

稻壳源白炭黑对天然橡胶胶料动态性能的影响

刘大晨, 李 乐, 罗文龙, 韩慧娇

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:研究稻壳源白炭黑的结构及其对天然橡胶(NR)胶料动态性能的影响。结果表明:稻壳源白炭黑的粒径小,比表面积大,分散性较好;随着稻壳源白炭黑用量的增大,NR混炼胶的Payne效应越来越明显,硫化胶的损耗因子呈增大趋势。

关键词:天然橡胶;稻壳源白炭黑;分散性;动态性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)09-0541-05

随着橡胶工业的不断发展和环境问题的日益突出,白炭黑在橡胶中的应用越来越广泛,也越来越重要。纳米白炭黑在胎面胶中的应用是近年来绿色轮胎研究领域的重大突破。大多纳米填料是无机材料,与橡胶的相容性不好^[1-2],而从稻壳灰中提取的白炭黑表面残存的有机物成分可有效改善其与橡胶的相容性,且稻壳源白炭黑聚集体结构不稳定,易破坏成原级粒子,以纳米级尺寸均匀地分散在橡胶中,补强效果好,同时可有效降低轮胎滚动阻力^[3-5]。

本工作主要研究稻壳源白炭黑的结构、微观形貌及其对天然橡胶(NR)胶料动态性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号SCRWF,西双版纳州勐腊制胶厂产品;稻壳源白炭黑,益海(佳木斯)粮油工业有限公司产品;硅烷偶联剂KH-570,上海海曲化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N330 20,氧化锌 4,硬脂酸 2,硅烷偶联剂KH-570 2,古马隆 3.5,防老剂4010 2,硫黄 2.5,促进剂NOBS 1.5,促进剂TMTD 0.3,稻壳源白炭黑 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和XLB-DQ型400 mm×

400 mm电热平板硫化机,青岛环球机械股份有限公司产品;FT-IR 470型红外光谱分析仪,美国Nicolet公司产品;Inspect f50型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司产品;V-Sorb2800P型比表面积分析仪,北京金埃普科技有限公司产品;Mastersizer 2000型激光粒度分布仪,英国马尔文仪器有限公司产品;X射线衍射(XRD)仪,英国Bede科学仪器有限公司产品;RPA8000型橡胶加工分析仪,高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上按常规工艺进行塑炼和混炼,在电热平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ (12~16 min)。

1.5 动态性能测试

混炼胶的频率扫描测试条件为:应变100%,温度60℃,频率范围0.5~2.0 Hz;硫化胶的频率扫描测试条件为:应变7%,温度60℃,频率范围1~7 Hz。

混炼胶的应变扫描测试条件为:频率1 Hz,温度60℃,应变范围50%~150%;硫化胶的应变扫描测试条件为:频率1 Hz,温度60℃,应变范围9%~21%。

2 结果与讨论

2.1 稻壳源白炭黑的结构

2.1.1 红外光谱分析

稻壳源白炭黑的红外光谱如图1所示。

从图1可以看出,2 900~2 850 cm^{-1} 之间对

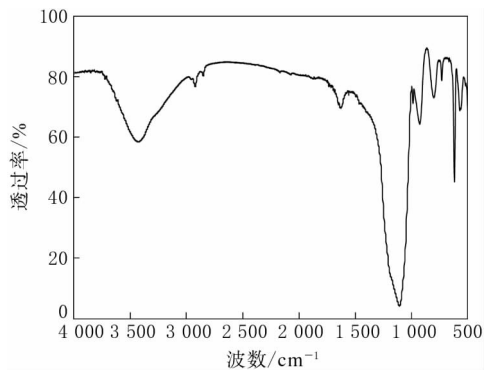


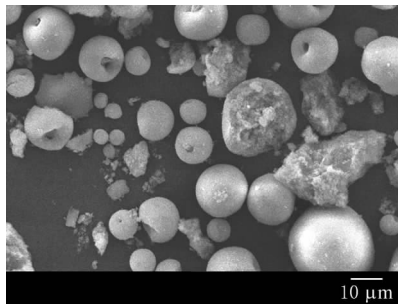
图1 稻壳源白炭黑的红外光谱

应的是亚甲基 C—H 的伸缩振动峰,这表明有机成分的存在。其他特征峰均符合白炭黑标准特征峰。

2.1.2 稻壳源白炭黑的微观形貌及其在 NR 硫化胶中的分布

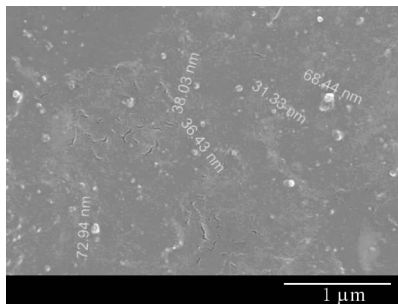
稻壳源白炭黑的 SEM 照片如图 2 所示,低温淬断硫化胶断面的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 2 可以看出,稻壳源白炭黑粒子呈球形立体结构,这是由于白炭黑表面含有大量硅羟基,使得基团极易形成氢键,粒子凝聚力很大,导致白炭黑以球状形式存在^[6],这种二次结构受到外力



放大 1 000 倍。

图2 稻壳源白炭黑的 SEM 照片



放大 8 万倍。

图3 低温淬断硫化胶断面的 SEM 照片

作用拉开或被破坏成原级粒子后又可重新形成聚集,具有较高的比表面积。

从图 3 可以看出,稻壳源白炭黑在胶料中分散较均匀,基本没有团聚的大粒子存在,且白炭黑一次粒子均以纳米尺寸存在于胶料中,分散均匀,补强性好。

2.1.3 稻壳源白炭黑的粒度分布及比表面积

白炭黑表面存在大量羟基,表现出极强的亲水性,颗粒之间倾向于团聚,分散性较差,需要通过偶联剂对其进行改性。改性后稻壳源白炭黑的分散因数为 0.296,分布较窄,且有效粒径为 275.5 nm,比表面积约为 $153 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.1.4 XRD 分析

稻壳源白炭黑的 XRD 谱如图 4 所示。

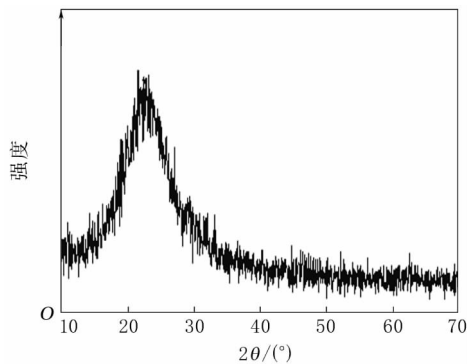


图4 稻壳源白炭黑的 XRD 谱

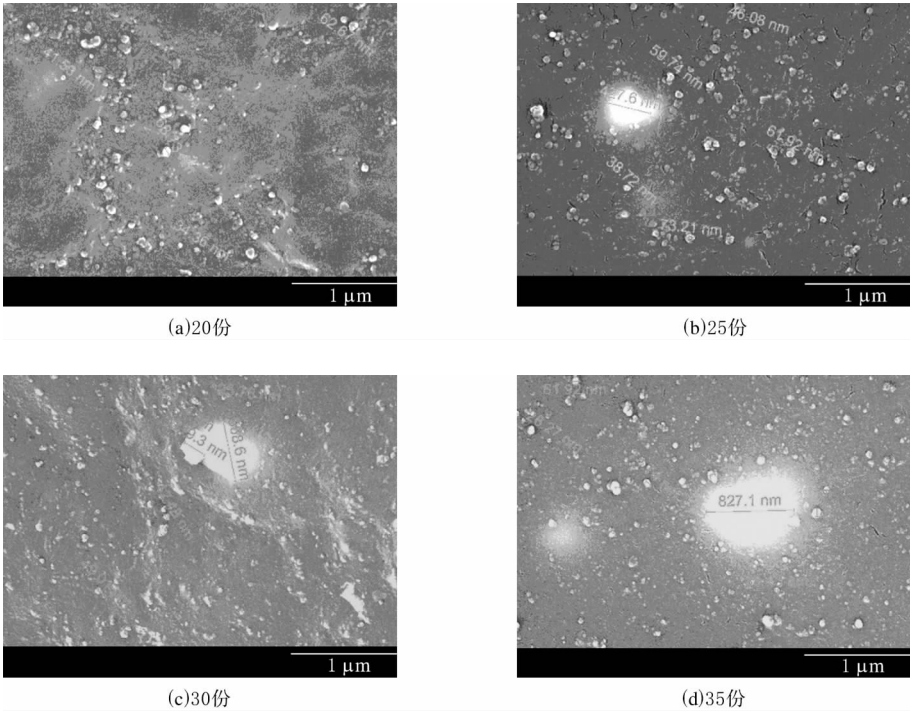
从图 4 可以看出,稻壳源白炭黑未出现尖锐的晶体衍射峰,只是在 2θ 约为 22° 时出现一弥散峰,说明所得产品为非晶态结构,不含其他结晶相,产品为无定形非晶白炭黑粉体。此外图中还显示出许多杂峰,体现出有机成分的存在。

2.2 稻壳源白炭黑用量对 NR 硫化胶结构与性能的影响

2.2.1 SEM 分析

不同稻壳源白炭黑用量下低温淬断硫化胶的 SEM 照片如图 5 所示。

从图 5 可以看出,大部分白炭黑粒子在胶料中分散较均匀,当稻壳源白炭黑用量为 20 份时,白炭黑原级粒子呈纳米级分散,随着稻壳源白炭黑用量的增大,白炭黑开始出现一些聚集体,分散性下降。



注同图 3。

图 5 不同稻壳源白炭黑用量下低温淬断硫化胶的 SEM 照片

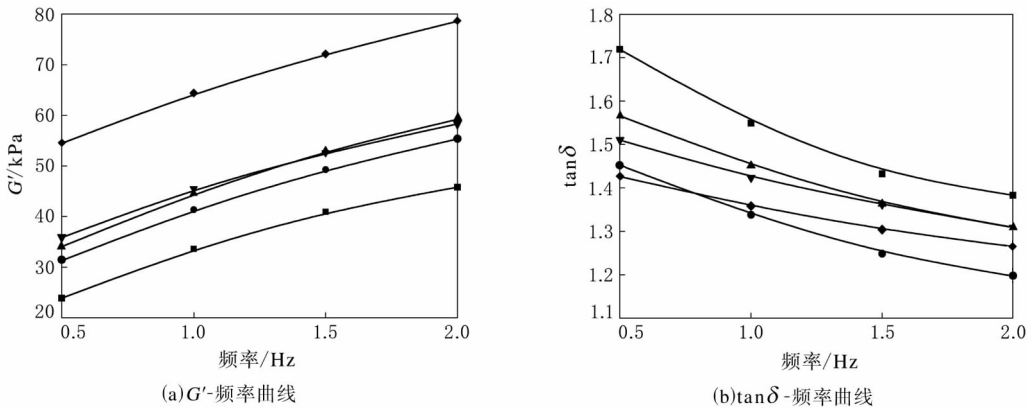
2.2.2 动态性能

不同稻壳源白炭黑用量下 NR 混炼胶和硫化胶的频率扫描曲线分别如图 6 和 7 所示,图中 G' 为剪切储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图 6 和 7 可以看出,随着频率的增大,胶料弹性增加,表现出白炭黑网络聚合度增大, G' 增大,但 $\tan\delta$ 值呈下降趋势,这是因为混炼胶未交联,并不存在交联网络结构,滞后大。对于硫化胶, $\tan\delta$ 值下降明显。60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 值可以用

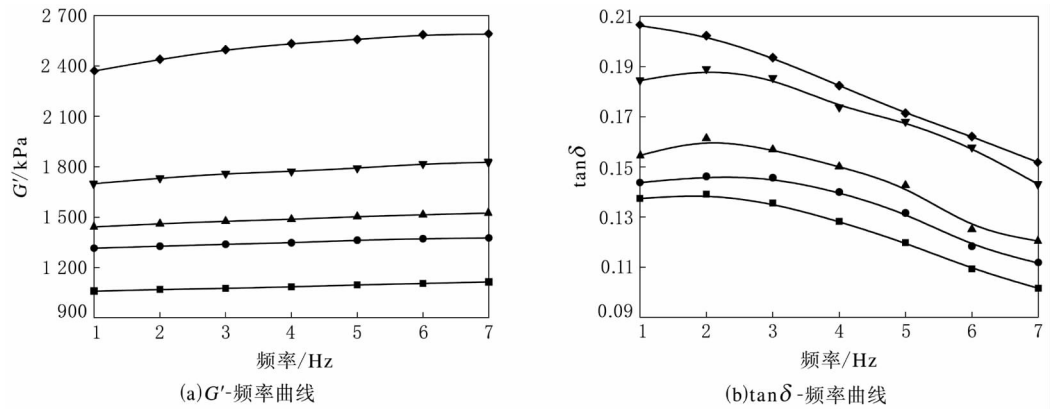
来表征滚动阻力大小,其值越小,则滚动阻力越低。当稻壳源白炭黑用量为 20 份时,硫化胶的 $\tan\delta$ 值最小,滚动阻力最低,随着稻壳源白炭黑用量的增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 值呈增大趋势。

不同稻壳源白炭黑用量下 NR 混炼胶和硫化胶的应变扫描曲线分别如图 8 和 9 所示。从图 8 可以看出,当稻壳源白炭黑用量较小时,随着应变的增大,混炼胶的 G' 略有下降,当稻壳源白炭黑用量达到 40 份时, G' 下降的斜率最大 ($\Delta G'$ 最



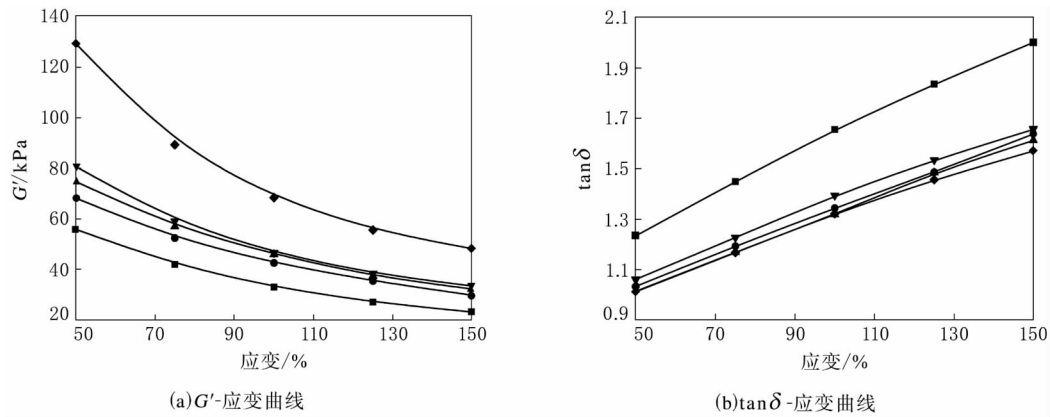
稻壳源白炭黑用量/份: ■—20; ●—25; ▲—30; ▼—35; ◆—40。

图 6 不同稻壳源白炭黑用量下 NR 混炼胶的频率扫描曲线



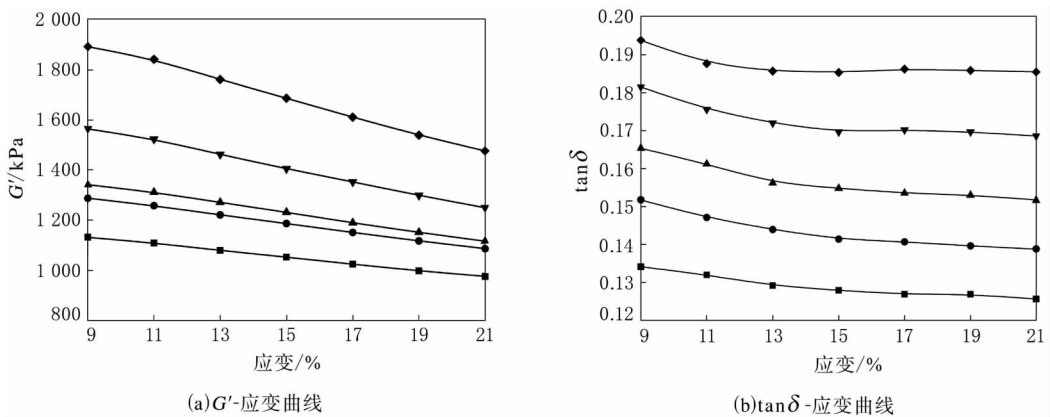
注同图 6。

图 7 不同稻壳源白炭黑用量下 NR 硫化胶的频率扫描曲线



注同图 6。

图 8 不同稻壳源白炭黑用量下 NR 混炼胶的应变扫描曲线



注同图 6。

图 9 不同稻壳源白炭黑用量下 NR 硫化胶的应变扫描曲线

大),即 Payne 效应最明显。这是因为白炭黑含量高的时候,模量较高,填料网络容易在交变应力的作用下发生破坏。对于硫化胶,白炭黑填充量较高时,填料与填料之间的内摩擦增大, $\tan\delta$ 值也

随之增大。

3 结论

(1)稻壳源白炭黑粒子呈球形,含有微量有机

成分,粒径小,比表面积大,在胶料中分散较好。

(2)随着稻壳源白炭黑用量的增大,白炭黑粒子出现少量团聚现象,NR混炼胶的Payne效应越来越明显,硫化胶的 $\tan\delta$ 值呈增大趋势。

参考文献:

[1] 葛会勤.绿色轮胎胎面胶结构与性能的研究[D].北京:北京化工大学,2007.

[2] Fultz W C, Evans L R. Tire Tread Compounds with Silica/

Carbon Black Blends[A]. The 151st Meeting of Rubber Division ACS[C]. California: Anaheim, 1997. 5.

[3] 刘亚臣.稻壳的综合利用[J].中国林副特产,2002,61(2):21-22.

[4] 鹿保鑫,张丕智.稻壳的综合利用技术[J].农机化研究,2005(4):195-196.

[5] 刘厚凡,甘露.稻壳制备白炭黑新方法研究[J].无机盐工业,2007,39(2):43-46.

[6] 胡洪国.超细 SiO_2 增强聚硅氧烷特种有机硅密封材料形态结构与动态流行为[D].杭州:浙江大学,2005.

收稿日期:2014-03-13

Effect of Silica Originated from Rice Hull on Dynamic Properties of NR Compound

LIU Da-chen, LI Le, LUO Wen-long, HAN Hui-jiao

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The structure of the silica originated from rice hull and its effect on the dynamic properties of NR compound were investigated. The results showed that, the particle size of the silica originated from rice hull was small, the specific surface area was large, and the dispersity was good. As the addition level of silica increased, the Payne effect of NR compound became more and more obvious, and the loss factor of NR vulcanizate tended to increase.

Key words: NR; silica originated from rice hull; dispersity; dynamic property

废橡胶动态脱硫新技术问世

中图分类号:TQ330.56 文献标志码:D

2014年6月27日,中国物流与采购联合会组织专家对应用于江苏强维橡塑科技有限公司的节能环保型废橡胶串联冷却动态脱硫新技术进行了科技成果鉴定。鉴定委员会认为,经过半年时间的生产运行,该技术使用性能高效稳定,特别在提质、降耗、节能、环保方面有新的突破,属国内首创,关键技术达到国际先进水平。

节能环保型废橡胶串联冷却动态脱硫新技术由江苏强维橡塑科技有限公司、淮南石油化工机械设备有限公司、北京化工大学、中国轮胎资源循环利用研究中心联合研发。经检测,采用该技术生产的再生胶达到并优于现行国家标准(GB/T 13460—2008)的各项要求,用户反映良好,技术的经济和社会效益显著。经环境监测部门检测,该技术生产环境空气质量符合环保要求。

据了解,当前国内再生胶行业普遍采用传统

间歇生产工艺,工艺能耗高、污染大,已经成为行业发展的严重制约因素。与传统工艺相比,废橡胶串联冷却动态脱硫新技术的主要创新体现在罐内带料冷却技术降低了脱硫后再生胶的温度,无废气、废水排放。该技术解决了胶料粘罐、易堵和不易清理的难题,减少了配方中80%~90%的加水量,节能、降耗、环保效果显著。18路智能仪表+接触器控制模式技术延长了罐体材料疲劳寿命和整台设备的检修周期,提升了电加热系统安全性,节能降耗,提高了再生胶产品的稳定性。

再生胶的生产工艺关键点在脱硫还原,而普遍使用的价廉且性能优异的煤焦油正是污染环境、臭味扰民的“罪魁祸首”。如果通过此道工序能将恶臭及其他环境问题一并解决,将为再生胶行业摘除“污染帽”立首功。此次废橡胶串联冷却动态脱硫新技术的研发成功,将为再生胶行业破解环境污染难题提供技术保障。

(摘自《中国化工报》,2014-07-01)