

炭黑对橡胶耐热老化性能的影响

柴克鹏^{1,2}, 沈惠玲¹

(1. 天津科技大学材料科学与化工学院, 天津 300222; 2. 银川佳通轮胎有限公司, 宁夏 银川 750011)

摘要: 研究炭黑对橡胶耐热老化性能的影响。结果表明: 在炭黑结构相同的条件下, 随着炭黑粒径增大, 胶料的门尼粘度减小, 强伸性能降低, 耐热老化性能提高; 通过并用耐热老化性能好的炭黑可以改善胶料的耐热老化性能。

关键词: 炭黑; 粒径; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 耐热老化性能

炭黑是目前橡胶工业中用量最大的补强剂。炭黑粒径越小, 它与橡胶分子的接触面越大, 补强作用也越大。小粒径炭黑能在橡胶中形成均匀、致密的橡胶-炭黑网络, 赋予硫化胶较高的强伸性能和耐磨性能, 但其混炼时难于分散, 胶料生热也大; 大粒径炭黑在橡胶中易分散, 但形成的炭黑-橡胶网络稀疏, 加之粒径分布较宽而导致网络不均匀, 致使硫化胶的物理性能较低。添加的炭黑粒径不同, 硫化胶的耐热老化性能差异也较大。本工作主要研究炭黑品种对橡胶耐热老化性能的影响, 并将不同品种炭黑并用改善硫化胶的耐热老化性能。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SIR20, 印度尼西亚产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号1500E, 中国石油兰州石化公司产品; 氧化锌, 山东海化金钟锌业有限公司产品; 硬脂酸, 张家港泰柯棕化有限公司产品; 炭黑N220, N330, N375和N660, 韩城黑猫炭黑有限责任公司产品; 炭黑N326, 龙星化工股份有限公司产品; 炭黑N234和N550, 卡博特化工(天津)有限公司产品。

1.2 试验配方

(1) 炭黑单用试验配方: NR, 100; 炭黑(变品种), 40; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 芳烃

油, 3; 促进剂DM, 1.1; 硫黄, 3。

(2) 炭黑并用试验配方见表1。

1.3 主要设备与仪器

1.45 L密炼机, 德国克虏伯公司产品; XK-160型开炼机, 广东湛江橡胶机械厂产品; GK270型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; T-10型电子拉力机和2000型无转子硫化仪, 美国孟山都公司产品; M200型门尼粘度仪, 北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料混炼在1.45 L密炼机中进行, 转子转速 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压砵压力2 MPa, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 部分小料 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 填料、芳烃油 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 压压砵 \rightarrow 清扫 \rightarrow 转子转速降为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ \rightarrow 压压砵 $\xrightarrow{95 \text{ }^\circ\text{C}}$ 硫黄、促进剂、剩余小料 $\xrightarrow{40 \text{ s或}100 \text{ }^\circ\text{C}}$ 排胶。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑单用

炭黑单用的小配合试验结果见表2。从表2可以看出: 在结构相同的条件下, 随着炭黑粒径增大, 胶料的门尼粘度减小, 强伸性能降低, 但炭黑N375和N234属于高结构炭黑, 炭黑N375胶料的门尼粘度最高, 炭黑N234胶料的门尼粘度略高于炭

表1 炭黑并用试验配方

份

组分	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
NR	50	50	50	50	50
SBR	50	50	50	50	50
炭黑N330	35	30	25	20	15
炭黑N660	0	10	15	20	25
活性碳酸钙	10	7	7	7	7
氧化锌	5	5	5	5	5
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
芳烃油	6	6	6	6	6
防老剂	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
促进剂	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
硫黄	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
其它	6	6	6	6	6
合计	170.85	172.85	172.85	172.85	172.85

表2 不同品种炭黑胶料的性能对比

项目	炭黑N220		炭黑N234		炭黑N326		炭黑N330		炭黑N375		炭黑N550		炭黑N660	
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	67.5		67.7		60.3		64.5		75.5		62.9		55.1	
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C) /min	6.19		7.05		6.08		5.22		3.42		4.55		5.23	
硫化特性 (145 °C)														
M_L / (dN · m)	1.41		1.43		1.35		1.38		1.55		1.18		1.05	
M_H / (dN · m)	10.68		10.88		10.01		10.44		11.02		9.99		9.10	
t_{10} /min	1.16		1.49		1.07		1.10		1.12		1.11		1.31	
t_{30} /min	2.53		3.41		2.34		2.36		2.39		2.30		3.11	
t_{60} /min	6.46		8.18		6.12		6.06		6.08		5.50		7.17	
t_{95} /min	22.10		25.18		21.10		19.51		19.15		18.51		21.13	
密度 / (kg · m ⁻³)	1.100		1.098		1.100		1.100		1.101		1.100		1.098	
硫化时间 (145 °C) /min	20	40	20	40	20	40	20	40	20	40	20	40	20	40
邵尔A型硬度/度	62	63	62	62	57	57	61	62	61	62	59	59	56	57
300%定伸应力/MPa	10.1	10.3	10.3	12.1	9.0	9.9	12.1	12.3	12.4	14.8	10.7	10.5	9.0	9.9
拉伸强度/MPa	28.8	25.7	28.4	27.0	26.1	24.5	22.4	25.0	27.1	23.4	23.5	21.6	21.5	21.3
拉断伸长率/%	595	552	599	531	557	527	473	500	525	426	514	502	534	499
拉断永久变形/%	38	22	38	30	30	28	28	30	26	20	24	22	26	22
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	117	74	117	77	65	54	68	53	64	53	54	51	53	47
100 °C × 24 h热空气老化后														
拉伸强度/MPa	23.2	20.3	23.9	20.5	22.2	18.2	19.3	20.3	20.7	18.6	20.7	18.8	20.4	19.1
拉伸强度下降率/%	19	21	16	24	15	26	14	19	24	21	12	13	5	10
拉断伸长率/%	465	405	462	402	453	408	357	409	351	356	404	419	446	410
拉断伸长率下降率/%	22	27	23	24	19	23	25	18	33	16	21	17	16	18
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	53	46	67	45	46	41	48	45	45	41	48	39	44	39

黑N220胶料,低结构炭黑N326胶料的门尼粘度低于炭黑N550胶料;炭黑N660胶料老化后拉伸强度下降率和拉断伸长率下降率最小,耐热老化性能最好,炭黑N550胶料的耐热老化性能仅次于炭黑N660胶料;低结构炭黑N326胶料的耐热老化性能较差,炭黑N234胶料的耐热老化性能略好于炭黑N326胶料。

综上所述,在炭黑结构相同的条件下,随着

炭黑粒径增大,胶料的门尼粘度减小,强伸性能下降,老化后拉伸强度下降率及拉断伸长下降率呈减小趋势,耐热老化性能有所提高。

2.2 炭黑并用

2.2.1 小配合试验

根据炭黑单用时胶料强伸性能和耐热老化性能变化情况,进行炭黑并用配合试验。炭黑并用的小配合试验结果见表3。

表3 炭黑并用的小配合试验结果

项目	1#配方		2#配方		3#配方		4#配方		5#配方	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	39.3		42.2		42.9		42.7		42.9	
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	19.35		19.15		20.23		21.56		20.36	
硫化特性(145℃)										
M_L /(dN·m)	1.33		1.41		1.44		1.39		1.43	
M_H /(dN·m)	9.92		10.12		10.12		10.42		9.96	
t_{10} /min	4.36		4.39		4.52		5.33		5.04	
t_{30} /min	5.25		5.25		5.40		6.32		5.54	
t_{60} /min	6.21		6.24		6.41		7.44		6.57	
t_{95} /min	11.15		11.50		12.13		14.52		12.37	
密度/(kg·m ⁻³)	1.116		1.119		1.121		1.120		1.122	
硫化时间(145℃)/min	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔A型硬度/度	55	55	55	56	55	55	55	55	55	54
300%定伸应力/MPa	5.1	5.2	5.5	5.4	5.4	5.2	5.6	5.6	5.3	5.3
拉伸强度/MPa	20.8	21.0	20.1	19.0	19.8	19.4	18.9	18.5	18.1	17.9
拉断伸长率/%	636	640	636	628	615	629	618	597	625	622
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	34	37	37	35	34	36	34	35	36
压缩生热/℃	31.0		32.4		31.5		30.2		30.4	
回弹值/%	55	54	52	52	57	53	57	56	57	56
100℃×24h热空气老化后										
拉伸强度/MPa	18.6	17.9	18.6	17.4	17.6	17.6	17.2	17.3	17.1	17.1
拉伸强度下降率/%	11	15	7	8	11	9	9	6	6	4
拉断伸长率/%	591	579	574	590	578	602	572	554	561	588
拉断伸长率下降率/%	7	10	10	6	6	4	7	7	10	5
回弹值/%	58	54	56	52	58	54	58	56	57	56
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	34	36	36	36	36	36	34	36	35

从表3可以看出: 2[#]~5[#]配方胶料老化后拉伸强度下降率和拉断伸长率下降率总体比1[#]配方胶料小, 说明炭黑N330/N660并用的胶料耐热老化性能优于单用炭黑N330的胶料; 3[#]配方胶料的拉伸强度大于4[#]和5[#]配方胶料, 压缩生热略高于4[#]和5[#]配方胶料, 低于2[#]配方胶料。3[#]配方胶料的综合性能较

好, 选取1[#]和3[#]配方进行大配合试验。

2.2.2 大配合试验

1[#]和3[#]配方的大配合试验结果见表4。

从表4可以看出: 与1[#]配方胶料相比, 3[#]配方胶料的拉伸强度略低, 压缩生热略高, 但老化后拉伸强度下降率及拉断伸长下降率较小, 与小配合试

表4 大配合试验结果

项目	1 [#] 配方		3 [#] 配方	
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	45.0		46.0	
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C) /min	19.20		20.22	
硫化特性 (145 °C)				
M_L / (dN · m)	1.56		1.60	
M_H / (dN · m)	10.30		11.20	
t_{10} /min	5.51		6.23	
t_{30} /min	7.18		8.01	
t_{60} /min	9.31		10.10	
t_{95} /min	14.21		15.05	
密度 / (kg · m ⁻³)	1.117		1.121	
硫化时间 (145 °C) /min	30	40	30	40
邵尔A型硬度/度	54	56	56	57
300%定伸应力/MPa	4.5	4.6	4.8	5.1
拉伸强度/MPa	21.5	20.8	20.5	19.9
拉断伸长率/%	620	608	632	610
压缩生热/°C	32.5		34.0	
回弹值/%	53	53	55	54
100 °C × 24 h热空气老化后				
拉伸强度/MPa	17.9	17.5	17.5	17.7
拉伸强度下降率/%	17	16	15	11
拉断伸长率/%	520	510	550	545
拉断伸长率下降率/%	16	16	13	11
回弹值/%	58	54	56	52

验中炭黑N330/N660并用胶料耐热老化性能比单用炭黑N330胶料好的结论一致, 证实了通过并用耐热老化性能好的炭黑可以改善胶料的耐热老化性能。

3 结论

(1) 在炭黑结构相同时, 随着炭黑粒径增

大, 胶料的门尼粘度减小, 强伸性能降低, 老化后拉伸强度下降率及拉断伸长下降率呈减小趋势, 耐热老化性能有所改善。

(2) 通过并用耐热老化性能好的炭黑可以改善胶料的耐热老化性能。

Influence of Carbon Black on the Heat Aging Properties of Rubber Compounds

Chai Kepeng^{1,2}, Shen Huiling¹

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China;
2. Yinchuan Giti Tire Co., Ltd., Yinchuan 750011, China)

Abstract: In this study, the influence of carbon black on the heat aging properties of rubber compounds was investigated. The experimental test results showed that, when the carbon black has similar structure and the particle size increased, the Mooney viscosity of the compound was reduced, the tensile properties of the vulcanizates decreased and the heat ageing properties were improved. It was found that with combination of different carbon black with good heat ageing properties, the heat ageing properties of the vulcanizates were improved.

Keywords: carbon black; particle size; NR; SBR; heat aging properties



信息·资讯

横滨公司计划斥资10亿美元扩大全球产能

日本横滨橡胶有限公司计划在未来5年内投资10亿美元, 对其在全球的轮胎工厂进行扩建和升级, 使公司轮胎年产能到2017年增长13%, 达到7400万套, 到2020年增长31%, 达到8900万套。该计划包括其在北美、俄罗斯、欧洲和中国的轮胎工厂新建、扩建项目。这是横滨公司新中期经营计划(GD100)第4阶段的一部分。

GD100是横滨公司为配合2017年公司创建100周年纪念活动而制定的。此计划要求2017年公司实现营业利润超过10.4%, 较2014年提高1个百分点, 销售额增长23%。公司第3阶段

的盈利目标已经实现并且超额完成, 过去3年营业利润率达到9.3%, 销售额目标下降了不到1%。第4阶段的目标是努力使公司所有活动让客户满意以及基于良好的财务状况进行大力投资。从技术角度看, 第4阶段强调开发对环境影响最小化、功能全球化的轮胎产品, 发展新一代技术平台。第4阶段的目标中还包括发展超大型工程机械子午线轮胎业务。

横滨公司表示, 公司的轮胎业务投资计划力求配合配套汽车制造商扩大其在海外市场的业务。

祝 强

欢迎参加“麒祥杯”第11届全国橡胶助剂生产与应用技术研讨会
(2015年4月23-25日 杭州)