

研究与应用

特种气相法白炭黑 R300 在天然橡胶中的应用

陈 平, 晏美娟, 黄自华

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 研究易分散、低活性特种气相法白炭黑 R300 在天然橡胶(NR)中的应用。通过探讨特种气相法白炭黑 R300 对 NR 硬度、拉伸性能、撕裂强度、压缩永久变形、屈挠疲劳性能、脆性温度及回弹性的影响, 得出在 NR 中特种气相法白炭黑 R300 的最佳用量为 10 份。特种气相法白炭黑 R300 可以提高 NR 的疲劳寿命 50%, 这对疲劳寿命要求较高的橡胶制品十分重要。

关键词: 特种气相法白炭黑 R300; 天然橡胶; 拉伸性能; 屈挠疲劳性能

气相法白炭黑是卤硅烷经氢氧焰高温水解制得的一种无定形二氧化硅产品, 其原生粒径在 7~40 nm 之间, 比表面积一般大于 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 二氧化硅含量不小于 99.8%, 是一种极其重要的无机纳米粉体材料, 由于具有优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性而在橡胶、塑料、电子、涂料、胶粘剂和密封剂等领域广泛应用。自 1941 年德国德固赛公司成功开发出气相法白炭黑生产技术以来, 目前全球的气相法白炭黑总年产量已超过 15 万 t。但白炭黑生产高度集中, 主要由德国德固赛公司和瓦克公司、美国卡博特公司及日本德山公司等少数几家公司控制全球市场。

气相法白炭黑在硅橡胶中的用量非常大, 尤其是在热硫化硅橡胶中, 其添加量可达 40%~50%。虽然沉淀法白炭黑也可作为硅橡胶的补强填料使用, 但由于吸水性和杂质含量较高, 导致用其填充的硅橡胶的电性能、耐热性等不如用气相法白炭黑填充的硅橡胶, 因此, 气相法白炭黑在该应用领域中占据主导地位。

经文献检索, 有关气相法白炭黑在天然橡胶(NR)中的应用研究较少, 原因一是气相法白炭黑本身制造成本较高, 价格较贵, 限制了其在 NR 中的应用; 二是气相法白炭黑结构较高, 粒径较小, 表面含有大量羟基, 表面极性和亲水性较强, 与烃类橡胶分子的相容性不如炭黑好, 在橡胶中分散不佳, 从而影响补强效果, 并使胶料加工性能变差。

炭黑和白炭黑都是橡胶常用补强剂, 通常用量较大才能提高橡胶的强伸性能。同时炭黑和白炭黑的比表面积很高, 初级粒子之间存在化学键连接而成的聚集体(见图 1), 在实际生产和使用过程中无法被分散成初级粒子。这种聚集体结构的存在虽然提高了橡胶强度, 但却影响了胶料加工性能, 聚集体之间的内摩擦还会提高胶料生热, 影响橡胶制品的动态性能如疲劳寿命。

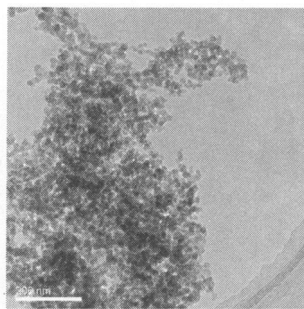


图 1 沉淀法白炭黑的透射电镜(TEM)照片

最近推出一种通过高温气相法制造的特种气相法白炭黑 R300, 平均粒度为 150 nm, 比表面积约为 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与传统填充剂如白炭黑及炭黑相比, 特种气相法白炭黑 R300 的初级粒子较大, 粒子之间的接触面积较小, 其形态见图 2。特种气相法白炭黑 R300 粒子之间主要通过比较弱的范德华力而非较强的化学键连接, 且粒子呈球形, 因而非常容易分散, 粒子间内摩擦力也小, 其在胶料中的分散情况见图 3。此外, 特种气相法

白炭黑 R300 的化学活性很低, 不需要添加硅烷偶联剂, 可以防止结构化效应。本工作将特种气相法白炭黑 R300 以适量的比例与其他补强剂并用用于 NR, 以摸索特种气相法白炭黑 R300 对橡胶性能影响的规律。

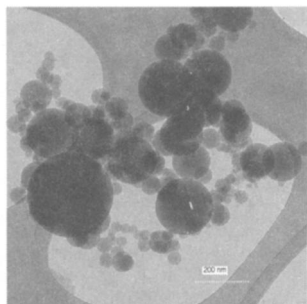


图 2 特种气相法白炭黑 R300 的 TEM 照片

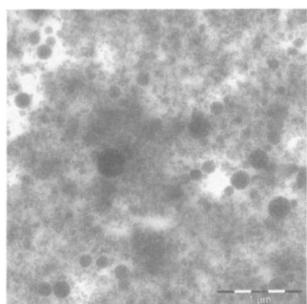


图 3 特种气相法白炭黑 R300 在胶料中的分散状况 (TEM 照片)

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号 RSS3, 马来西亚产品; 炭黑 N550, 天津海豚炭黑有限公司产品; 特种气相法白炭黑 R300, 上海怡创化工有限公司产品。

1.2 主要仪器及设备

YH33-50 型 50 t 四柱油压硫化机, 江西萍乡无线电专用设备厂产品; X(S)K-160 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; UR 2010 型无转子硫化仪, 台湾优肯科技股份有限公司产品; CSS-55300 型电子万能拉力机, 美国 TMS 公司产品; LX-A 型硬度计, 江都市真威试验机械有限责任公司产品; ATS-1002 低温脆性实验仪, 意大利 ATS-FEER 公司产品。

1.3 配方

试验配方为: NR 100, 氧化锌 10, 硬脂酸

2, 防老剂 5, 炭黑 N550 20, 特种气相法白炭黑 R300 变量, 微晶石蜡 2, 固体古马隆树脂 2, 硫黄(200 目) 2.5, 促进剂 1.4。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼, 加料顺序为: 生胶→炭黑及其它助剂→硫化剂→薄通→下片, 混炼温度为 40~50 °C, 时间为 30 min。用 50 t 平板硫化机硫化, 硫化条件为: 150 °C/28 MPa×15 min。

1.5 测试方法

胶料性能测试均按照国家有关标准进行。

2 结果与讨论

2.1 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 硬度和拉伸性能的影响

从混炼现场观察到, 即使特种气相法白炭黑 R300 用量较大, NR 吃粉情况依然良好。

胶料硬度和拉伸性能测试结果见图 4 和 5。从图 4 可以看出, 随着特种气相法白炭黑 R300 用量的增大, 胶料的硬度及 300%定伸应力均逐渐增大, 在用量为 30 份时达到峰值。从图 5 可以看出, 特种气相法白炭黑 R300 用量 10 份时, 胶料

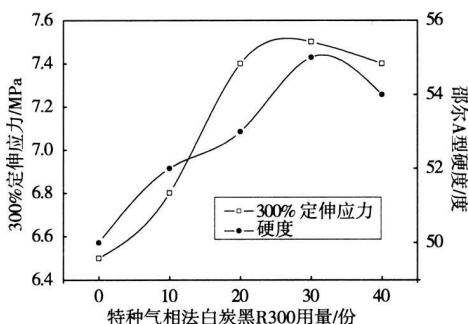


图 4 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 硬度及 300% 定伸应力的影响

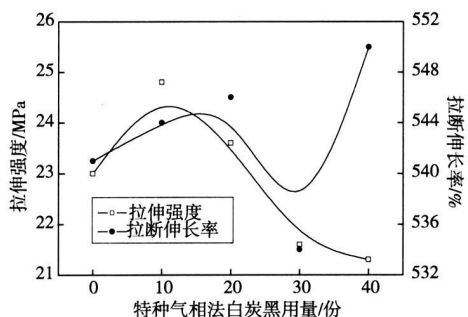


图 5 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 拉伸强度及拉断伸长率的影响

的拉伸强度达到峰值,其后随着特种气相法白炭黑 R300 用量的增大,胶料的拉伸强度逐渐降低。胶料拉断伸长率随特种气相法白炭黑 R300 用量增大变化较为复杂,但是总的来说变化幅度较小。

从以上的分析可以得出,特种气相法白炭黑 R300 用量为 10 份时,胶料的拉伸性能较好。

2.2 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 压缩永久变形及撕裂强度的影响

压缩永久变形(A 型试样, 70 °C×24 h)及撕裂强度(裤形)试验结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,胶料的压缩永久变形随特种气相法白炭黑 R300 用量的增大而增大,胶料的撕裂强度在加入 10 份特种气相法白炭黑 R300 时就有显著的提高,由 5 kN·m⁻¹ 提高到 11 kN·m⁻¹,特种气相法白炭黑 R300 用量为 20 份时达到峰值。综合撕裂强度及压缩永久变形,特种气相法白炭黑 R300 用量为 10 份较好。

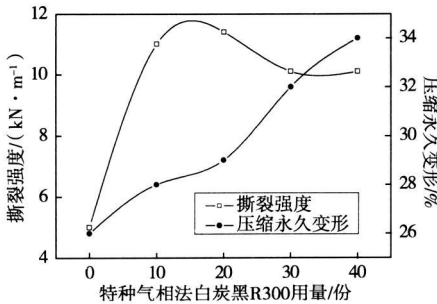


图 6 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 撕裂强度及压缩永久变形的影响

2.3 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 屈挠性能的影响

NR 中加入特种气相法白炭黑 R300 后,胶料的屈挠疲劳试验结果见图 7。从图 7 可以看出,特种气相法白炭黑 R300 用量增大到 10 份,胶料出现龟裂的屈挠次数达到峰值,其后胶料达到 6 级裂口的屈挠次数变化较小,由此可以得出,加入 10 份特种气相法白炭黑 R300 后,胶料的屈挠性能明显提高。

可以看出,高分散、低活性的特种气相法白炭黑 R300 除了可以提高胶料强伸性能外,更重要的是可以提高胶料动态屈挠疲劳性能 50% 以上,这可以解释为特种气相法白炭黑 R300 的球形粒子分散在胶料中,通过滚珠效应降低了填料粒子聚集体之间的内摩擦和相互作用,并且球状结构

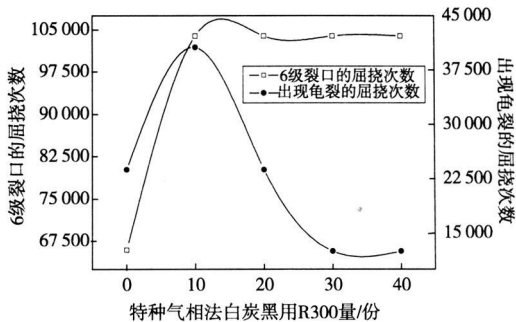


图 7 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 屈挠疲劳性能的影响

在疲劳试验过程中可以有效阻止裂纹扩展情况的发生。这项研究对一些对疲劳寿命要求很高的橡胶部件如减震件具有很重要的意义。

2.4 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 脆性温度及回弹值的影响

NR 中加入特种气相法白炭黑 R300 后,胶料的脆性温度及回弹值试验结果见图 8。从图 8 可以看出,脆性温度随着特种气相法白炭黑 R300 用量增大而逐渐降低,然后趋于平稳,而回弹值达到峰值后逐渐降低。可以看出,加入 10 份特种气相法白炭黑 R300,胶料的回弹值较高而脆性温度较低。

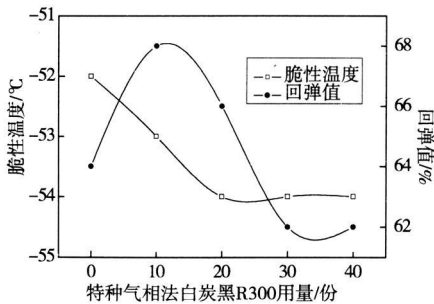


图 8 特种气相法白炭黑 R300 对 NR 脆性温度及屈挠疲劳性能的影响

3 结论

特种气相法白炭黑 R300 不仅具有较好的混炼加工特性,而且还可有效改善 NR 的物理性能和动态疲劳性能。特种气相法白炭黑 R300 用量为 10 份时,NR 胶料的拉伸性能、撕裂强度、回弹性较好,疲劳寿命较长,脆性温度较低,综合性能较好。

参考文献:略