

产品应用

强胶剂在橡胶中的应用研究

宣立业

(甘肃恒业新化工有限公司, 甘肃 兰州 730900)

摘要: 对补强填充复合助剂——强胶剂在橡胶中的应用进行研究。结果表明, 强胶剂能够提高胶料的加工安全性和工艺性能; 在 SBR 鞋底胶料中, 强胶剂具有高填充补强性能, 在强胶剂用量达到 70 份时, 硫化胶的回弹性、耐屈挠龟裂性能较好, 压缩生热较低; 在 EPDM 密封条胶料中, 强胶剂以 50~70 份等量替代炭黑后, 密封条的抗变形性、拉断伸长率及回弹性等均有不同程度的提高。

关键词: 强胶剂; 补强填充剂; SBR; EPDM; 鞋底; 密封条

强胶剂是无机粉体中添加有机微量元素复合而成的橡胶制品补强填充复合助剂, 由甘肃恒业新化工有限公司于 2004 年研发。该产品呈超细粉体状, 有 HYQJ-2400, HYQJ-4000 和 HYQJ-7000 三个牌号产品(粒径依次增大)。为深入研究强胶剂的性能, 探讨强胶剂在橡胶制品中作为补强填充剂替代炭黑的可行性, 甘肃恒业新化工有限公司先委托兰州化工研究中心合成橡胶所对强胶剂填充的丁苯橡胶(SBR)性能进行分析; 后又委托北京橡胶工业研究设计院对强胶剂补强性

能及其在橡胶制品中的应用进行综合评价, 现将研究情况简介如下。

1 基本性能

1.1 HYQJ-7000 强胶剂

兰州化工研究中心合成橡胶所对 HYQJ-7000 强胶剂对 SBR 性能的影响进行了试验, 试验结果见表 1。从表 1 可以看出, 在 SBR 胶料中, 强胶剂用量不超过 40 份, 硫化胶的综合物理性能较好; 强胶剂用量达到 60 份后, 硫化胶的物理性

表 1 HYQJ-7000 强胶剂对 SBR 性能的影响

项 目	配方号						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
配方组分/ 份							
SBR1500	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3
氧化锌	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.75	1.75	1.75
促进剂 NS	1	1	1	1	1	1	1
促进剂 TMTD	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0
高耐磨炭黑	40	30	30	30	20	20	20
强胶剂	10	20	40	60	100	120	50
碳酸钙	0	0	0	0	0	0	50
合计	157	157	177	197	226.75	246.75	226.75
硫化胶性能							
邵尔 A 型硬度/ 度	65	62	67	74	75	67	68
300%定伸应力/ MPa	12.11	9.55	10.17	11.58	12.56	3.03	8.03
拉伸强度/ MPa	21.78	17.92	18.99	13.59	12.7	9.08	10.7
拉断伸长率/ %	454	494	580	429	307	438	439
拉断永久变形/ %	4	8	8	6	14	24	12

能大大降低。

1 2 HYQJ-2400 和 HYQJ-4000 强胶剂

北京橡胶工业研究设计院对 HYQJ-2400 和 HYQJ-4000 强胶剂对自补强橡胶(NR)和非自补强橡胶(SBR)硫化胶性能的影响进行了试验。为保证试验结果的重现性,试验采用简单的配方。试验结果见表 2。

表 2 HYQJ-2400 和 HYQJ-4000 强胶剂对 NR 和 SBR 性能的影响

项 目	配方号			
	B1	B2	B3	B4
配方组分/份				
NR(SMR 10)	100	100	0	0
SBR1500	0	0	100	100
硬脂酸	3	3	1	1
氧化锌	5	5	3	3
促进剂 DM	0.6	0.6	0	0
促进剂 NS	0	0	1	1
硫黄	2.5	2.5	1.75	1.75
HYQJ-4000	50	0	50	0
HYQJ-2400	0	50	0	50
合计	161.1	161.1	156.75	156.75
硫化胶性能				
100%定伸应力/MPa	1.52	1.12	1.32	1.12
300%定伸应力/MPa	9.26	8.28	8.17	7.48
500%定伸应力/MPa	18.11	17.84	10.96	12.93
拉伸强度/MPa	19.1	18.1	11.5	15.4
拉断伸长率/%	526	515	536	623

从表 2 可以看出,强胶剂对 NR 的补强作用不是很明显,属弱补强剂;填充粒径较大的强胶剂 HYQJ-4000 的 NR 硫化胶物理性能略高于填充粒径较小的强胶剂 HYQJ-2400 的 NR 硫化胶,因此需要分析强胶剂的表面性能,通过改性而达到对 NR 相对较好的补强效果。强胶剂对 SBR 具有较好的补强作用,其补强效果能够达到炭黑补强效果的 60%以上,可以作为 SBR 的半补强剂;两种强胶剂的补强效差异显著,粒径较小的强胶剂 HYQJ-2400 对 SBR 的补强效果优于粒径较大的强胶剂 HYQJ-4000。

2 强胶剂的应用

2 1 在鞋底中的应用

2 1 1 配方和混炼工艺

试验配方见表 3。

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行,工艺为:生胶 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸、防老剂 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 炭黑、HYQJ-4000、油 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 升上压砣,清扫入口和上压砣顶部,放下上压砣 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 排胶。二段混炼在开炼机上进行,工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 硫黄、促进剂 $\rightarrow$ 薄通 6 次,下片。

表 3 强胶剂在 SBR 大底胶料中的应用配方 份

组 分	配方号					
	X1	X2	X3	X4	X5	X6
炭黑 N330	75	45	35	35	35	35
HYQJ-4000	0	30	40	50	60	70

注:配方其余组分为 SBR1500 100,氧化锌 5,硬脂酸 3,炭黑 N330 75,促进剂 2,硫黄 2,其它 17。

2 1 2 强胶剂对混炼胶性能的影响

强胶剂对 SBR 大底混炼胶性能的影响见表 4。从表 4 可以看出,强胶剂等量替代 30 和 40 份炭黑后,混炼胶的门尼粘度和门尼松弛面积均有较大下降,随着强胶剂用量的增大,混炼胶的门尼粘度和门尼松弛面积呈增大趋势,强胶剂的用量达到 70 份时混炼胶仍保持较好的加工性能,表明在大底胶料中强胶剂可以较大量的填充,而不会对加工性能产生影响。

从表 4 还可以看出,强胶剂用量增大对混炼胶的焦烧性能和硫化特性无显著影响。

2.1.3 强胶剂对硫化胶性能的影响

强胶剂对 SBR 大底硫化胶性能的影响见表 5。从表 5 可以看出,30 和 40 份强胶剂分别等量替代炭黑 N330 后,硫化胶的拉断伸长率、回弹性、耐屈挠龟裂性能均有较大提高,压缩温升和永久变形明显下降,硬度、拉伸强度、定伸应力下降,耐磨性能变差。

从表 5 还可以看出,强胶剂增量替代炭黑后,硫化胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度及耐磨性明显下降,拉断伸长率、回弹性、抗压缩生热性、耐屈挠龟裂性提高;随着强胶剂用量的增大,硫化胶的硬度、定伸应力和压缩温升呈线性增大,回弹值和拉断伸长率呈线性下降,可以利用这种线性关系指导强胶剂的应用。强胶剂量达到 70 份,胶料补强填充剂用量达到 105 份时,混炼胶仍然有很好的加工性能,硫化胶性能仍能满足要求。

表 4 SBR 大底混炼胶性能

组 分	配方号					
	X1	X2	X3	X4	X5	X6
门尼粘度[M L(1+4) 100 °C]	66	49	47	52	57	59
门尼松弛数据						
t_{70}/s	3	4	4	4	4	4
t_{80}/s	4	5	6	5	5	5
t_{90}/s	48	48	57	30	26	42
截距(K)	56.4	43.2	40.55	45.3	49.4	50.6
斜率(α)	-0.450	-0.470	-0.455	-0.475	-0.485	-0.460
面积(A)	1 325	949	937	979	1 033	1 149
门尼焦烧时间(120 °C)/min						
t_5	29	36	28	25	23	34
t_{35}	38	48	37	34	32	48
$t_{35}-t_5$	9	12	9	9	9	14
无转子硫化仪数据(150 °C)						
$M_L/(dN \cdot m)$	0.90	0.55	0.50	0.54	0.66	0.71
$M_H/(dN \cdot m)$	2.94	2.12	1.98	2.03	2.28	2.31
t_{10}/min	4.40	4.72	5.13	5.06	5.02	5.05
t_{90}/min	11.60	10.05	11.96	11.23	10.80	11.03

表 5 强胶剂对 SBR 大底硫化胶性能的影响

项 目	配方号					
	X1	X2	X3	X4	X5	X6
密度/(Mg · m ⁻³)	1.19	1.18	1.18	1.20	1.22	1.23
邵尔 A 型硬度/度	77	71	68	69	71	73
100%定伸应力/MPa	4.19	3.04	2.46	2.79	3.72	4.31
300%定伸应力/MPa	16.61	11.22	9.46	10.32	11.68	12.52
拉伸伸长率/%	397	539	559	509	462	368
拉伸强度/MPa	20.5	17.9	15.3	14.2	14.3	13.6
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	43.0	43.3	40.8	41.4	40.0	37.8
回弹值/%	38.0	47.3	50.8	49.5	48.8	48.0
阿克隆磨耗量/cm ³	0.091	0.321	0.564	0.488	0.587	0.406
固特里奇压缩生热试验 ¹⁾						
终动压率/%	4.9	7.1	8.5	6.7	5.4	4.0
温升/°C	50.9	36.5	33.5	36.6	38.3	40.4
永久变形/%	4.0	2.2	2.0	2.5	2.0	1.9
屈挠龟裂试验						
无裂口/万次	1.5, 6.0, 4.5	51.0, 22.5, 51.0	10.5, 51.0, 51.0	51.0, 4.5, 51.0	51.0, 51.0, 51.0	15.0, 10.5, 12.0
1 级裂口/万次	3.0, —, —	—, —, —	12.0, —, —	—, —, —	—, —, —	—, 12.0, —
6 级裂口/万次	6.0, 9.0, 7.5	—, 27.0, —	15.0, —, —	—, 9.0, —	—, —, —	16.5, 15.0, 15.0

注: 1) 试验条件 4.45 mm, 1 MPa, 55 °C。

试验证明, 强胶剂部分等量或增量替代炭黑作为鞋底胶料的补强填充剂是可行的, 可以降低胶料成本, 并改善胶料的加工性能。

2 2 在 EPDM 密封条中的应用

2 2 1 试验配方

试验配方见表 6。

2.2.2 强胶剂对混炼胶性能的影响

强胶剂对 EPDM 密封条混炼胶性能的影响

见表 7。从表 7 可以看出, 与未加强胶剂的混炼胶相比, 加强胶剂并随强胶剂替代炭黑比例的增大, 混炼胶的门尼粘度有较大的下降, 门尼焦烧时间延长, 硫化速度无显著变化。可见, 强胶剂的加入显著改善了混炼胶的加工安全性能和工艺性能, 且不会对硫化速度产生影响。因此, 强胶剂部分替代炭黑不需要调整硫化体系。

表 6 强胶剂在 EPDM 密封条中的应用配方 份

组 分	配方号			
	M1	M2	M3	M4
炭黑 N550	160	120	110	90
H Y Q J-4000	0	40	50	70

注: 配方其余组分为 EPDM 100, 氧化锌 5. 0, 硬脂酸 1. 2, 碳酸钙 80, 促进剂 4, 硫黄 1. 5, 其它 127.

表 7 EPDM 密封条混炼胶性能

项 目	配方号			
	M1	M2	M3	M4
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	71	50	42	38
门尼焦烧时间(120 °C)/ min				
t_5	8	9	11	11
t_{35}	12	15	18	19
$t_{35}-t_5$	4	6	7	8
无转子硫化仪数据(165 °C)				
$M_L/(dN \cdot m)$	10. 77	8. 14	7. 27	6. 90
$M_H/(dN \cdot m)$	29. 81	23. 03	21. 86	23. 16
t_{10}/min	1. 00	1. 13	1. 17	1. 17
t_{90}/min	12. 47	11. 45	13. 70	13. 70
V_c/min^{-1}	8. 62	9. 59	7. 91	7. 90

2. 2. 3 强胶剂对硫化胶性能的影响

强胶剂对 EPDM 密封条硫化胶性能的影响见表 8。从表 8 可以看出, 强胶剂分别以 40, 50 及 70 份等量替代炭黑 N550 后, 硫化胶的硬度和拉伸强度有所下降, 但仍在密封条性能要求的范围内; 拉断伸长率、定伸应力、撕裂强度、回弹值、抗变形性等有不同程度的提高, 压缩温升降低。可以得出, 强胶剂在 70 份以内等量替代炭黑, 不会导致制品主要性能过多下降, 同时还可以改善部分性能。

表 8 强胶剂 EPDM 密封条硫化胶性能的影响

项 目	配方号			
	M1	M2	M3	M4
邵尔 A 型硬度/ 度	77	72	67	67
300%定伸应力/ MPa	—	8. 29	7. 44	7. 92
拉伸强度/ MPa	9. 6	8. 58	8. 28	8. 37
拉断伸长率/ %	279	324	355	328
拉断永久变形/ %	15	15	12	12
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	25	27	26	25
回弹值/ %	25	31	33	36
压缩永久变形/ %	21	21	19	16
固特里奇压缩生热试验 ¹⁾				
终动压缩率/ %	20. 2	18. 0	17. 1	17. 4
温升/ °C	64. 9	53. 1	44. 4	44. 3
永久变形/ %	14. 5	9. 8	8. 3	8. 4

注: 1) 同表 6。

2. 3 强胶剂替代炭黑的经济效益

以强胶剂在密封条胶料中替代炭黑 N550 为例计算其应用的经济效益。经调查, 目前炭黑 N550 的市场价格一般为每吨 7 000 元左右, 强胶剂的价格为每吨 5 000 元左右。生产 1 t 密封条胶料需用炭黑 N550 约 0. 334 t, 成本约 2 338 元; 以 70 份强胶剂替代炭黑 N550 计算, 生产 1 t 密封条胶料需用炭黑 N550 约 0. 18 t, 成本约 1 315 元, 需用强胶剂约 0. 16 t, 成本为 800 元, 即生产 1 t 密封条胶料需用补强填充剂成本 2 115 元, 比单用炭黑 N550 可节省 223 元, 降低补强填充剂成本约 9%。如果强胶剂全部替代炭黑 N550, 生产 1 t 密封条胶料可直接节省成本约 668 元, 降低补强填充剂成本约 28%。强胶剂可以较好地改善混炼胶加工性能, 降低混炼过程中的能耗, 提高加工安全性。如果用强胶剂替代价格更高的炭黑品种(如 N200 或 N300 系列炭黑), 将能更多地降低原材料成本和加工成本, 提高加工安全性。

3 结 论

1. 强胶剂胶料具有优异的加工性能。强胶剂能够提高 NR 胶料的加工安全性。

2. 强胶剂对 SBR 具有较好的补强作用, 可以作为 SBR 的半补强剂; 粒径较小的强胶剂对 SBR 的补强效果优于粒径较大的强胶剂。

3. 在 SBR 大底胶料中, 强胶剂具有高填充补强性能, 在强胶剂用量达到 70 份时, 硫化胶仍具有较好的性能, 尤其是回弹性、耐屈挠龟裂性较好, 压缩温升较低。

4. 在 EPDM 密封条胶料中, 强胶剂以 50 ~ 70 份等量替代炭黑后, 密封条的抗变形性、拉断伸长率及回弹性等均有不同程度的提高。

5. 橡胶制品中强胶剂部分替代炭黑, 一方面因其价格低于炭黑, 可以直接降低原材料成本; 另一方面, 因其显著改善混炼胶的加工性能, 可以降低加工成本。

6. 分析得出, 进一步改性强胶剂, 增强其补强效果, 可以将其应用于更多的橡胶制品, 替代大量的炭黑, 并有可能解决某些制品长期存在的压缩温升高、抗屈挠龟裂性能差等问题。