

改性白炭黑在天然橡胶中的应用研究

周克刚, 张晓林*, 曹江勇, 刘金朋, 万纪君
(青岛博锐智远减振科技有限公司, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究改性白炭黑N98和W99部分替代白炭黑ZEOSIL 165N对天然橡胶性能的影响。结果表明: 改性白炭黑N98和W99填充的胶料Payne效应降低, 改性白炭黑在橡胶基体中的分散性改善, 胶料加工性能好; 改性白炭黑N98和W99部分替代白炭黑ZEOSIL 165N对硫化胶的硬度和定伸应力影响较小; 改性白炭黑N98和W99结构度低, 胶料燃烧产生的烟密度较大。

关键词: 白炭黑; 改性; 结构度; 物理性能; 烟密度

中图分类号: TQ332.4; TQ330.38⁺³

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2021)12-0595-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2021.12.0595



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶制品是由橡胶和多种配合剂经过混炼、硫化制得的复合材料, 配合剂在体系中参与了复杂的物理和化学反应。配合剂在橡胶基体中的分散决定着胶料硫化特性和性能。配合剂的分散受到橡胶种类、配合剂性质等影响^[1]。

白炭黑具有粒径小、比表面积大、表面能和表面极性高的特点, 粒子极易团聚, 影响其在橡胶中的分散性^[2-4]。同时白炭黑表面含有硅羟基, 极易对碱性促进剂和硫黄产生吸附等作用, 进而影响胶料加工性能和硫化特性^[5]。为促进白炭黑在橡胶基体中的分散, 改善白炭黑与胶料之间的结合状态, 白炭黑改性及其应用成为进一步发挥白炭黑补强作用的研究方向^[6]。

本工作研究改性白炭黑N98和W99在天然橡胶(NR)中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SMR10, 马来西亚进口产品; 炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑

ZEOSIL 165N(平均粒径为0.23 μm, 氮吸附表面积为140~180 m²·g⁻¹), 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品; 改性白炭黑N98和W99(平均粒径分别为0.18和0.23 μm, 氮吸附表面积分别为20.24和19.48 m²·g⁻¹), 青岛泰联新材料有限公司产品; 增塑剂Aflux 25, 莱茵化学(青岛)有限公司产品; 芳烃油, 德国汉圣化工公司产品。

1.2 配方

NR 100, 炭黑N550 10, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4020 2, 防老剂RD 3, 防护蜡Antilux 654 3, 增塑剂Aflux 25 3, 偶联剂Si69 2, 阻燃剂 25, 芳烃油 5, 硫化剂S-80 1.8, 促进剂CBS-80 1.2, 促进剂TBTD-70 0.7, 白炭黑 变量(见表1)。

表1 配方中白炭黑用量 份

牌 号	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
ZEOSIL 165N	20	15	10	15	10
N98	0	5	10	0	0
W99	0	0	0	5	10

1.3 主要设备和仪器

XK-160型双辊开炼机, 青岛科高橡塑机械装备有限公司产品; 3 L密炼机, 无锡阳明橡胶机械有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美

作者简介: 周克刚(1965—), 男, 山东平度人, 青岛博锐智远减振科技有限公司工程师, 学士, 主要从事铁道车辆技术与减振技术研究。

*通信联系人(zhangxiaolin_ss@errcgc.cc)

国阿尔法科技有限公司产品;BS 06型硬度计,德国BAREISS公司产品;MTS型电子拉力机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;CH-30型台式橡胶测厚仪,上海六菱仪器厂有限公司产品;GT-7014-H50型平板硫化机和GT-7042-RE型冲击弹性试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;MZ-4003B型橡胶立式疲劳试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;MOTIS型燃烧光衰减仪,莫帝斯燃烧技术(中国)有限公司产品;Q800型动态机械热分析(DMA)仪,美国TA仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

密炼机初始温度设为80℃,将NR与除硫黄和促进剂外的小料加入密炼机,混炼2 min,加入炭黑和白炭黑,待温度升至140℃,保温1 min,加入芳炔油,混炼1.5 min,排胶后在双辊开炼机上下片。

开炼机辊温设置为50℃、辊速设置为30 r·min⁻¹,在一段混炼胶中加硫黄和促进剂,左右各翻炼3次后,将辊距调整至0.5 mm,打三角包4次,辊距调至2 mm下片,放置24 h后备用。

平板硫化机设定温度为150℃,模具预热1 h,硫化压力为10 MPa,排气压力为8 MPa,排气3次,硫化时间为($t_{90}+5$ min)。

1.5 性能测试

硫化特性:按照GB/T 16584—1996采用MDR2000型无转子硫化仪测定硫化曲线,摆动弧度 $\pm 1^\circ$,频率1.67 Hz,温度145℃,每隔12 s自动记录转矩值。

物理性能: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;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,采用直角形试样。

动态力学性能:采用DMA仪进行应力扫描,应力范围0~0.52 MPa,频率1 Hz,温度35℃,拉伸模式。

燃烧性能:按照EN ISO 5659—2采用MOTIS型燃烧光衰减仪进行测试,辐照量25 kW·m⁻²,辐照距离25 mm。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

表2 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	56	50	48	53	47
F_L /(dN·m)	1.10	1.00	0.98	1.15	1.04
F_{max} /(dN·m)	11.44	11.76	11.91	11.96	12.11
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	10.34	10.76	10.93	10.81	11.07
t_{s2} /min	7.69	7.19	6.81	7.18	6.87
t_{90} /min	15.82	14.89	14.76	15.26	14.42

从表2可以看出,改性白炭黑N98和W99胶料门尼粘度较低,这是因为改性白炭黑N98和W99的结构度及表面活性低,降低了白炭黑与橡胶大分子之间的相互作用^[7]。混炼胶门尼粘度低,有利于降低混炼能耗。

从表2还可以看出:与填充白炭黑ZEOSIL 165N胶料相比,填充改性白炭黑N98和W99胶料的 t_{s2} 和 t_{90} 缩短,且随着改性白炭黑N98和W99用量的增大, t_{s2} 和 t_{90} 缩短趋势更明显;填充改性白炭黑N98和W99胶料的硫化程度高,且随白炭黑N98和W99用量的增大,硫化程度增大趋势更明显。这是因为改性白炭黑表面活性基团数量下降,对促进剂的吸附作用降低。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	53	53	53	53	53
100%定伸应力/MPa	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8
200%定伸应力/MPa	3.2	3.3	3.3	3.3	3.4
300%定伸应力/MPa	5.9	5.9	5.8	6.2	6.0
拉伸强度/MPa	22.0	21.4	19.8	21.2	20.2
拉伸伸长率/%	644	616	589	602	592
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	37	36	37	36
回弹值/%	67	69	71	69	71

从表3可以看出,改性白炭黑N98和W99部分替代白炭黑ZEOSIL 165N后,硫化胶的硬度、定伸应力和撕裂强度没有明显变化,拉伸强度和拉伸伸长率降低,回弹值提高,且随着改性白炭黑N98和W99用量增大,变化幅度愈加明显,说明改性白炭黑N98和W99与橡胶大分子相互作用力降低。

2.3 动态力学性能

硫化胶的储能模量、损耗模量和损耗因子与

应变(ϵ)的关系曲线分别如图1—3所示。

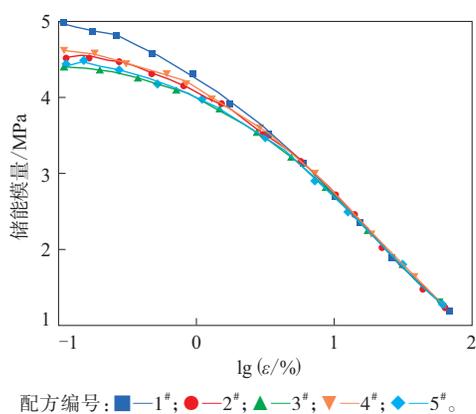


图1 硫化胶的储能模量-应变曲线

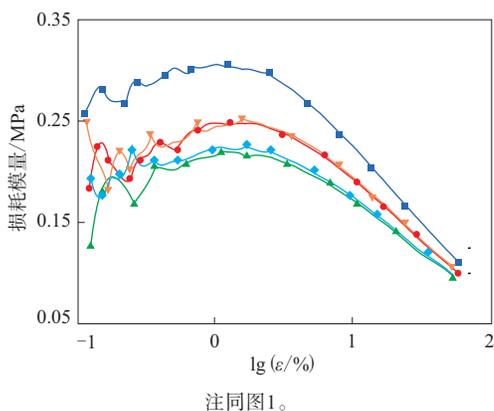


图2 硫化胶的损耗模量-应变曲线

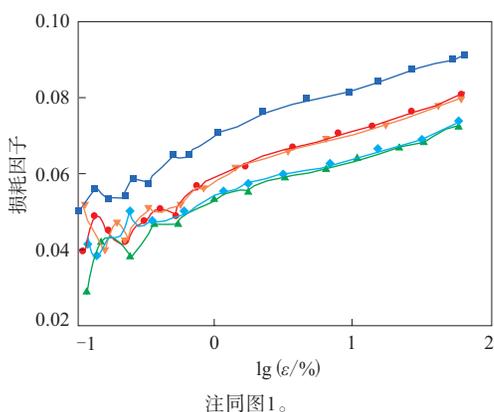


图3 硫化胶的损耗因子-应变曲线

从图1—3可以看出:采用改性白炭黑N98和W99部分替代白炭黑ZEOSIL 165N,硫化胶的储能模量降低,Payne效应减弱,表明改性白炭黑分散性较好、聚集体少;填充改性白炭黑硫化胶的损耗模量低,损耗因子小,表明改性白炭黑与橡胶大

分子之间、改性白炭黑之间的相互作用弱;在相同用量下,两种改性白炭黑的动态力学性能没有明显区别,说明两种改性白炭黑的补强效果相近。

2.4 燃烧性能

我公司主要生产轨道车辆用零部件和应用于相关轨道车辆的防火橡胶件,故对硫化胶的燃烧性能进行测试。硫化胶的燃烧性能如表4所示,燃烧烟密度曲线如图4所示。

表4 硫化胶的燃烧性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
最大烟密度	616	706	759	708	799
达到最大烟密度的时间/s	446	409	333	466	416
开始4 min时的烟密度	563	622	674	605	671

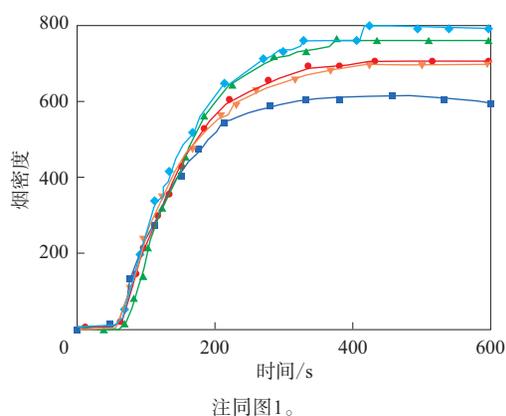


图4 硫化胶的燃烧烟密度曲线

从表4和图4可以看出,改性白炭黑N98和W99部分替代白炭黑ZEOSIL 165N后,硫化胶的燃烧烟密度增大,且改性白炭黑用量越大,烟密度增幅越大,这是因为改性白炭黑N98和W99的结构度极低,填料与橡胶大分子的结合性差,不利于燃烧过程中成碳,难以形成含硅覆盖层保护炭层下橡胶基体的内部结构。

3 结论

(1)改性白炭黑N98和W99氮吸附表面积小,结构度低,与橡胶基体之间以及与白炭黑之间的相互作用力弱,在橡胶基体中的分散性好,胶料加工性能改善。

(2)改性白炭黑N98和W99部分替代白炭黑ZEOSIL 165N,对硫化胶的硬度和定伸应力的影

响较小,硫化胶的储能模量和损耗模量降低。

(3) 改性白炭黑N98和W99部分替代白炭黑ZEOSIL 165N,硫化胶的燃烧烟密度增大,表明改性白炭黑结构度低,不利于提高胶料的燃烧性能。

参考文献:

- [1] PUTMAN M C, PUTMAN J B. The effect of silica dispersion on physical properties[J]. Rubber World, 2006, 233 (6) : 39-44.
- [2] 张永军,王辰辰,沈家锋. 碳包覆白炭黑的制备及其在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (8) : 894-900.

- [3] 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.
- [4] MAJESTE J C, VINCENT F. A kinetic model for silica-filled rubber reinforcement[J]. Journal of Rheology, 2015, 59 (2) : 405-427.
- [5] CHOI S S, NAH C, JO B W. Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbon black: Influence of cure accelerator content and filler dispersion[J]. Polymer International, 2010, 52 (8) : 1382-1389.
- [6] 燕鹏华,梁滔. 白炭黑改性及其在橡胶中的应用研究进展[J]. 橡胶科技, 2015, 13 (10) : 9-13.
- [7] 王丹灵,宋义虎,冯杰,等. 白炭黑的特性及其硅烷化反应机理和混炼工艺[J]. 轮胎工业, 2020, 40 (9) : 515-525.

收稿日期: 2021-06-07

Study on the Application of Modified Silica in Natural Rubber

ZHOU Kegang, ZHANG Xiaolin, CAO Jiangyong, LIU Jinpeng, WAN Jijun

(Qingdao Borui Zhiyuan Anti-vibration Technology Co., Ltd, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, modified silica N98 and W99 were applied to replace part of the silica ZEOSIL 165N in the natural rubber compounds and the effect of modified silica N98 and W99 on the properties of the compounds was studied. The results showed that, the Payne effect of the compounds filled with modified silica N98 and W99 was reduced, the dispersibility of the modified silica in the rubber matrix was excellent, and the processability of the compounds was good. The modified silica N98 and W99 had little effect on the hardness and modulus of the vulcanizates. The structure degree of the modified silica N98 and W99 was low, and the smoke density in the combustion of the compounds was high.

Key words: silica; modification; structure degree; physical property; smoke density

吉林石化己烷脱烯烃吸附技术成功实现工业化

截至2021年11月10日,由吉林石化公司研究院自主开发的己烷脱烯烃吸附技术在吉林石化公司有机合成厂乙丙橡胶C线装置已成功运行53天。试验数据显示:采用新技术后,装置溴值指数下降了61%,充油型J-3092E乙丙橡胶产品的门尼粘度指标缩窄66.6%,聚合稳定性明显提高,产品合格率由96.59%提高至98.59%。经测算,过去平均每年烯烃处理量为880 t,增加吸附罐后,预计装置每年至少可减少烯烃处理量500 t,节约对外处理费用100余万元。

据了解,2019年吉林石化公司研究院在工厂调研工作中发现,当时工厂采取管线外送加氢处理的方式来处理己烷中不饱和烯烃,己烷中的烯烃会影响聚合反应过程,直接影响产品质量,还增加了离线处理费用,己烷也有一定的损耗。吉林

石化研究院联合工厂针对乙丙橡胶己烷溶液溴值高、产品气味大、离线处理费用高的问题合作开展了“己烷脱烯烃工业化应用项目”项目。

项目组探索对不饱和烯烃的有效吸附手段,经过系统排查和大量试验,从16种吸附剂中最终确定已被废弃的分子筛催化剂经过再生后可有效吸附己烷中的不饱和烯烃,进而降低己烷溴值。中试试验验证了该研究结果的可靠性。2021年年初,项目组完成了基础设计和装置设计、批量吸附剂准备以及装置现场安装、吸附剂填装等工作。2021年9月19日乙丙橡胶C线装置一次开车成功。该项目成功实现工业化,为吉林石化公司乙丙橡胶装置生产稳定、收率提高和质量提升提供了有效的支持,经济效益提高,也为产品向高端市场进军奠定了坚实基础。

(张晓君 郭睿达)