

绿色炭黑对橡胶性能影响的研究

张喜亮, 韩晶杰, 李慧, 吴驰飞
(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

炭黑是工业应用最早的纳米粉体材料。自从第一次世界大战期间作为橡胶补强填料以来, 炭黑一直广泛应用于世界橡胶工业。因为其无法比拟的补强效果, 其在橡胶工业中的地位是不可代替的。然而, 目前商业炭黑还存在着一些问题, 如: 还有待进一步降低其滚动阻力、提高其抗湿滑性等。为解决这些问题, 国外开发了低滞后炭黑和转化炭黑, 但其力学性能受到一定影响。

在炭黑改性方面, 科学家们也做了大量的研究, 因其多为液相中的改性, 成本比较高, 不适宜扩大规模。本文作者曾提出“乙烯基单体原位固态接枝改性炭黑的方法”, 并报道了马来酸酐改性炭黑、丙烯酸丁酯改性炭黑对天然橡胶粘合及动态力学性能的影响。本文报道一种全新的炭黑改性方法。其最大工艺特点是可以将炭黑改性剂加入到用于湿法造粒的水中, 经湿法造粒工艺过程实现改性炭黑的工业化生产。我们称该种改性炭黑为“绿色炭黑”, 其原因有以下几点:

1. 低滚动阻力, 降低油耗, 减少温室气体排放;
2. 颗粒有一定刚度, 加工过程中不飞扬, 经辊压后即成片状, 吃粉快, 易分散, 改善生产及加工环境;
3. 成倍提高橡胶制品的疲劳寿命, 减少橡胶废弃物。

绿色炭黑的主要性能特点有以下几方面:

1. 低生热、低滚动阻力、高回弹性;
2. 高扯断强度、高扯断伸长率, 与金属的高粘合强度;
3. 颗粒有一定刚度, 加工过程中不飞扬; 加工性能好, 吃粉快, 改善生产及加工环境, 提高炼胶效率;
4. 基于其优异的加工性能, 有可能实现高效低温炼胶, 从而推动实现橡胶工业高效连续“流水

生产线”的开发。

1 实验部分

1.1 原料

烟片天然橡胶, 丁苯橡胶。炭黑, 上海立事化工股份有限公司, 上海卡博特炭黑有限公司产品。促进剂 DM、促进剂 CZ、防老剂 4010NA、不溶硫黄 IS 60、氧化锌、硬脂酸等均为商业产品。绿色改性炭黑, 自制。

1.2 试样制备

橡胶 100; 炭黑 65; 氧化锌 8; 硬脂酸 2; 防老剂 2; CZ 0.6; DM 0.6; IS 60 2.5。

在 $\varnothing 160$ 双辊开炼机 ($152 \times 305\text{mm}$) 上制备混炼胶, 辊筒速比为 1: 1.42。加料顺序为: 橡胶 $\rightarrow$ 小料 $\rightarrow$ 炭黑 $\rightarrow$ 硫黄, 胶料放置过夜后硫化、测试。

实验设备包括: $\varnothing 160$ 双辊开炼机 ($152 \times 305\text{mm}$); 25t 平板硫化机; Haak 混炼机; RPA2000。

1.3 测试与分析

日本 UBM Rheogel E4000 动态力学分析仪对硫化胶进行动态力学测试分析。测试条件: 频率 11Hz, 温度 $-90 \sim +120^\circ\text{C}$, 升温速率每分钟 3°C , 采用拉伸夹具。

2 结果与讨论

2.1 绿色炭黑对橡胶混炼过程中胶料生热的影响

图 1 是商品 N330 炭黑与绿色改性 N330 (GN330) 炭黑在混炼过程中生热曲线对比。可以看出, 混炼开始后, 添加商品炭黑的胶料温度迅速上升, 而添加绿色炭黑的胶料温度上升缓慢。两个样品混炼相同时间, 混炼结束时, 添加商品 N330 炭黑的胶料温度为 129.9°C , 而添加绿色炭

黑的胶料温度仅为 109.4℃。

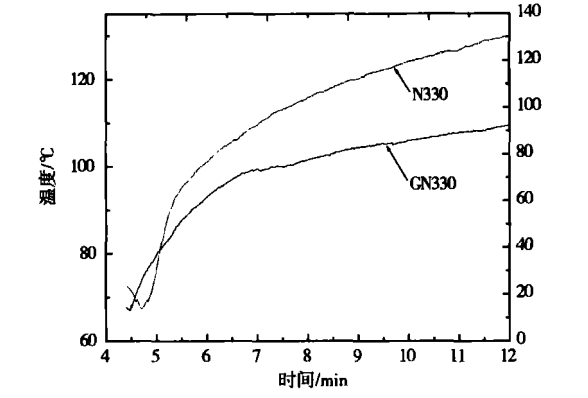


图 1 商品 N330 炭黑与绿色 N330 炭黑混炼过程中生热

2.2 绿色炭黑 N330 对硫化天然橡胶动态力学性能的影响

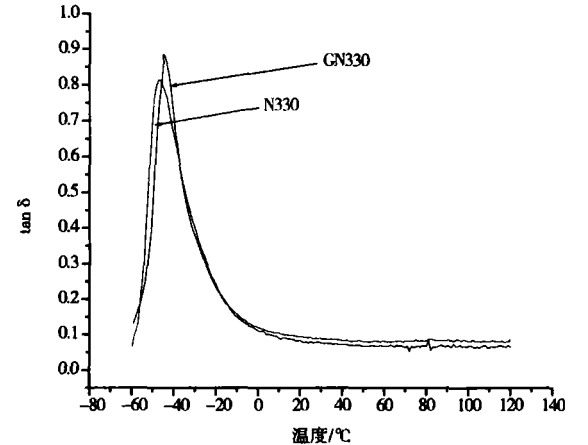


图 2 填充 N330 炭黑和 GN330 炭黑的硫化天然橡胶的动态力学性能图谱

表 1 绿色炭黑与商业炭黑特征温度下 tan δ 数值对比			
炭黑牌号	N330	GN330	变化率 / %
tan δ 0℃	0.123	0.111	- 7.5
tan δ 60℃	0.0827	0.0665	- 19.6
tan δ 90℃	0.0791	0.0679	- 17.6

图 2 和表 1 是用绿色炭黑与商业 N330 炭黑补强的硫化天然橡胶的动态力学图谱及特征温度下的 tan δ 数据表, 其中 GN330 为绿色 N330 炭黑, 变化率为采用绿色炭黑代替商品 N330 炭黑后, 特征 tan δ 的变化率。可以看出, 绿色炭黑比商业 N330 炭黑 60℃ 的 tan δ 值明显降低约 20%, 说明改性明显降低了 N330 炭黑的滚动阻力; 同时胶料 90℃ 的 tan δ 值降低约 17.6%, 说明绿色炭黑的使用使胶料的疲劳生热大幅降低。

2.3 绿色炭黑 N220 对硫化丁苯橡胶动态力学性能的影响

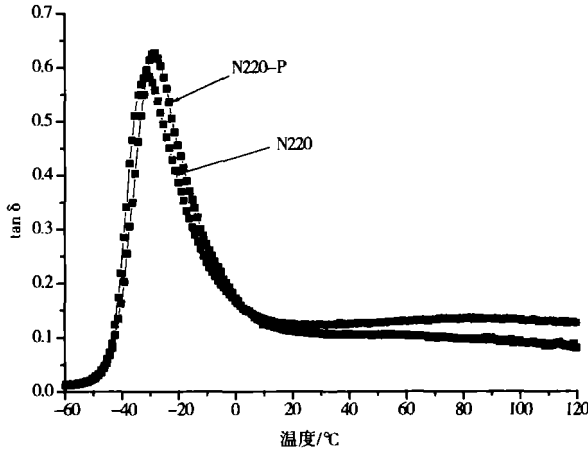


图 3 填充 N220 炭黑和 GN220 炭黑的硫化丁苯橡胶的动态力学性能图谱

表 1 绿色炭黑与商业炭黑特征温度下 tan δ 数值对比			
炭黑牌号	N220	GN220	变化率 / %
tan δ 0℃	0.167	0.172	+ 3
tan δ 60℃	0.129	0.104	- 19.4
tan δ 90℃	0.134	0.0985	- 26.5

图 3 和表 2 是用绿色 N220 炭黑与商业 N220 炭黑补强的硫化丁苯橡胶的动力学图谱及特征温度下的 tan δ 数据表, 其中 GN220 为绿色 N220 炭黑, 变化率为采用绿色炭黑代替商品 N220 炭黑后, 特征 tan δ 的变化率。可以看出, 绿色 N220 炭黑比商业 N220 炭黑 60℃ 的 tan δ 值明显降低, 降低约 20%, 说明与 N220 炭黑相比, 绿色炭黑明显降低了硫化丁苯橡胶的滚动阻力; 同时胶料 90℃ 的 tan δ 值降低约 26.5%, 说明绿色炭黑还大幅降低了胶料的疲劳生热。

2.4 绿色炭黑对硫化天然橡胶力学性能及动态疲劳性能的影响

表 3 绿色炭黑与普通炭黑物理机械性能对比		
	商品炭黑	绿色炭黑
硬度	80	78
300% 定伸强度 / MPa	17.7	19.0
断裂伸长率 / %	372	401
断裂强度 / MPa	22.4	25.5
回弹性能 / %	26	32
粘接强度 / MPa	6.9	9.5

表 3 所列数据是分别采用普通炭黑、绿色炭黑的天然橡胶胶料的物理机械性能对比。可以看出, 对于同样的配方, 用绿色炭黑代替普通商业炭

黑后,硫化胶的断裂强度、断裂伸长率、300%定伸应力、回弹性、与金属粘合强度均有明显提高,硬度略有降低。

表 4 采用普通炭黑、绿色炭黑的橡胶制品与美国样品疲劳性能对比

疲劳次数	商品炭黑开发品	美国样品	绿色炭黑开发品
40000	80℃, 完全破坏	51.9℃, 良好	34.0℃, 良好
75000	-	46.7℃, 良好	32.4℃, 良好
100000	-	49.8℃, 良好	37.0℃, 良好
125000	-	67.0℃, 完全破坏	34.5℃, 良好
150000	-	-	38.5℃, 良好
196135 试验结束	-	-	44.5℃, 裂缝

注: 试验条件: 加载±50kN, 加载频率 0.5Hz

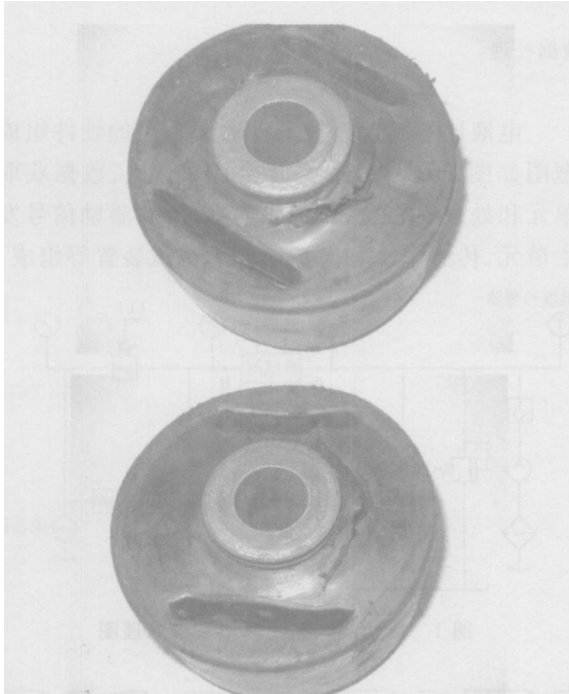


图 4 本品开发品疲劳 19.6 万次的实物照片

(上接第 10 页)

从表 6 可以看出,同正常配方相比,采用试验配方生产的内胎,拉伸强度、胶垫与胎身粘合强度和接头强度有所降低,但能满足国标要求,成品其它解剖性能亦能满足国标要求。经装车试验,成品内胎未发现异常情况。

用试验配方代替正常配方,每年降低原材料成本 40 万余元,经济效益可观。

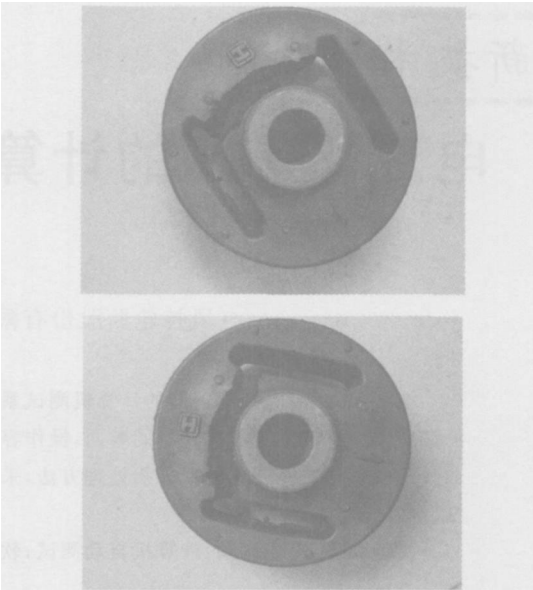


图 5 美国样品疲劳 12.5 万次的实物照片

图 4、5 是采用绿色炭黑开发的某橡胶制品与美国样品疲劳实验后的实物照片。可见,采用绿色炭黑的橡胶制品,最大生热比采用普通炭黑降低约 44%以上,疲劳寿命提高约 5 倍;与美国样品相比,最大生热降低 33%以上,疲劳寿命提高 50%以上。

3 结论

- 1. 绿色 N330 炭黑能大幅降低硫化天然橡胶的滚动阻力、疲劳生热。
- 2. 绿色 N220 炭黑可大幅降低硫化丁苯橡胶的滚动阻力、疲劳生热;并对胶料抗湿滑性稍有提高。
- 3. 绿色炭黑的性能决定于炭黑的牌号、生产厂家、改性剂配方及所采用的橡胶品种。

3 结语

MC 炭黑对胶料有一定的补强作用,能替代补强剂 GPM 用于内胎胶料中。MC 炭黑价格适中,密度小,在农业轮胎内胎胶配方中应用可以降低成本,为企业创造一定的经济效益。通过合理配方调整,使用 MC 炭黑生产的内胎物理机械性能满足国标要求,产品质量稳定。