

高岭土在天然橡胶中的补强性能研究

吴明生, 邹玉荣

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究普通高岭土和改性高岭土对天然橡胶(NR)的补强性能, 并与炭黑N660、白炭黑和纳米碳酸钙对比。结果表明, 炭黑N660对NR胶料的补强效果最佳, 改性高岭土次之, 普通高岭土略逊于白炭黑, 但优于纳米碳酸钙。

关键词: 高岭土; 改性高岭土; 补强性能; 天然橡胶; 炭黑N660; 白炭黑; 纳米碳酸钙

在激烈的市场竞争中, 降低原材料成本并提高制品性能是橡胶企业制胜的法宝。高岭土由于塑性好、粘结性好、电绝缘性能优良、抗酸溶性好、耐火性好、易改性且成本低廉等特性, 越来越受到橡胶行业的重视。

本工作研究普通高岭土和改性高岭土对天然橡胶(NR)的补强性能, 并与炭黑N660、白炭黑和纳米碳酸钙对比。

1 实验

1.1 原材料

溴化丁基橡胶(BIIR), 美国埃克森美孚公司产品; NR, 牌号SCR5, 海南天然橡胶产业集团有限公司产品; 普通高岭土和改性高岭土, 茂名高岭科技有限公司产品; 白炭黑, 山东联科白炭黑有限公司产品; 纳米碳酸钙, 山东盛大科技有限公司产品; 炭黑N660, 青岛赢创化学有限公司产品; 其他配合剂均为市售工业级产品。

1.2 配方

NR, 100; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 促进剂NS, 1; 防老剂4020, 1; 硫黄, 2.5; 填料, 50。

1[#]~5[#]配方填料分别为改性高岭土、普通高岭土、纳米碳酸钙、白炭黑和炭黑N660。

1.3 主要仪器和设备

Φ160 mm×320 mm开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上

海科创橡塑机械设备有限公司产品; GT-7080-S2型门尼粘度计、GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-AI-7000S型电子拉力机和GT-V012-D型邵尔型磨耗机, 高铁检测仪器有限公司产品; XLB型平板硫化机, 青岛第三橡胶机械厂产品; HS100T-FIMO-907型硫化机, 佳鑫电子设备科技有限公司产品; Disper Grader1000型炭黑分散度仪, 瑞典OPTIGRADE公司产品; 401A型老化试验箱, 上海实验仪器厂有限公司产品; JSM-6700F型扫描式电子显微镜, 日本电子仪器公司产品。

1.4 胶料混炼

胶料混炼在开炼机上进行, 前辊温度55℃, 辊距1.5 mm, 混炼过程为: NR塑炼2 min→加入小料混炼2 min→加入填料混炼5 min→加入硫黄混炼3 min→薄通→打三角包5次→下片→停放。

1.5 性能测试

胶料物理性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 未硫化胶性能

2.1.1 门尼粘度

5种胶料的门尼粘度[ML(1+4) 100℃]如图1所示。可以看出: 纳米碳酸钙胶料的门尼粘度最小; 白炭黑胶料的门尼粘度远大于其它胶料, 其塑性较差; 改性高岭土、普通高岭土和炭黑N660胶料的门尼粘度相差不大。由于白炭黑粒径小, 比表

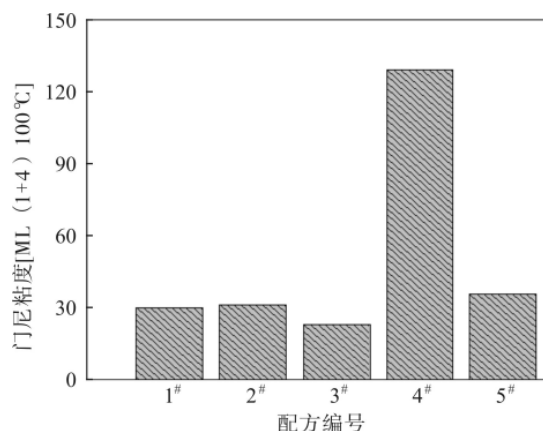


图1 5种胶料的门尼粘度

面积大, 结构度高, 对橡胶分子链的吸附性大, 且配方中均未加入硅烷偶联剂, 白炭黑表面有羟基,

粒子间可能形成氢键, 故白炭黑胶料的门尼粘度最大, 超过120。纳米碳酸钙、改性高岭土和普通高岭土均为低活性无机填料, 粒子间相互作用小, 与橡胶相容性差, 分散性也较差, 因此其胶料的门尼粘度不大。炭黑N660粒径大, 比表面积小, 结合胶少, 但与橡胶相容性好, 在胶料中分散性好, 故炭黑N660胶料门尼粘度略大于纳米碳酸钙、改性高岭土和普通高岭土胶料。

2.1.2 硫化特性

5种胶料的硫化特性如表1所示。可以看出: 白炭黑胶料的焦烧时间最短, 改性高岭土和普通高岭土胶料焦烧时间较长; 白炭黑胶料的硫化速度最慢, 炭黑N660胶料最快, 其他3种胶料相差不大; 炭黑N660胶料的 ($M_H - M_L$) 最大, 说明其交联密

表1 5种胶料150℃硫化特性

项 目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
填料	改性高岭土	普通高岭土	纳米碳酸钙	白炭黑	炭黑N660
t_{c1}/min	8.38	8.65	7.63	0.78	4.93
t_{c10}/min	8.05	8.37	7.67	1.22	5.18
t_{c50}/min	12.13	12.78	12.28	15.40	7.85
t_{c90}/min	20.45	22.27	22.57	45.32	13.57
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.46	0.39	0.29	5.18	0.74
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.41	9.64	11.87	19.12	16.08
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.95	9.25	11.58	13.94	15.34

度大, 白炭黑胶料次之, 改性高岭土和普通高岭土胶料相差不大。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

5种胶料的物理性能见表2。可以看出: 与纳米碳酸钙和白炭黑胶料相比, 改性高岭土和普通高岭土胶料拉伸强度和撕裂强度较大, 磨耗量较小, 密度略大; 与改性高岭土胶料相比, 普通高岭土胶料的拉伸强度、撕裂强度和拉伸伸长率均较小, 磨耗量较大, 回弹值相当, 密度略小; 与炭黑N660胶料相比, 改性高岭土胶料的拉伸强度和拉伸伸长率较大, 回弹值略大, 硬度、定伸应力和撕裂强度较小, 磨耗量差异不大; 炭黑N660胶料的补强因数最大, 炭黑N660对NR补强效果最佳, 改性高岭土

次之, 普通高岭土略逊于白炭黑, 但优于纳米碳酸钙, 纳米碳酸钙最差。综合来看, 炭黑N660胶料的物理性能最好, 改性高岭土胶料物理性能优于普通高岭土、纳米碳酸钙和白炭黑胶料, 纳米碳酸钙胶料物理性能最差。白炭黑胶料物理性能较差是由于未添加硅烷偶联剂, 其在橡胶中的分散性不好所致。

2.2.2 拉伸断面形态

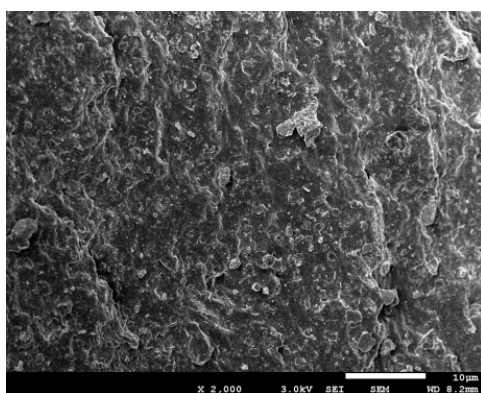
5种胶料拉伸断面的扫描电子显微镜 (SEM) 照片如图2~6所示。

由图2和3可以看出: 2种高岭土胶料的拉伸断面都较粗糙, 均有韧性断裂的痕迹, 2种高岭土在胶料中分布均较均匀, 但改性高岭土粒子间孔隙较少, 排列比较密实, 表明改性高岭土与橡胶之间结合相对较好; 与改性高岭土相比, 普通高岭土的粒

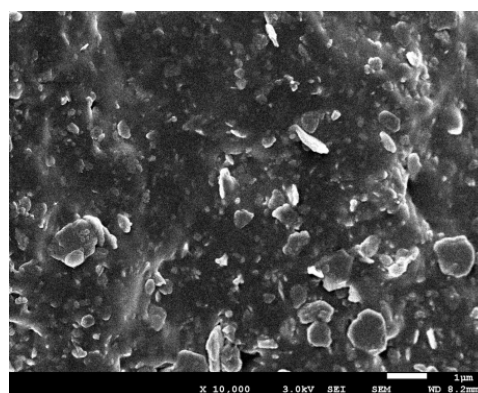
表2 5种胶料的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
填料	改性高岭土	普通高岭土	纳米碳酸钙	白炭黑	炭黑N660
硫化胶性能 (150 °C × t_{c90})					
邵尔A型硬度/度	55	60	54	69	67
100%定伸应力/MPa	1.64	2.26	1.34	1.56	3.16
200%定伸应力/MPa	3.77	3.95	1.90	2.95	9.66
300%定伸应力/MPa	7.10	6.69	2.56	5.25	16.6
补强因数 ¹⁾	4.32	2.96	1.91	3.36	5.25
拉伸强度/MPa	25.6	22.8	18.9	14.0	23.8
拉断伸长率/%	599	577	636	580	450
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	44	40	26	38	52
回弹值/%	68	68	71	49	65
DIN磨耗量/cm ³	0.18	0.21	0.30	0.23	0.15
密度/(g · cm ⁻³)	1.201	1.182	1.156	1.136	1.121

注：1) 300%定伸应力/100%定伸应力。

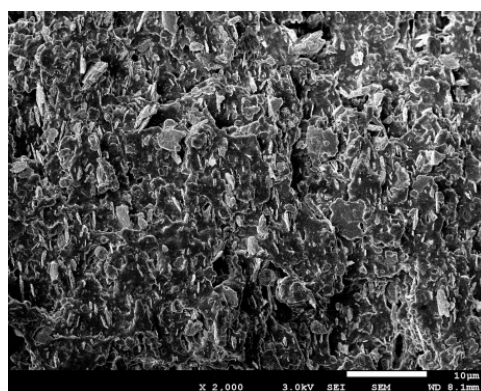


(a) 放大2000倍

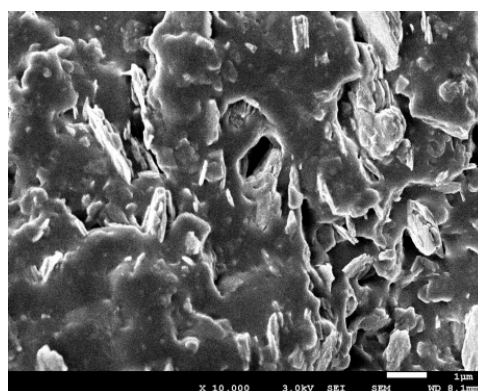


(b) 放大10000倍

图2 改性高岭土胶料拉伸断面的SEM照片

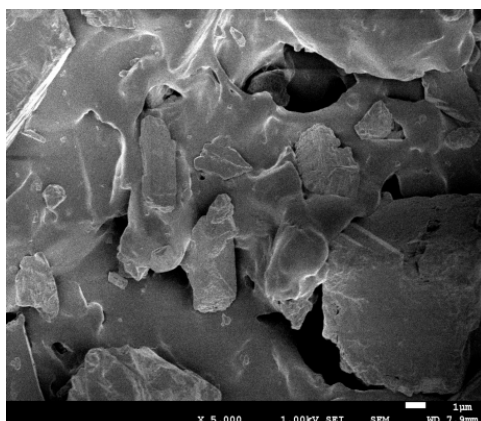


(a) 放大2000倍

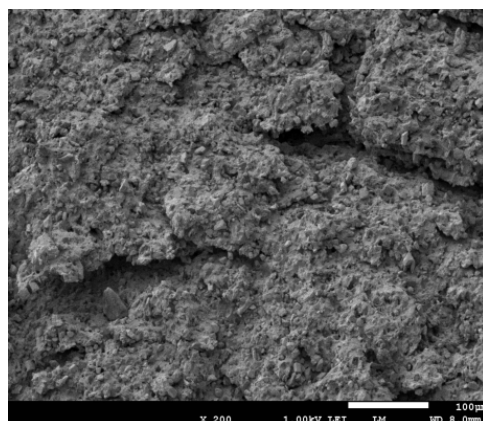


(b) 放大10000倍

图3 普通高岭土胶料拉伸断面的SEM照片

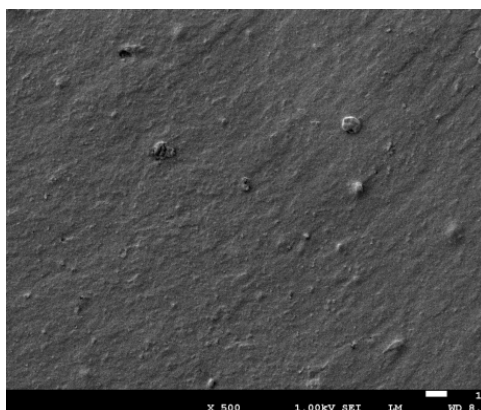


(a) 放大200倍

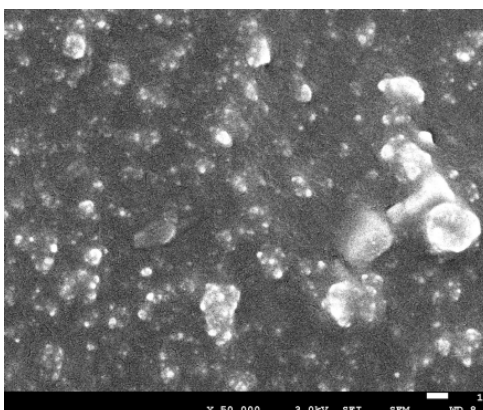


(b) 放大5000倍

图4 纳米碳酸钙胶料拉伸断面的SEM照片

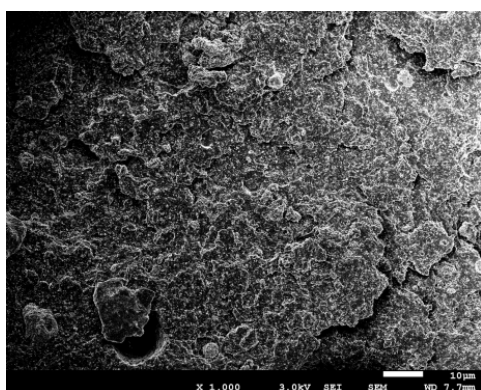


(a) 放大500倍

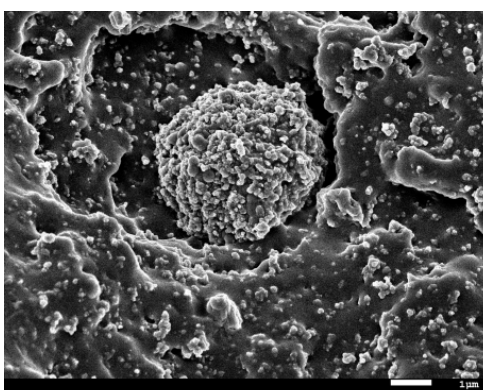


(b) 放大50000倍

图5 白炭黑胶料拉伸断面的SEM照片



(a) 放大1000倍



(b) 放大10000倍

图6 炭黑N660胶料拉伸断面的SEM照片

径稍大，粒子间有明显的孔隙，与橡胶的结合性也相对较差；普通高岭土粒子排列有明显的取向，而

改性高岭土粒子排列取向不明显。因此，改性高岭土对胶料的补强效果优于普通高岭土。

由图4可以看出, 纳米碳酸钙胶料的拉伸断面较粗糙, 内部有很多孔隙, 这是拉伸过程中橡胶分子链从纳米碳酸钙表面脱落所致, 也可以说明橡胶与纳米碳酸钙粒子表面结合不好, 因而纳米碳酸钙对胶料补强效果差。

由图5可以看出, 白炭黑胶料拉伸断面比较平滑, 但由于白炭黑易聚集, 胶料断面有大颗粒白炭黑。大颗粒白炭黑在胶料中成为应力集中点, 易导致胶料快速破坏, 因此白炭黑对胶料补强效果不佳。

由图6可以看出, 炭黑N660胶料的拉伸断面较粗糙, 有明显的韧性断裂现象, 炭黑N660在胶料中分布均匀, 分散较好, 与橡胶的相容性好, 因而

其对胶料的补强性能优于其他几种无机填料。

3 结论

炭黑N660胶料物理性能最好, 改性高岭土胶料次之, 但优于普通高岭土、纳米碳酸钙和白炭黑胶料, 纳米碳酸钙胶料物理性能最差。炭黑N660对NR胶料补强效果最佳, 改性高岭土次之, 普通高岭土略逊于白炭黑, 但优于纳米碳酸钙, 纳米碳酸钙最差。

轮胎和橡胶制品企业可以根据各种填料的性能特点及成本, 结合自身产品性能, 在配方设计上合理选择填料, 达到既满足性能要求、又降低原材料成本的目的, 从而提升产品的市场竞争力。

Reinforcement of Natural Rubber by Kaolin

Wu Mingsheng, Zou Yurong

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Rubber-plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The reinforcement of natural rubber by ordinary kaolin and modified kaolin was studied and compared with carbon black N660, silica and nano calcium carbonate. The results showed that the reinforcing efficiency of carbon black N660 on NR compound was the best and the modified kaolin was the second. The reinforcement effect of ordinary kaolin was slightly lower than silica, but better than nano calcium carbonate.

Keywords: kaolin; modified kaolin; reinforcing properties; natural rubber; carbon black N660; silica; nano calcium carbonate

信息·资讯

银菊胶乳用作牙科材料

银菊橡胶生产商Yulex公司与英国4D橡胶公司合作, 首次把银菊胶乳用作牙科用橡皮障材料。据介绍, 用银菊胶乳生产的橡胶制品不含

导致过敏的蛋白质, 可防止过敏反应发生, 并能提高患者使用的舒适度, 堪称是牙科用橡皮障的理想材料。

朱永康