

强威粉在天然橡胶汽车减震衬套胶料中的应用研究

吴欣欣,王世伟,王仁平

(上海麒祥化工有限公司,上海 201800)

摘要:研究强威粉在天然橡胶(NR)汽车减震衬套胶料中的应用。结果表明:强威粉属于纳米填料,与普通无机填料相比,强威粉对丁苯橡胶(SBR)基本配方胶料的补强性能较好,强威粉增量替代炭黑N770用于NR汽车减震衬套胶料中,胶料具有优异的强度性能、绝缘性能和减震性能,且原材料成本较低。强威粉适合作为减震和绝缘橡胶制品的填料。

关键词:强威粉;纳米填料;汽车减震衬套;天然橡胶;丁苯橡胶;补强性能

中图分类号:TQ336.4⁺2;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)03-29-04

橡胶工业中广泛使用各种无机填料,大多数无机填料由于粒径较大和表面惰性在胶料中没有补强作用,只能起到填充作用。炭黑和白炭黑与橡胶之间界面强度高,在橡胶中分散性能良好,对橡胶具有很好的补强效应^[1-4]。但随着石油资源的匮乏和橡胶制品性能的提高,开发新的高性能补强材料成为当务之急。

强威粉是高岭石经粉碎、水洗、研磨、化学分解、活化处理、烘干、分级和除杂质等工艺精制而成的纳米片层状填料,由1层硅氧四面体和1层铝氧八面体交替组成,层间通过羟基和氧原子形成的氢键结合在一起。经过改性,有机和无机小分子插层进入高岭石层间,使层间剥离,而剥离过程中高岭石片层未受到破坏,且粒径减小至纳米级^[5],可以更好地分散到橡胶中。

铁道、汽车和机械等行业为了降低震动和噪声,多使用减震橡胶制品。铁路车辆和汽车用减震橡胶制品要求具有良好的减震性能、绝缘性能和耐臭氧性能^[6-7],普通补强材料难以满足上述要求。

本工作考察强威粉对丁苯橡胶(SBR)基本配

方胶料和天然橡胶(NR)汽车减震衬套胶料性能的影响,并与其他填料和炭黑进行对比,为强威粉在橡胶制品中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号SMR20,马来西亚产品;SBR,牌号1502,中国石化齐鲁石化公司产品;炭黑N770和N339,上海卡博特化工有限公司产品;强威粉,牌号HTC和KTC,上海麒祥化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

XSM-1/20-120型密炼机和XK-160型开炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TCS-2000型拉力试验机,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品;8802型动态刚度试验机,美国英斯特朗公司产品。

1.3 配方

1.3.1 SBR基本配方

基本配方的主体材料SBR无自补强性能,其物理性能在很大程度上决定于补强剂。SBR基本配方见表1。

1.3.2 NR汽车减震衬套胶料配方

NR汽车减震衬套胶料配方见表2。

作者简介:吴欣欣(1985—),女,山东菏泽人,上海麒祥化工有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶原材料开发与性能应用研究工作。

表1 SBR基本配方

份

组 分	配方编号					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
SBR	100	100	100	100	100	100
活性碳酸钙	50	0	0	0	0	0
纳米碳酸钙	0	50	0	0	0	0
硬质陶土	0	0	50	0	0	0
硅藻土	0	0	0	50	0	0
滑石粉	0	0	0	0	50	0
强威粉KTC	0	0	0	0	0	50
氧化锌	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
促进剂NS	1	1	1	1	1	1
合计	156.75	156.75	156.75	156.75	156.75	156.75

表2 NR汽车减震衬套胶料配方

份

组 分	配方编号			
	B1	B2	B3	B4
NR	100	100	100	100
炭黑N770	0	0	48	0
炭黑N339	4	4	0	4
强威粉KTC	70	0	0	0
强威粉HTC	0	70	0	0
矽丽粉	0	0	0	70
氧化锌	6	6	6	6
硬脂酸	1.2	1.2	1.2	1.2
防老剂	3	3	3	3
硫黄	2.6	2.6	2.6	2.6
促进剂	2	2	2	2
其他	5.5	5.5	5.5	5.5
合计	194.3	194.3	168.3	194.3

1.4 胶料混炼

1.4.1 SBR基本配方胶料

基本配方胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→1/2填料和小料→剩余1/2填料→清扫→排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫化剂和促进剂→薄通→下片。

1.4.2 NR汽车减震衬套胶料

NR汽车减震衬套胶料分3段混炼。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→1/2填料和小料→1/2填料和油→清扫→排胶。二段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为70℃,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→硫化剂和促进剂→排胶。三段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:二段混炼胶→包辊→翻炼3次→下片。

1.5 性能测试

1.5.1 动静刚度比

静刚度测试预载应力为±2 000 N,承载速率为10 mm·min⁻¹,循环3次,在±500 N处取值。

动刚度测试预载应力为50 N,频率和振幅分别为15 Hz和0.5 mm与100 Hz和0.05 mm。

1.5.2 回弹值

回弹值按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试。

1.5.3 绝缘性能

绝缘性能按照GB/T 1692—2008《硫化橡胶绝缘电阻率的测定》进行测试。

1.5.4 其他性能

胶料其他物理性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 强威粉的理化性能

强威粉KTC和HTC的改性方式不同,结构均为片层状。强威粉的理化性能见表3。

表3 强威粉的理化性能

项 目	测试值		企业标准
	强威粉KTC	强威粉HTC	
白度/%	68.4	69.7	60~80
pH值	9.34	9.53	8.5~11
密度/(g·cm ⁻³)	0.81	0.83	0.80±0.20
平均直径/nm	400~700	400~700	300~800
平均厚度/nm	10~90	10~90	1~100
105℃挥发分质量分数	0.63	0.66	≤0.015
325目筛余物质量分数	0.001	0.001	≤0.000 2
粒径不大于1 μm粒子质量分数	0.893 7	0.883 2	≥0.800 0

纳米材料广义上的定义为一次结构至少在一维方向上尺寸为1~100 nm的固体材料^[8]。强威粉厚度达到纳米级,因此其属于纳米材料。

2.2 SBR基本配方胶料物理性能

SBR基本配方胶料物理性能如表4所示。从表4可以看出,与分别添加活性碳酸钙、纳米碳酸钙、硬质陶土、硅藻土和滑石粉的A1~A5配方胶料相比,添加相同用量强威粉KTC的A6配方胶料

的硬度适中,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较高,这主要因为强威粉表面进行了改性,其聚集体尺寸比其他无机填料聚集体尺寸小,在橡胶中分散性能好,对橡胶补强性能较好。

2.3 NR汽车减震衬套胶料性能

NR汽车减震衬套胶料性能如表5所示。从表5可以看出:与添加炭黑N770的B3配方胶料相比,分别添加强威粉KTC和HTC的B1和B2配方胶料的

表4 SBR基本配方胶料物理性能

项 目	配方编号					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
填料	活性碳酸钙	纳米碳酸钙	硬质陶土	硅藻土	滑石粉	强威粉KTC
硫化胶性能(135 ℃×25 min)						
邵尔A型硬度/度	53	51	53	63	67	56
100%定伸应力/MPa	1.01	0.81	1.13	1.34	1.36	1.23
200%定伸应力/MPa	1.17	1.01	1.46	1.46	1.73	1.68
300%定伸应力/MPa	1.31	1.20	1.68	1.61	1.99	2.05
拉伸强度/MPa	2.7	4.7	3.7	4.2	6.2	16.5
拉断伸长率/%	606	705	681	661	744	866
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	14	17	17	23	24
100 ℃×48 h热老化后性能						
邵尔A型硬度变化/度	+8	+7	+8	+7	+9	+7
拉伸强度变化率/%	-14.8	-12.8	-18.9	-16.7	-14.5	-14.5
拉断伸长率变化率/%	-48.2	-49.5	-56.0	-48.1	-47.7	-44.7

表5 汽车减震衬套胶料性能

项 目	配方编号			
	B1	B2	B3	B4
主要填料	强威粉KTC	强威粉HTC	炭黑N770	矽丽粉
硫化胶性能(150 ℃×15 min)				
硬度A型硬度/度	56	55	53	55
100%定伸应力/MPa	2.8	2.1	1.9	2.0
300%定伸应力/MPa	9.8	7.5	7.0	5.6
拉伸强度/MPa	25.7	24.3	23.2	15.6
拉断伸长率/%	554	615	607	518
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	43	38	34
回弹值/%	67	66	68	68
体积电阻×10 ⁻¹¹ /(Ω·cm)	25	12	5	4
动静刚度比				
频率15 Hz,振幅0.5 mm	1.21	1.25	1.49	1.11
频率100 Hz,振幅0.05 mm	1.53	1.61	2.83	1.24

定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较高,这是由于强威粉分散性能好,与炭黑和橡胶的相容性较好,且强威粉为片层结构,可以沿拉伸方向取向,使胶料强度性能提高;与B1~B3配方胶料相比,添加矽丽粉的B4配方胶料的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均较低,这是由于矽丽粉尺寸达不到纳米级,其补强效果相对较差。

从表5还可以看出:与B3配方胶料相比,B1和B2配方胶料的体积电阻较大,在高频和低频下的动静刚度比均较小,说明强威粉胶料的绝缘性能和减震性能较好;两种强威粉之间比较,强威粉KTC胶料的综合性能较好。

由于强威粉对提高胶料硬度的作用不明显,一般添加5~10份强威粉,胶料邵尔A型硬度增大1度,因此强威粉应增量替代炭黑N770。强威粉用量大可以降低胶料含胶率,从而降低原材料成本。

3 结论

(1)强威粉属于纳米材料,在SBR基本配方胶料中与普通无机填料相比,强威粉的补强性能较好。

(2)强威粉KTC和HTC增量替代炭黑N770,可赋予NR汽车减震衬套胶料优异的强度性能、绝缘性能和减震性能,并降低胶料成本。强威粉KTC和HTC是减震和绝缘橡胶制品的理想填料。

参考文献:

- [1] 贾士齐,贾红兵,刘卫东. 填料—橡胶的化学和物理作用及其对补强的影响[J]. 橡胶工业,2003,50(4):201–204.
- [2] 孙学杰,吉雷波. 纳米粘土在高性能绿色轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2015,35(4):232–234.
- [3] 吴苒仁. 粘土材料在轮胎中的应用简述[A]. 第11届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会. 杭州:2015:87–93.
- [4] 潘业才,强颖怀,张生辉,等. 我国高岭土矿物纳米材料的开发与运用现状及其前景展望[J]. 中国非金属矿工业导刊,2008(1):7–11.
- [5] 殷海荣,武丽华,陈福,等. 纳米高岭土的研究与应用[J]. 材料导报,2006,20(S1):196–199.
- [6] 张玉德,刘钦甫,陆银平. 改性高岭土对丁苯橡胶的增强和阻隔作用研究[J]. 矿物岩石,2009,29(3):29–35.
- [7] 陈平,黄自华,姜其斌. 减振橡胶动静刚度比研究[J]. 特种橡胶制品,2012,33(6):37–40.
- [8] 李小兵,刘竞超. 纳米粒子与纳米材料[J]. 塑料,1999,28(1):19–22.

收稿日期:2015–10–08

Application of StronWi Powder in the NR Damping Bush for Automobile

WU Xinxin, WANG Shiwei, WANG Renping

(Shanghai Cheeshine Chemicals Co., Ltd, Shanghai 201800, China)

Abstract: In this study, StronWi powder was tested in the NR damping bush for automobile. StronWi powder was nano-size filler. Comparing with the regular inorganic fillers, StronWi powder showed better reinforcement to SBR using a standard compound. The testing results of application of StronWi powder to replace an equal amount of carbon black N770 in the NR damping bush compound showed that the strength, insulating property and damping property of the vulcanizate were excellent, and the cost was reduced. It was demonstrated that StronWi powder was suitable for filler application in damping and insulation rubber products.

Key words: StronWi powder; nano-filler; car damping bush; NR; SBR; reinforcing property

绿色轮胎带动世界丁苯橡胶市场稳步增长

中国分类号:TQ333.1;TQ336.1⁺1 文献标志码:D

据爱尔兰产业咨询机构“研究与市场”公司发布的报告预测,2015—2019年世界丁苯橡胶(SBR)市场将以7.36%的复合年增长率增长,到2020年世界SBR市值有望达到231亿美元。

SBR广泛应用于轮胎、鞋类、聚合物改性、胶粘剂等领域。轮胎行业是SBR的最大市场。轮胎行业对SBR需求上升是推动SBR市场发展的主要因素。随着欧盟、日本和韩国轮胎标签法规的实施,环保、耐用、抓着力大、滚动阻力小、节能减排的绿色轮胎越来越受到青睐,溶聚丁苯橡胶(SSBR)的需求量也日益增长。为了满足市场需求,部分乳聚丁苯橡胶(ESBR)工厂已转产SSBR。

亚太地区是SBR的最大消费市场。中国、印度和日本等轮胎需求增长将带动SBR市场规模扩大。欧洲是SBR的第二大消费市场。

世界主要的SBR企业包括:日本旭化成公司、中国石油天然气集团公司、西班牙戴纳索公司、波兰Synthos公司及日本瑞翁公司。其他知名SBR供应商还有:Lion聚合物公司、美国合成橡胶公司、日本阪东化学公司、日本普利司通公司、中国台湾奇美公司、美国库珀汽车公司、美国德尔福公司、陶氏化学公司、美国En Pro工业公司、美国辉门集团、美国费尔斯通公司、德国科德宝集团、福建石化集团公司、美国固特异公司、法国哈钦森公司、墨西哥Industrias Negromex公司、日本合成橡胶公司、韩国锦湖石化公司、德国朗盛化学集团、瑞典特瑞堡集团、日本明治橡胶化工公司、法国米其林公司、日本Nichirin公司、意大利Polimerii Europa公司、日本横滨橡胶公司、意大利Versalis公司、山东华茂新材料有限公司、天津陆港石油橡胶公司、扬子石化金浦(南京)橡胶公司和杭州浙晨橡胶有限公司等。

(朱永康)