

新产品 新技术

非石油资源补强填充剂 Shungit
用于轮胎和橡胶制品的研究

A. Chakravarty, S. N. Chakravarty

Shungit 是一种具有特殊结构的天然材料,它由结晶硅酸盐粒子均匀分散在无定形碳基质中生成。它的主要成分是类似富勒烯的 Shungit 碳(含量多达 80%)。在碳和硅酸盐之间有很强的键连接。Shungit 的特点是具有高密度、高化学稳定性和良好的导电性能。细粉末状的 Shungit 能部分替代胶料中的炭黑和白炭黑。

本文介绍一种非石油资源的含碳填充剂 Shungit 用于汽车轮胎胎体胶、胎圈胶、三角胶及胎面胶中替代部分炭黑和白炭黑的研究结果。

1 Shungit 的基本性质

X 射线分析表明,Shungit 是由约 30%球状无定形、亚稳态的碳和约 70%高分散的硅酸盐粒子组成。Shungit 中的碳是非结晶型的,呈石墨状结构。细粉末状的 Shungit 具有高的导热性、高比热、高导电性能和消磁特性,它能吸收微波辐射。在 Shungit 颗粒表面,有一定量可被溶剂抽提出来的有机物质,其作用类似“内部”增塑剂或工艺操作助剂。经核磁共振鉴定表明,这些物质为脂肪族化合物。Shungit 的基本性质和化学组成见表 1。

橡胶工业使用三类填充剂以求得混炼胶加工性能、硫化胶物理性能和生产成本之间的平衡:(1)补强填充剂;(2)半补强填充剂;(3)价格低廉的非补强填充剂。按总的物理化学性能和结构参数特点,可将 Shungit 归为第二和第三类填充剂,但它在胶料中的作用还可进一步扩展。

2 实验

电子天平、型号为 Model PL2000 的布拉本

表 1 Shungit 的基本性质

项 目	数 据
外观	不含杂质的黑色细粉
碳含量/ %	≥ 20
105 ℃加热减量/ %	≤ 2.5
灰分含量/ %	≤ 75
堆密度/(g · dm ⁻³)	250 ~ 350 (0 ~ 10), 300 ~ 450 (0 ~ 20)
水抽提液 pH 值	3.5 ~ 6.5
325 目筛余物含量/ %	≤ 0.05
组分含量/ %	SiO ₂ 57.0, TiO ₂ 0.2, Al ₂ O ₃ 4.0, FeO 2.5, Mg 1.5, CaO 0.3, Na ₂ O 0.2, K ₂ O 1.5, S 1.2, C 29.0, H ₂ O 2.6

德塑性仪 (Brabender Plasticorder)、实验室用双辊开炼机、橡胶加工分析仪 PRA 2000, 门尼粘度仪 MV-2000、液压平板硫化机、型号为 Model 1445 的 Zwick 拉力试验机、热空气老化箱、德墨西亚屈挠试验机 (DE-Mattia Flexometer)、邵尔硬度计、DIN 磨耗试验机、Dunlop Tripsometer 弹性试验机、Metrovib Model VA-4000 动态力学分析仪被用于本试验研究。

全部混炼配合剂来源于复合标准公司, Shungit 由俄罗斯尚吉特国际碳业公司提供, 直径 1 mm 的胎圈钢丝(镀黄铜)和 (1870 dtex/2) 尼龙帘布用于试验。

研究用胶料配方和试验结果由相应的表给出。

除硫化剂外配合剂加入布拉本德塑性仪进行混炼, 制得母胶在开炼机上添加硫化剂制成标准试验胶片。混炼条件如下: 填充因数 0.9; 混炼室初始温度 30 ℃; 转子转速 50 r · min⁻¹; 混炼时间为 10 min。

用门尼粘度仪测定门尼粘度 [ML(1+4)100 ℃] 和门尼焦烧时间 (t₅, 120 ℃)。

3 橡胶性能分析

使用 RPA 2000 橡胶加工性能分析仪测定胶料硫化特性,也就是焦烧时间和最佳硫化时间,包括最小转矩(M_L)和最大转矩(M_H),并研究胎面胶的 FST(频率、应变和温度关系)。

本研究实验条件如下。

- 1. 在温度为 100 ℃,应变为 0.5°时,频率变化范围为 2~2 000 r·min⁻¹。
- 2. 在温度为 100 ℃,频率为 6.0 r·min⁻¹时,应变为 0.1°~90°。
- 3. 在频率为 100 r·min⁻¹,应变为 0.5°时,温度变化范围为 40~100 ℃。

在上述实验条件下,记录剪切模量、tan δ 和损耗模量。

制样:有关试样使用标准模具进行模制,硫化时间采用流变仪测得的数据。

物理性能:用 Zwick 拉力试验机(Model14450)按 ASTM/BS/IS 标准进行测试。

动态力学性能:上述模制试样用动态力学分析仪(DMA)在拉伸压缩频率为 10 Hz,静态应变

为 2.5%,动态应变为 0.5%,试验温度范围在 0~60 ℃条件下进行试验,在此条件下记录储存模量和 tan δ。

4 结果与讨论

4.1 混炼

在含炭黑的胶料的混炼过程中,Shungit 显示出工艺操作助剂的特性,它们加快了混炼操作,使填充剂迅速分散,减少粉尘,增加弹性体复合材料的塑性,流动性好,有利于橡胶、镀黄铜钢丝帘线的粘合,改善胶料在开炼机上的操作,挤出和压延部件表面质量改善。

如前所述,Shungit 有助于橡胶的混炼操作,能帮助补强填充剂在橡胶中混入和分散。这由混炼过程中的负荷峰值转矩、最大峰值转矩和由混炼开始到结束时的能耗得到证实(见表 2)。在各种胶料(胎体胶、胎圈胶和胎面胶)中,含 Shungit 的胶料具有较低的负荷峰值和能耗,Shungit 呈现工艺操作助剂的特性,胶料较低的能耗可以缩短混炼周期,提高混炼阶段的生产效率。

表 2 用布拉本德塑性仪测试的混炼参数

项 目	胎体		胎圈		胎面	
	CS-0	CS-10	BS-0	BS-20	TS-0	TS-20
负荷峰值转矩/(N·m)	116.8	115.8	53.5	42.7	90.5	49
最大峰值转矩/(N·m)	147.4	120.0	190.2	201.4	193.9	196.4
结束峰值转矩/(N·m)	95.8	85.9	129.7	149.3	116.2	132.0
混炼过程能耗/(kJ·m ⁻¹)	317.1	290.50	354.5	306.4	378.7	343.8

4.2 在轮胎中应用的评价

Shungit 用于汽车轮胎胶料,如用于胎面胶、胎体胶、胎圈胶和三角胶,胶料可为天然橡胶(NR)或合成橡胶(IR, SBR, BR)单一胶种或其并用胶。在亚洲国家广泛用于大规格轮胎。试验结果列于下述相应表中。

4.2.1 胎体胶

NR 胎体胶配方和性能分别见表 3 和表 4。由表 3 和表 4 可看出,在含炭黑的 NR 胎体胶中加入 10 份 Shungit,胶料的门尼粘度变化不大,焦烧安全性有明显改善,正硫化时间(t_{90})稍延长。加入 Shungit 后硫化胶的硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度没有负面影响,定伸应力还有所提高。在 100 ℃热空气老化 72 h 后的性能也与原胶料相当。

浸胶尼龙帘线(1870dtex/2)试验表明,含 Shungit 的胶料粘合性能有所改善。

典型的 IR 胎体胶性能见表 5。

表 3 NR 胎体胶配方 份

组 分	CS-0	CS-10
NR(经塑炼)	100	100
木松香	2	2
炭黑 N660	30	30
Shungit	0	10
芳香油	4	4
氧化锌	5	5
硬脂酸	2	2
防老剂 TDQ	1	1
防老剂 6PPD	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5
不溶性硫黄	1.9	1.9
促进剂 CBS	0.9	0.9
总计	148.8	158.8

表 4 NR 胎体胶性能

项 目	CS-0	CS-10
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	24	26
门尼焦烧时间(t_5 , 120 ℃)/ min	17. 7	20. 2
硫化特性数据(150 ℃)		
M_H / (dN · m)	96. 87	101. 64
M_L / (dN · m)	3. 017	3. 086
M_H - M_L / (dN · m)	93. 853	98. 554
t_2 / min	2. 37	2. 58
t_{90} / min	3. 92	4. 43
密度/(Mg · m ⁻³)	1. 06	1. 10
邵尔 A 型硬度/度	49	51
100%定伸应力/M Pa	1. 27	1. 57
300%定伸应力/M Pa	4. 61	5. 29
拉伸强度/ MPa	26. 07	24. 99
拉断伸长率/%	690	680
撕裂强度/(N · m ⁻¹)	40	41
割口增长 12 mm/ r	44 100	37 110
100 ℃× 72 h 老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	+ 3	+ 2
拉伸强度变化率/%	- 85	- 87
拉断伸长率变化率/%	- 73	- 79
H 抽出力/N	400	460

表 5 填充 Shungit 的 IR 胎体胶性能

项 目	706	707	708
Shungit 用量/ 份	0	5	10
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	70	70	70
门尼焦烧时间($t+5$, 130 ℃)/ min	10	9	9
M_H / (dN · m)	52. 7	57. 1	58. 8
t_{90} / min	10. 5	10	11
硫化胶性能(155 ℃× 20 min)			
邵尔 A 型硬度(20 ℃)/ 度	63	66	68
300%定伸应力/ MPa	11. 5	11. 2	12. 4
拉伸强度/ MPa	24. 3	24. 3	21. 9
拉断伸长率/%	528	514	484
回弹值/%			
20 ℃	44	43	43
100 ℃	59	60	59
动态模量(E)/ MPa			
20 ℃	49. 6	53. 8	54. 5
100 ℃	41. 8	46. 2	49. 2
70 ℃重复拉伸($E=100\%$)			
疲劳寿命/ kr	75. 4	85. 4	55. 5
H 抽出力(20 ℃)/ N	83	76	81
100 ℃× 72 h 老化后			
拉伸强度保持率/%	62	68	66
H 抽出力率/%	107	136	126

由表 5 数据可看出, 胶料中 Shungit 用量加到 10 份时, 除拉断伸长率以外, 硫化胶的大多数性能与原胶料相近。随着 Shungit 用量增加, 有的性能稍有降低, 硬度和动态模量则略有提高。老化后帘

线粘合强度保持较好, 这对充气轮胎很重要(尤其是满负荷的卡车轮胎在行驶过程中升温较高)。Shungit 填充量高时, 胶料疲劳寿命会缩短。

4.2.2 胎圈胶

采用 NR/SBR 胎圈胶。含炭黑的胎圈胶中加入 20 份 Shungit 的配方和胶料性能分别见表 6 和 7。从表中可看出含 Shungit 的胶料门尼粘度增加, 焦烧安全性提高, 正硫化时间延长。硬度增加 5 度, 定伸应力有所改善, 拉伸强度和拉断伸长率稍有下降。100 ℃× 72 h 老化后, 含 Shungit 的胶料拉伸强度保持率有一定的提高。

表 6 NR/ SBR 胎圈胶配方 份

组 分	BS-0	BS-20
NR(经塑炼)	70	70
SBR1502	30	30
再生胶	50	50
炭黑 N660	120	120
Shungit	0	20
芳香油	10	10
树脂	5	5
氧化锌	4	4
硬脂酸	2	2
防老剂 TDQ	1. 5	1. 5
不溶性硫黄	6. 2	6. 2
促进剂 MBS	1. 5	1. 5
防老剂 PVI	0. 2	0. 2
总计	300. 4	320. 4

表 7 NR/ SBR 胎圈胶性能

项 目	BS-0	BS-20
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	43	52
门尼焦烧时间(t_5 , 120 ℃)/ min	12. 3	14. 9
硫化特性数据(150 ℃)		
M_H / (dN · m)	147. 81	166. 15
M_L / (dN · m)	10. 16	11
M_H - M_L / (dN · m)	137. 65	155. 15
t_2 / min	1. 23	1. 54
t_{90} / min	3. 51	5. 65
密度/(Mg · m ⁻³)	1. 25	1. 29
邵尔 A 型硬度/度	75	80
100%定伸应力/M Pa	5. 23	6. 37
300%定伸应力/ MPa	11. 27	
拉伸强度/ MPa	13. 82	12. 25
拉断伸长率/%	290	200
橡胶与胎圈钢丝粘合力/ N	637	754
100 ℃× 72 h 老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	+ 12	+ 10
拉伸强度变化率/%	- 48	- 51
拉断伸长率变化率/%	- 79	- 75

胎圈钢丝抽出试验表明,含 Shungit 的胶料粘合强度有明显提高。

SR 并用胶的胎圈胶和三角胶中加入不同用量的 Shungit,胶料性能分别见表 8 和表 9。

由表 8 可看出,加入 Shungit 的胶料门尼粘度稍有提高,在高填充量(15 和 20 份)时,焦烧安全性下降,正硫化时间变化不大,但在 Shungit 用量为 20 份时稍缩短。随着 Shungit 用量增大(达到 20 份),定伸应力增加,拉伸强度降低。在 Shungit 用量为 10 份时,疲劳寿命缩短,但在高填充量(20 份)时却显著提高。

IR/SBR 三角胶在 Shungit 用量分别为 5, 10 和 15 份时,可看出 Shungit 对门尼粘度、焦烧安全性和正硫化时间没有明显的影响,定伸应力稍提高,拉伸强度和拉断伸长率略降低,硬度和弹性没有明显变化。

4.2.3 胎面胶

在含炭黑的 NR/BR 卡车轮胎胎面胶中添加 20 份 Shungit,胶料配方和性能分别见表 10 和表 11。由表 11 可看出,含 Shungit 的胶料门尼粘

度、焦烧安全性和正硫化时间与原胶料很接近,硬度和定伸应力稍提高,拉伸强度和拉断伸长率略下降,德墨西亚屈挠试验割口增长减小,100 ℃× 72 h 老化后性能与原胶料相近。

在含白炭黑/炭黑的 NR/BR 胎面胶中添加

表 10 NR/BR 胎面胶配方 份

组 分	TS-0	TS-20
NR	60	60
BR(高顺式)	40	40
炭黑 N339	55	55
Shungit	0	20
芳香油	9	9
树脂	2	2
氧化锌	5	5
硬脂酸	3	3
M.C 蜡	1	1
防老剂 TDQ	1	1
防老剂 6PPD	3	3
硫黄	2.3	2.3
促进剂 MBS	0.8	0.8
总计	182.1	202.1

表 11 NR/BR 胎面胶性能

项 目	TS-0	TS-20
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	50	53
门尼焦烧时间(t_5 , 120 ℃)/min	20.0	19.8
硫化特性数据(150 ℃)		
$M_H/(dN \cdot m)$	112.85	117.3
$M_L/(dN \cdot m)$	10.94	12
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	101.91	105.3
t_2/min	3.01	2.74
t_{90}/min	5.62	5.42
密度/(Mg · m ⁻³)	1.12	1.19
邵尔 A 型硬度/度	64	68
100%定伸应力/M Pa	2.45	3.04
300%定伸应力/M Pa	10.09	11.66
拉伸强度/M Pa	23.42	20.78
拉断伸长率/%	600	510
割口增长 12 mm/r	15 970	14 750
100 ℃× 72 h 老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	+10	+9
100%定伸应力变化率/%	+88	+87
拉伸强度变化率/%	-54	-57
拉断伸长率变化率/%	-58	-63
回弹值/%	62	60
DMA 性能(频率 10 Hz, 静应变 2.5%, 动应变 0.5%)		
0 ℃时的 tanδ	0.331	0.308
60 ℃时的 tanδ	0.226	0.217
0 ℃时的动态模量/M Pa	9.61	10.9
60 ℃时动态模量/M Pa	6.72	8.01

表 8 Shungit 用于 SR 并用胎圈胶性能

项 目	709	710	711	712
Shungit 用量/份	0	10	15	20
塑性值	0.3	0.31	0.28	0.27
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	89	91	96	96
门尼焦烧时间($t+5$, 130 ℃)/min	16.5	15	14.5	14.5
t_{90}/min	12.5	11.5	12	11
硫化胶性能(150 ℃× 20 min)				
200%定伸应力/MPa	10.5	11.5	11.6	12.4
拉伸强度/MPa	21.2	20	18.9	17.8
回弹值(100 ℃)/%	36	42	42	35
屈挠疲劳寿命				
($E=70\%$, 温度 20 ℃)/kr	184.4	106.3	92.7	286.7

表 9 IR/SBR(并用比 80/20)三角胶的性能

项 目	1	2	3	4
Shungit 用量/份	0	5	10	15
塑性值	0.38	0.37	0.35	0.41
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	79	80	82	79
门尼焦烧时间($t+5$, 130 ℃)/min	8	7	7	7.5
t_{90}/min	8.5	8	9	8.5
硫化胶性能(150 ℃× 20 min)				
邵尔 A 型硬度(20 ℃)/度	80	82	84	83
200%定伸应力/MPa	12.1	13.6	13.7	13.2
拉伸强度/MPa	18.8	17.7	16.6	16.1
拉断伸长率/%	320	269	250	252
回弹值(100 ℃)/%	47	48	49	52

不同配合量的 Shungit, 胶料配方和性能分别见表 12 和表 13。由表 13 可看出, Shungit 替代胎面胶中的白炭黑有很好的效果, 几乎所有物理性能如硬度、定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率以及抗割口增长性能均很接近原白炭黑配方胶料, 仅撕裂强度略有降低。

在 70℃×72 h 老化后, 用 Shungit 部分替代白炭黑的胶料其各项性能保持率均接近原胶料, 故可推荐 Shungit 用于“绿色轮胎”, 在当前是轮胎的发展方向。此外, 用 Shungit 替代白炭黑还能降低生产成本。

在 IR/BR/SBR 卡车和农业轮胎胎面胶中使用 Shungit, 试验结果见表 14。

在不含和分别含 5, 10, 15 份 Shungit 的胎面胶性能对比中, 我们发现用 10 份 Shungit 时, 胶

表 12 含白炭黑和 Shungit 的胎面胶配方 份				
组 分	I	II	III	
N R	60	60	60	
BR	40	40	40	
炭黑 N339	50	50	50	
Shungit	0	10	15	
白炭黑(VN3)	15	10	5	
芳烃油	8	9	9	
树脂	2	2	2	
氧化锌	5	5	5	
硬脂酸	3	3	3	
M.C 蜡	1	1	1	
防老剂 TDQ	1	1	1	
防老剂 6PPD	2.5	2.5	2.5	
硫黄	2.3	2.3	2.3	
促进剂 MOR	0.8	0.8	0.8	

表 13 含 Shungit 和白炭黑的胎面胶性能				
项 目	I	II	III	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.17	1.16	1.18	
邵尔 A 型硬度/度	60	60	61	
100%定伸应力/M Pa	1.79	1.76	1.86	
300%定伸应力/M Pa	7.35	7.25	7.25	
拉伸强度/MPa	19.06	19.11	19.01	
拉断伸长率/%	620	590	595	
撕裂强度/(N·m ⁻¹)	90	83	78	
割口增长 12 mm/kr	18.3	18.4	17.7	
回弹值/%	45	49	52	
70℃×72 h 老化后				
邵尔 A 型硬度变化/度	+4	+4	+3	
100%定伸应力变化率/%	+23	+17	+16	
300%定伸应力变化率/%	+21	+15	+19	
拉伸强度变化率/%	+3	-2	-2	
拉断伸长率变化/%	-9	-9	-8	

表 14 Shungit 用于 IR/BR/SBR(并用比 40/30/30) 卡车和农业轮胎胎面胶性能					
项 目	534	535	536	537	
Shungit 用量/份	0	5	10	15	
塑性值	0.33	0.4	0.4	0.39	
挤出膨胀率(弹性恢复)/mm	0.65	0.7	0.65	0.65	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	59	58	68	60	
门尼焦烧时间(130℃)/min					
t ₊ 5	14.5	14.5	14	14	
t ₊ 11	15.5	15.5	15	15	
硫化特性数据(155℃)					
M _H /(dN·m)	9.04	9.04	1.02	9.61	
M _L /(dN·m)	46.33	47.46	49.38	48.36	
t _{S2} /min	4	4	4	4.5	
t ₉₀ /min	8.5	8.5	8.5	8.5	
硫化胶性能(155℃×20 min)					
邵尔 A 型硬度(20℃)/度	65	65	68	68	
300%定伸应力/M Pa	9.1	9.5	9.7	9.6	
拉伸强度/MPa	20.6	20.5	20.7	20.0	
拉断伸长率/%	528	522	528	515	
回弹值/%					
0℃	28	29	29	27	
100℃	46	49	48	40	
内摩擦模量(K)/MPa					
20℃	29.5	29.6	32.5	34.5	
100℃	13.3	13.4	14.6	16.3	
动态模量(E)/MPa					
20℃	59.9	59.6	65	67.2	
100℃	41.8	41.8	44.5	46.8	
相对滞后损失(K/E)					
20℃	0.49	0.5	0.5	0.51	
100℃	0.32	0.32	0.33	0.35	
100℃×72 h 老化后					
拉伸强度保持率/%	69	69	65	68	
屈挠疲劳寿命(E=100%, 温度 20℃)/kr	51	53.5	58.5	53.5	
固特里奇生热/℃	62	66	67	68	
DIN 磨耗量/cm ³	1.6	2.0	1.7	2.0	

料门尼粘度和最大转矩稍增大, 其值甚至高于 Shungit 高用量(15 份)的胶料。

从硫化胶物理性能来看, 拉伸强度、拉断伸长率和定伸应力与未加 Shungit 的胶料很接近, 硬度随 Shungit 用量增大(10 和 15 份)稍增大; 加与不加 Shungit 对焦烧时间和正硫化时间没有影响; 随 Shungit 用量增大, 在 20 和 100℃下内摩擦模量和动态模量有所提高, 但相对滞后损失保持同等水平, 疲劳寿命稍有延长, 固特里奇生热也略有提高, 耐磨性也有改善。

NR/BR 胎面胶动态力学性能试验(DMA)表

明,含 Shungit 的胶料在 0 ℃的 $\tan \delta$ 值较小,而在 0 ℃时 $\tan \delta$ 值较大,胶料具有良好的抗湿滑性能。在 60 ℃时含 Shungit 的胶料 $\tan \delta$ 值也较小,这表明胶料具有低的滚动阻力。

4.3 在橡胶制品中应用

Shungit 被用于许多橡胶制品中,部分或全部替代炭黑以及高岭土、白炭黑等非黑色填充剂。不同制品胶料的基本配方见表 15,性能试验结果分别列入表 16~19。

在 IR 胶料中添加 Shungit,它全部或部分替代炭黑[(快压出炭黑(FEF)和热裂法炭黑(MT)]和高岭土、白炭黑。当胶料中 Shungit 用量与快压出炭黑和白炭黑用量相同时,胶料门尼粘度较低。含快压出炭黑的胶料添加少量的 Shungit 能降低门尼粘度,缩短正硫化时间,且不影响焦烧安全性(见表 16)。用 Shungit 全部替代快压出炭黑,其拉伸强度和拉断伸长率相近,拉伸强度高于含白炭黑的胶料。含白炭黑的胶料门尼

粘度很高,加工较困难。添加一定量 Shungit 有助于降低胶料的门尼粘度。

用 Shungit 部分替代炭黑的胶料硬度高于全部替代炭黑的胶料,也高于含相同填充量的高岭土和白炭黑的胶料。

在 SBR 胶料中,用 Shungit 替代高岭土、快压出炭黑和白炭黑,其门尼粘度由提高到降低,与含炭黑和白炭黑的胶料比较,其焦烧时间延长或相当。表 17 中各种胶料的硬度和回弹性均很相近,然而填充快压出炭黑和白炭黑的胶料强伸性能(拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、定伸应力)总体优于填充 Shungit 的胶料,而含 Shungit 的胶料性能又优于含高岭土的胶料。

在 IR/SBR/BR 并用输送带胶料中,用大量 Shungit 替代高岭土,能在保持焦烧安全的基础上加快硫化速度,硫化胶性能也保持同等水平(见表 18),这会使成本降低。

由表 18 可看出,用 Shungit 等量和逐渐加量(到高岭土 2 倍量)替代高岭土,同时减少白炭黑用量,胶料的门尼粘度和焦烧安全性保持相同水平。几种胶料的物理性能(拉伸强度、硬度、拉断伸长率、拉断永久变形)均很接近。

在 NBR(丙烯腈含量 18%)胶料中用 Shungit 部分或全部替代炭黑(FEF, MT)和白炭黑。替代快压出炭黑和白炭黑时,胶料的门尼粘度下降。Shungit 全部替代快压出炭黑时,正硫化时间延长,部分替代时对硫化时间没有影响。含热裂法炭黑和 Shungit 胶料的物理性能(拉伸强度、定伸应力、撕裂强度、弹性)低于填充快压出炭黑和白

表 15 各类制品基本配方 份

组 分	1	2	3	4
IR	100	0	0	0
SBR	0	100	0	0
NBR	0	0	100	0
CR	0	0	0	100
硬脂酸	2.0	2.0	1.0	0
硫黄	1.0	2.0	1.5	1.0
氧化锌	5.0	5.0	3.0	5.0
氧化镁	0	0	0	3.0
促进剂 MOR	0	0	0.7	0
促进剂 MBTS	0.6	1.5	0	0
促进剂 DPG	3.0	0.3	0	1.0
促进剂 TMTD	0	0	0	1.0
补强填充剂	不同品种、不同用量			

表 16 不同填充剂的 IR 胶料性能比较

项 目	高岭土 50 份	Shungit 50 份	FEF 50 份	FEF 40 份+Shungit 10 份	白炭黑 50 份
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	25.0	28.0	65	64	84.8
硫化特性数据(155 ℃)					
t_2/min	0.25	0.5	0.5	0.5	0.7
t_{90}/min	4.0	2.75	4.5	4.0	6.0
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21	21.5	32	30	25
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	44	46	65	61	50
300%定伸应力/MPa	1.9	3.3	7.3	6.5	5.0
拉伸强度/MPa	21.4	23.6	23.5	22	17.2
拉断伸长率/%	760	690	600	620	710
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	31.4	44.6	73.0	0	98.9
回弹值/%	64	63	62	62	45

炭黑的胶料。Shungit 能降低胶料硬度的特性使其具有高填充量的可能性(见表 19)。

用 Shungit 替代白炭黑能降低门尼粘度的特性,可在保持胶料正硫化时间的条件下改善胶料的混炼加工性能。但含白炭黑胶料的物理性能优于含 Shungit 的胶料。

表 17 不同填充剂的 SBR 胶料性能比较

项 目	高岭土 50 份	Shungit 50 份	FEF 50 份	FEF 40 份+ Shungit 10 份	白炭黑 50 份
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	27.0	30.5	40	39	42.5
硫化特性数据(155 ℃)					
t_2/min	7.25	5.0	2.4	3.1	7.25
t_{90}/min	15.75	15.5	9.0	10.0	17.25
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.5	6.0	10	8.0	10
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	32	34.5	49	43	39
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	50	50	60	58	50
300%定伸应力/ M Pa	2.5	3.1	9.2	9.2	2.1
拉伸强度/ M Pa	6.3	9.3	18.3	18.0	19.3
拉断伸长率/ %	700	640	420	450	780
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	15.2	15.2	45.8	42.0	48.1
回弹值/ %	46	46	41	42	36

表 18 IR/ SBR/ BR(并用比 50/ 30/ 20)输送带胶料的性能

项 目	N324 15 份 高岭土 30 份 白炭黑 20 份	N324 15 份 Shungit 30 份 白炭黑 20 份	N324 15 份 Shungit 45 份 白炭黑 15 份	N324 15 份 Shungit 60 份 白炭黑 10 份
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	30	29	31	33
硫化特性数据(143 ℃)/ min				
t_{10}	14.6	14.25	14.10	13.8
t_{90}/min	19.80	17.6	17.4	17.2
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.62	0.62	0.63	0.63
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	53	52	53	55
拉伸强度/ M Pa	13.8	14.3	14.7	14.8
拉断伸长率/ %	570	590	570	580
拉断永久变形/ %	28	26	26	27

表 19 NBR 胶料的性能较

项 目	FEF 40 份	MT 40 份	Shungit 40 份	Shungit 56 份	白炭黑 44 份	Shungit 10 份+ FEF 30 份
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	101	78	78	80	138	91
门尼焦烧时间(120 ℃)/ min	26	40	46	40	> 30	30
硫化特性数据(151 ℃)						
t_2/min	6.0	8.5	11.5	11.0	14.5	6.0
t_{90}/min	16	20	30	25	27	18
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		15.5	14			
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		40	29			
硫化胶性能						
邵尔 A 型硬度/度	65	56	55	58	59	60
200%定伸应力/ M Pa	6.2	2.8	2.1	2.3	3.9	5.6
拉伸强度/ M Pa	18.9	9.4	7.0	6.1	17.4	16.8
拉断伸长率/ %	380	440	490	430	570	420
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	69	43	37	40	85	50
回弹值/ %	43	46	46	43	47	45
脆化温度/℃	-44	-44	-46	-42	-46	-44
100 ℃× 24 h 老化后						
拉伸强度变化率/ %	-7.2	-21.3	+4.3	+6.0	+10.4	-3.6
拉断伸长率变化率/ %	-19.6	-20.5	+6.1	+8.5	-4.5	-5.8

(吕百龄摘译)