与冷却的切换及温度自动控制;主机可组合成一段、二段或多段真空排气结构,具有较强的排气脱气能力。

△江苏省常州市新区利进化工股份有限公司最近推出了钛酸酯偶联剂系列产品。该产品为白色或淡黄色固体,可广泛用于各种无机填料的表面处理,增大填料在橡胶和塑料中的填充量、改善胶料的加工性能和提高制品的抗冲强度和柔韧性。

(以上由江苏省常州市职工科协乡镇企业咨询服务公司 王焕心供稿)

△4 月 13 日,我国自行设计和制造的两条各 2 万 t 软、硬质新工艺炭黑生产线在江苏苏

州宝化炭黑有限公司正式投入生产。

(摘自《中国化工报》)

△越南 1999 年前 8 个月 NR 出口量激增 12.5%,达到 12.6 万 t。

ERJ, 181[10], 16(1999)

△拜耳公司计划投资 2 100 万美元将其斯特拉斯堡厂 ESRB 和 NBR 的年生产能力提高 50%,达到 15 万 t。

ERJ, 181[12], 2(1999)

△随着印度经济日益向国际市场开放,橡胶专家预测印度将于 2003/2004 年开始需要进口大量生胶。

ERJ, 181[12], 6(1999)

△尽管 1999 年 7~9 月卡博特公司的销售额同比增长 13.6%,达到 4.299 亿美元,但是纯利润却从 1998 年同期的 1 940 万美元降至 950 万美元。利润下降的主要原因是炭黑原料油价格上涨,炭黑价格疲软和美元比价坚挺。

ERJ, 181[12], 8(1999)

△拜耳公司计划投资 4.5 亿美元在上海漕泾化学工业园区建一年产 10 万 t 聚碳酸酯(PC)的工厂,而且还计划生产异氰酸酯、合成橡胶和涂层材料。

ERJ, 181[12], 8(1999)

△在采取了一系列压缩生产能力的措施以后,全球 CR 的供应正趋于与需求平衡,从而促使供应商将提高 CR 售价。

ERJ, 181[12], 12(1999)

△泰国农业部宣布将橡胶种植面积限制为 200 万公顷,以使产量和实际需求相符,生胶价格趋于稳定。

ERJ, 181[12], 18(1999)