

纳米凹凸棒土在丁腈橡胶中的应用研究

王国志, 刘晓蕾, 姚 亮, 侯亚合, 张雪松

(徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

摘要:对添加不同牌号(R61, R51和R11)和不同用量纳米凹凸棒土(AT)的丁腈橡胶(NBR)性能进行研究。结果表明:随着AT用量增大, NBR胶料的物理性能提高, 耐磨性能降低;采用AT R61的NBR胶料耐磨性能较好, 采用AT R11的NBR胶料综合物理性能较好;与添加相同用量白炭黑的NBR胶料相比, 添加AT的NBR胶料性能总体较差;AT R51/白炭黑并用比为10/30的NBR胶料物理性能与白炭黑用量为40份的NBR胶料的物理性能接近, AT与白炭黑并用可以提高胶料性价比。

关键词:凹凸棒土; 丁腈橡胶; 白炭黑; 耐磨性能

中图分类号: TQ333.7; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** B **文章编号:** 2095-5448(2016)05-17-03

凹凸棒土(AT)是一种多孔、层状的水合镁铝硅酸盐, 其比表面积大, 吸附作用较强, 在低浓度下可以形成高粘度的悬浮液^[1-2]。AT储量丰富、价格低廉、用途广泛。随着纳米技术的快速发展, AT原矿粒径可以处理到纳米级。当AT粒径达到纳米级时, 其理化性能大幅提升。但纳米粉体比表面积大, 容易团聚, 要达到良好的分散性, 必须对其表面改性。AT以纳米级单晶形式分散到聚合物中能提高聚合物的综合性能。

丁腈橡胶(NBR)的耐油性能和耐热老化性能优异^[3], 其大量用于耐油制品中, 但填料对NBR制品的性能和成本影响较大。AT经过改性后可离解成纳米纤维状而较好地分散在NBR胶料中, 制备高性能的NBR纳米复合材料^[4]。

本工作对添加不同牌号和不同用量纳米AT的NBR胶料性能进行研究, 并与白炭黑胶料进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 中国石油兰州石化公司产品; 氧化锌和钛白粉, 河南省固始县鹏鑫锌化有限公司产品; 硬脂酸和促进剂DM, 中国石化南京化学工业有限公司产品; 氧化镁和防老剂D, 连云港锐巴化工有限公司。

作者简介: 王国志(1979—), 男, 山东日照人, 徐州工业职业技术学院讲师, 硕士, 主要从事高分子材料教学以及橡胶加工与应用研究的工作。

公司产品; 硫黄, 浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品; 白炭黑和聚乙二醇, 濮阳市光璞石化有限责任公司产品; AT, 牌号R61, R51和R11, 玖川纳米材料科技有限公司产品。

1.2 主要仪器和设备

XK-160型开炼机和QLB-50D/Q型平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械有限公司产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪和XS365M型电子直读天平, 高铁检测仪器有限公司产品; LX-A型邵氏橡胶硬度计和DL-2500N型电子式拉力试验机, 江都市新真威试验机械有限责任公司产品; CP-25型冲片机和WML-76型阿克隆磨耗试验机, 江都市试验机械厂产品; 401-B型老化试验箱, 上海实验仪器厂有限公司产品。

1.3 配方

1.3.1 AT或白炭黑胶料

NBR 100, AT或白炭黑 变量, 钛白粉 15, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 氧化镁 10, 防老剂D 1, 聚乙二醇 4, 硫黄 3.5, 促进剂DM 2。

1.3.2 AT/白炭黑并用胶料

NBR 100, AT/白炭黑 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂4010NA 2, 石蜡油 10, 偶联剂Si69 1, 聚乙二醇 4, 硫黄 1.5, 促进剂DM 1.5, 促进剂TMTD 0.75。

1.4 试样制备

1.4.1 AT制备

AT原矿浆(粘度为1 000 mPa·s, 水分质量分

数为0.20~0.25)→破碎(固体片层厚度为0.8~1.5 mm,水分质量分数为0.37~0.45)→打浆(固体质量分数为0.05~0.07)→过筛→提纯(纯度不小于0.9)→压滤(水分质量分数为0.48~0.54)→用偶联剂KH550和硬脂酸等改性→烘干(水分质量分数不超过0.005)→磨粉(粒径40~80 nm)→包装。

1.4.2 胶料混炼

胶料混炼在开炼机上进行。混炼工艺为:塑炼胶→氧化锌、硬脂酸和填料等→促进剂和硫黄(50~70℃)→左右3/4割刀各3次→薄通,打三角包6次→下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 AT的理化性能

AT的理化性能见表1。从表1可以看出:AT的主要成分为二氧化硅、氧化铝和氧化镁;由于处理工艺不同,3种牌号AT各组分质量分数有所差异;3种牌号AT粒径都在60 nm以内。

2.2 AT对NBR胶料性能的影响

AT对NBR胶料性能的影响见表2。从表2可以看出:对同一牌号的AT而言,随着AT用量增大,

表1 AT的理化性能

项 目	AT牌号		
	R61	R51	R11
主要组分质量分数×10 ²			
二氧化硅	51.143	51.949	51.374
氧化铝	8.509	9.272	8.836
氧化镁	8.586	6.847	7.341
氧化铁	4.400	4.462	4.433
氧化钾	1.060	1.222	1.110
氧化钠	0.121	0.142	0.137
氧化钙	3.960	4.397	4.171
水	3	3	3
吸油值/(mL·g ⁻¹)	0.50	0.50	0.50
粒径/nm	50	60	55

NBR胶料的密度增大,硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐热老化性能提高,但耐磨性能降低;3个牌号的AT胶料相比,AT R61胶料的耐磨性能较好,AT R11胶料的综合物理性能较好。

从表2还可以看出,与添加相同用量的白炭黑胶料相比,添加AT的胶料性能总体较差。但白炭黑成本远高于AT,AT可与白炭黑并用。

2.3 AT/白炭黑并用比对NBR胶料性能的影响

选用胶料性能居中的AT R51与白炭黑并用,并添加偶联剂Si69,进行AT R51/白炭黑并用比对NBR胶料性能影响的试验,结果见表3。从表3可以看出,与白炭黑用量为40份的A5配方胶料相比,添加AT R51的A1~A4配方胶料 F_L 、 F_{max} 、300%定

表2 AT对NBR胶料性能的影响

项 目	AT R61胶料			AT R51胶料			AT R11胶料			白炭黑胶料		
填料用量/份												
AT R61	20	30	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AT R51	0	0	0	20	30	40	0	0	0	0	0	0
AT R11	0	0	0	0	0	0	20	30	40	0	0	0
白炭黑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	30	40
硫化胶性能(165℃×8 min)												
密度/(Mg·m ⁻³)	1.224	1.257	1.260	1.199	1.231	1.269	1.184	1.210	1.242	1.191	1.214	1.231
邵尔A型硬度/度	64	66	67	61	63	66	62	63	65	63	67	74
100%定伸应力/MPa	1.68	1.87	2.09	1.42	1.63	1.76	1.42	1.54	1.72	1.60	1.88	2.34
拉伸强度/MPa	3.12	3.77	5.53	3.17	3.61	3.79	3.15	3.28	5.59	8.15	8.94	11.54
拉伸伸长率/%	254	293	340	374	356	370	347	354	453	415	393	377
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	14	15	18	15	16	19	15	20	20	21	28	31
阿克隆磨耗量/cm ⁻³	0.09	0.10	0.18	0.15	0.26	0.39	0.11	0.39	0.39	0.15	0.17	0.09
100℃×24 h老化后												
邵尔A型硬度/度	65	65	68	62	65	64	63	64	66	66	70	75
100%定伸应力/MPa	1.79	2.03	2.54	1.58	1.75	2.02	1.57	1.83	2.04	1.95	2.38	3.23
拉伸强度/MPa	3.44	4.19	5.07	3.21	3.43	4.15	2.68	3.68	5.02	6.85	8.40	12.45
拉伸伸长率/%	259	284	285	345	337	343	271	327	375	322	335	336
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	13	15	18	15	15	18	15	18	19	21	22	36

表3 AT R51/白炭黑并用比对NBR胶料性能的影响

项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
填料用量/份					
AT R51	40	30	20	10	0
白炭黑	0	10	20	30	40
硫化仪数据 (165 ℃)					
$F_L/(N \cdot m)$	15.5	22.3	25.0	27.3	30.2
$F_{max}/(N \cdot m)$	77.0	90.0	97.8	90.4	99.4
t_{10}/min	0.93	0.92	0.97	0.93	0.93
t_{90}/min	1.87	2.12	1.90	1.95	1.40
t_{100}/min	6.63	7.50	8.62	10.15	7.97
硫化胶性能 (165 ℃×10 min)					
300%定伸应力/MPa	—	—	8.23	8.52	8.51
拉伸强度/MPa	11.39	10.31	10.81	12.05	12.45
拉断伸长率/%	271	289	399	391	542
拉断永久变形/%	12	12	4	20	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	31	30	37	36

伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较低,其中AT R51/白炭黑并用比为10/30的A4配方胶料物理性能较好,与A5配方胶料物理性能接近。

2.4 经济效益

对年消耗100 t白炭黑的企业而言,如果以AT替代25%的白炭黑,每年可节约成本12.5万~75万元(白炭黑价格按照每吨0.5万~3万元计,AT价格按照每吨0.1万元计)。可见AT与白炭黑并用能够大幅降低成本,经济效益良好。

3 结论

(1)随着AT用量增大,NBR胶料的物理性能提高,耐磨性能降低。

(2)采用AT R61的NBR胶料耐磨性能较好,采用AT R11的NBR胶料综合物理性能较好。

(3)与添加相同用量白炭黑的NBR胶料相比,添加AT的NBR胶料性能总体较差。

(4)AT R51/白炭黑并用比为10/30的NBR胶料物理性能较好,与白炭黑用量为40份的NBR胶料物理性能接近。

(5)AT来源广泛,价格低廉,与白炭黑并用,可以提高胶料性价比,经济效益良好。

参考文献:

- [1] 胡涛,钱运华,金叶玲,等.凹凸棒土的应用研究[J].中国矿业,2005,14(10):73-76.
- [2] 马玉恒,方卫民,马小杰.凹凸棒土研究与应用进展[J].材料导报,2006,20(9):43-46.
- [3] 彭书传,范文元.改性凹凸棒粘土作为橡胶补强剂的研究.合肥工业大学学报(自然科学版),1996(3):117-121.
- [4] 曲成东,田明,冯予星,等.凹凸棒土/聚合物复合材料研究进展[J].合成橡胶工业,2003,26(1):124.

收稿日期:2015-11-06

Application of Nano Attapulgite in NBR

WANG Guozhi, LIU Xiaolei, YAO Liang, HOU Yahe, ZHANG Xuesong

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: In this study, the properties of NBR with different grade of nano-attapulgite (AT), R61, R51 and R11, and different AT loading amount were investigated. The results showed that, with the increase of AT amount, the physical properties of NBR were improved, but the wear resistance decreased. The wear resistance of NBR with AT R61 was better, while the overall physical properties of NBR with AT R11 were better. Compared with the NBR with the same amount of silica, the physical properties of NBR with AT filler were lower. It was found that combination of AT and silica could improve the performance cost ratio of NBR compound, while the physical properties of NBR filled with 10 phr of AT R51 and 30 phr of silica were similar to that filled with 40 phr of silica.

Key words: attapulgite; NBR; silica; wear resistance

欢迎参加“赛轮金宇杯”第19届中国轮胎技术研讨会
征文活动