

# 陶瓷晶须TISMO在橡胶制品胶料中的应用

钱寒东<sup>1</sup>, 郭继光<sup>2</sup>, 贺灵皓<sup>1</sup>, 邵红琪<sup>1</sup>

[1. 大冢材料科技(上海)有限公司, 上海 201100; 2. 张家港大塚化学有限公司, 江苏 张家港 215635]

**摘要:**研究陶瓷晶须TISMO在氟橡胶(FKM)、丙烯酸酯橡胶(ACM)和硅橡胶(MVQ)制品胶料中的应用,并与常用填料进行对比,分析其对胶料性能的影响。结果表明:针状陶瓷晶须TISMO在橡胶中分散性能良好;加快FKM胶料的硫化速度,增大交联密度,提高拉伸强度和撕裂强度;提高ACM胶料的耐热老化性能;大幅提高MVQ胶料的撕裂强度和耐热老化性能。

**关键词:**陶瓷晶须;钛酸钾;填料;氟橡胶;丙烯酸酯橡胶;硅橡胶;耐热老化;撕裂强度

**中图分类号:**TQ330.38;TQ333.93;TQ333.97 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)01-18-06

钛酸钾晶须是日本大塚化学株式会社的专利产品,分子式为 $K_2O \cdot nTiO_2$ ,其结构和性能随 $n$ 的不同而不同,通常 $n$ 为2,4,6或8。当 $n$ 为2或4时,其分子呈层状结构,钾离子位于层间且具有很强的离子交换性,在阳离子交换方面具有独特的应用价值,此外还可以用于过滤、负载催化剂及吸附。 $n$ 为6时,其分子主体呈隧道结构,钾离子处于隧道中间,结构稳定,物理性能和耐磨性能良好。八钛酸钾晶须比六钛酸钾晶须抗拉强度更大,目前八钛酸钾晶须已广泛用于高性能摩擦材料中<sup>[1]</sup>。陶瓷晶须TISMO为八钛酸钾晶须,且经过表面处理,可以良好分散在塑料、树脂和橡胶中。

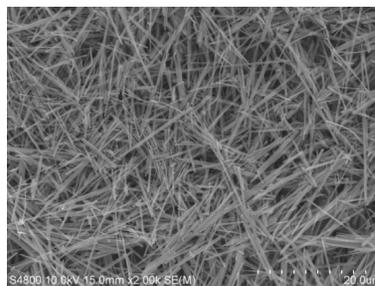
本工作研究陶瓷晶须TISMO在氟橡胶(FKM)、丙烯酸酯橡胶(ACM)和硅橡胶(MVQ)制品胶料中的应用,并与常用填料进行对比,分析其对胶料性能的影响。

## 1 陶瓷晶须TISMO的特性

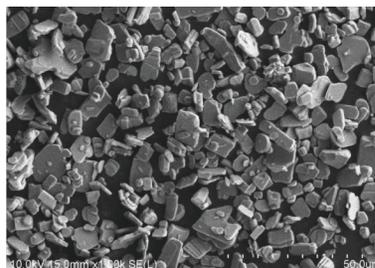
陶瓷晶须TISMO为八钛酸钾,外观呈针状,长径比较大;陶瓷晶须TERRACESS为六钛酸钾,外观呈片状。两种陶瓷晶须的扫描电子显微镜(SEM)照片见图1,陶瓷晶须TISMO在FKM中的SEM照片见图2,几种填料的理化性质见表1。

陶瓷晶须要应用在橡胶制品中,首先要具备良好的分散性能和填充性能。从图1可以看出,

**作者简介:**钱寒东(1977—),男,上海人,大冢材料科技(上海)有限公司工程师,学士,主要从事橡胶新材料技术研发工作。



(a) 陶瓷晶须TISMO



(b) 陶瓷晶须TERRACESS

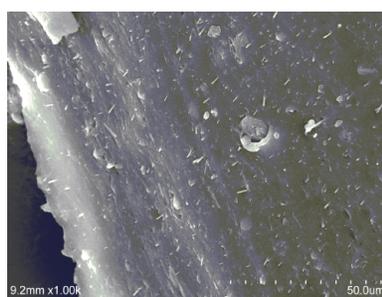
图1 两种陶瓷晶须的SEM照片

陶瓷晶须TISMO呈白色纤维状,具有较强的着色能力。从图2可以看出:白色纤维状的陶瓷晶须TISMO在橡胶中分散均匀,且与橡胶结合较好,没有明显的掉屑现象;陶瓷晶须TISMO在橡胶内部呈清晰的柱状结构,有别于传统球状或无规则形状材料,这也是影响其性能的重要特征。

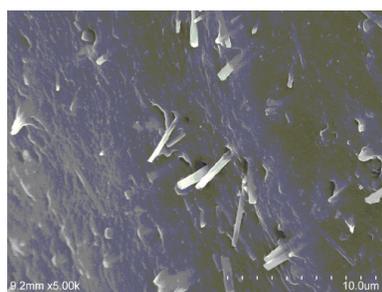
## 2 实验

### 2.1 主要原材料

FKM,牌号2602和2603,上海三爱富新材料股份有限公司产品。ACM,牌号AR71,日本瑞翁公



(a) 放大1 000倍



(b) 放大5 000倍

图2 陶瓷晶须TISMO在FKM中的SEM照片

表1 几种填料的理化性质

品 种	粒径/ $\mu\text{m}$	密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	pH值	颜色
碳酸钙	2~6	2.7	6.0~8.0	白
炭黑N990	0.2~0.5	1.8	7.5~8.5	黑
炭黑N330	0.02~0.05	1.8	7.5~8.5	黑
炭黑N774	0.015~0.080	1.8	7.5~8.5	黑
硫酸钡	2.5~25	4.5	6.0~8.0	白
滑石粉	2~6	2.7	6.0~8.0	白
白炭黑	0.008~0.015	2.1	5.7~9.5	白
陶瓷晶须 TISMO	0.3~0.6/10~20 <sup>1)</sup>	3.3	8.0~9.0	白
陶瓷晶须 TERRACESS	3~5	3.2	10.0~11.0	白

注:1)直径/长度。

公司产品,上海立深化工有限公司提供。MVQ,牌号401,瓦克化学有限公司产品。陶瓷晶须TISMO,牌号D102;陶瓷晶须TERRACESS,牌号PS,张家港大塚化学有限公司产品。炭黑N990和N330,上海卡博特化工有限公司产品。双酚AF、促进剂BPP、氢氧化钙、活性氧化镁和硫酸钡,上海协诺橡胶化工有限公司产品。油酸钠和油酸钾,宁波国团化工有限公司产品。硫化剂双25[即2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷],上海方锐达化学有限公司产品。防老剂ODA,上海加成化工有限公司产品。

## 2.2 试验配方

(1)FKM胶料配方:FKM(牌号2603) 50,FKM(牌号2602) 50,氧化镁 4,氢氧化钙 6,促进剂BPP 0.25,双酚AF 2.2,内脱模剂 1.5,填料 变量。

(2)ACM胶料配方:ACM 100,硬脂酸 1,油酸钠 5.5,硬脂酸钾 0.5,橡胶助剂WE-22 2,橡胶助剂G-50 5,硫化剂HVA-2 0.8,硫黄 0.2,防老剂ODA 1.5,炭黑N990 30,填料 变量。

(3)MVQ胶料配方:MVQ 100,硫化剂双25 1,填料 变量。

## 2.3 主要仪器与设备

1.5 L密炼机、 $\Phi 200$ 开炼机和40 t微机控制平板硫化机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;MV3000型门尼粘度计和D-MDR3000型无转子橡胶硫化仪,德国Montech公司产品;Z010型万能材料试验机,德国Zwick公司产品;GT-7012-A型阿克隆磨耗仪和GT-7042-REA型橡胶回弹仪,高铁检测仪器有限公司产品。

## 2.4 试样制备

(1)混炼:在双辊开炼机上将生胶低温塑炼后,添加填料、增塑剂、小料和硫化剂,充分混合均匀,使配合剂在胶料中分散均匀,胶料表面无明显颗粒,下片。

(2)硫化:停放后的混炼胶在平板硫化机上进行一段硫化( $160\text{ }^\circ\text{C} \times 30\text{ min}$ ),一段硫化胶在恒温烘箱中进行二段硫化(FKM胶料 $220\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ ,MVQ胶料 $200\text{ }^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ ,ACM胶料 $180\text{ }^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ )。

## 2.5 性能测试

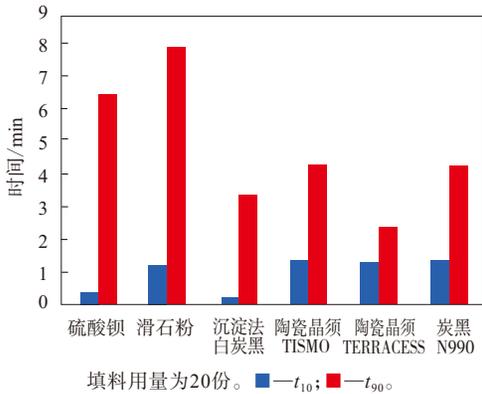
硫化特性测试按照ASTM D 5289—2007a进行,门尼粘度测试按照ASTM D 1646—2001进行,拉伸性能测试按照ASTM D 412—2006ae2进行,邵尔A型硬度测试按照ASTM D 2240—2005(2010)进行,磨耗性能测试按照ASTM D 1630—2006进行,弹性测试按照ASTM D7121—2005进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 FKM胶料性能

#### 3.1.1 硫化时间

填料对FKM胶料 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 的影响见图3。从图3可以看出,在6种填料的FKM胶料中,填充陶瓷晶

图3 填料对FKM胶料 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 的影响(160 °C)

须TISMO、TERRACESS和炭黑N990的胶料 $t_{10}$ 较长, $t_{90}$ 较短,特别是填充TERRACESS胶料硫化速度较快,甚至比填充炭黑N990胶料更快。这是由于钛酸钾的pH值为8~9,在FKM胶料硫化过程中,碱性物质有助于FKM脱去氢氟键,并在主链上形成双键,从而促进FKM硫化<sup>[2]</sup>。

### 3.1.2 拉伸强度

填料对FKM胶料拉伸强度的影响见图4,陶瓷晶须TISMO对FKM胶料拉伸强度的影响见图5,陶瓷晶须TISMO和TERRACESS用量对FKM胶料拉伸强度的影响见图6。

从图4—6可以看出:填充陶瓷晶须TISMO的FKM胶料拉伸强度明显大于填充其他填料的FKM胶料;在普通补强体系基础上添加5份陶瓷晶须TISMO的FKM胶料的拉伸强度明显提高;随着陶瓷晶须TISMO用量增大,FKM胶料的拉伸强度大幅提高,而填充陶瓷晶须TERRACESS的FKM胶料并没有体现出这个优点,其与填充普通矿物填料的FKM胶料拉伸强度接近。

### 3.1.3 撕裂强度

填料对FKM胶料撕裂强度的影响见图7,陶瓷晶须TISMO对FKM胶料撕裂强度的影响见图8,陶瓷晶须TISMO和TERRACESS用量对FKM胶料撕裂强度的影响见图9。从图7—9可以看出:与填充普通填料的FKM胶料相比,填充陶瓷晶须TISMO的FKM胶料撕裂强度较高;在普通补强体系的基础上,添加5份陶瓷晶须TISMO的FKM胶料撕裂强度明显提高;随着陶瓷晶须TISMO用量增大( $\leq 10$ 份),FKM胶料的撕裂强度大幅提高,而填充陶瓷晶须TERRACESS的FKM胶料撕裂强度变化不大。

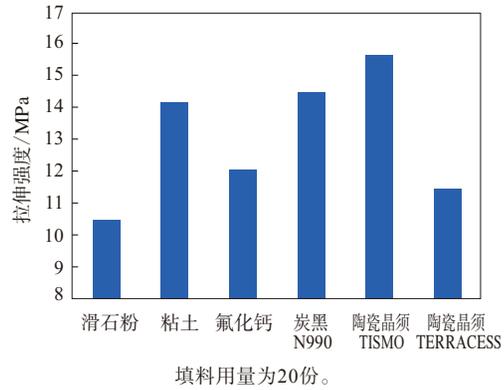


图4 填料对FKM胶料拉伸强度的影响

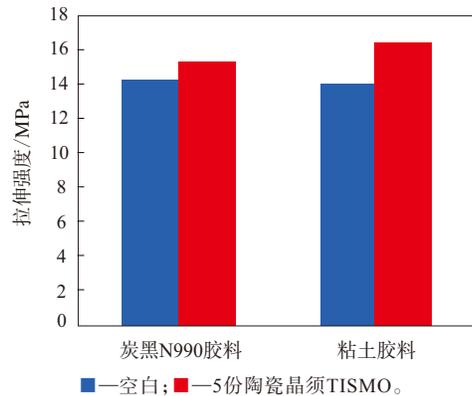


图5 陶瓷晶须TISMO对FKM胶料拉伸强度的影响

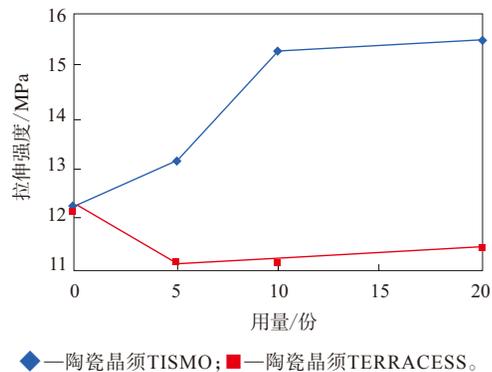
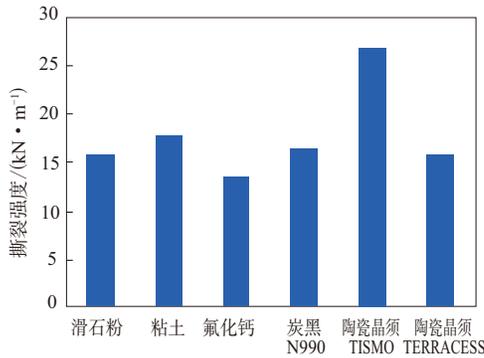


图6 陶瓷晶须TISMO和TERRACESS用量对FKM胶料拉伸强度的影响

## 3.2 ACM胶料性能

### 3.2.1 物理性能

填料对ACM胶料拉伸强度和100%定伸应力的影响见图10,陶瓷晶须TISMO用量对ACM胶料拉伸强度的影响见图11,陶瓷晶须TISMO用量对ACM胶料硬度的影响见图12。从图10—12可以看出:在用量为40份时,填充陶瓷晶须TISMO的ACM



注同图4。

图7 填料对FKM胶料撕裂强度的影响

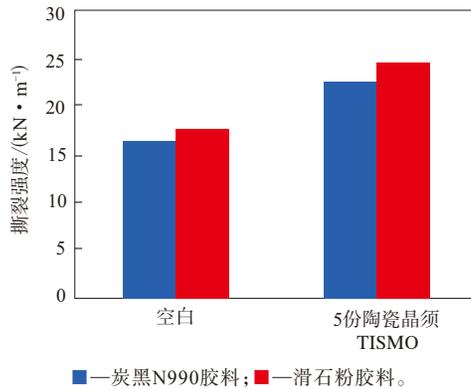


图8 陶瓷晶须TISMO对FKM胶料撕裂强度的影响

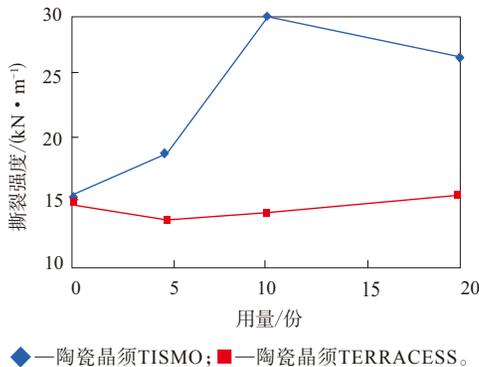
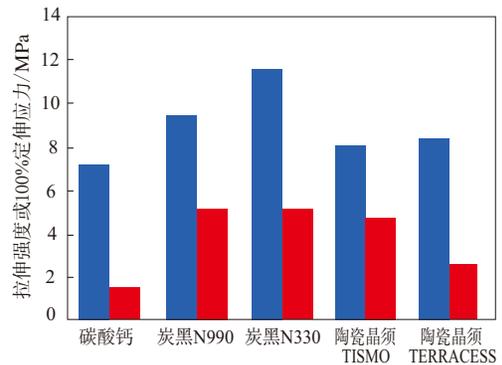


图9 陶瓷晶须TISMO和TERRACESS用量对FKM胶料撕裂强度的影响

胶料拉伸强度和定伸应力接近填充炭黑N990的ACM胶料;随着陶瓷晶须TISMO用量增大,ACM胶料的拉伸强度变化不大;随着陶瓷晶须TISMO用量增大,ACM胶料的硬度逐渐增大。

### 3.2.2 耐热老化性能

ACM使用温度通常在180℃以下,介于丁腈橡胶和FKM之间,但随着汽车工业的发展,橡胶制



填料用量为40份。■—拉伸强度;■—100%定伸应力。

图10 填料对ACM胶料拉伸强度和100%定伸应力的影响

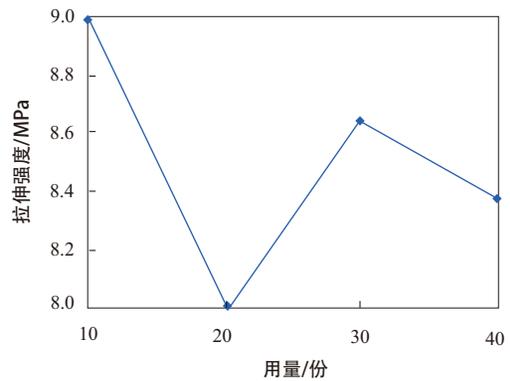


图11 陶瓷晶须TISMO用量对ACM胶料拉伸强度的影响

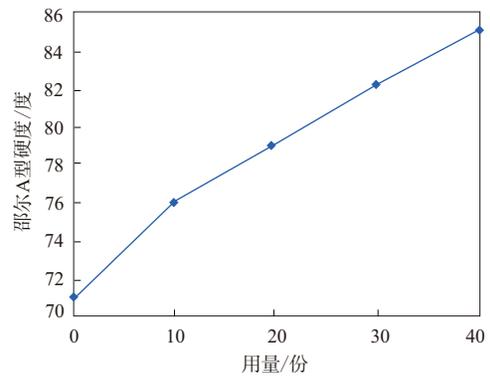
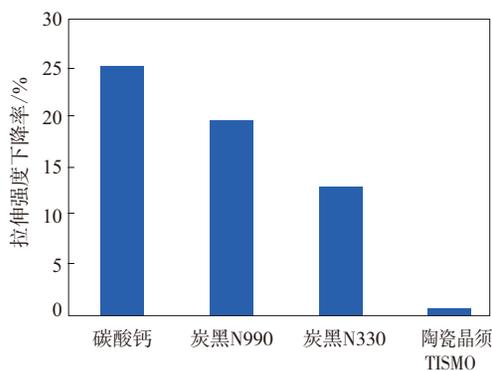


图12 陶瓷晶须TISMO用量对ACM胶料硬度的影响

品行业希望能进一步改善ACM的耐高温性能。陶瓷晶须对ACM胶料耐热老化性能的影响见图13和14。从图13和14可以看出:与填充普通填料的ACM胶料相比,填充陶瓷晶须TISMO的ACM胶料热老化后的拉伸强度变化率较小;随着陶瓷晶须TISMO用量增大,ACM胶料的耐热老化性能有所提高。可见陶瓷晶须TISMO有助于改善ACM胶料的耐热老化性能,提高ACM制品的耐高温性能<sup>[4]</sup>。



填料用量为40份。

图13 填料对ACM胶料200 °C × 24 h热老化后拉伸强度变化率的影响

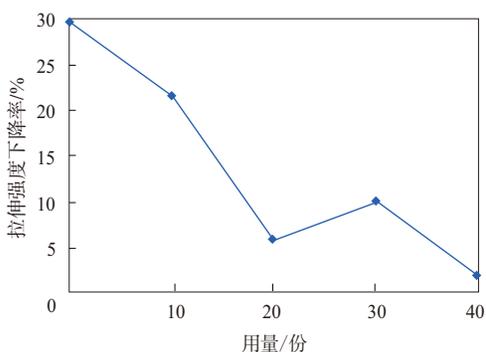


图14 陶瓷晶须TISMO用量对ACM胶料200 °C × 24 h热老化后拉伸强度变化率的影响

### 3.3 MVQ胶料性能

#### 3.3.1 硬度和分散性

填料对MVQ胶料硬度的影响见图15。从图15可以看出:填充陶瓷晶须TISMO、沉淀法白炭黑和气相法白炭黑的MVQ胶料硬度基本接近,比填充普通矿物填料的MVQ胶料硬度大。根据炼胶情

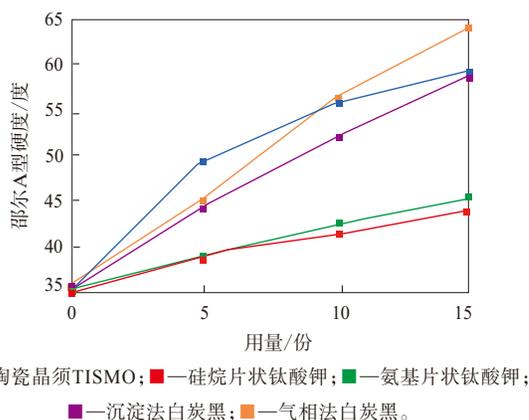


图15 填料对MVQ胶料硬度的影响

况可以得出,陶瓷晶须TISMO在MVQ中的分散性能非常好,在胶料混炼时吃粉速度比白炭黑快。

#### 3.3.2 撕裂强度

填料对MVQ胶料撕裂强度的影响见图16。从图16可以看出:与添加白炭黑等填料的MVQ胶料相比,添加陶瓷晶须TISMO的MVQ胶料撕裂强度较大;用量为10~15份时,陶瓷晶须TISMO可以大幅度提高MVQ胶料撕裂强度。

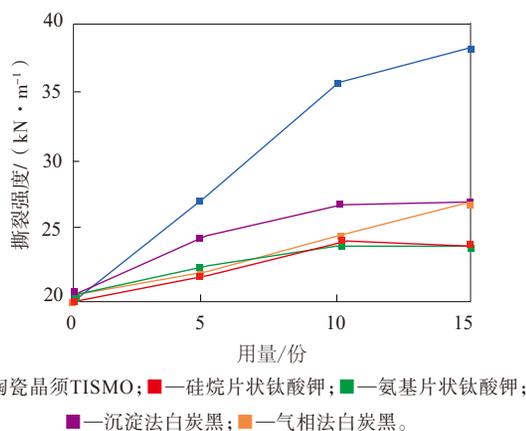


图16 陶瓷晶须TISMO用量对MVQ胶料撕裂强度的影响

#### 3.3.3 耐热老化性能

陶瓷晶须TISMO和白炭黑对MVQ胶料耐热老化性能的影响见图17。从图17可以看出,填充陶瓷晶须TISMO的MVQ胶料热老化后的性能变化明显小于填充沉淀法白炭黑的MVQ胶料。可见陶瓷晶须TISMO能在一定程度上提高MVQ胶料的耐热性能<sup>[5]</sup>。

## 4 结语

本工作将陶瓷晶须TISMO填充在不同橡胶制品胶料中,陶瓷晶须TISMO在各种胶料中的分散性能良好,能提高FKM胶料的硫化速度,增大交联密度,提高拉伸强度和撕裂强度;能提高ACM胶料的耐热老化性能;能大幅度提高MVQ胶料的撕裂强度和耐热老化性能。此外,陶瓷晶须TISMO具有很强的增白着色性能,适用于浅色橡胶制品。

除了钛酸钾晶须以外,陶瓷晶须还有氧化铝、碳化硅、碳化硼、二氧化锆、氮化铝和氮化硅晶须等品种。陶瓷晶须具有高强度、高弹性模量、低密度和良好的耐热性能。利用陶瓷晶须TISMO的这些特点,将其应用于橡胶制品,如往复式油封、耐

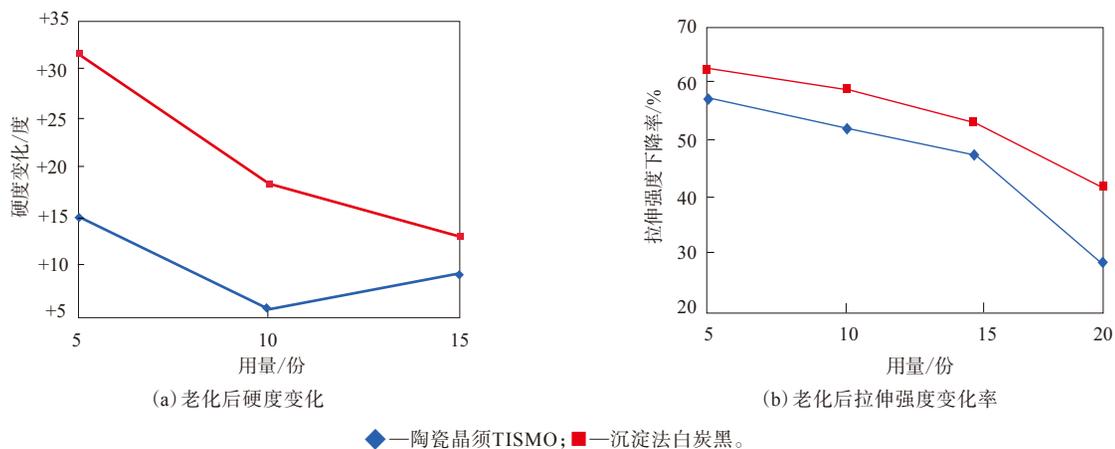


图17 陶瓷晶须TISMO和沉淀法白炭黑对MVQ胶料耐老化性能(200 °C×24 h)的影响

高压油气田橡胶配件、汽车刹车以及一些耐高温橡胶制品胶料中具有广阔前景。

#### 参考文献:

- [1] 谢遂志,刘登祥,周鸣雷. 橡胶工业手册 第2分册(修订版)[M]. 北京:化学工业出版社,1989:804.
- [2] 方晓波,刘承亚. 氟橡胶硫化机理的研究进展[J]. 有机氟工业, 2007, (4):28-34.
- [3] 刘玉强. 汽车用丙烯酸酯橡胶油封胶料配合技术[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(4):31.
- [4] Taesler Chr Wittich H, Jurgens C, et al. Polymer Whisker of Poly(4-hydroxybenzoate): Reinforcement Efficiency in Composites with Polyamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(5):783-792.
- [5] 杨盟. 钛酸钾晶须/硅橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 成都:成都理工大学, 2014.

收稿日期:2015-10-10

## Application of Ceramic Whisker TISMO in Rubber Products

QIAN Handong<sup>1</sup>, GUO Jiguang<sup>2</sup>, HE Jionghao<sup>1</sup>, SHAO Hongqi<sup>1</sup>

[1. Otsuka Materials Technology (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 201100, China; 2. Zhangjiagang Otsuka Chemical Co., Ltd, Zhangjiagang 215635, China]

**Abstract:** In this study, ceramic whisker TISMO was filled in fluorine rubber (FKM), acrylate rubber (ACM) and silicone rubber (MVQ), and its influence on the properties of those rubber compounds was investigated and compared with conventional fillers. The experimental testing results showed that the dispersion of TISMO in the rubber compounds was good. With TISMO, the curing rate of FKM compound increased; and the degree cross-linking, tensile strength and tear strength of the FKM vulcanizates increased. In ACM compound, addition of TISMO improved the heat aging resistance. TISMO could also significantly improve the tear strength and heat aging resistance of MVQ compounds.

**Key words:** ceramic whisker; potassium titanate; filler; fluorine rubber; acrylate rubber; silicone rubber; heat aging; tear strength

欢迎参加“科迈杯”第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会  
(2016年4月下旬)