

白炭黑活性剂 PK-800 性能探讨

杨泽恩 张松伟

(杭州雅加实业有限公司产品开发中心 杭州 311121)

白炭黑是一种由合成方法制造的微粒硅酸,有沉淀法白炭黑和气相法白炭黑。在橡胶中应用时,对橡胶起补强作用,因而作为目前橡胶工业常用的一种白色补强填料,广泛用于各种浅色和透明橡胶制品中。但不论是哪种白炭黑,在高温下都会生成硅酸的三维网状结构,并构成了无定型的硅氧键网络结构分子。白炭黑的这种三维网状结构具有不同的完整程度,且其中残存有易于活动的二维结构硅酸分子,致使结构疏松。由于这种结构分子的存在,白炭黑在橡胶中使用时会产生毛细现象,并吸附促进剂分子,从而迟延硫化进程。

白炭黑与黑炭黑相比,表面积更大,粒子更细,在胶料中活性更高。硫化胶的拉伸强度,撕裂强度,耐磨性也高。但由于白炭黑的表面极性和亲水性较强,与烃类分子的相容性不如黑炭黑好,当在橡胶中使用量较大时会使硫化胶弹性下降,混炼胶粘度增大,加工性能恶化。

由于上述因素的存在,使白炭黑在橡胶中的应用受到限制,为了充分改善白炭黑的工艺加工性,提高白炭黑补强橡胶制品的性能,在白炭黑补强的橡胶配方中,一般都需采用白炭黑分散剂或活性剂与白炭黑进行配合使用。正确选择白炭黑活性剂可以使胶料获得理想的硫化特性和物理性能,从而提高白炭黑在橡胶中的利用率,降低生产成本,创造经济效益。本试验分别采用了几种常用的白炭黑活性剂(二甘醇、丙三醇、PEG4000、三乙醇胺)进行对比试验,以此来验证 PK-800 活性剂的效果。

1 实验

1.1 原材料

3L 标准胶,越南;丁苯橡胶 1502,吉化;顺丁橡胶,北京燕山;二甘醇,杭州;丙三醇,宜兴;三乙醇胺,上海;PEG4000,台湾元庆;PK-800,浙江黄岩东海化工厂;碳酸锌,云南宝云化工厂;白炭黑,福建;其它为市售橡胶助剂。

1.2 试验基本配方

3L 标准胶 40,丁苯橡胶 1502 45,顺丁橡胶 15,硫黄 1.9,促进剂 2.4,碳酸锌 5,硬脂酸 1,防老剂 MB 1,防焦剂 YG-1 0.2,白炭黑 38,白机油 15,二甲苯树脂 1,白炭黑活性剂 变量。

1.3 试验设备与仪器

XK-150 开炼机,250KN 油压平板硫化机,DX-3000 万能电子拉力试验机,4010A 老化试验箱,MDR-2000DG 无转子硫化仪,NBS 磨耗试验机,紫外线老化试验箱,LX-A 型邵氏橡胶硬度计。

2 实验过程及分析

2.1 混炼工艺

生胶合炼 2min,薄通三次 2min,碳酸锌、硬脂酸,促进剂、防老剂 5min,白炭黑、软化剂 5min,活性剂、硫黄薄通三次,下片,待用。

胶片停放 8h 后,按压延方向截取试片,放入试样模中模压硫化,硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times 7\text{min}$ 。

2.2 PK-800 变量试验

为了检验 PK-800 的活化效果,取其白炭黑用量的 2.5%,5.0%,7.5%,10.0% 进行变量试验。

2.2.1 PK-800 试验胶料硫化仪($134^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$)

测试结果如表 1。

表 1 试验未硫化胶及硫化胶性能

硫化仪(134℃×20min)

性能活性剂		M _L /Nm	M _H /Nm	T ₁₀ /min	T ₉₀ /min	300%定伸/ MPa	扯断强度/ MPa	扯断伸长率/ %	永久变形/ %	邵尔 A 硬度/ 度
PK-800	2.5%	1.9	4.5	8.56	17.1	3.0	18.6	703	28	66
	5.0%	1.9	5.4	5.81	13.08	3.8	19.5	703	27	65
	7.5%	2.1	5.8	4.11	7.97	3.8	20.0	642	28	67
	10%	2.1	6.4	3.41	5.93	4.3	18.7	648	26	67
PEG-4000	2.5%	1.8	4.8	7.36	16.7	2.4	16.1	776	40	57
	5.0%	2.0	6.7	4.09	10.7	2.6	19.4	763	35	62
	7.5%	2.1	7.9	2.88	7.05	3.1	20.1	714	38	65
	10%	1.8	6.4	2.45	5.38	2.9	18.0	706	32	64
二甘醇	2.5%	1.9	4.9	6.81	16.4	3.0	20.2	772	30	66
	5.0%	2.0	5.7	4.83	13.7	3.7	19.7	723	30	66
	7.5%	1.0	4.2	3.58	9.64	3.5	21.2	734	31	65
	10%	1.9	6.3	3.27	7.89	3.8	21.4	714	38	66
丙三醇	2.5%	1.9	4.8	7.39	16.3	2.7	17.8	743	30	66
	5.0%	2.0	5.7	5.86	14.86	2.6	20.9	765	32	66
	7.5%	2.0	5.9	5.33	13.4	3.1	21.0	739	35	65
	10%	2.1	5.9	5.13	11.8	2.9	20.8	738	30	65
三乙醇胺	2.5%	1.9	5.7	3.43	10.7	3.0	21.9	758	37	66
	5.0%	2.3	9.4	1.58	4.38	3.5	20.9	671	34	66
	7.5%	1.8	6.8	1.35	3.24	4.5	22.3	650	35	67
	10%	1.9	6.2	1.94	4.93	4.0	21.3	661	33	66

表 1 试验未硫化胶及硫化胶性能(续)

性能活性剂		NBS 磨损指数	老化性能(70℃×48h)						
			300%定伸/ MPa	扯断强度/ MPa	扯断伸长率/ %	永久变形/ %	邵尔 A 硬度/ 度	扯断强度 变化率/%	伸长率 变化率/%
PK-800	2.5%	110	4.3	18.0	643	20	71	-2	-8
	5.0%	107	5.3	19.7	619	20	71	1	-12
	7.5%	117	4.9	18.7	570	20	72	-6	-11
	10%	111	4.8	19.9	588	20	70	6	-9
PEG-4000	2.5%	111	3.9	19.2	636	20	61	19	-18
	5.0%	115	4.3	20.2	625	20	67	3	-18
	7.5%	124	5.1	20.7	563	25	70	3	-21
	10%	124	5.2	20.3	591	25	68	12	-16
二甘醇	2.5%	113	4.9	19.5	612	22	71	-3	-20
	5.0%	123	5.3	20.6	593	21	71	4.5	-18
	7.5%	138	5.9	22.8	580	25	70	7.5	-21
	10%	131	5.6	19.2	570	25	71	-10	-20
丙三醇	2.5%	105	5.0	20.1	617	20	70	13	-17
	5.0%	109	5.0	18.3	589	20	70	-12	-23
	7.5%	105	5.1	18.6	572	25	70	-11	-22
	10%	117	4.9	20.6	608	28	72	-1	-17
三乙醇胺	2.5%	126	5.1	20.3	601	22	68	-7	-20
	5.0%	123	5.4	20.0	572	23	70	-4	-15
	7.5%	114	5.6	19.5	546	23	72	-14	-16
	10%	93	6.6	17.4	491	20	72	-18	-26

从表 1 的硫化仪数据可以看出,随着 PK-800 用量的增加,胶料的焦烧时间变短,硫化速度加快,这说明活性剂 PK-800 的加入,增加了白炭黑的活性,促进胶料硫化,使硫化速度变快。

2.2.2 PK-800 试片硫化性能(150℃×7min)

从表 1 的硫化胶性能可以看出,随着 PK-800 用量增加,硫化试片的扯断强度,永久变形基本保持不变,而定伸强度逐渐增加,扯断伸长率略有减小,这主要是因为 PK-800 的加入,增加了白炭黑的活性。

2.2.3 PK-800 试片热空气老化性能(70℃×48h)

硫化试片的扯断伸长率、永久变形下降,拉伸强度上升,但试片的综合性能仍然保持良好。

2.2.4 硫化试片磨耗

硫化试片的磨耗并不随 PK-800 用量的改变而发生大的波动,NBS 磨耗指数仍然维持在较高的数值。

2.3 白炭黑活性剂对比试验

PK-800 作为一种新的白炭黑活性和分散助剂,我们取常用的醇类活性剂二甘醇,丙三醇,PEG4000,胺类活性剂三乙醇胺进行对比试验。

2.3.1 加工性能对比

在混炼操作过程中二甘醇、丙三醇、三乙醇胺均为液体物质,配料准确性低,混炼时易打滑脱辊,胶料柔软,当辊温升高,二甘醇挥发产生刺激性气体。而 PEG4000,PK-800 为固体粉末,配料准确,不易挥发,混炼时容易分散均匀。

2.3.2 胶料硫化性能对比

从表 1 硫化数据看,在同等用量情况下,PK-800 胶料的焦烧时间,正硫化时间同其他三种醇类分散剂基本相当,而比三乙醇胺稍长,工艺操作上比较安全(实践证明,第二天,三乙醇胺胶料就已出现早期焦烧。PK-800 及其余三种醇类分散剂胶料没有焦烧倾向)。按 7.5%用量进行比较,我们可以看出,焦烧时间长短顺序:丙三醇>PK-800>二甘醇>PEG4000>三乙醇胺;正硫化时间长短顺序:丙三醇>二甘醇>PK-800>PEG4000>三乙醇胺;这说明 PK-800 具有焦烧时间长,硫化速度快的优点。

2.3.3 试片性能对比(150℃×7min)

从表 1 硫化胶性能可以看出,在同等用量情

况下,PK-800 胶料的扯断强度,扯断伸长率与其余几种胶料基本相当,而定伸强度较高永久变形稍低,硫化试片弹性和手感较好,这说明在活性和分散效果上,PK-800 并不逊于其余几种常规活性剂。

2.3.4 试片热空气老化性能对比(70℃×48hr)

从表 1 老化数据可以看出,在经过 48h 热空气老化后,PK-800 在相同用量下同其余几种活性剂对比其各项性能差别不大,但扯断强度和伸长率变化率,PK-800 胶料要明显低很多。这说明采用 PK-800 的胶料抗热空气老化性能较好。

2.3.5 NBS 磨耗指数对比

对于采用白炭黑的胶料来说,NBS 磨耗指数常作为一项衡量其综合性能的指标,可以看出 PK-800 胶料磨耗同其余几种活性剂基本相当,这也从根本上体现了 PK-800 对白炭黑分散和活化效果。

2.3.6 硫化胶片颜色变化情况

硫化胶在光、热和氧作用下都会老化变色,作为增加白炭黑活性的一项重要助剂,在彩色胶料中应用时,其本身对橡胶是否有污染性也至关重要,为此我们采用以下三种方法作变色测试:

1. 紫外线老化试验:在紫外线老化试验箱中采用两根 15W 的紫外光管在同一水平面放置,试样距离光管 15cm,连续直接照射 72h。

2. 耐太阳光曝晒试验:曝晒架与地面呈 45°角,坐北朝南,试样曝晒 30 天。

3. 热空气老化试验:试样放入 70℃老化箱中 48h。

经过上述试验的试样各自与其硫化后封闭保存的试样对比,判断变色情况,试验情况见表 2。

表 2 试片颜色变化情况 万 t

品名	PK-800	PEG 4000	二甘醇	丙三醇	三乙醇胺
试验初始	浅米黄	浅米黄	浅米黄	浅米黄	米黄
紫外线老化	米黄	米黄	米黄	米黄	棕黄
太阳暴晒	米黄	米黄	米黄	米黄	棕黄
热空气老化	米黄	米黄	米黄	米黄	棕黄

从表 2 可以看出除了三乙醇胺试片颜色老化变深以外,PK-800 和其它几种醇类活化剂一

(下转第 17 页)

1.3 伺服系统

使用了国内第一块的 ICP 8 Axis SERCOS (M08SE)接口模块,此接口模块在 ControlLogix 平台和智能驱动器之间提供了连接,模块通过 IEC 1491 Serial Real-time Communication System(SERCOS)用光纤和驱动器相连。由于使用了光纤连接,可以提供可靠的高速数据传输和极好的抗噪性,并取消了内部连接电缆。

1.4 远程分部 I/O(1794)

由于此设备总长 45m,控制元件布置的分散,为了减少设备间的电缆联接,使设备的可靠性得到提高,故采用了远程分部 I/O(1794),按工作区域将现场分为 7 个分站。

1.5 人机界面

使用了 PanelView 人机界面,可以很方便的调整工艺参数,记录各种信息,直观地下载配方,使工艺调整简单化;并能实时记录故障和报警信

息,便于查阅。

2 工作体会

采用现场网络总线控制设备对我们是一个新的尝试,它有如下优点:

1. 通讯速度快。ControlNet 网数据传输速率 5Mbps,DeviceNet 网数据传输速率 500Kbps。

2. 应用灵活,编程方便;变频器的控制字、设定值、实际值、故障报警均可直接读写。

3. 接线简单,仅需将 5 芯绞线的 5 根电线按照红色,白色,屏蔽,兰色,黑色——对应连接,即降低了工程费用,又缩短了工期,并可将来接线所引起的故障降到最低。

4. 维护简单。由于本系统具有自诊断功能,使网络系统的维护和故障后的系统恢复很简单。

参考文献:略

(上接第 14 页)

具有非污染性,不会迁移喷霜。老化以后颜色基本无变化,可以在浅色橡胶制品中特别是在透明或半透明胶料中作为活化剂和分散剂使用。

激性挥发气体又具有醇类活性剂的高效性,非污染性等特点。在胶料中使用可以赋予硫化胶较高的物理性能。我公司已在出口日本胶鞋,出口美国的雪地靴中使用,杜绝了使用二甘醇时,因配料不准确造成的白炭黑胶料或欠硫或焦烧现象。物理性能和操作性能稳定,模压硫化操作过程中烟雾明显下降,工作环境得到改善。随着白炭黑在橡胶中用量增加,PK-800 在橡胶行业中的应用必定会日益重要。

注:在本试验操作过程中,所用 PK-800 样品由浙江黄岩东海化工厂提供,在此我们表示感谢。

3 结论

经过 PK-800 变量试验,与 PEG4000,二甘醇,丙三醇,三乙醇胺对比试验,我们不难发现,作为一种新型的白炭黑活性剂,PK-800 配料方便,称量准确,用量为白炭黑用量的 6.0~7.0%,比二甘醇用量少,与 PEG4000 基本相当,但 PK-800 价格比 PEG4000 低很多,具有物美价廉的竞争优势,同时,混炼时易分散,胶料回炼时不会产生刺

《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售

为满足广大技术人员的需要,我站特举办《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售活动,每套原价 300 元,现优惠价 200 元(含邮费)。欢迎广大业内人士踊跃订购!

银行汇款请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部,开户行:北京工行翠微路支行永定路分理处,帐号:02000049090033009-53(配方手册)。

邮局汇款请汇至全国橡胶工业信息总站,详细地址:北京市海淀区阜石路早 19 号 北京橡胶工业研究设计院内,邮编:100039。

联系人:杨 静

电话:(010)51338150

传真:(010)68164371

全国橡胶工业信息总站