

纳米粘土替代炭黑在丁苯橡胶中的应用

王仁平

(上海麒祥化工科技有限公司, 上海 200127)

摘要:研究纳米粘土部分替代炭黑N234和炭黑N660对丁苯橡胶胶料性能的影响。结果表明:在胶料中加入适量纳米粘土替代炭黑能改善胶料的加工性能,对加工安全性和硫化速度影响不大;用7.5份纳米粘土F100替代5份炭黑N234或10~15份纳米粘土KTC替代10份炭黑N234时,补强效果较好;纳米粘土KTC等量替代炭黑N660时的适宜用量为5~10份,用量超过15份时应增量替代。

关键词:纳米粘土;炭黑;丁苯橡胶;加工性能;物理性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺.1/.3

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)10-0575-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.10.0575

在橡胶加工过程中,以炭黑为代表的传统填料扮演了重要的角色,但仅添加炭黑并不足以使橡胶制品获得优异的综合性能,因此需要将炭黑与其他填料并用^[1-2]。

纳米粘土F100和KTC是由天然粘土经粉碎、研磨和活化等多道工序处理后再进行改性得到的纳米片状硅酸盐填料,能更好地分散到橡胶基体中,从而降低混炼胶的门尼粘度,改善胶料加工性能^[3]。

本工作研究在丁苯橡胶(SBR)胶料中用纳米粘土F100和KTC替代炭黑N234或N660,测试混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能,验证纳米粘土替代炭黑的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1502,中国石化齐鲁石油化工有限公司产品;炭黑N234,卡博特化工有限公司产品;纳米粘土F100和KTC,上海麒祥化工科技有限公司产品。

1.2 配方

纳米粘土F100和KTC替代炭黑N234的试验配方如表1所示。

作者简介:王仁平(1982—),男,山东烟台人,上海麒祥化工科技有限公司制品技术经理,学士,主要从事橡胶制品的技术支持工作。

E-mail:82511944@qq.com

表1 纳米粘土F100和KTC替代炭黑N234试验配方 份

组 分	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
炭黑N234	50	45	45	40	40	45	45	40	40
纳米粘土F100	0	5	7.5	10	15	0	0	0	0
纳米粘土KTC	0	0	0	0	0	5	7.5	10	15

注:配方中其他组分和用量为SBR 100,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫磺 1.75,促进剂TBBS 1。

纳米粘土KTC替代炭黑N660的试验配方如表2所示。

表2 纳米粘土KTC替代炭黑N660试验配方 份

组 分	配方编号										
	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
炭黑N660	50	45	45	40	40	35	35	30	30	25	25
纳米粘土KTC	0	5	7.5	10	15	15	22.5	20	30	25	37.5

注:同表1。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,无锡市晨光橡塑机械厂产品;XSM-1/10-120型试验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XLB-D350×350×2型电加热平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;MZ-4016B型门尼粘度仪,江苏明珠试验机械有限公司产品;M3000A型无转子硫化仪和TCS-2000型拉力试验机,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用2段混炼工艺,均在密炼机中进行。一段混炼初始温度为80℃,转子转速为

80 r·min⁻¹,混炼时间为4.5 min。混炼工艺为: SBR→1/2炭黑→氧化锌、硬脂酸→剩余1/2炭黑→清扫→排胶。二段混炼初始温度为70℃,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→硫磺、促进剂→排胶。胶料在开炼机上包辊翻炼3次后下片,停放24 h后进行硫化,硫化条件为153℃×(t₉₀+5 min)。

1.5 性能测试

1.5.1 门尼粘度和硫化特性

混炼胶门尼粘度和门尼焦烧时间分别按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》和GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》进行测试。硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

1.5.2 物理性能

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法》进行测试;拉伸强度和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,试样为直角形,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 纳米粘土替代炭黑N234对胶料性能的影响

2.1.1 硫化特性

纳米粘土替代炭黑N234对混炼胶硫化特性的

影响如表3所示。

从表3可以看出,与未填充纳米粘土的胶料相比,两种纳米粘土分别部分替代炭黑N234会使胶料的门尼粘度呈现先增大后减小的趋势,这是因为在炭黑体系中加入少量纳米粘土,会改善填料与橡胶的相互作用,填料颗粒阻碍了橡胶分子链的运动,使胶料门尼粘度增大;当纳米粘土用量继续增大,由于纳米粘土易团聚且炭黑相对含量降低,减弱了填料体系与橡胶的相互作用,胶料门尼粘度减小。门尼粘度是衡量胶料加工性能的指标之一。因此在SBR胶料中采用纳米粘土适量替代炭黑N234可改善胶料加工性能。

从表3还可以看出:与未填充纳米粘土的胶料相比,随着纳米粘土用量增大,填充纳米粘土的SBR胶料的交联程度呈下降趋势,这是因为两种纳米粘土的密度(约0.8 Mg·m⁻³)与炭黑N234的密度(约1.8 Mg·m⁻³)差异较大,纳米粘土等量或增量替代炭黑N234会改变体系中硫化剂浓度,从而影响交联;胶料的t₁₀总体呈延长趋势,t₉₀变化不大,说明纳米粘土部分替代炭黑N234对胶料的加工安全性和硫化速度影响不大。

2.1.2 物理性能

纳米粘土替代炭黑N234对硫化胶物理性能的影响如表4所示。

从表4可以看出:填充两种纳米粘土的硫化胶的拉伸强度随纳米粘土用量增大呈现不同的变化趋势;当用7.5份纳米粘土F100替代5份炭黑N234时,硫化胶的拉伸强度最高,达到25.6 MPa;随着纳米粘土KTC用量的增大,硫化胶的拉伸强度增大,当用10~15份纳米粘土KTC替代10份炭黑N234时,

表3 纳米粘土替代炭黑N234对混炼胶硫化特性的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	90	96	94	88	86	94	96	86	88
门尼焦烧时间(125℃)/min									
t ₅	46.5	43.9	47.6	48.5	45.1	66.8	45.0	48.5	48.4
t ₃₅	56.6	54.5	59.4	61.0	56.7	72.1	55.2	60.9	61.4
硫化仪数据(153℃)									
F _L /(dN·m)	1.53	1.53	1.69	1.51	1.52	1.65	1.81	1.48	1.37
F _{max} /(dN·m)	10.36	9.92	10.10	9.21	9.12	10.10	10.30	9.09	8.94
F _{max} -F _L /(dN·m)	8.83	8.39	8.41	7.70	7.60	8.45	8.49	7.61	7.57
t ₁₀ /min	5.3	6.1	6.3	6.6	6.0	6.0	6.0	6.7	6.0
t ₉₀ /min	24.8	25.2	25.0	24.9	25.3	24.4	24.3	25.0	26.2

表4 纳米粘土替代炭黑N234对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔A型硬度/度	71	65	69	65	69	68	69	67	69
100%定伸应力/MPa	2.6	2.4	2.8	2.6	2.3	2.7	2.6	2.3	2.6
300%定伸应力/MPa	12.8	11.3	12.1	11.0	9.3	12.0	11.1	9.4	10.8
拉伸强度/MPa	24.9	24.8	25.6	23.5	23.3	23.7	24.7	25.0	25.4
拉伸伸长率/%	472	505	517	517	556	488	529	580	559
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	38	37	38	41	38	36	37	39

补强效果较好。这可能与纳米粘土独特的片层结构及其在橡胶基体中的分散有关。在纯炭黑体系中加入少量纳米粘土,会改善纳米粘土与橡胶基体的相容性,促进纳米粘土的分散以及在橡胶分子链中插层,构筑独特的纳米粘土“桥接”临近炭黑聚集体的双相填料网络^[4],使两种填料对硫化胶的增强效果提高。当纳米粘土用量过大时,纳米粘土插层效果较差且容易团聚,对硫化胶的增强效果变差。从表4还可以看出:两种纳米粘土对硫化胶的增强并不以牺牲拉伸伸长率为代价;撕裂强度小幅度下降,但15份纳米粘土替代10份炭黑N234的硫化胶的撕裂强度接近未填充纳米粘土的硫化胶。

2.2 纳米粘土替代炭黑N660对胶料性能的影响

2.2.1 硫化特性

纳米粘土替代炭黑N660对混炼胶硫化特性的

影响如表5所示。

从表5可以看出:与未填充纳米粘土的胶料相比,无论纳米粘土KTC等量或者增量替代炭黑N660,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 总体略有延长,门尼粘度和交联程度明显下降,与纳米粘土KTC替代炭黑N234填充胶料的门尼粘度先增大后减小的趋势并不一致,这是因为炭黑N234的粒径比炭黑N660小,在橡胶基体中更易团聚、难分散,纳米粘土KTC较容易改善炭黑N660与橡胶的相互作用,因此胶料的门尼粘度未出现明显的上升就开始下降。

2.2.2 物理性能

纳米粘土替代炭黑N660对硫化胶物理性能的影响如表6所示。

从表6可以看出,随着纳米粘土KTC用量的增大,硫化胶的硬度和定伸应力先增大后减小,填充

表5 纳米粘土替代炭黑N660对混炼胶硫化特性的影响

项 目	配方编号										
	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	78	74	75	71	73	67	72	66	71	66	70
门尼焦烧时间(125℃)											
t_5/min	45.4	53.4	51.9	58.8	54.0	52.6	55.6	49.9	52.5	43.7	38.3
t_{35}/min	61.7	66.4	65.6	70.7	66.6	58.3	71.2	68.8	73.2	76.9	73.3
硫化仪数据(153℃)											
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.07	1.13	1.14	1.07	1.11	0.88	1.04	0.92	0.98	0.88	1.00
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.80	8.46	8.41	8.14	8.01	7.03	7.26	6.82	6.67	6.26	6.27
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.73	7.33	7.27	7.07	6.90	6.15	6.22	5.90	5.69	5.38	5.27
t_{10}/min	7.8	8.3	8.9	9.4	9.0	8.1	8.4	8.9	8.0	9.3	8.6
t_{90}/min	28.2	27.0	27.2	28.0	28.4	28.8	29.8	29.2	31.0	30.8	32.8

表6 纳米粘土替代炭黑N660对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号										
	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]	20 [#]
邵尔A型硬度/度	65	66	65	64	65	61	64	60	61	58	61
100%定伸应力/MPa	3.2	3.5	3.2	2.8	2.8	2.4	2.6	2.2	2.2	1.9	2.1
300%定伸应力/MPa	11.7	16.2	14.2	12.6	12.3	10.5	10.8	9.0	8.9	7.5	7.4
拉伸强度/MPa	17.6	19.5	19.4	18.7	18.1	17.5	19.0	17.5	19.7	17.9	19.0
拉伸伸长率/%	356	365	405	427	422	445	473	483	539	535	587
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	35	36	37	36	34	34	34	37	32	37

了纳米粘土KTC的硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率比未填充纳米粘土的硫化胶明显增大,这也与纳米粘土独特的片层结构、在橡胶基体中的分散以及纳米粘土、炭黑形成的“桥接”结构有关。用5~10份纳米粘土KTC替代炭黑N660时,对SBR硫化胶的增强效果较好;纳米粘土用量在15份以上时,适当增量替代炭黑N660的补强效果更佳。

2.3 工艺性能

添加纳米粘土的胶料工艺性能较好,胶料混炼时吃粉较快,包辊性和填料分散性好。胶料的成型性能较好,添加纳米粘土的胶料硫化时的流动性好,硫化胶表面光洁、缺陷较少。

3 结论

(1)与未填充纳米粘土的胶料相比,适量填充纳米粘土替代炭黑会使胶料的门尼粘度降低,改善胶料加工性能,对胶料的加工安全性和硫化速度影响不大。

(2)当用7.5份纳米粘土F100替代5份炭黑

N234时,硫化胶的拉伸强度最高;随着纳米粘土KTC用量的增大,硫化胶的拉伸强度增大,当用10~15份纳米粘土KTC替代10份炭黑N234时,补强效果较好。

(3)当用5~10份纳米粘土KTC替代炭黑N660时,补强效果较好;纳米粘土用量超过15份以上时,应适当增量替代炭黑N660。

参考文献:

- [1] 刘英俊,朱娟弟,杜爱华.不同溶剂处理废轮胎热解炭黑在丁苯橡胶中的应用[J].橡胶工业,2017,64(7):409-413.
- [2] 王永军,陈春花,辛振祥.连续法热解炭黑的性能及其在丁苯橡胶中的应用[J].橡胶工业,2017,64(11):660-664.
- [3] 孙学杰,吉雷波.纳米粘土在高性能绿色轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2015,35(4):232-234.
- [4] Etika K C, Liu L, Hess L A, et al. The Influence of Synergistic Stabilization of Carbon Black and Clay on the Electrical and Mechanical Properties of Epoxy Composites[J]. Carbon, 2009, 47(13):3128-3136.

收稿日期:2019-06-12

Application of Nano-clay in Styrene Butadiene Rubber Replacing Carbon Black

WANG Renping

(Shanghai CheeShine Chemicals Co., Ltd, Shanghai 200127, China)

Abstract: In this study, part of the carbon black N234 and N660 in SBR compound was replaced by nano-clay and its influence on the properties was investigated. The results showed that, adding suitable amount of nano-clay could improve the processability of the compound, and had little effect on the processing safety and vulcanization rate. When 5 phr carbon black N234 was replaced by 7.5 phr nano-clay F100 or 10 phr carbon black N234 was replaced by 10~15 phr nano-clay KTC, the reinforcing effect was good. The appropriate dosage of nano-clay KTC to replace equal weight of carbon black N660 was 5~10 phr, and the amount of nano-clay should exceed that of the replaced N660 when the dosage exceeded 15 phr.

Key words: nano-clay; carbon black; SBR; processability; physical property

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn),在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。