

改性剂用量对紫炭黑填充天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响

吴第祥¹, 宾健², 赵艳芳^{2*}, 陈勇金²

(1. 海南省先进天然橡胶复合材料工程研究中心有限公司, 海南 澄迈 570125;

2. 海南大学材料与化工学院, 海南 海口 570228)

摘要: 研究改性剂(间苯二酚/六次亚甲基四胺共混物)用量对紫炭黑填充天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响。结果表明:随着改性剂用量增大,胶料的硬度和定伸应力提高,拉伸强度、撕裂强度先下降后提高,阿克隆磨耗量先增大后减小;当改性剂/紫炭黑用量比为4%时,胶料的物理性能较好。添加改性剂可提高紫炭黑对胶料的补强作用,并在一定程度上改善胶料的热稳定性。

关键词: 改性剂; 间苯二酚; 六次甲基亚四胺; 紫炭黑; 天然橡胶; 顺丁橡胶; 热稳定性

天然橡胶(NR)因具有优异的加工性能和物理性能而应用广泛^[1]。顺丁橡胶(BR)的弹性和耐磨性能好,生热和玻璃化温度低,适用于制备轮胎和耐寒橡胶制品。但BR加工性能、粘合性能、抗湿滑性能和抗撕裂性能不佳,一般不单独使用^[2]。BR与NR并用,可以降低橡胶制品的价格并提高其性能^[3]。

炭黑是重要的橡胶补强填料,但其原料石油和天然气为不可再生资源,寻找可替代炭黑的新型补强材料成为近年来研究的热点。紫炭黑是海南省近年发现的一种新型无机矿物质,具有优异的耐热性能和半补强性能,可降低胶料的生热,提高弹性、耐疲劳性能、耐老化性能和耐油性能等^[4]。但与炭黑相比,紫炭黑对橡胶的补强性能仍有一定差距。

改性剂(间苯二酚/六次亚甲基四胺共混物)的含氮基团可与紫炭黑表面的羟基发生化学反应生成氢键,从而改善橡胶与紫炭黑的润湿性,并加强橡胶-紫炭黑界面的相互作用,增强紫炭黑对胶料的补强性能,从而提高胶料的物理性能^[5]。

基金项目: 海南大学校企合作项目(HD-KYH-2011-016)

*通讯联系人

本工作研究改性剂用量对紫炭黑填充NR/BR并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SCR WF, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; BR, 牌号9000, 福建省福橡化工有限责任公司产品; 紫炭黑(理化性能见表1), 粒径为0.01 mm, 佛山绿能科技有限公司产品; 间苯二酚, 分析纯, 广州市化学试剂厂产品; 六次亚甲基四胺, 分析纯, 天津市福晨化学实验厂产品。

1.2 试验设备与仪器

JTC-751型开炼机, 呼和浩特新生联合机械制造厂产品; QLB-D350×350×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MDR-2000E型硫化仪和WX-76型阿克隆磨耗机, 无锡蠡园电子化工设备厂产品; XL-50A型拉力试验机, 广州市广材实验仪器有限公司产品; Q600型热重(TG)分析仪, 美国TA仪器公司产品; S-3000N型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品。

表1 紫炭黑的理化性能

项目	指标
二氧化硅质量分数	>0.55
三氧化二铝质量分数	>0.18
三氧化二铁质量分数	<0.075
氧化钾质量分数	<0.05
二氧化钛质量分数	>0.005
水质量分数	<0.01
pH值	5.8±0.2
灼烧减量(450℃灼烧至恒质量)/%	<6.5
吸油值/[mL·(10g) ⁻¹]	2~3.5

1.3 试验配方

NR, 75; BR, 25; 紫炭黑, 30; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 3; 增塑剂DBP, 4; 石蜡, 1; 防老剂D, 1; 防老剂4010NA, 1.5; 防老剂4010NA, 1.2; 促进剂CZ, 0.9; 硫黄, 1.2; 改性剂[间苯二酚/六次亚甲基四胺(质量比1/0.7)共混物], 变量。

1.4 胶料制备

胶料混炼在开炼机上进行。加料顺序为: NR和BR→石蜡和硬脂酸→氧化锌、促进剂CZ、改性剂、防老剂D和防老剂4010NA→紫炭黑→增塑剂DBP→硫黄→混炼均匀→薄通→卷取→下片。

1.5 性能测试

硫化胶热稳定性采用TG分析仪进行测试, 试验条件为: 气氛 空气, 升温速率 10℃·min⁻¹, 温度 30~500℃。

硫化胶断面结构用SEM观察。将试样拉伸断面进行喷金处理, 观察紫炭黑在胶料中的分散情况^[6]。

胶料其他性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 改性剂用量对胶料物理性能的影响

改性剂用量对紫炭黑填充NR/BR并用胶物理性能的影响见表2。

表2 改性剂用量对紫炭黑填充 NR/BR 并用胶物理性能的影响

项目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方
改性剂/紫炭黑用量比/%	0	2	4	6
硫化仪数据(145℃)				
t_{10} /min	8.27	9.02	7.02	5.73
t_{90} /min	14.22	14.62	11.87	9.77
F_L /(dN·m)	0.30	0.22	0.27	0.28
F_{max} /(dN·m)	2.91	2.85	3.16	3.16
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	2.61	2.63	2.88	2.89
硫化胶性能(145℃× t_{90})				
邵尔A型硬度/度	43	45	48	46
300%定伸应力/MPa	1.42	1.68	2.74	3.14
500%定伸应力/MPa	3.68	4.74	6.36	7.10
拉伸强度/MPa	16.22	14.47	18.48	18.08
拉断伸长率/%	814	760	740	723
拉断永久变形/%	24	26	24	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19	14	22	26
阿克隆磨耗量/cm ³	0.703	0.763	0.520	0.394
100℃×24h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+1	0	-1	+3
拉伸强度变化率/%	+3	+7	+6	+3
拉断伸长率变化率/%	-4	-16	-6	-11

从表2可以看出:随着改性剂用量增大,胶料 t_{10} 和 t_{90} 先延长后缩短, F_{max} 先减小后增大, $F_{max}-F_L$ 略微增大,表明交联密度增大;硬度、300%定伸应力、500%定伸应力提高,拉伸强度、撕裂强度先下降后提高,拉断伸长率减小,拉断永久变形变化不大,阿克隆磨耗量先增大后减小^[7],热老化后的硬度、拉伸强度和拉断伸长率变化不大。总的来看,当改性剂/紫炭黑用量比为4%时,胶料的物理性能较好。

2.2 TG分析

胶料的TG曲线见图1。通过双切线法求得胶料的初始降解温度(θ_0)、最大降解速率温度(θ_p)和终止降解温度(θ_t),各热降解特征参数见表3。

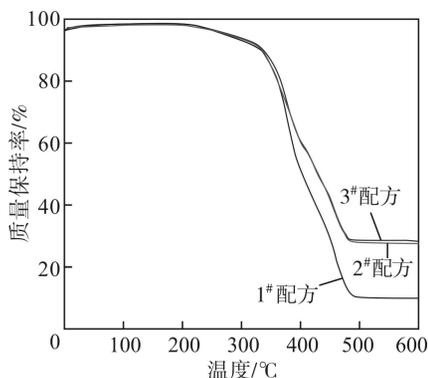


图1 紫炭黑填充NR/BR并用胶的TG曲线

表3 紫炭黑填充NR/BR并用胶的热降解特征参数

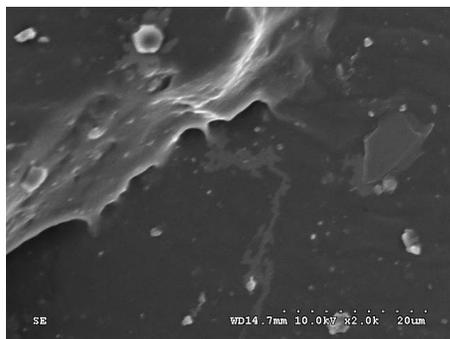
配方编号	$\theta_0/^\circ\text{C}$	$\theta_p/^\circ\text{C}$	$\theta_t/^\circ\text{C}$	最终降解率/%
1#	345.8	375.0	497.5	10.3
2#	351.7	380.8	485.8	28.7
3#	357.5	380.8	480.0	29.4

从图1和表3可以看出,与1#配方胶料相比,2#配方和3#配方胶料的 θ_0 和 θ_p 较高, θ_t 较低,说明2#配方和3#配方胶料的热稳定性优于1#配方胶料,添加改性剂能在一定程度上改善胶料的热稳定性。

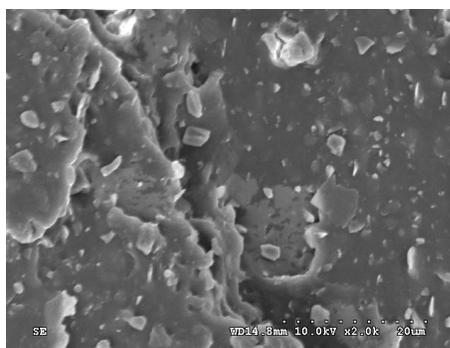
2.3 胶料的SEM照片

胶料的SEM照片如图2所示。

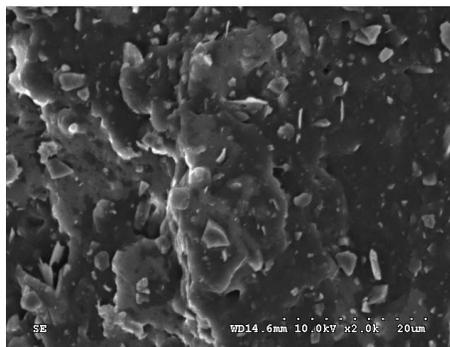
从图2可以看出:与1#配方胶料相比,2#配方和3#配方胶料断面模糊,呈层状结构,说明添加改性剂后紫炭黑与橡胶相容良好,紫炭黑与橡胶的界面作用增强,对胶料的补强性能提高。



(a) 1#配方



(b) 2#配方



(c) 3#配方

图2 紫炭黑填充NR/BR并用胶的SEM照片

(放大5000倍)

3 结论

(1) 随着改性剂用量增大,胶料的硬度和定伸应力提高,拉伸强度、撕裂强度先下降后提高,阿克隆磨耗量先增大后减小。当改性剂/紫炭黑用量比为4%时,胶料的物理性能较好。

(2) 添加改性剂后紫炭黑能在一定程度上改善胶料的热稳定性。

(3) 添加改性剂后紫炭黑与胶料相容良好。

参考文献:

- [1] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007: 8.
- [2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 4.
- [3] 贾红兵, 陈跃红. 填充剂与NR/BR相互作用研究[J]. 橡胶工业, 2002, 49(11): 650-652.
- [4] 孙程, 赵艳芳, 廖小雪, 等. 紫炭黑/天然橡胶共混胶性能的研究[J]. 弹性体, 2013, 23(1): 65-69.
- [5] 尹小明, 刘祖广, 王迪珍. 间苯二酚六次亚甲基四胺络合物(PY)对白炭黑补强天然胶的影响[J]. 合成材料老化与应用, 2004, 32(4): 6-8.
- [6] 李志君. 天然橡胶的分析与试验[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2007.
- [7] 方庆红, 谭惠丰. 轮胎胎面胶耐磨性能研究[J]. 橡胶工业, 2002, 49(7): 397-399.

Influence of Modifier Amount on Properties of Purple Black Filled NR/BR Blends

Wu Dixiang¹, Bin Jian², Zhao Yanfang², Chen Yongjin²

(1. Hainan Advanced NR Material and Engineering Co., Ltd., Chengmai 570125, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The effect of addition amount of modifier (resorcinol/hexamethylenetetramine blends) on the properties of purple black filled NR/BR blends was studied. It was found that with the increase of modifier amount, the hardness and modulus of the vulcanizates increased, tensile strength and tear strength decreased at first and then increased, and the Akron wear firstly increased and then decreased. The optimal addition ratio of modifier purple black was 4%. The test results showed that addition of the modifier could improve the reinforcing effect of purple black and improve the thermal stability of the compound.

Keywords: modifier; resorcinol; hexamethylenetetramine; purple black; NR; BR; thermal stability



信息·资讯

莱茵化学高性能硫化胶囊生产线在青岛投产

日前, 朗盛集团旗下莱茵化学添加剂业务部的高性能硫化胶囊生产线在青岛落成投产。这是莱茵化学在亚洲的首条莱茵型®产品生产线。该生产线采用最先进的胶囊生产技术, 为轻型载重轮胎和乘用车轮胎客户提供高性能硫化胶囊。

“我们为世界知名国际轮胎制造厂商在中国及亚太地区包括日本、泰国和马来西亚的工厂提供产品和服务,” 莱茵化学添加剂业务部负责人表示, “我们的客户对于能够在当地采购莱茵型®硫化胶囊表示出极大关注。”

余 雯