

新技术

绿色炭黑对天然橡胶和丁苯橡胶性能影响的研究

韩晶杰¹, 吴驰飞¹, 徐 娟²

(1 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2 江西耐普实业有限公司, 江西 上饶 334100)

摘要 通过改性方法制备出一种绿色炭黑, 并将绿色 N330 和绿色 N220 分别添加到天然橡胶和丁苯橡胶中, 研究了各自硫化橡胶的生热、动态力学及疲劳性能, 证明绿色炭黑具有低生热、低滚动阻力和高回弹性等优异性能, 具有优异的加工性能, 可实现高效低温炼。

关键词 绿色炭黑; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 性能

炭黑是应用最早的纳米级工业粉体材料。从第一次世界大战期间作为橡胶补强填料以来, 炭黑一直广泛应用于世界橡胶工业。因为有无法比拟的补强效果, 故其在橡胶工业中的地位是不可代替的。然而, 目前商业炭黑还存在着一些问题, 如还有待进一步降低滚动阻力、提高抗湿滑性等。为解决这些问题, 国外开发了低滞后炭黑和转化炭黑, 但炭黑的力学性能受到一定影响。

在炭黑改性方面, 科学家们也做了大量的研究, 因其多为液相中的改性, 成本比较高, 不适宜扩大规模。笔者曾提出“乙烯基单体原位固态接枝改性炭黑的方法”, 并报道了马来酸酐改性炭黑、丙烯酸丁酯改性炭黑对天然橡胶粘合及动态力学性能的影响。现介绍一种通过全新改性方法制备的炭黑。其最大工艺特点是可以将炭黑改性剂加入到用于湿法造粒的水中, 经湿法造粒工艺过程实现改性炭黑的工业化生产。我们称该种改性炭黑为“绿色炭黑”, 有以下几点原因:

1 低滚动阻力, 降低油耗, 减少温室气体排放;

2 颗粒有一定刚度, 加工过程中不飞扬, 经辊压后即成片状, 吃粉快, 易分散, 改善生产及加工环境;

3 成倍提高橡胶制品的疲劳寿命, 减少橡胶废弃物。

绿色炭黑的主要性能特点有以下几方面:

1 低生热、低滚动阻力、高回弹性;

2 高拉伸强度、高拉伸伸长率、与金属的高粘

合强度;

3 颗粒有一定刚度, 加工过程中不飞扬, 加工性能好, 吃粉快, 改善生产及加工环境, 提高炼胶效率;

4 基于其优异的加工性能, 有可能实现高效低温炼胶, 从而推动实现橡胶工业高效连续“流水生产线”的开发。

1 实验部分

1.1 原料

天然橡胶(烟片胶), 丁苯橡胶, 市售产品; 炭黑, 上海立事化工股份有限公司和上海卡博特炭黑有限公司产品; 促进剂 DM、促进剂 CZ、防老剂 4010NA、不溶性硫黄 IS-60、氧化锌、硬脂酸等均作为商业产品; 绿色改性炭黑, 自制。

1.2 试样制备

基本配方: 橡胶 100 炭黑 65 氧化锌 8 硬脂酸 2 防老剂 2 促进剂 CZ 0.6 促进剂 DM 0.6 不溶性硫黄 IS-60 2.5

在 $\Phi 160$ 双辊开炼机 ($152\text{mm} \times 305\text{mm}$) 上制备混炼胶, 辊筒速比为 1:1.42 加料顺序为: 橡胶→小料→炭黑→硫黄, 胶料放置过夜后硫化、测试。

实验设备包括: 160 双辊开炼机 ($152\text{mm} \times 305\text{mm}$)、25t 平板硫化机、Haak 混炼机和 RPA2000。

1.3 测试与分析

采用日本 UBM Rheogel E4000 动态力学分析仪对硫化胶进行动态力学测试分析。测试条件:

频率 1Hz, 温度 -90℃ ~+ 120℃, 升温速率每分钟 3℃, 采用拉伸夹具。

2 结果与讨论

2 1 绿色炭黑对橡胶混炼过程中胶料生热的影响

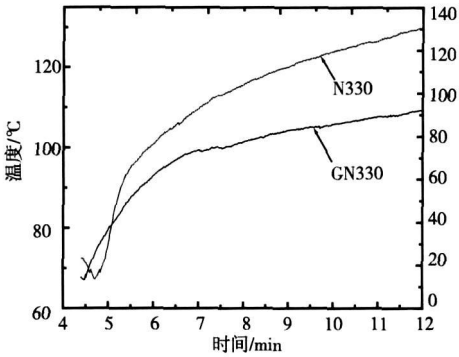


图 1 商品炭黑 N 330与绿色炭黑 N 330混炼过程中生热

图 1是商品炭黑 N 330与绿色改性炭黑 N 330 (GN330)在混炼过程中生热曲线对比。可以看出,混炼开始后,添加商品炭黑的胶料温度迅速上升,而添加绿色炭黑的胶料温度上升缓慢。两个样品混炼时间相同,混炼结束时,添加商品炭黑 N 330的胶料温度为 129.9℃,而添加绿色炭黑的胶料温度仅为 109.4℃。

2 2 绿色炭黑 N 330对硫化天然橡胶动态力学性能的影响

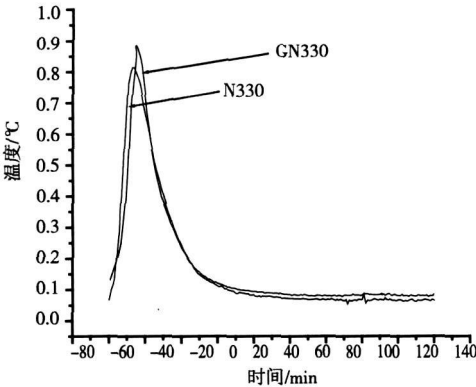


图 2 填充炭黑 N 330和炭黑 GN330的硫化天然橡胶动态力学性能图谱

表 1 绿色炭黑与商业炭黑特征温度下 tan δ数值对比

炭黑牌号	N 330	GN 330	变化率 %
tan δ			
0℃	0.123	0.111	-7.5
60℃	0.0827	0.0665	-19.6
90℃	0.0791	0.0679	-17.6

从图 2和表 1可以看出, 60℃时绿色炭黑 GN330比商业炭黑 N 330的 tan δ值明显降低,降低约 20%,说明改性明显降低了炭黑 N 330的滚动阻力;同时胶料 90℃的 tan δ值降低约 17.6%,说明绿色炭黑的添加使胶料的疲劳生热大幅降低。

2 3 绿色炭黑 N 220对硫化丁基橡胶动态力学性能的影响

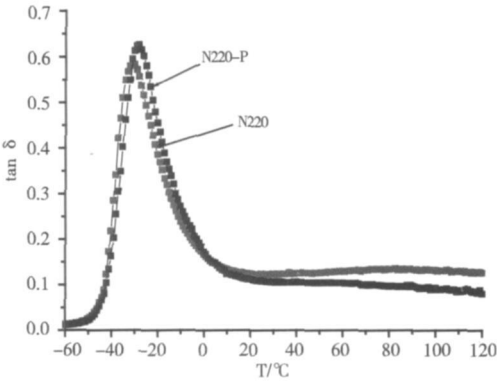


图 3 填充炭黑 N 220和炭黑 GN 220的硫化丁苯橡胶动态力学性能图谱

表 2 绿色炭黑与商业炭黑特征温度下 tan δ数值对比

炭黑牌号	N 220	GN 220	变化率 %
tan δ			
0℃	0.167	0.172	+3
60℃	0.129	0.104	-19.4
90℃	0.134	0.0985	-26.5

从图 3和表 2可以看出, 60℃时绿色炭黑 N 220(GN 220)比商业炭黑 N 220的 tan δ值明显降低,降低约 20%,说明与炭黑 N 220相比,绿色炭黑明显降低了硫化丁苯橡胶的滚动阻力;同时胶料 90℃的 tan δ值降低约 26.5%,说明绿色炭黑还大幅降低了胶料的疲劳生热。

2 4 绿色炭黑对硫化天然橡胶力学性能及动态疲劳性能的影响

表 3 绿色炭黑与普通炭黑物理机械性能对比

	商品炭黑	绿色炭黑
硬度	80	78
300%定伸强度 /MPa	17.7	19.0
拉断伸长率 %	372	401
拉伸强度 /MPa	22.4	25.5
回弹性 %	26	32
粘接强度 /MPa	6.9	9.5

从表 3所列数据可以看出,对于同样的配方,以绿色炭黑代替普通商业炭黑后,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、300%定伸应力、回弹性、与金

属粘合强度均有明显提高,硬度略有降低。

表 4 采用普通炭黑、绿色炭黑的橡胶制品
与美国样品疲劳性能对比

疲劳次数	商品炭黑开发品	美国样品	绿色炭黑开发品
40000	80℃, 完全破坏	51.9℃, 良好	34.0℃, 良好
75000	-	46.7℃, 良好	32.4℃, 良好
100000	-	49.8℃, 良好	37.0℃, 良好
125000	-	67.0℃, 完全破坏(图 5)	34.5℃, 良好
150000	-	-	38.5℃, 良好
196135 试验结束	-	-	44.5℃, 裂缝(图 4)

试验条件: 加载 ±50kN, 加载频率 0.5Hz

图 4和图 5是采用绿色炭黑开发的某橡胶制品与美国样品疲劳实验后的实物照片。可见,采用绿色炭黑的橡胶制品,最大生热比采用普通炭黑降低约 44%以上,疲劳寿命提高约 5倍;与美国样品相比,最大生热降低 33%以上,疲劳寿命提高 50%以上。

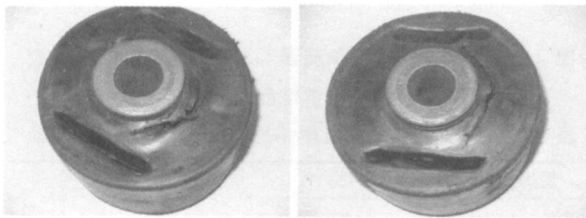


图 4 本开发品疲劳 19.6 万次的实物照片

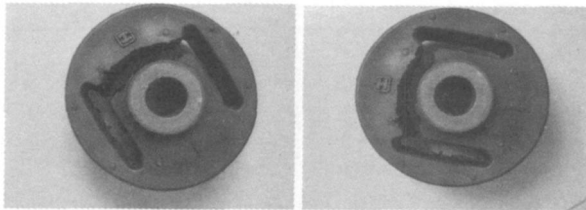


图 5 美国样品疲劳 12.5 万次后的实物照片

3 结论

- 1 绿色炭黑 N330能大幅降低硫化天然橡胶的滚动阻力、疲劳生热。
- 2 绿色炭黑 N220可大幅降低硫化丁苯橡胶的滚动阻力、疲劳生热,并对胶料抗湿滑性能稍有提高。
- 3 绿色炭黑的性能取决于炭黑的牌号、生产厂家、改性剂配方及所采用的橡胶品种。

参考文献: 略

普利司通开发跑气保用轮胎新技术

普利司通轮胎公司日前宣布已成功地研发了一种新技术,用来提高跑气保用轮胎的应用潜力。

该新技术称之为冷却胶边 (cooling fin),是在加强型跑气保用轮胎运行时,使胎侧产生形变而引起的热量最小化。

胶边是胎侧内部的组成部分,由一系列突出物 (protrusions)组成,主要作用是帮助轮胎降温及冷却。这有利于开发 SUV s CUV s 微型货车和乘用车跑气保用轮胎产品,以改善高断面轮胎在低压使用时所产生的大量热量。在此之前,胎侧加强型跑气保用轮胎只限于乘用车轮胎。该技术有望使用较轻的胎侧加强橡胶。这将产生两方面影响:第一可降低整体重量;第二还可以提高正常驾驶时的舒适性能。

该公司表示,该技术正处于测试阶段,市场投入日期并未确定。该公司还对此项技术申请了专利。

邵建文

玲珑工程子午线轮胎又添新成员

继 23.5R25、18.00R25两个规格工程子午线轮胎正式投产后,山东玲珑有限公司工程子午线轮胎又添新成员,其中 20.5R25规格已于 2007年 3月正式投产,26.5R25规格业已完成中试,17.5R25规格完成小试,16.00R25和 29.5R25也已列入计划将在近期组织试制。另外 29寸、33寸、35寸系列也已进入模具加工阶段。该公司已具备能力自主研发生产 25、29、33、35等多系列多规格工程子午线轮胎。

工程子午线轮胎具有良好的耐刺扎、耐切割及耐磨性能,与传统轮胎相比较载荷量能提高 5% ~ 10%,使用寿命能提高 10% ~ 15%。

目前在国际轮胎市场上工程子午线轮胎的需求很大,主要出口北美、德国、英国市场,用于重型自卸卡车、推土机、装载机和建筑工程、林业卡车用轮胎。

刘纯宝