

# 伊蒙粘土/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究

林广义<sup>1</sup>,孔令伟<sup>1</sup>,王 佳<sup>1</sup>,井 源<sup>1</sup>,朱连超<sup>2</sup>,吴来春<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 上海诗董贸易有限公司, 上海 200040)

**摘要:**采用伊蒙粘土替代部分炭黑,研究伊蒙粘土用量对伊蒙粘土/炭黑/天然橡胶复合材料硫化特性、物理性能、动态力学性能和导热性能的影响。结果表明:随着伊蒙粘土用量增大,混炼胶的Payne效应减弱,最大转矩减小,正硫化时间缩短;硫化胶的耐热老化性能、气密性、抗冲击性能提高;添加5和7份伊蒙粘土的硫化胶物理性能和耐磨性能与未添加伊蒙粘土的硫化胶相当,且明显好于添加10和15份伊蒙粘土的硫化胶;伊蒙粘土可明显提高硫化胶的抗湿滑性能、减小滚动阻力。

**关键词:**天然橡胶;炭黑;伊蒙粘土;硫化特性;气密性;动态力学性能;导热性能

**中图分类号:**TQ332.6;TQ330.38<sup>1</sup>/<sup>2</sup>/<sup>3</sup>

**文章编号:**1000-890X(2018)05-0338-05

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2019.05.0338

天然橡胶(NR)是一种性能优异的高分子材料,具有弹性和强度高、耐磨性好、滞后损失小等特点,广泛应用于国民经济及军工领域。未经补强的NR基本无使用价值,因此需要加入补强剂以提高NR的强度<sup>[1-5]</sup>。炭黑由石油、煤炭等含碳物质经不完全燃烧或裂解生成,作为传统补强填料可明显提高橡胶的物理性能。随着石油、煤炭等资源日渐枯竭,炭黑价格不断高涨,为了降低成本,研究人员将研究方向转向高岭土、碳酸钙、硅酸盐等价格相对低廉的新型补强填料<sup>[6-7]</sup>。

伊蒙粘土是蒙脱石在成岩作用下向伊利石转化的过渡矿物形式,由蒙脱石晶层和伊利石晶层组成的特殊类型层状硅酸盐矿物,具有典型的片层状结构。与炭黑相比,伊蒙粘土的价格低廉,开采加工过程中基本无污染,分散性好,二维片层结构更是赋予其良好的阻隔性能,已逐渐应用于橡胶手套、内胎、胶管等橡胶制品中。

本工作采用伊蒙粘土替代部分炭黑,研究伊蒙粘土用量对伊蒙粘土/炭黑/NR复合材料性能的影响,以期减小炭黑用量,从而降低橡胶制品生产成本。

**基金项目:**山东省重点研发计划项目(2017GSF17127);青岛市科技发展计划项目(17-6-3-16-gx)

**作者简介:**林广义(1975—),男,山东平度人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料成型技术研究。

**E-mail:**gylin666@163.com

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国诗董橡胶股份有限公司产品;伊蒙粘土,中科纳达控股有限公司上思分公司产品;炭黑N326,卡博特化工天津有限公司产品。

### 1.2 试验配方

NR 100,伊蒙粘土/炭黑N326 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4020 1,硫黄 2.5,促进剂TBBS 0.7。伊蒙粘土/炭黑用量比分别为0/50,5/45,7/43,10/40和15/35。

### 1.3 主要设备和仪器

BL-6157型两辊开炼机,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品;XK-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;RM-200C型混炼式转矩流变仪,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;QLB-400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;UM-2050型门尼粘度计和TS2005b型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;SATA861e型动态热机械分析仪(DMA),梅特勒-托利多国际贸易(上海)股份有限公司提供;DTC-300型导热

仪,美国TA公司产品;LX-A型邵尔硬度计,上海六菱仪器厂产品。

### 1.4 试样制备

先将塑炼后的NR剪成细条状,然后放入预热后的密炼机(预热温度为90℃,转子转速为80 r·min<sup>-1</sup>)中炼胶1 min,加入小料混炼0.5 min,加入补强填料混炼1 min,6 min后排胶。

在开炼机上加入硫黄和促进剂,其工艺为:开炼机辊筒预热至50℃→包辊1 min→加入硫黄和促进剂混炼2 min→左右割刀5次→打三角包→下片,停放8 h。

取5~6 g混炼胶于150℃下采用无转子硫化仪测试 $t_{90}$ ,利用平板硫化机模压成片,然后在10 MPa压力、150℃温度下硫化1.3 $t_{90}$ ,停放8 h。

### 1.5 测试分析

门尼粘度采用门尼粘度计按照GB/T 1232.1—2000进行测试;硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试;邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试;导热性能按照ASTM-E1530-06进行测试;采用RPA进行应变扫描,条件为:温度 60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.7%~50%;DMA分析测试条件为:温度范围 -65~65℃,频率 10 Hz,负荷 5 N,形变 20 μm,温度变化速率 2℃·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 应变扫描

混炼胶的动态粘度-应变曲线如图1所示,储能模量-应变曲线如图2所示。

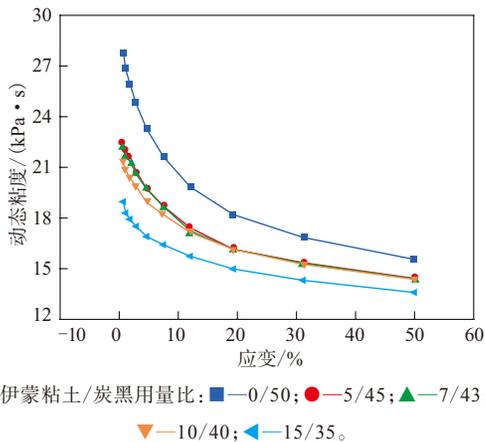


图1 混炼胶的动态粘度-应变曲线

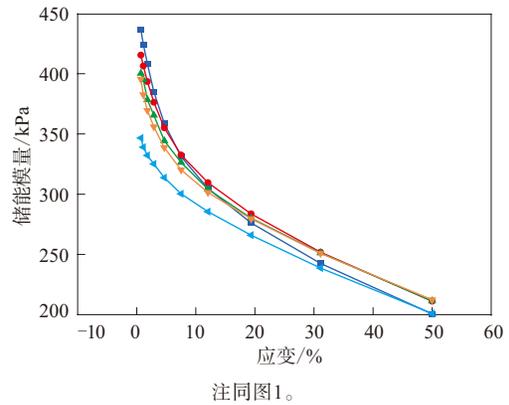


图2 混炼胶的储能模量-应变曲线

从图1和2可以看出:随着应变增大,混炼胶的动态粘度和储能模量减小,表现出Payne效应<sup>[8-9]</sup>,这是因为随着应变增大,填料网络结构破坏以及橡胶分子链在剪切作用下发生了断裂;加入伊蒙粘土后,胶料的动态粘度明显降低,Payne效应逐渐减弱,加工性能改善。

### 2.2 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表1所示。

表1 混炼胶的硫化特性

项 目	伊蒙粘土/炭黑用量比				
	0/50	5/45	7/43	10/40	15/35
$F_L$ /(dN·m)	2.28	2.19	2.10	2.08	1.97
$F_{max}$ /(dN·m)	22.66	21.76	21.03	18.35	16.11
$t_{10}$ /min	3.88	3.78	3.88	4.00	4.03
$t_{90}$ /min	23.47	21.60	21.00	20.83	20.32

从表1可以看出:未添加伊蒙粘土时混炼胶的 $F_{max}$ 最大,说明交联程度最大;随着伊蒙粘土用量增大,混炼胶的 $F_{max}$ 和 $F_L$ 逐渐减小,说明伊蒙粘土降低了混炼胶的粘度,这与应变扫描的结果一致; $t_{10}$ 变化不大,说明伊蒙粘土对胶料加工安全性影响不大; $t_{90}$ 逐渐缩短,硫化速度加快,加工效率提高。

### 2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:未添加伊蒙粘土时硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最大;当伊蒙粘土用量为5和7份时,硫化胶的定伸应力和拉伸强度基本无变化;随着伊蒙粘土用量继续增大,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度逐渐减小,这是因为伊蒙粘土含少量羟基、羧基等亲水官能团,与NR的相容性较炭黑好,且伊蒙粘土为片状结

表2 硫化胶的物理性能

项 目	伊蒙粘土/炭黑用量比				
	0/50	5/45	7/43	10/40	15/35
邵尔A型硬度/度	74	72	70	68	66
100%定伸应力/MPa	3.32	3.27	3.24	2.77	2.47
300%定伸应力/MPa	11.13	11.14	11.10	9.94	8.53
拉伸强度/MPa	24.83	24.70	24.47	23.64	23.40
拉断伸长率/%	543	556	563	579	592
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	92	92	91	85	81
100℃×24老化后					
拉伸强度保持率/%	82	84	85	86	89
拉断伸长率保					
持率/%	71	71	71	72	79

构,在混炼过程中易团聚;硫化胶的拉断伸长率逐渐增大;加入伊蒙粘土后,硫化胶的拉伸强度保持率大于、拉断伸长率保持率等于或大于未添加伊蒙粘土的硫化胶,说明伊蒙粘土可以明显改善硫化胶的耐老化性能,且随着伊蒙粘土用量增大,耐老化性能变好。

#### 2.4 抗冲击性能

数字式弹性试验机是利用试样在受到摆锤撞击时的回弹值变化表征硫化胶的抗冲击性能,回弹值越大,硫化胶的抗冲击性能越好。伊蒙粘土/炭黑用量比为0/50,5/45,7/43,10/40和15/35时的硫化胶回弹值分别为69%,72%,73%,73%和76%。加入伊蒙粘土后,硫化胶的抗冲击性能明显改善,且随着伊蒙粘土用量增大,抗冲击性能逐渐提高。

#### 2.5 气密性

橡胶大分子链之间存在一定空隙,气体在一定压力下可通过橡胶层,从而产生泄漏。伊蒙粘土/炭黑用量比为0/50,5/45,7/43,10/40和15/35时硫化胶气体透过率分别为 $1.262 \times 10^{-16}$ , $7.111 \times 10^{-17}$ , $6.124 \times 10^{-17}$ , $5.242 \times 10^{-17}$ 和 $4.476 \times 10^{-17}$  mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>。加入伊蒙粘土后硫化胶的气体透过率减小,说明气密性改善,且随着伊蒙粘土用量增大,气密性提高。这是因为,一方面伊蒙粘土含有少量羟基、羧基等极性基团,导致硫化胶的气体透过率降低<sup>[10]</sup>;另一方面伊蒙粘土为片状结构,气体阻隔性能优于粒状结构的炭黑。

#### 2.6 DIN磨耗量

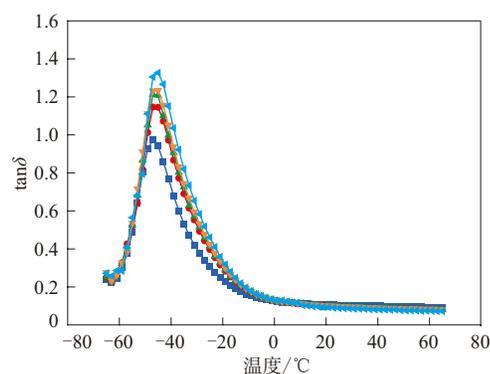
伊蒙粘土/炭黑用量比为0/50,5/45,7/43,10/40和15/35时的硫化胶DIN磨耗量分别为0.162,0.159,0.160,0.181和0.185 cm<sup>3</sup>,伊蒙粘土用量为5和7份时的硫化胶DIN磨耗量与未添加

伊蒙粘土的硫化胶相当,耐磨性能相差不大;伊蒙粘土用量为10和15份时的硫化胶耐磨性能下降,这是因为耐磨性能与定伸应力和硬度有关,定伸应力和硬度大的硫化胶耐磨性能好。

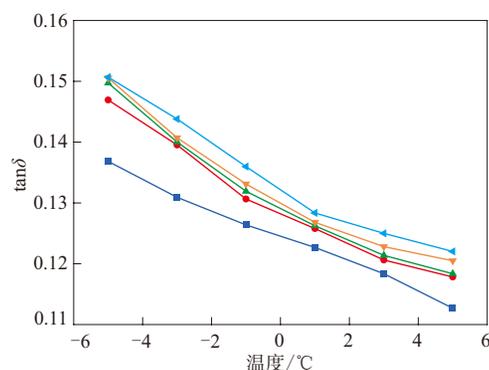
#### 2.7 DMA分析

硫化胶的tanδ-温度曲线如图3所示。

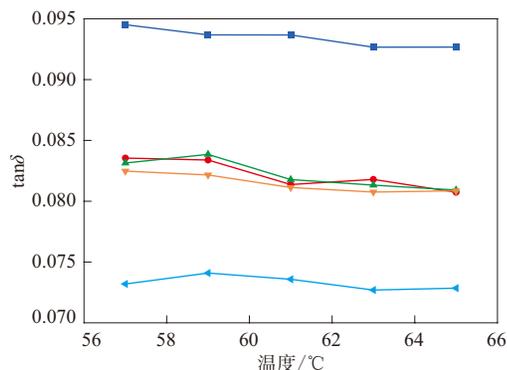
胎面胶的滚动阻力与胶料60℃时的损耗因子(tanδ)相关,其值越小,滚动阻力越小,汽车耗油量



(a) 全图



(b) 0℃左右的局部放大图



(c) 60℃左右的局部放大图

注同图1。

图3 硫化胶的tanδ-温度曲线

和排污量越小;抗湿滑性能与胶料0℃时的 $\tan\delta$ 相关,其值越大,抗湿滑性能越好,汽车操纵安全性越好<sup>[11]</sup>。从图3可以看出:加入伊蒙粘土后,硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 值增大,抗湿滑性能提高;60℃时的 $\tan\delta$ 值减小,滚动阻力减小,这表明伊蒙粘土可以提高硫化胶抗湿滑性能、减小滚动阻力。随着伊蒙粘土用量增大,硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 值逐渐增大,抗湿滑性能提高;添加伊蒙粘土后的硫化胶滚动阻力明显小于未添加伊蒙粘土的硫化胶,且当伊蒙粘土用量为15份时,硫化胶的滚动阻力最小。

## 2.8 导热性能

热传导的实质是微观粒子相互作用与相互碰撞,微观粒子间作用力越大,其相互间运动阻力越大,橡胶的导热性能越差<sup>[12]</sup>。伊蒙粘土/炭黑用量比为0/50,5/45,7/43,10/40和15/35时的硫化胶热导率分别为0.196,0.196,0.195,0.202和0.206  $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ 。与未添加伊蒙粘土的硫化胶相比,添加5和7份伊蒙粘土的硫化胶导热性能差别不大,添加10和15份伊蒙粘土的硫化胶热导率略有增大,这是因为交联密度可以反映橡胶分子间相互作用力,硫化胶的交联密度越大,其中微观粒子间相互作用力越大,导热性能越差。

## 3 结论

(1) 随着伊蒙粘土用量增大,混炼胶的Payne效应减弱, $F_{max}$ 和 $F_L$ 减小, $t_{90}$ 缩短。

(2) 添加5和7份伊蒙粘土的硫化胶物理性能和耐磨性能与未添加伊蒙粘土的硫化胶相当,且明显好于添加10和15份伊蒙粘土的硫化胶。

(3) 随着伊蒙粘土用量增大,硫化胶的气密性和抗冲击性能提高,热导率略有增大。

(4) 伊蒙粘土可明显提高硫化胶的抗湿滑性能,减小滚动阻力。

**致谢:**感谢青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室张建明、刘璐、庄涛等人的帮助。

## 参考文献:

- [1] 郑骏驰,叶欣,韩冬礼,等. 乳液共混法制备天然橡胶复合材料研究进展[J]. 橡胶工业,2015,62(6):377-382.
- [2] 许遼,陈静,潘荣楷,等. 炭黑/煤矸石/碳纳米管复合填料对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(3):155-159.
- [3] 李乐凡,李思东,汪志芬. 天然橡胶纳米复合材料的研究进展[J]. 弹性体,2011,21(3):70-74.
- [4] 孙程,赵艳芳,廖小雪,等. 紫炭黑/天然橡胶共混胶性能的研究[J]. 弹性体,2013,23(1):65-69.
- [5] 付文,苏绍昌,王丽. 改性白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(1):9-13.
- [6] 李何青,王继虎,褚成国,等. 氧化石墨烯/蒙脱土/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 非金属矿,2015,38(2):15-18.
- [7] 朱永康. 炭黑的应用研究进展[J]. 橡塑技术与装备,2009,35(4):24-29.
- [8] 刘涛,陈亚薇,刘东,等. 填充橡胶的Payne效应[J]. 特种橡胶制品,2015,36(6):76-81.
- [9] 王小萍,尹国杰,贾德民,等. NR/炭黑/白炭黑/有机蒙脱土纳米复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2008,55(8):453-457.
- [10] 赵志正. 填充剂对天然橡胶气密性的影响[J]. 世界橡胶工业,2003,31(6):2-4.
- [11] 吴其晔,张萍,杨文君,等. 高分子物理学[M]. 北京:高等教育出版社,2011.
- [12] 张强,李智,方庆红. 橡胶导热性能研究[A]. 2010年橡胶制品新技术交流暨信息发布会. 大连:2010.

收稿日期:2018-11-16

## Properties of Yimeng Clay/Carbon Black/NR Composites

LIN Guangyi<sup>1</sup>, KONG Lingwei<sup>1</sup>, WANG Jia<sup>1</sup>, JING Yuan<sup>1</sup>, ZHU Lianchao<sup>2</sup>, WU Laichun<sup>2</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shanghai Sri Trang Trading Co., Ltd, Shanghai 200040, China)

**Abstract:** By using Yimeng clay to replace some carbon black, the effect of the addition level of Yimeng clay on the vulcanization characteristics, physical properties, dynamic mechanical properties and thermal conductivity of Yimeng clay/carbon black/natural rubber (NR) composites was investigated. The results showed that, with the addition level of Yimeng clay increasing, the Payne effect of the compound was weakened, the maximum torque was reduced, the optimum cure time was shortened, and the thermal aging resistance, air tightness and impact resistance of the vulcanizate were improved. Compared with the

vulcanizate without Yimeng clay, the physical properties and wear resistance of the vulcanizate with 5 or 7 phr Yimeng clay were quite similar, and obviously better than that with 10 or 15 phr Yimeng clay. Yimeng clay could significantly improve the wet skid resistance of the vulcanizate and reduce the rolling resistance.

**Key words:** NR; carbon black; Yimeng clay; vulcanization characteristics; air tightness; dynamic mechanical property; thermal conductivity

## • 国内外动态 •

北橡院主办三刊被评为石化联合会第三届质量评测一类期刊 2019年3月25日,中国石油和化学工业联合会(简称联合会)主管期刊第三届质量评测总结会在北京举行,北京橡胶工业研究设计院(简称北橡院)主办的《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均被评为一类期刊。

会议由联合会副会长兼秘书长赵俊贵主持,联合会党委书记、会长李寿生出席会议并分析了主管期刊存在的问题以及提出了相应要求,联合会新闻办主任薛学通传达了中宣部和传媒监管局有关会议精神,中国化工情报信息协会会长揭玉斌对评测活动进行了详细总结。

李寿生表示,期刊是行业发展的窗口、行业水平的展示和信息引导的平台。近几年,在联合会、中国化工情报信息协会和各主办单位的支持、指导下,各期刊坚持正确的舆论导向,严格执行期刊出版管理规定,在办刊质量和扩大行业影响方面有了很大的提高。他强调,面对新形势、新目标,联合会主管期刊要努力做好以下5个方面的工作:一是要把握好政治方向,二是要紧跟中心任务,三是要办出专业特色,四是要增强品牌优势,五是要力争一流期刊。

揭玉斌指出,期刊质量评测活动由联合会与中国化工情报信息协会联合举办,两年一届,旨在考察期刊水平、总结工作成绩、交流办刊经验,促进联合会主管期刊健康发展。本届评测参与的期刊共34种,包括联合会主管的32种期刊和中国石化北京化工研究院主办的2种期刊。评测标准包括载文内容质量、编辑出版质量和可持续发展能力3个方面。根据各编辑部提交的2018年第6期、第12期样刊和自评报告,评委参考《第八届石化行业报刊评选标准》打分,评测结果分为一

类(优)、二类(良)、三类(中)、四类(差)。包括《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》在内的11种期刊被评为一类期刊。他特别提到,《橡胶科技》首次从二类期刊进入一类期刊,亦即北橡院主办的3种期刊全部被评为一类期刊。

参评期刊单位均派代表参加了会议。会议还选取了具有办刊特色或进步较大的4种期刊——《现代化工》《橡胶科技》《化工环保》《中国化肥信息》交流了办刊经验。

(本刊编辑部 胡浩 马晓)

**米其林收购印度尼西亚轮胎生产商** 米其林集团日前宣布将以4.8亿美元收购印度尼西亚的轮胎制造商——多斯特拉达公司88%的股权。该项交易待取得双方政府相关部门的审批之后即可生效。

印度尼西亚轮胎市场颇具发展潜力,但当地品牌一直占据主导地位。米其林集团通过收购这家设备精良又可即时投产的工厂,可极大地提升米其林在印度尼西亚轮胎市场中的地位。米其林集团利用其技术优势和资金投入,可逐步把多斯特拉达公司生产的低档乘用车轮胎转换成米其林中档品牌的轮胎,使亚洲地区的其他工厂能够腾出更多的设备生产高档轮胎,并支持欧洲、北美和亚洲地区对中档乘用车轮胎需求的增长。

多斯特拉达公司目前拥有18多万t的年生产能力,即年产1100万条乘用车轮胎、900万条双轮车轮胎和25万条载重轮胎,2017年的净销售额为2.81亿美元,生产阿基里斯和科尔萨品牌的轮胎。

此外,米其林还收购了印度尼西亚一家轮胎零售商——潘塔公司20%的股权,这将促进米其林集团各种品牌的轮胎在印度尼西亚市场上的推广和销售,从而确保市场准入以及从未来市场的增长中获益。

(摘自《中国化工报》,2019-03-21)