

原材料·配方

蓝晶石尾矿对丁苯橡胶胶料性能的影响

文渊¹, 李镇², 胡珊², 何浏伟¹

(1. 武汉金发科技有限公司, 湖北 武汉 430000; 2. 中国地质大学材料与化学学院, 湖北 武汉 430000)

摘要: 研究蓝晶石尾矿粒径和改性对丁苯橡胶(SBR)胶料性能的影响。结果表明: 随着蓝晶石尾矿粒径 $[D_{90}$ (累计分布达到90%的粒径)]减小, SBR胶料的 F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 增大, SBR硫化胶的质量损失率为5%和50%时的热分解温度提高以及热分解温度为700℃时的质量保持率增大; 各改性剂(棕榈酸、偶联剂KH-550、铝酸酯和硬脂酸)改性蓝晶石尾矿(粒径为2.75 μm)的SBR硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大, 其中偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最大, 分别为5.8 MPa, 7.1 MPa和24 kN·m⁻¹; 偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿与SBR的粘结较好, 其SBR硫化胶的撕裂断面较为粗糙、致密。

关键词: 丁苯橡胶; 蓝晶石尾矿; 粒径; 改性; 硫化特性; 物理性能; 断面形貌

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)12-0910-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.12.0910



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁苯橡胶(SBR)是丁二烯与苯乙烯经自由基聚合得到的合成橡胶,其耐磨性能和耐老化性能优于天然橡胶(NR),加工性能与NR接近,但物理性能较差,多填充炭黑以补强,填充油以增韧^[1-2]。SBR可以代替NR或与NR和其他合成橡胶并用工业、农业和生活用品等领域的橡胶制品中应用。为了进一步提高SBR制品的性能,同时降低其生产成本,通常需要在SBR胶料中填充填料。蓝晶石尾矿的主要成分是Al₂O₃和SiO₂(SiO₂占比为81.4%,Al₂O₃占比为15.5%),以其作为填料替代传统的高岭土、滑石粉、碳酸钙可以改善橡塑材料的综合性能^[3-5]。

本工作研究蓝晶石尾矿粒径和改性对SBR胶料性能的影响,以期蓝晶石尾矿的高质化应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号YH-796, 中国石化集团巴陵石化

分公司产品; 蓝晶石尾矿, 河南南阳某蓝晶石矿厂产品; 氧化锌、硬脂酸和硫黄, 国药集团化学试剂有限公司产品; 防老剂4010NA, 浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品; 操作油, 深圳中润通化工有限公司产品; 促进剂CBS, 东北助剂化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

TY-160型开炼机, 江苏天源试验设备有限公司产品; HPE-63型半自动平板硫化机, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品; KY6002型无转子硫化仪, 扬州市江都区开源试验机械厂产品; STA-449C型热重(TG)分析仪, 耐驰(上海)机械仪器有限公司产品; LX-A型硬度计, 上海伦捷机电仪表有限公司产品; AI-7000S1型伺服控制拉力试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; JSM-5610LV型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品。

1.3 配方

SBR 100, 蓝晶石尾矿(变粒径、变改性剂)

作者简介: 文渊(1988—), 男, 湖北武汉人, 武汉金发科技有限公司工程师, 硕士, 主要从事高分子复合材料的研究。

E-mail: 18086017936@163.com

引用本文: 文渊, 李镇, 胡珊, 等. 蓝晶石尾矿对丁苯橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(12): 910-914.

Citation: WEN Yuan, LI Zhen, HU Shan, et al. Effects of kyanite tailings on properties of SBR compounds[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(12): 910-914.

50,氧化锌 4,硬脂酸 0.8,防老剂4010NA 1.5,操作油 0.5,硫黄 2.5,促进剂CBS 2。

试验所用蓝晶石尾矿粒径[D_{90} (累计分布达到90%的粒径)]分别为53.93,27.44,12.92,5.60,2.75 μm ;蓝晶石尾矿改性剂分别为棕榈酸、偶联剂KH-550、铝酸酯和硬脂酸,改性剂用量为蓝晶石尾矿用量的2%。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:SBR在开炼机上塑炼包辊后分次加入小料、填料、操作油,胶料吃粉后割胶,然后加入促进剂和硫黄,进行5—6次薄通,调节辊距并下片。混炼胶放置8 h后使用。

胶料在半自动平板硫化机上硫化,硫化条件为180 $^{\circ}\text{C} \times 10\text{ min}$ 。

1.5 分析测试

(1) 硫化特性:按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为180 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 邵尔A型硬度:按照GB/T 531—2008进行测试。

(3) 拉伸性能:按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4) 撕裂强度:按照GB/T 529—2008进行测试,裤形试样,拉伸速率为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(5) TG分析:氮气气氛,升温速率为10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,试验温度范围为30~900 $^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 形貌分析:采用SEM进行试样撕裂断面形貌观察,断面经过喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径蓝晶石尾矿的SBR胶料的硫化特性

不同粒径蓝晶石尾矿的SBR胶料的硫化特性如表1所示。

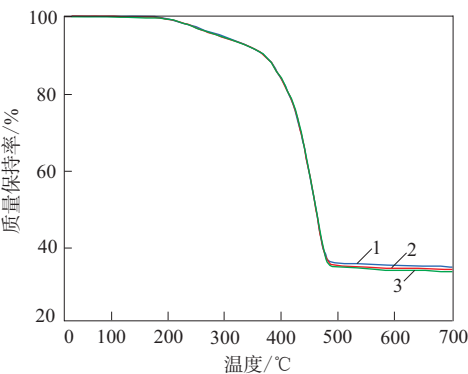
从表1可以看出:随着蓝晶石尾矿粒径的减小,SBR胶料的 F_L , F_{max} 和 $F_{\text{max}}-F_L$ 增大;在试验范围内,当蓝晶石尾矿的粒径为2.75 μm 时,SBR胶料的交联密度($F_{\text{max}}-F_L$)最大, t_{90} 较短。分析认为,随着蓝晶石尾矿粒径的减小,其比表面积增大,表面活性提高,即蓝晶石尾矿与橡胶分子的接触率增大,更容易与橡胶分子形成包容胶,胶料的交联程度增大,从而使得胶料的 F_L 和 F_{max} 增大^[6-7]。

表1 不同粒径蓝晶石尾矿的SBR胶料的硫化特性
Tab.1 Vulcanization characteristics of SBR compounds with different particle sizes kyanite tailings

粒径/ μm	$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	t_{10}/s	t_{90}/s
53.93	0.082	1.048	0.966	42.0	488.4
27.44	0.093	1.057	0.964	45.6	438.6
12.92	0.105	1.079	0.974	46.8	442.8
5.60	0.109	1.086	0.977	42.6	411.6
2.75	0.114	1.095	0.981	45.0	421.2

2.2 不同粒径蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的热稳定性

不同粒径蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的TG分析结果如图1和表2所示(T_5 和 T_{50} 分别为硫化胶的质量损失率为5%和50%时的热分解温度, R_{700} 为热分解温度为700 $^{\circ}\text{C}$ 时硫化胶的质量保持率)。



蓝晶石尾矿的粒径/ μm : 1—53.93; 2—12.92; 3—2.75。

图1 不同粒径蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的TG曲线
Fig.1 TG curves of SBR vulcanizates with different particle size kyanite tailings

表2 不同粒径蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的TG参数
Tab.2 TG parameters of SBR vulcanizates with different particle sizes kyanite tailings

粒径/ μm	$T_5/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$R_{700}/\%$
53.93	289	459	33.79
12.92	293	460	34.28
2.75	301	462	35.00

从图1和表2可以看出,随着蓝晶石尾矿粒径的减小,SBR硫化胶的质量损失率为5%和50%时的热分解温度呈升高趋势,热分解温度为700 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量保持率呈增大趋势。这是因为随着蓝晶石尾矿粒径的减小,有助于其更加有效地分散在SBR基体中,与SBR基体形成强网络结构,使SBR硫化胶的热稳定性增强,热分解温度升高,质量保持率

提高^[8-11]。

2.3 不同改性剂改性蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的物理性能

不同改性剂改性蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的物理性能如表3所示(蓝晶石尾矿粒径为2.75 μm)。

从表3可以看出:蓝晶石尾矿改性后SBR硫化胶的邵尔A型硬度和拉断伸长率变化不大,300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度增大;偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的300%定伸应

力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度最大,分别为5.8 MPa,7.1 MPa和24 kN·m⁻¹,综合物理性能最佳。这是因为偶联剂KH-550的极性端与填料及非极性端与橡胶相互作用而增强了硫化胶的交联网络结构,从而提高了硫化胶的物理性能。棕榈酸、铝酸酯、硬脂酸改性蓝晶石尾矿的硫化胶的物理性能次之。

影响SBR硫化胶物理性能的因素:一是改性剂与橡胶基体的相容性,二是改性效率。改性剂的碳链链节长,其与橡胶的相容性好;反应性官能团活性高,其改性效率高。偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿的效果最好,分析认为其反应活性弥补了相容性的不足^[12-14]。整体来说,蓝晶石尾矿改性后SBR硫化胶的物理性能较好。

2.4 蓝晶石尾矿改性对SBR硫化胶撕裂断面形貌的影响

蓝晶石尾矿改性对SBR硫化胶撕裂断面形貌的影响如图2所示(蓝晶石尾矿粒径为2.75 μm)。

从图2可以看出:未改性蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的撕裂断面较为平整、疏松;偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的撕裂断面较为粗

表3 不同改性剂改性蓝晶石尾矿的SBR硫化胶的物理性能

Tab.3 Physical properties of SBR vulcanizates with kyanite tailings modified by different modifiers

项 目	未改性	改性剂			
		棕榈酸	偶联剂KH-550	铝酸酯	硬脂酸
邵尔A型硬度/度	56	56	54	56	55
300%定伸应力/ MPa	3.8	4.9	5.8	4.7	4.5
拉伸强度/MPa	5.2	6.2	7.1	5.0	6.4
拉断伸长率/%	390	406	382	327	367
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	18	20	24	17	20

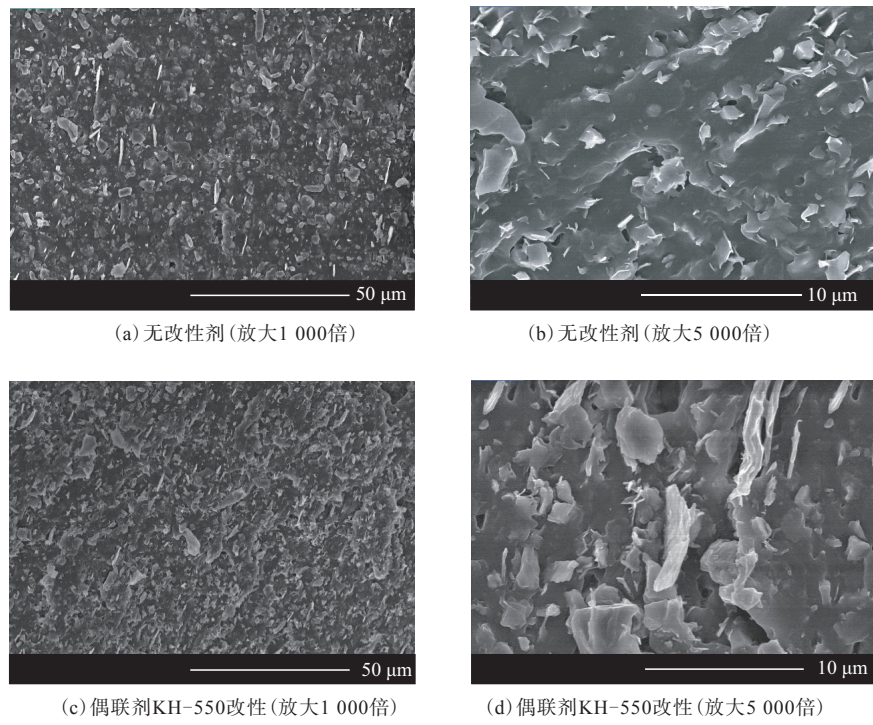


图2 蓝晶石尾矿改性对SBR硫化胶撕裂断面形貌的影响
Fig.2 Effect of kyanite tailings modification on tear section morphologies of SBR vulcanizates

糙、致密。分析认为:蓝晶石尾矿表面具有强极性,其在SBR中分散性较差,且接触界面存在“空洞”;偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿后,偶联剂KH-550表面的氨基与蓝晶石尾矿的羟基发生反应,增强了蓝晶石尾矿与橡胶界面的相互作用,使蓝晶石尾矿很好地分散在SBR基体中,蓝晶石尾矿与SBR间的粘结力增大^[15]。

3 结论

(1)随着蓝晶石尾矿粒径的减小,SBR胶料的 F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 增大;当蓝晶石尾矿的粒径为2.75 μm 时,SBR胶料的交联密度最大、 t_{90} 较短。

(2)随着蓝晶石尾矿粒径的减小,SBR硫化胶质量损失率为5%和50%时的热分解温度升高以及热分解温度为700 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量保持率增大。

(3)偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿(粒径为2.75 μm)的SBR硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最大,分别为5.8 MPa,7.1 MPa和24 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$,综合物理性能最佳。

(4)偶联剂KH-550改性蓝晶石尾矿与SBR的粘结较好,其SBR硫化胶的撕裂断面较为粗糙、致密。

参考文献:

- [1] 齐玉霞. 溶聚丁苯橡胶改性技术研究进展[J]. 轮胎工业, 2015, 35(6): 323-327.
QI Y X. Research progress in modification technology of solution polymerized styrene butadiene rubber[J]. Tire Industry, 2015, 35(6): 323-327.
- [2] 沈俊奇, 郝智, 盛翔, 等. 尼龙66短纤维增强丁苯橡胶复合材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(10): 70-73, 78.
SHEN J Q, HAO Z, SHENG X, et al. Study on property of PA66 short fiber reinforced SBR rubber composite[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(10): 70-73, 78.
- [3] 周明, 武爱军, 孙步均, 等. 乳聚丁苯橡胶改性技术研究进展[J]. 石油化工应用, 2008, 27(4): 1-4, 8.
ZHOU M, WU A J, SUN B J, et al. Advance on modification technologies of emulsion-polymerized styrene-butadiene rubber[J]. Petrochemical Industry Application, 2008, 27(4): 1-4, 8.
- [4] 陈有双, 王继虎, 唐忠锋, 等. 重晶石/橡胶复合材料的力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(12): 108-110.
CHEN Y S, WANG J H, TANG Z F, et al. Mechanical properties of natural rubber/barite composite materials[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(12): 108-110.
- [5] 管俊芳, 吕灏, 程飞飞, 等. 天然橡胶/丁苯橡胶/白云母复合材料的性能研究[J]. 橡胶科技, 2016, 14(9): 16-19.
GUAN J F, LYU H, CHENG F F, et al. Properties of NR/SBR/muscovite composites[J]. Rubber Science and Technology, 2016, 14(9): 16-19.
- [6] 方跃胜, 刘运春, 丁剑平. 类绢云母/SBR复合材料性能及其改性研究[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(12): 21-24.
FANG Y S, LIU Y C, DING J P. Study on properties and modification of sericite like/SBR composites[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2011, 9(12): 21-24.
- [7] 赵术英, 王化景, 刘怀现, 等. 炭黑对乙烯丙烯酸酯橡胶硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61(9): 546-549.
ZHAO S Y, WANG H J, LIU H X, et al. Effect of carbon black on properties of AEM vulcanizate[J]. China Rubber Industry, 2014, 61(9): 546-549.
- [8] 刘尧华, 林宇, 张栋葛, 等. 天然橡胶/石墨烯纳米复合材料的制备及耐核辐射性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(7): 1402-1407.
LIU Y H, LIN Y, ZHANG D G, et al. Fabrication of natural rubber/chemically reduced graphene oxide nanocomposites and nuclear radiation resistant behavior[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(7): 1402-1407.
- [9] 陈惠, 任翔宇, 林祥宝, 等. 微晶石墨增强羧基丁腈橡胶复合材料的制备与表征[J]. 炭素, 2020(4): 5-10.
CHEN H, REN X Y, LIN X B, et al. Preparation and characterization of microcrystalline graphite-enhanced pyridine rubber composite materials[J]. Carbon, 2020(4): 5-10.
- [10] 冉松林, 沈上越, 宋旭波. 绢云母的超细粉碎与表面改性及其应用研究[J]. 化工矿物与加工, 2003, 32(9): 14-16.
RAN S L, SHEN S Y, SONG X B. Study on ultra-fine grinding and surface modification of sericite and its application[J]. Industrial Minerals and Processing, 2003, 32(9): 14-16.
- [11] 吴丽娟, 罗权焜. 改性人造云母粉对NR/SBR/BR共混胶耐热老化性能的影响[J]. 广东橡胶, 2008(7): 9-12.
WU L J, LUO Q K. Effect of modified artificial mica powder on heat aging resistance of NR/SBR/BR blends[J]. Guangdong Rubber, 2008(7): 9-12.
- [12] 吕灏, 管俊芳, 程飞飞, 等. 硅烷偶联剂改性绢云母补强丁苯橡胶的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 139-143.
LYU H, GUAN J F, CHENG F F, et al. Sericite modified by silane coupling agent used for reinforcing styrene-butadiene rubber[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(1): 139-143.
- [13] 鲍丽苹. 高速列车车内隔声阻尼橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [14] 崔尊杰, 侯海青, 王玉林, 等. 新型填料卡英思粉在丁苯橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(12): 741-745.
CUI Z J, HOU H Q, WANG Y L, et al. Application of KYS-powder in SBR[J]. China Rubber Industry, 2016, 63(12): 741-745.
- [15] 渠汛, 管俊芳, 胡林强, 等. 云母粉在丁苯橡胶中的分散性和界面特征[J]. 橡胶科技, 2017, 15(2): 15-19.

QU X, GUAN J F, HU L Q, et al. Dispersion and interface characteristics of mica powder in SBR[J]. Rubber Science and

Technology, 2017, 15(2): 15-19.

收稿日期: 2022-06-16

Effects of Kyanite Tailings on Properties of SBR Compounds

WEN Yuan¹, LI Zhen², HU Shan², HE Liuwei¹

(1. Wuhan Kingfa Technology Co., Ltd, Wuhan 430000, China; 2. China University of Geosciences, Wuhan 430000, China)

Abstract: The effects of the particle size and modification of kyanite tailings on properties of styrene butadiene rubber (SBR) compounds were studied. The results showed that with the decrease of kyanite tailings particle size [D_{90} (the cumulative distribution particle size of 90%)], the F_L , $F_{\max}$ and $F_L - F_{\max}$ of SBR compound increased, the thermal decomposition temperatures of SBR vulcanizate at 5% and 50% mass loss rates and the mass retention rate at 700 °C were improved. The tensile stress at 300% elongation, tensile strength and tear strength of SBR vulcanizate with kyanite tailings (particle size was 2.75 μm) modified by various modifiers (palmitic acid, coupling agent KH-550, aluminate and stearic acid) increased, and the tensile stress at 300% elongation, tensile strength and tear strength of SBR vulcanizate with kyanite tailings modified by coupling agent KH-550 were the highest, which were 5.8 MPa, 7.1 MPa and 24 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$, respectively. Kyanite tailings modified by coupling agent KH-550 had better bonding with SBR, and the tear section of the SBR vulcanizate was rough and dense.

Key words: SBR; kyanite tailings; particle size; modification; vulcanization characteristics; physical property; section morphology

专利2则

由国网北京市电力公司、国家电网有限公司和中国电力科学研究院有限公司申请的专利(公布号 CN 114231032A, 公布日期 2022-03-25) “一种硅橡胶绝缘材料、硅橡胶绝缘体及其制备方法和应用”, 涉及的硅橡胶绝缘材料配方为: 硅橡胶 100, 氢键型自修复材料 0.5~5, 固化剂 1~5。由于氢键型自修复材料具有自身可形成多重可逆氢键的特点, 该硅橡胶绝缘材料获得了自修复特性, 即在硅橡胶电树枝通道收缩后, 其通道内壁上的氢键自修复材料形成多重氢键, 对电树枝通道进行有效连接, 从而对电树枝损伤区域起到介电补强作用并抑制电树枝的再生长, 避免因电树枝再生长导致的击穿故障危及高压电力设备的运行安全。

由宁波泰科威橡胶科技有限公司申请的专利

(公布号 CN 114249930A, 公布日期 2022-03-29) “一种耐混合溶剂的橡胶材料、制备方法及其表面处理方法”, 涉及的橡胶材料配方为: 丁腈橡胶 35~40, 氯磺化聚乙烯橡胶 5~8, 超高相对分子质量聚乙烯 5~8, 马来酸酐改性聚乙烯 2~3, 炭黑 5~10, 无机填料 20~25, 氧化锌 2~3, 微晶蜡 2~3, 软化剂 3~5, 防老剂 1~2, 硫黄和促进剂 适量。其胶料混炼工艺如下: (1) 丁腈橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶在密炼机中塑炼, 获得混合料A; (2) 先在混合料A中加入防老剂、氧化锌、微晶蜡并混炼均匀, 然后加入炭黑、无机填料、软化剂再混炼均匀, 最后加入超高相对分子质量聚乙烯和马来酸酐改性聚乙烯混炼 80~120 s, 获得混合料B; (3) 在混合料B中加入硫黄和促进剂, 混炼均匀, 制得混炼胶。该硫化橡胶材料耐一些极性和非极性的混合溶剂。

(本刊编辑部 赵敏)