

胶料中橡胶与炭黑的相互作用

Donnet J B 著 张国年 孟宪德 于雅洁摘译 纪奎江校

尽管橡胶的填充补强(如用炭黑和白炭黑)是一个很重要的技术问题,但至今人们对它的认识仍很少,大量的文献刊载了许多相互矛盾的观点和理论,让人无所适从。但如果我们翻阅这些年有关于此的主要理论,我们还是可以找到一些正确且非常有价值的东西。

首先是虽简单但却经常发生的流体动力学效应,所有填料都会有这种现象,其对补强作用的贡献可以在理论上进行定量地估算。但这种经过仔细测试的效应也无法解释加入填料给胶料物理性能带来的所有变化,补强作用至多只有 5%~15% 是与流体力学效应相关的,因而不能单独用它来解释填料的补强效应。

在胶料中,填料粒子(无论是炭黑还是白炭黑)会因强烈的表面相互作用而形成聚集态结构,人们经常用它来解释高填料填充量(50 份左右)给胶料物理性能带来的变化。白炭黑和炭黑在液体介质中的悬浮液和电子

显微镜测试都证实了填料粒子的聚集倾向是一个不争的事实。

现在经常被引用的网络效应最初是由 Payne 提出的,并已被广泛地用来解释应变与动态性能之间的相互关系。在填充的导电聚烯烃胶料中也存在网络效应,不过在这里被称作渗滤效应,它是次级网络理论的基础。但遗憾的是,到目前为止,还没有一个可定量地解释聚烯烃中的渗滤效应和橡胶中的网络效应的理论,因而,用次级网络理论来研究填料的真实分散状态就变得很重要了。

在这方面最初的研究近年来才由 Schuster 做出,他用隧道电镜(AFM)“就地”观察了橡胶中的炭黑聚集体,发现它们并不是无限网络结构,而是被橡胶基体填充和包围的聚集态结构。

我们对此也做了系统研究,所用试样是从轮胎上或按正常工业生产条件制备的胶料中直接取下的,研究结果如图 1 所示。

尽管王梦蛟认为炭黑网状结构虽然不像

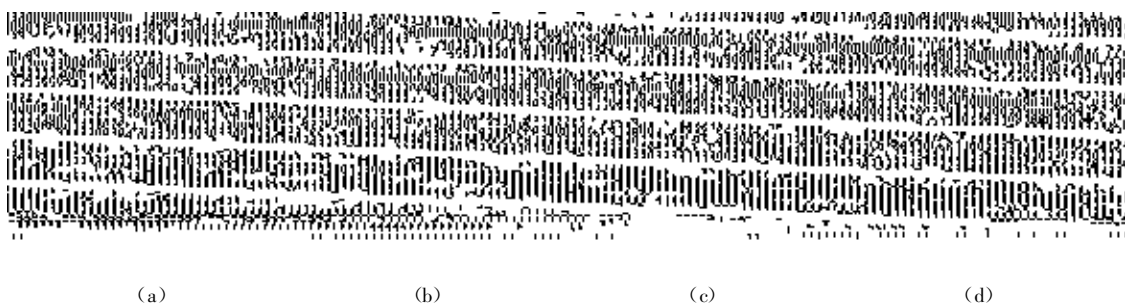


图 1 炭黑在橡胶中的分散状态

聚合物结构那样是连续的,但仍存在炭黑的次级结构(或簇),可是在长期的试验中,我们从未在轮胎胶料中观察到无限网络结构。尽管隧道电镜是在试样表面上工作的,但如果

网状结构在三维空间中是无限连续的,那么通过隧道电镜在二维平面上应该可以部分观测到。

如果说网络效应实际上应更确切地描述

为次级网络效应的话,那么将又会引出另外一系列关于炭黑与橡胶间的相互作用以补强橡胶的机理的观点和理论。这些观点和理论与过去及近年来广泛推崇的表面效应理论是一致的。

用化学处理炭黑表面或改变炭黑的聚集态结构无疑会显著地影响其补强能力。以前我们就知道,氧化炭黑或用聚合物接枝炭黑以及把炭黑石墨化会降低其补强性能。过去的几年中,我们通过实验对此又做了精心的研究,也再次证实:对炭黑进行化学处理或接枝(即便是用非常小的烷基,如甲基)也会显著地改变炭黑的补强性能(如图 2 所示)。

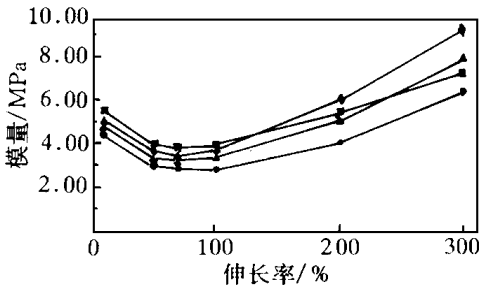


图 2 表面性质不同的炭黑填充胶料的模量随伸长率的变化曲线

◆—未表面处理; ■—氧化; ▲—C₆ 接枝; ●—C₁ 接枝

表面效应是毋庸置疑的,而且还不止于此,如果回顾一下那些已发表的论文,我们可以清楚地知道,炭黑聚集体的表面性质是不相同的(如图 3 中 a, b),它是由高度聚集部分(用探针式显微镜可观察到)和非聚集部分(可由高分辨率透射显微镜测试和光谱技术如核磁共振推导出)组成(如图 3 中 c, d),其表面是凹凸不平的(粗糙的)。

近来我们系统地采用分光显微镜 (STM) 检测技术,从胶料滞后性能实验中推导出了粗糙度因子(如图 4 所示),这些结果与 Freud B 等的结论相一致,但尚待进一步证实。

尽管目前我们尚无法简明而完整地解释补强作用,但可以肯定,炭黑的很多性质会影响其补强作用,而且,我们也已经明白了这样

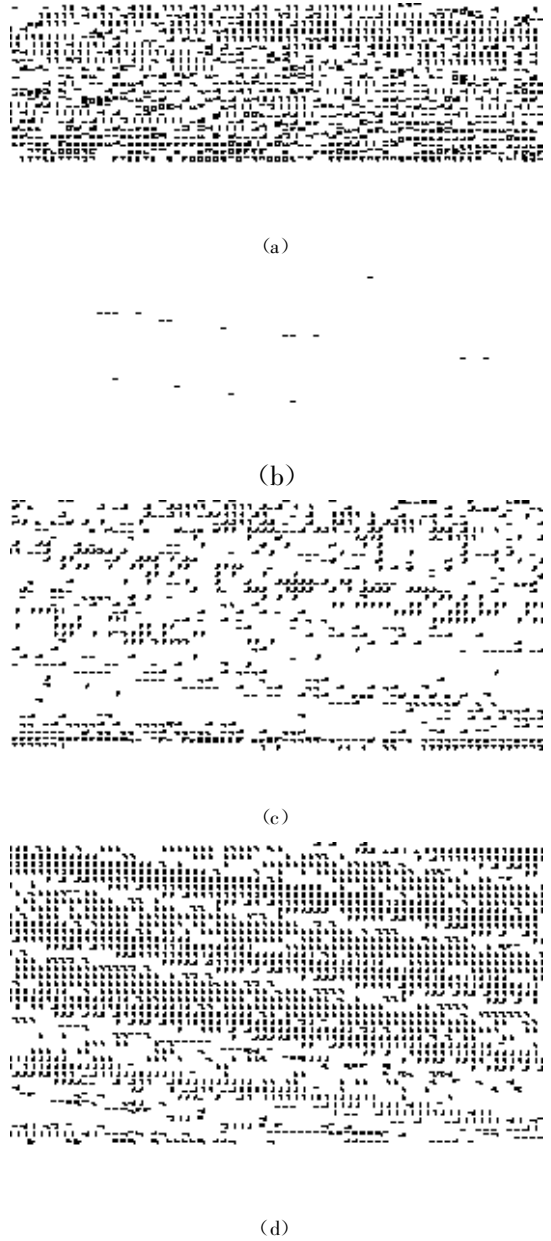


图 3 炭黑聚集态结构

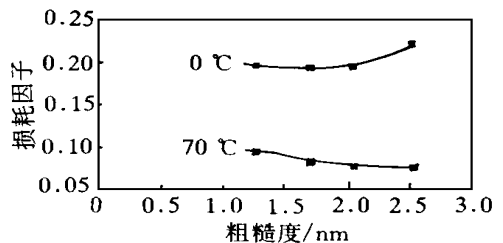


图 4 胶料损耗因子与粗糙度的关系曲线(炭黑 N339)

一个事实,那就是填料与橡胶相互作用的许多方面会对胶料的性能有重要影响。

译自“1997 年国际橡胶会议论文集”,
P323 ~ 327

空气冷冻废橡胶制胶粉生产装置 通过技术鉴定

中国航空工业总公司第 609 研究所自行设计研制的“空气冷冻废橡胶制胶粉生产装置”于 1998 年 7 月 25 日在南京通过技术鉴定。

鉴定会由国家环境保护局科技标准司主持,清华大学、南京大学、南京航空航天大学、南京化工大学、原国内贸易部科技质量局、北京橡胶工业研究设计院、南京锦湖轮胎公司和安徽蚌埠橡胶厂等单位的院士、教授和专家组成鉴定委员会。委员会听取了该项目研制总结报告和国内外冷冻废橡胶制胶粉技术与装备的现状和分析报告,审查了该项目的主要技术文件、试验报告及图纸资料,还对该装置的运行情况进行了现场考察。经认真评审,鉴定委员会同意该项目通过技术鉴定。

鉴定意见认为:

(1)提供鉴定的技术资料齐全、完整,检测数据可靠。

(2)系统流程设计合理,关键技术采用空气膨胀制冷、冷冻废橡胶及低温制粉技术为国内首创,并配备了较先进的计算机测控系统,自动化生产,操作方便,系统运行可靠。

(3)该系统以空气作为冷却介质,自行设计有特色的冷冻室,降温速度快,与液氮作冷却介质相比,能耗降低,地区适应性强,符合我国国情。

(4)常温粉碎和低温粉碎可形成独立或连贯的生产线。已形成可投入工业化生产规模生产的系统,其生产过程为封闭的物理粉碎,无废气、废水排出,安全可靠,无环境污染。

(5)该系统所生产的精细胶粉经北京橡

胶工业研究设计院检测,物理性能指标达到企业标准。

(6)该系统处于国内领先水平,达到国际先进水平,其推广应用将对促进我国橡胶再生利用和精细胶粉的应用开发、环境保护等具有十分明显的经济和社会效益。

鉴定委员会建议:

(1)进一步完善设备的筛分能力,以适应市场对不同粒径胶粉的需求。

(2)进一步降低能耗和生产成本,以利于推广应用。

(3)进一步优化该装置的常温粉碎系统部分。

空气冷冻废橡胶制胶粉生产装置是第 609 研究所成熟的制冷技术在废胶粉生产上的成功应用,是一项成功的军转民的实用技术。

(北京橡胶工业研究设计院 黄品琴供稿)

国内简讯 2 则

△一种适合乡镇及小型企业生产用的新型胶粉机,在河南巩义市华兴机械厂研制成功。该机可将废旧轮胎、鞋底、密封件、输送带等废旧橡胶制品及边角料粉碎成 40 ~ 60 目的细胶粉,并能使其深度活化。该产品的开发成功,为废旧橡胶的回收利用开辟了一条捷径。

△北京橡胶二厂研制的煤矿用钢丝绳芯阻燃输送带,经煤炭科学研究总院上海分院测试中心检测,各项指标达到今年新颁布的 MT 668—1997《煤矿用钢丝绳芯阻燃输送带技术条件》标准。该产品具有阻燃、抗静电、使用寿命长等特点,可广泛用于煤矿井下。

(以上摘自《中国化工报》)