

新型橡胶补强剂的研制及其应用

王立云 谢富霞 李佣军 李吉宏 段益坤 田本德

(五三研究所, 济南 250031)

摘要 以聚乙烯醇类高分子偶联剂作改性剂, 对陶土、粉煤灰和硫酸铝渣等无机填料进行改性, 制成新型橡胶补强剂。讨论了新型补强剂中偶联剂及三乙醇胺用量对橡胶力学性能的影响。试验结果表明, 填料与高分子偶联剂和三乙醇胺用量之比为 1 : (0.5—1.0) : (0.005—0.010) 时, 胶料的力学性能最佳。与炭黑的对比试验结果表明, 所研制的几种新型补强剂均可替代通用炭黑应用于橡胶制品。

关键词 补强剂, 高分子偶联剂, 三乙醇胺, 改性

在橡胶工业中, 炭黑是仅次于橡胶的重要原材料。炭黑生产需要消耗大量的石油资源。随着石油危机在全世界的不断加剧, 炭黑价格不断上涨, 因此开发新的橡胶补强剂具有重要的现实意义。

近年来, 已开发出越来越多的无机矿物填充剂, 但因其表面的化学惰性, 难以在橡胶中良好分散、浸润和发生界面反应, 不能起到与炭黑一样的高补强作用。大多数无机填料表面因存在羟基而呈亲水性, 它们不仅与橡胶的浸润性不好, 而且表面酸性羟基还会延迟硫化^[1]。对于无机填料的改性, 已有许多报道。硅烷、钛酸酯作为成熟的偶联剂, 已经广泛地用于改性处理各种无机矿物填料^[2]。在本研究中, 我们应用功能高分子偶联剂改性无机填料来制备新型橡胶补强剂。

1 实验

1.1 主要原材料

莱芜陶土, 山东莱芜产陶土, 风化 SiO_2 含量约 63%。硫酸铝渣系生产硫酸铝时的废渣, SiO_2 含量约 40%。粉煤灰系火力发电厂排卸的煤灰, SiO_2 含量约 54.55%, Al_2O_3 含量约 30%。东沟陶土为丹东东沟产陶土。高分子偶联剂系本所自制的 3.5% 功能高分子水溶液。三乙醇胺为工业级。

1.2 新型橡胶补强剂的制备

将预粉碎的无机填料 (≥ 200 目) 在搅拌条件下逐步加入到高分子水溶液中浸润 2h。在 60℃ 下干燥成无粘滞性的块状物后, 在 60—140℃ 下热处理 4—6h, 然后再粉碎至 325 目即可使用。

1.3 硫化橡胶力学性能的检测

经配合、混炼、硫化后, 测定硫化橡胶的力学性能。拉伸强度、300% 定伸应力、扯断伸长率、扯断永久变形按 GB528—82 测试, 硬度按 GB531—82 测试。

2 结果与讨论

2.1 改性机理

高分子偶联剂是以聚乙烯醇为骨架材料的一种螯合物, 在浸渍过程中, 高分子偶联剂不仅可以包覆陶土等无机填料粒子表面, 而且其表面高度活性的羟基极易与无机填料表面的羟基发生缩合反应。根据相似相容原理, 经改性后的无机填料由于其表面结合了一层高分子偶联剂, 增强了与橡胶相之间的亲和性, 从而可改善其对橡胶的补强作用。

2.2 新型补强剂中偶联剂用量对橡胶力学性能的影响

分别以各种无机填料为原料, 用不同量的偶联剂改性处理来制备新型补强剂。硫化橡胶的力学性能列于表 1。橡胶配方为: 天然

表 1 新型补强剂中偶联剂用量对硫化胶力学性能的影响

无机填料与偶联剂用量比	拉伸强度 MPa	300%定伸应力 MPa	扯断伸长率 %	扯断永久变形 %	邵尔 A 型硬度 度	备 注
莱羌陶土						
1 : 0	18.60	4.30	640	—	49	—
1 : 0.5	24.85	6.43	588	—	52	—
1 : 1	27.04	5.97	628	—	50	—
粉煤灰						
1 : 0	12.60	2.20	668	18	48	自测
1 : 0.5	15.80	3.60	588	18	47	自测
1 : 0.75	18.30	4.30	568	20	48	自测
1 : 1	16.80	3.90	612	20	50	自测
1 : 1.5	20.80	6.70	628	28	62	—
硫酸铝渣						
1 : 1	22.40	10.20	504	—	60	—
1 : 1.5	21.69	9.22	496	—	60	—

注:自测存在系统误差,只供相互之间比较,不能代表橡胶的实际力学性能。

橡胶 100;硬脂酸 2;氧化锌 5;补强剂 60;松焦油 5;防老剂 D 1;硫黄 2.5;促进剂 CZ 1。硫化条件为 143 C×10min。

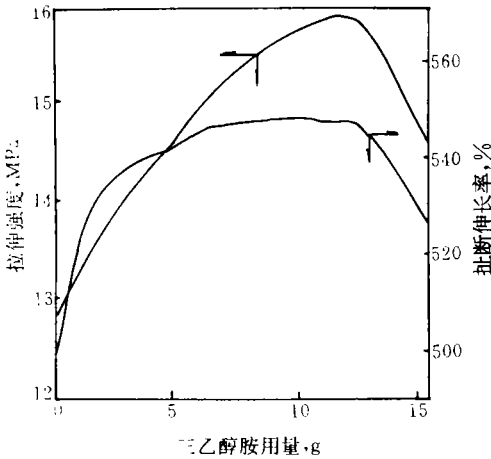
由表 1 可见,随着偶联剂用量的增加,拉伸强度、定伸应力逐渐提高,但用量比超过 1 : 1 后则有下降趋势。这可能是由于偶联剂用量过大时,在干燥过程中有偶联剂析出结皮,从而影响了补强性能。试验结果表明,无机填料与偶联剂用量比为 1 : (0.5—1)时,改性效果较好。

2.3 新型补强剂中三乙醇胺用量对橡胶力学性能的影响

为了提高橡胶的定伸应力与硬度,用高分子偶联剂改性无机填料的同时,添加了三乙醇胺。三乙醇胺用量过大时会影响到拉伸强度和扯断伸长率。附图所示为三乙醇胺用量对拉伸强度和扯断伸长率的影响。由图可见,三乙醇胺用量增加时,拉伸强度与扯断伸长率也增加,当 1kg 填料中三乙醇胺用量超过 10g 后,拉伸强度和扯断伸长率呈下降趋势,故三乙醇胺用量应控制在 10g 以下。试验结果表明,三乙醇胺用量控制在每千克填料 5—10g 时效果较好。

2.4 新型橡胶补强剂与通用炭黑补强性能的比较

表 2 所示为几种新型橡胶补强剂与通用



附图 新型补强剂中三乙醇胺用量对橡胶力学性能的影响

炭黑补强的橡胶力学性能的比较。橡胶配方与硫化条件同表 1。

通过表 2 数据对比发现,以不同原料制得的新型补强剂均基本能达到通用炭黑的补强性能水平。4 种新型补强剂的补强性能除改性硫酸铝渣 300%定伸应力较高外,基本相差不大。

2.5 新型橡胶补强剂的应用

通过上面的分析可知,新型橡胶补强剂可以部分代替通用炭黑使用。表 3 所示为新

型橡胶补强剂代替炭黑在橡胶制品中的实际应用性能。由表 3 可见,新型橡胶补强剂代替炭黑在橡胶制品中应用时,不会降低橡胶制品的性能,其中扯断伸长率甚至高于炭黑胶料。

与炭黑相比,新型橡胶补强剂还具有优良的加工性能。具体表现在混炼时易吃料,生热低,焦烧安全性好,操作安全。除此之外,新型橡胶补强剂价格低廉,比通用炭黑价格便宜一半还多(新型橡胶补强剂每吨约1500

表 2 几种新型橡胶补强剂与通用炭黑的补强性能对比

补强剂种类	拉伸强度 MPa	300%定伸应力 MPa	扯断伸长率 %	扯断永久变形 %	邵尔 A 型硬度 度
通用炭黑	19.2—24.5	5.2	≥500	≤25	≥55
改性莱梵陶土	21.4	7.0	558	24	62
改性粉煤灰	20.8	6.7	628	28	62
改性硫酸铝渣	22.4	10.2	504	—	60
改性东沟陶土	21.7	7.1	460	32	64

表 3 新型橡胶补强剂在橡胶制品中的实际应用性能

性 能	解放鞋底胶		V 带擦胶		V 带底胶	
	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]
拉伸强度,MPa	13.8	11.2	12.7	12.6	13.6	13.7
300%定伸应力,MPa	7.1	6.2	—	—	—	—
扯断伸长率,%	508	450	530	456	578	450
邵尔 A 型硬度,度	69	68	52	53	72	76
磨耗量(1.61km),cm ³	0.90	0.98	—	—	—	—

注:1[#]为新型橡胶补强剂胶料;2[#]为通用炭黑胶料。

元,通用炭黑每吨约 3400 元)。

显的经济效益与社会效益。

3 结论

高分子偶联剂可用于改性处理多种无机矿物填料与工业废渣。一般情况下,无机填料与高分子偶联剂的用量比为 1:(0.5—1)时改性效果较好。三乙醇胺用量一般不宜超过填料量的 1%。所研制的几种新型橡胶补强剂可代替通用炭黑使用,且价格低廉,具有明

参考文献

- 1 岡本弘. カップリング剤のゴムへの応用. 日本ゴム協会誌,1989;62(12):115—129
- 2 孙淑琴等. 硫醇基硅烷偶联剂 KH-590 改性陶土充填丁苯橡胶的流变性能. 特种橡胶制品,1993;14(5):9—13

收稿日期 1995-09-03

Development of New Rubber Reinforcing Agents and Their Application

Wang Liyun, Xie Fuxia, Li Yongjun, Li Jihong, Duan Yikun and Tian Bende

(The 53th Institute, Jinan 250031)

Abstract The new rubber reinforcing agents were made by the modification of inorganic fillers, such as clay, coal powder and aluminum sulfate residue with polyvinyl

alcohol coupling agent. The effect of the levels of the coupling agent and triethanolamine used in the new reinforcing agents on the mechanical properties of the compounds was discussed. The test results showed that the optimum mechanical properties could be obtained with the filler/coupling agent/triethanolamine ratio of 1 : (0.5—1.0) : (0.005—0.010). The test of comparison to carbon blacks showed that the developed new reinforcing agents might replace the general-purpose carbon blacks in rubber products.

Keywords reinforcing agents, polyvinyl alcohol, triethanolamine, modification

促进剂 NS 试车成功

由淄博颖汇橡胶助剂公司与山东绿洲化工技术开发公司联合开发的次磺酰胺类促进剂——N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 NS)于1994年试车成功。经化工部北京橡胶工业研究设计院材料室测试,认定其样品“水平与美国孟山都公司的促进剂 NS 相当,能够满足合成橡胶、天然橡胶及橡胶制品的要求。”

促进剂 NS 由于具有安全、高效等特性,越来越受到橡胶行业的欢迎,据称其全球使用量在逐年上升。化工部科技司早已将促进剂 NS 国产化列为攻关课题,但由于其重要的中间体——叔丁胺国内一直无工业化生产,因此该课题没能顺利完成,仅有个别厂家依靠进口叔丁胺进行少量生产。

淄博颖汇橡胶助剂公司与有关科研单位合作,自己生产叔丁胺,并在此基础上开发了促进剂 NS,填补了国内空白。

目前,该公司已向轮胎生产厂、橡胶制品厂等提供了样品,并抓紧完善生产线,现已初步形成年产300t的能力。

(荣成国泰轮胎有限公司 鞠训宁供稿)

SBS 仿乳胶胶管及制品问世

由北京化工大学研制、河北衡水新星化工厂生产的仿天然乳胶 SBS 热塑性胶管及制品最近投放市场,并申报了国家专利。

SBS 热塑性橡胶被誉为第三代橡胶,具

有弹性好、柔软、耐寒等优点,在制鞋工业、塑料改性等领域已得到广泛应用,但由于技术等原因,在胶管领域一直未获成功。北京化工大学高分子系经过潜心研究,终于取得突破性进展。一般乳胶制品生产需配料、浸渍、硫化等一系列工序,生产过程复杂,而 SBS 热塑性胶管由于采用了造粒挤出工艺,实现了连续化生产,提高了生产效率,成本降低,产品应用范围广。

(摘自《中国化工报》,1995,10,25)

8 家橡胶企业跻身'95 中国化工企业综合评价最优 500 家

国家经贸委、国家统计局日前依据最新制定的一套工业企业综合评价指标体系,根据1994年度数据,评出1995年度“中国工业企业综合评价最优500家”。这500家企业的主要特点是:总体经济实力强、投入产出效率高、企业营运状况好、盈利水平高、偿债能力强。橡胶工业企业有8家进入最优500家行列,它们(500家名次)是:银川中策长城橡胶有限公司(27)、河南轮胎厂(102)、山东威海橡胶工业集团公司(113)、广州珠江轮胎有限公司(256)、上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司(423)、青岛双星集团公司(442)、双喜轮胎工业股份有限公司(462)和杭州中策橡胶(股份)有限公司(476)。

(摘自《中国信息报》,1995,11,9)