

研究与应用

白炭黑对 NR/ENR 并用胶性能的影响

赵艳芳^{1,2}, 赵银梅¹, 廖小雪¹, 王久模¹

(1. 海南大学材料与化工学院, 海南海口 570228;

2. 海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 海南海口 570228)

摘要:研究经间苯二酚六次甲基四胺络合物(PY)改性前后的白炭黑对天然橡胶(NR)/环氧化天然橡胶(ENR)并用胶性能的影响。结果表明,随着未改性的白炭黑用量增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均延长, M_L 和 M_H 均呈上升趋势,胶料的物理性能先提高后降低,当白炭黑用量为5~10份时,胶料的物理性能较佳。间苯二酚/六次甲基四胺并用比为40/60制备的PY且其用量为1份时对白炭黑的改性效果最好。

关键词:白炭黑;改性剂;间苯二酚六次甲基四胺络合物;天然橡胶;环氧化天然橡胶;并用胶

炭黑是橡胶制品的重要补强剂,近年来随着能源的日益紧张及石油价格的上涨,作为炭黑替代品的无机填料越来越受到人们的重视。白炭黑是一种高比表面积、高结构、高活性的补强填充材料,因其具有特殊的表面结构、颗粒形态和理化性能,应用领域广泛。作为一种重要的补强填充剂,白炭黑在浅色和彩色胶料中更具有炭黑无法比拟的优点,表面活性和补强性能比其它浅色无机填料(如碳酸钙、陶土、高岭土、云母等)更优异。但白炭黑不能完全替代炭黑,其主要原因是白炭黑胶料的硫化特性和加工性能不佳,且硫化胶的物理性能较差,这是由于其较弱的聚合物-填料作用和较强的填料-填料作用所致。这些都与白炭黑的化学性质和表面物理化学性质有关,通过对白炭黑表面改性,可以提高其与聚合物的相容性。

本工作利用天然橡胶(NR)和环氧天然橡胶(ENR)为主要原料,探讨了白炭黑经间苯二酚六次甲基四胺络合物(PY)、偶联剂 Si69 和 KH550 改性前后对 NR/ENR 并用胶性能的影响。

基金项目:海南省教育厅高等学校科学研究项目(Hjky2009-14);
海南省自然科学基金项目(509007)

1 实验

1.1 原材料

NR, 牌号 SCR5, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; ENR, 牌号 ENR50, 华南热带作物加工设计研究所产品; 沉淀法白炭黑, 江西南昌南吉化学工业公司产品; 间苯二酚和六次甲基四胺, 分析纯, 广州市化学试剂厂产品; 其它配合剂为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

NR 60, ENR 40, 硬脂酸 3, 氧化锌 5, 环烷油 4, 碳酸钠 0.13, 防老剂 4010NA 1.2, 防老剂 D(粉状) 1, 促进剂 DM 0.5, 促进剂 CZ 1.2, 硫黄 1.5, PY 变量, 白炭黑 变量。

1.3 主要仪器和设备

JTC-752 型开炼机, 呼和浩特新生联合机械制造厂产品; XLB-D3508 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; ODR-100E 型硫化仪, 无锡蠡园电子化工设备厂产品; XL-50A 型拉力试验机, 广州实验仪器厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 PY 制备

把间苯二酚和六次甲基四胺分别溶解于适量

蒸馏水中,然后将二者混合,溶液先变浑浊再出现白色沉晶,过滤、干燥,即得 PY。

1.4.2 混炼胶制备

混炼在开炼机上进行,投料顺序为:NR 和 ENR→硬脂酸→氧化锌和防老剂 D→防老剂 4010NA→促进剂 CZ 和 DM→白炭黑→环烷油→硫黄→薄通→下片。

1.5 性能测试

所有性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量对 NR/ENR 并用胶性能的影响

2.1.1 硫化特性

白炭黑用量对 NR/ENR 并用胶硫化特性的影响如图 1 和表 1 所示。从图 1 和表 1 可以看出,随着白炭黑用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均延长,说明硫化起步延迟,硫化速度减慢,这是因为白炭黑粒子小,比表面积大,会吸附胶料中的促进剂,使胶料的硫化速度下降。随着白炭黑用量的增大,胶料的 M_L 和 M_H 均呈上升趋势,这表明胶料的初始粘度随白炭黑用量的增大而增大。而 (M_H-M_L) 随着白炭黑用量的增大呈上升趋势,表明胶料的最大交联密度也随白炭黑用量增大而

提高。这是因为加入白炭黑进行混炼时容易产生凝胶,使胶料的门尼粘度增大。

2.1.2 物理性能

白炭黑的用量对 NR/ENR 并用胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着白炭黑用量的增大,胶料的硬度和 300%定伸应力均呈上升趋势。这是因为白炭黑表面存在羟基,能与橡胶分子链中的双键发生化学反应生成凝胶,产生硬化效应,从而起到补强作用。而胶料的拉伸强度和拉断伸长率都呈先增后降的趋势,当白炭黑用量为 5~10 份时,胶料物理性能达到最佳,当白炭黑用量超过 10 份,胶料性能急剧下降。这是因为白炭黑在一

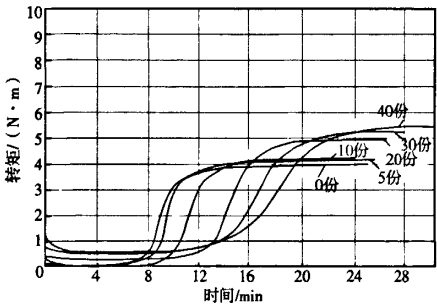


图 1 白炭黑用量对 NR/ENR 并用胶硫化特性的影响

表 1 白炭黑用量对 NR/ENR 并用胶硫化特性的影响

项 目	白炭黑用量/份					
	0	5	10	20	30	40
t_{10}/min	7.9	8.3	9.9	12.6	13.4	13.9
t_{90}/min	11.3	11.6	13.5	18.2	19.7	22.0
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.06	0.07	0.09	0.28	0.52	0.60
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	3.94	4.13	4.17	4.19	5.16	5.40
$(M_H-M_L)/(\text{N} \cdot \text{m})$	3.88	4.06	4.08	3.91	4.64	4.80

表 2 白炭黑用量对 NR/ENR 并用胶物理性能的影响

项 目	白炭黑用量/份					
	0	5	10	20	30	40
邵尔 A 型硬度/度	39	42	46	54	62	68
300%定伸应力/MPa	2.33	2.88	3.31	5.16	6.88	8.84
拉伸强度/MPa	18.38	24.22	24.37	15.79	11.86	10.65
拉断伸长率/%	700	760	740	600	460	370
拉断永久变形/%	14	24	24	30	30	30
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	26	34	30	33	29	31

定用量范围内对 NR/ENR 并用胶起到了较好的补强作用,当其用量超过这一范围时,会使胶料硬化,从而造成胶料物理性能呈现下降的趋势。填充白炭黑的胶料撕裂强度均高于未填充白炭黑的胶料。

2.2 PY 改性白炭黑对 NR/ENR 并用胶性能的影响

2.2.1 间苯二酚/六次甲基四胺并用比

由于白炭黑表面存在活性硅醇基,呈亲水性,因此与 NR 和 ENR 相容性不好,加入并用胶中的白炭黑分散效果极差,所以应对其进行改性,以便得到更好的综合性能。

PY 是一种弹性体改性剂,常用作橡胶与骨架材料的粘合剂,常用的间甲白体系就是利用白炭黑的表面活性来提高橡胶与骨架材料的粘合强

度。PY 受热分解后形成低聚物树脂(PY 树脂),当用白炭黑作为填料时,PY 树脂的含氮基团与白炭黑表面的硅醇基团产生强烈的氢键作用,结果在白炭黑表面覆盖一层 PY 树脂,改善了橡胶对白炭黑的润湿并增强了橡胶-填料界面的相互作用,从而提高胶料的性能。

本工作采用 1 份由不同并用比的间苯二酚/六次甲基四胺制备的 PY 对 20 份白炭黑进行改性,改性白炭黑对胶料物理性能的影响如表 3 所示。

由表 3 可以看出,间苯二酚/六次甲基四胺并用比不同,制得的 PY 改性白炭黑对胶料物理性能的影响亦有所不同。随着间苯二酚用量增大,即六次甲基四胺用量减小,胶料的硬度、拉断伸长率以及拉断永久变形变化不大,而拉伸强度和撕裂强度则呈现先升高后降低的趋势。当间苯二

表 3 间苯二酚/六次甲基四胺并用比对改性白炭黑胶料物理性能的影响

项 目	间苯二酚/六次甲基四胺并用比					
	0	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30
邵尔 A 型硬度/度	54	51	52	53	53	50
300%定伸应力/MPa	5.16	4.82	4.74	5.02	4.12	3.75
拉伸强度/MPa	15.79	22.44	22.74	20.99	22.06	14.08
拉断伸长率/%	600	690	670	640	710	650
拉断永久变形/%	30	24	32	30	32	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	32	34	32	34	26

酚/六次甲基四胺并用比为 40/60 时胶料物理性能较好。

2.2.2 PY 用量

根据以上试验结果,采用间苯二酚/六次甲基四胺并用比 40/60 制备 PY,不同用量 PY 改性的 20 份白炭黑对胶料硫化特性及物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出,随着改性剂 PY 用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均缩短,这是由于六次甲基四胺是硫黄硫化促进剂,PY 用量增大会加速胶料硫化。加入 PY 的胶料的 M_L 均低于未加入 PY 的胶料,表明 PY 的加入改善了白炭黑在胶料中的分散状况。随着 PY 用量的增大, M_H 也有所增大,进一步证实了 PY 受热后和胶料发生了交联;另外,PY 用量大的胶料($M_H - M_L$)值较大,说明其交联密度较大。

表 4 PY 用量对改性白炭黑胶料硫化特性及物理性能的影响

项 目	PY 用量/份			
	0	1	2	3
硫化仪数据(145℃)				
t_{10}/min	13.5	10.5	10.0	8.2
t_{90}/min	19.7	15.2	15.2	12.8
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.52	0.23	0.42	0.38
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	5.16	4.89	5.35	5.28
$(M_H - M_L)/(\text{N} \cdot \text{m})$	4.64	4.66	4.97	4.90
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	54	52	57	57
300%定伸应力/MPa	5.16	4.74	4.37	4.56
拉伸强度/MPa	15.79	22.74	19.10	19.80
拉断伸长率/%	600	670	730	700
拉断永久变形/%	30	32	44	46
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	34	41	51

还可以看出,加入PY后,胶料的硬度变化不大,300%定伸应力均低于未加入PY的胶料,拉伸强度和拉伸伸长率则呈现先上升后下降的趋势,撕裂强度和拉伸永久变形呈上升趋势。这是由于加入PY改善了白炭黑在混炼胶中的分散状况,随着PY用量的增大,胶料硫化加速。

由上述分析可知,加入1份PY时胶料的各项性能最佳。

3 结论

(1)随着白炭黑用量的增大,NR/ENR并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 均增大,的物理性能则先增大后减

小,白炭黑用量为5~10份时胶料的物理性能最佳。

(2)间苯二酚/六次甲基四胺的并用比对改性白炭黑在胶料中的应用性能有一定影响,当间苯二酚/六次甲基四胺的并用比为40/60时,添加改性白炭黑的胶料物理性能最好。

(3)PY用量对改性白炭黑在胶料中的应用性能有一定影响。当白炭黑用量为20份时,PY的用量为1份,添加改性白炭黑的胶料性能最好。

参考文献:略

全球轮胎价格上涨

由于原材料成本不断上涨,制造与运输成本不断增加,近期全球轮胎制造商纷纷提高产品售价。

固特异公司提高其中型载重汽车轮胎售价,上涨幅度为8%,实施时间为2010年10月1日。

大陆集团提高其所有品牌夏季替换轮胎售价,上涨幅度为5%,实施时间为2011年1月1日。

东洋轮胎美国公司提高其乘用车轮胎、轻卡车轮胎和商用载重汽车轮胎售价,上涨幅度为6%,实施时间为2010年11月1日。

Falken轮胎公司将提高乘用车轮胎、轻卡车轮胎和中型载重汽车轮胎售价,上涨幅度为8%,实施时间为2010年11月1日。

锦湖轮胎美国公司提高乘用车轮胎、中型载重汽车轮胎售价,上涨幅度为6.5%,实施时间为2010年11月1日。

韩国轮胎美国公司提高乘用车轮胎、商用车轮胎售价,上涨幅度为6.5%,实施时间为2010年11月1日。

固铂轮胎橡胶公司提高北美地区乘用车轮胎和商用车轮胎售价,上涨幅度为6.5%,实施时间为2010年11月1日。

倍耐力北美轮胎公司提高美国乘用车轮胎售价,上涨幅度为7%,实施时间为2010年12月1日。

横滨轮胎公司提高其夏季轮胎售价,上涨幅度为8%,实施时间为2010年12月1日。

苏博

9月印度汽车销量同比上涨30.4%

当发达国家汽车需求处于低谷时,全球汽车制造商的目光都集中在中国和印度等新兴市场。随着印度经济的迅速增长,2010年9月印度汽车销量同比上涨了30.4%。

9~11月是印度节假日最集中的时期,印度的汽车销量有所上升。印度汽车制造商协会(SIAM)公布的数据显示,9月马鲁蒂铃木汽车

销量达169082辆,领先印度市场。由于印度汽车零部件供应不足,马恒达和马鲁蒂铃木最近几个月来不得不采取了限制生产的措施。

自今年3月以来,为遏制通货膨胀,印度政府已5次上调银行贷款利率,上调幅度达1.25%。作为经济活动的晴雨表,9月印度卡车和公交车销量同比上升了29.6%,达到59455辆。艾迪