

硅酸钙填充天然橡胶再生胶的性能研究

邓建清¹, 陆晓中^{2*}, 刘学民³, 季常青², 孙晓民²

(1.北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2.北京石油化工学院 材料科学与工程系, 北京 102617; 3.北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究硅酸钙/炭黑并用比对天然橡胶(NR)再生胶性能的影响。结果表明:随着硅酸钙/炭黑并用比的增大, NR再生胶的焦烧时间逐步缩短, 操作安全性降低, t_{90} 逐步缩短, 硫化速率逐步提高; 密度、邵尔A型硬度和拉断永久变形变化不大, 拉伸强度和拉伸伸长率明显提高, 即硅酸钙对NR再生胶有明显的补强作用。

关键词:天然橡胶再生胶; 硅酸钙; 炭黑; 补强作用

中图分类号: TQ335; X783.3; TQ330.38⁺1/3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)12-0738-03

作为橡胶材料最常用的补强填料, 炭黑的补强作用主要源于其丰富的孔隙结构、较高的表面活性, 能与各种橡胶产生物理吸附或化学作用而形成所谓的“结合橡胶”^[1]。但是, 由于添加炭黑的橡胶制品为黑色, 因此在浅色橡胶制品中一般采用价格高昂的白炭黑或纳米无机粒子补强^[2-5], 成本均较高。

硅酸钙微粉的微观结构中具有与炭黑类似的丰富空隙结构, 且比表面积大、表面活性高, 有可能对橡胶材料产生一定的补强作用。但张士龙等^[6]研究表明硅酸钙对天然橡胶(NR)的补强效果并不理想, 而NR硫化胶脱硫回收技术日益完善^[7], 因此本工作采用硅酸钙/炭黑并用填充NR再生胶, 研究硅酸钙/炭黑并用比对NR再生胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR再生胶, 河北威县德汇橡塑制品有限公司产品; 硅酸钙, 内蒙古大唐国际再生资源有限公司产品; 炭黑N330, 石家庄特得化工有限公司产品; 硫黄, 安庆市国兴化工有限公司产品; 促进

剂DM/TMTD, 河北艾米内特化工科技有限公司产品; 促进剂CZ, 上海君浦化工有限公司产品。

1.2 基本配方

试验配方参照某厂一种工业输送带实际生产配方: NR再生胶 100, 轻质碳酸钙 35, 活性氧化锌 5, 硬脂酸 2, 石蜡 1, 机油 20, 防老剂D 1.5, 硫黄 2, 促进剂DM 1.5, 促进剂CZ 2, 促进剂TMTD 0.5, 炭黑N330 变量, 硅酸钙(经预处理) 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 大连华日橡塑机械有限公司产品; QLB-350×350×2-0.25MN型平板硫化机, 上海橡胶机械一厂产品; GTM-2000FA型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; RG2000-100型万能试验机, 深圳瑞格尔仪器有限公司产品; LX-A型邵氏橡胶硬度计, 江苏省锡山市前洲测量仪器厂产品; S4800型冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

硅酸钙预处理: 硅酸钙在200℃烘箱中干燥2 h, 然后经质量分数为0.01的钛酸酯偶联剂TR-114进行表面处理。

混炼: 胶料在开炼机上进行混炼, 加料顺序为: NR再生胶→防老剂D、活性氧化锌和硬脂酸→炭黑N330、硅酸钙、轻质碳酸钙、石蜡和机油→促进剂DM, CZ和TMTD→硫黄。

基金项目: 国家科技支撑计划重大项目(2009BAB49B02)

作者简介: 邓建清(1989—), 男, 江西赣州人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事橡胶改性研究。

*通信联系人

硫化:胶料采用平板硫化机硫化成2 mm厚的胶片,硫化条件为145 ℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

(1)硫化特性:参照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试硫化特性,测试温度为145 ℃,振幅为±1°。

(2)密度:参照GB/T 533—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 密度的测定》测定密度。

(3)物理性能:邵尔A型硬度参照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定,测量5次,取中位数。拉伸性能参照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测定,采用I型试样(5个),拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

表1示出了硅酸钙/炭黑并用比对NR再生胶硫化特性的影响。

项 目	硅酸钙/炭黑并用比					
	0/25	5/20	10/15	15/10	20/5	25/0
$M_L/(dN \cdot m)$	0.05	0.10	0.16	0.23	0.17	0.11
$M_H/(dN \cdot m)$	32.27	31.57	30.40	30.53	30.21	27.74
t_{s2}/s	117	91	87	81	66	50
t_{90}/s	317	250	236	211	163	117

从表1可以看出:随着硅酸钙/炭黑并用比的增大,胶料的焦烧时间逐步缩短,即添加硅酸钙会在一定程度上降低NR再生胶的操作安全性; t_{90} 随着硅酸钙/炭黑并用比的增大也呈逐步缩短的趋势,即胶料的硫化速率逐步提高,这可能与硅酸钙的弱碱性有关,碱性填料一般会提高硫化速率。

2.2 物理性能

表2示出了硅酸钙/炭黑并用比对NR再生胶密度和物理性能的影响。

从表2可以看出:随着硅酸钙/炭黑并用比的增大,NR再生胶的密度略有增大;邵尔A型硬度基本呈降低的趋势,但降幅不大,即采用硅酸钙的NR再生胶更为柔软;拉伸强度明显提高,说明硅酸钙对NR再生胶具有明显的补强作用;拉伸模量呈逐

表2 硅酸钙/炭黑并用比对NR再生胶密度和

项 目	硅酸钙/炭黑并用比					
	0/25	5/20	10/15	15/10	20/5	25/0
密度/(Mg·m ⁻³)	1.216	1.203	1.215	1.245	1.248	1.257
邵尔A型硬度/度	54	57	56	52	52	50
拉伸强度/MPa	1.99	2.39	2.50	3.42	5.20	5.81
拉断伸长率/%	210	238	299	321	543	619
拉断永久变形/%	4.40	5.20	4.40	4.40	4.64	21.36
拉伸模量/MPa	0.88	0.78	0.69	0.70	0.57	0.42

步减小的趋势,但变化幅度很小。

从表2还可以看出:随着硅酸钙/炭黑并用比的增大,NR再生胶的拉伸强度和拉断伸长率明显增大,在硅酸钙全部替代炭黑时,NR再生胶的拉伸强度和拉断伸长率均提高了近2倍;拉断永久变形变化整体不明显,仅当硅酸钙全部替代炭黑时才显著增大,但也在一般橡胶制品允许的变化范围内,这可能与橡胶分子链与硅酸钙结合紧密有关,界面作用力越强,拉伸后分子链恢复初始状态所受阻力也越大。

总体来看,与炭黑相比,硅酸钙对NR再生胶的补强效果更为优良,这可能与硅酸钙的蜂窝状微孔结构有关,加工过程中胶料容易在剪切、辊压等作用力的驱动下被压入硅酸钙表面的蜂窝状结构内,从而改善胶料基体与硅酸钙填料之间的界面作用力,而硅酸钙高的比表面积也使得橡胶分子与其结合得更加牢固,这对提高胶料的物理性能有很大帮助。

3 结论

(1)随着硅酸钙/炭黑并用比的增大,胶料的焦烧时间逐步缩短,操作安全性降低; t_{90} 逐步缩短,硫化速率逐步提高。

(2)随着硅酸钙/炭黑并用比的增大,NR再生胶的密度、邵尔A型硬度和拉断永久变形变化不大,拉伸强度和拉断伸长率明显提高,硅酸钙对NR再生胶有明显的补强作用。

参考文献:

[1] 张尚勇. 现代分析测试方法对炭黑微观结构和表面性能的研究[D]. 上海:上海交通大学,2006.
[2] 丁金波,王振华,张立群. 纳米氧化铝/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2012,59(6):331-338.

- [3] Fang Q H, Song B, Tee Tiam-Ting, et al. Investigation of Dynamic Characteristics of Nano-Size Calcium Carbonate Added in Natural Rubber Vulcanizate [J]. Composites: Part B, 2014 (60) : 561-567.
- [4] Boonchai Seentrakoon, Banja Junhasavasdikul, Warinthorn Chavasiri. Enhanced UV-Protection and Antibacterial Properties of Natural Rubber/Rutile-TiO₂ Nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98 (2) : 566-578.
- [5] 赵同建, 劳邦盛, 符新. 纳米无机粒子补强天然橡胶的研究 (I). 纳米CaCO₃/天然橡胶复合材料的研究[J]. 弹性体, 2007, 17 (5) : 66-70.
- [6] 张士龙, 刘钦甫, 丁述理, 等. 活性硅酸钙填充天然橡胶复合材料性能研究[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2013, 30 (1) : 52-58.
- [7] Shinzo Kohjiya, Yuko Ikeda. Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber[M]. New York: ELSEVIER, 2014: 395-451.
- [5] 赵同建, 劳邦盛, 符新. 纳米无机粒子补强天然橡胶的研究 (I). 纳

收稿日期: 2016-06-16

Study on Properties of Calcium Silicate Filled Reclaimed NR

DENG Jianqing¹, LU Xiaozhong², LIU Xuemin³, JI Changqing², SUN Xiaomin²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 3. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The effect of calcium silicate/carbon black blend ratio on the properties of NR reclaim was investigated. The results showed that, as calcium silicate/carbon black blend ratio increasing, the scorch time of NR reclaim was gradually shortened, indicating reduced processing safety, t_{90} was gradually shortened, the vulcanization rate gradually increased, the density, Shore A hardness and tensile set at break changed a little, and the tensile strength and elongation at break increased significantly. The study showed that calcium silicate had a good reinforcement effect on NR reclaim.

Key words: NR reclaim; calcium silicate; carbon black; reinforcement effect

玛吉斯Victra UHP系列新增一款 极端夏季轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年9月16日报道:

玛吉斯国际Victra超高性能轮胎系列新增Victra VR-1极端夏季轮胎, 如图1所示。



图1 玛吉斯Victra VR-1极端夏季轮胎

Victra VR-1轮胎采用可迅速升温到工作温度的胶料配方, 可在道路行驶和比赛中提供强劲的干地牵引力。

玛吉斯国际公司表示, Victra VR-1轮胎胶料的热循环性良好, 可以确保轮胎在寿命期内高速行驶。新型胎面花纹设计可以最大限度地提高轮胎干地性能, 同时减少在潮湿天气条件下的意外情况发生。增强胎体设计可以提供敏捷响应, 允许司机将车停在任何需要停车的地方。

玛吉斯Victra VR-1轮胎在统一轮胎质量级别评定(UTQG)中被评定为200 AAA, 只有规格295/40R18评定为140 AAA。可选规格如下: 205/50ZR15, 245/40ZR15, 205/55ZR16, 255/40ZR17, 245/40ZR18, 265/35ZR18, 295/40ZR18。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)