

丁苯橡胶和配合剂对沉淀法白炭黑性能鉴定的影响

王成¹, 郑颖²

(1. 中昊黑元化工研究设计院有限公司, 四川 自贡 643000; 2. 潍坊工程职业学院, 山东 潍坊 310008)

摘要: 研究丁苯橡胶(SBR)和配合剂(氧化锌和硫黄)对沉淀法白炭黑性能鉴定测试结果的影响。结果表明:同一产地不同批号SBR对胶料的300%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率有一定影响;与采用橡胶用活性氧化锌的胶料相比,采用分析纯氧化锌的胶料300%定伸应力略高,拉伸强度和拉伸伸长率较低;不同粒径硫黄对胶料性能有不同影响,尤其对拉伸强度和拉伸伸长率的影响较大。在沉淀法白炭黑性能鉴定中应对橡胶和配合剂慎重选择。

关键词: 沉淀法白炭黑;丁苯橡胶;氧化锌;硫黄;物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ330.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)04-37-04

工业中应用的白炭黑主要分为沉淀法白炭黑和气相法白炭黑。沉淀法白炭黑是水合无定形二氧化硅,呈白色微细粉状,二氧化硅质量分数较大(>0.9),粒径为10~40 nm,相对密度为(2.319~2.653) Mg·m⁻³,熔点为1 750 °C,溶于强碱和氢氟酸,不溶于水和大部分酸,具有多孔、内表面积大、质量小、分散性和化学稳定性好、耐高温、不燃烧、电绝缘性好等特点,主要用作橡胶、塑料及油漆等的填充剂,也可用作润滑剂和绝缘材料。目前70%沉淀法白炭黑用作橡胶补强剂。近年我国沉淀法白炭黑生产技术进步较快,产品质量大幅提高。根据国家炭黑质量监督检验中心的抽查结果,我国沉淀法白炭黑产品合格率达到98%以上。从2009年开始,沉淀法白炭黑性能鉴定测试标准采用HG/T 2404—2008《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅在丁苯橡胶中的鉴定》代替了HG/T 2404—2001《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅在橡胶中的试验配合和物理性能测定》。两个版本标准的差异较大,在配方、混炼程序和硫化条件等技术内容上无相关性。

本工作采用HG/T 2404—2008方法,研究丁苯橡胶和配合剂(如氧化锌和硫黄)等对沉淀法白炭黑性能鉴定测试结果的影响。

作者简介: 王成(1982—),男,山东梁山人,中昊黑元化工研究设计院有限公司工程师,学士,主要从事炭黑性能测试和研究工作。

1 实验

1.1 原材料

1[#]和2[#]丁苯橡胶(SBR),牌号1500,同一厂家不同批号产品;1[#]—10[#]沉淀法白炭黑,氮吸附比表面积分别为168,165,146,136,139,142,148,152,146,140 m²·g⁻¹;橡胶用活性氧化锌;分析纯氧化锌;1[#]硫黄(粒径为58 μm),2[#]硫黄(粒径为25 μm),3[#]硫黄(粒径为23 μm);促进剂DM;促进剂M;促进剂DPG;硬脂酸;聚乙二醇(PEG)4000。

1.2 试验配方

采用HG/T 2404—2008中1[#]标准试验配方: SBR1500 100,沉淀法白炭黑 50,氧化锌 5,硬脂酸 1,PEG4000 3,硫黄 2,促进剂DM 1.2,促进剂M 0.7,促进剂DPG 0.5,合计 163.4。

1.3 试验设备

Φ150开炼机;63 t平板硫化机;无转子硫化仪;微控电子拉力机;橡胶炭黑分散度测定仪。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。混炼前适当冷却辊筒,使辊筒表面起始温度为(25±5) °C。混炼前后总质量之差不超过-1.5%~+0.5%。

将辊距调整为0.5~0.8 mm,不包辊破胶一次。辊距调整为1 mm,将橡胶包在辊筒上,缓慢均匀地加硫黄,当硫黄混入后每隔30 s从辊筒两端交替做一次3/4割刀,割6刀;均匀地加入氧化锌,每隔20 s从辊筒两端交替做一次3/4割刀,割2刀;

均匀地加入硬脂酸,每隔20 s从辊筒两端交替做一次3/4割刀,割2刀;分3次加入白炭黑,每次加1/3白炭黑,每次加完后隔20 s从辊筒两端交替做一次3/4割刀,割4刀;加入活性剂PEG,每次加完后隔20 s从辊筒两端交替做一次3/4割刀,割6刀;缓慢、均匀地将促进剂覆盖在胶料上加入;当全部配合剂混入后,每隔15 s从辊筒两端交替做一次3/4割刀,割4刀。从开炼机上割下胶片,将辊距调到0.8~1 mm,不包辊薄通3次;将辊距调整为3~3.5 mm,不包辊过辊3次。

胶料在平板硫化机上硫化。将硫化机平板温度调至(160±1)℃,模具预热20 min后迅速装模硫化,硫化时间为15 min。硫化胶片尺寸为150 mm×150 mm×2 mm。测试前将硫化胶片停放16~72 h。

1.5 性能测试

胶料应力应变性能测试按相应国家标准进行,裁刀采用1型哑铃形裁刀。

2 结果与讨论

2.1 SBR对测试结果的影响

SBR对胶料性能测试结果的影响如表1所示。本组试验对10个沉淀法白炭黑试样进行测试。对表1试验结果差异性进行分析,结果如表2所示。

从表1和2可以看出,在10个沉淀法白炭黑试样性能鉴定中,同一产地不同批号SBR对胶料的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均有一定的影响,以1[#]沉淀法白炭黑为例,采用1[#]SBR的胶

表1 SBR对胶料性能测试结果的影响

白炭黑 编号	300%定伸应力/MPa		拉伸强度/MPa		拉断伸长率/%	
	1 [#] SBR	2 [#] SBR	1 [#] SBR	2 [#] SBR	1 [#] SBR	2 [#] SBR
1 [#]	7.2	6.7	24.3	22.6	551	553
2 [#]	7.4	6.5	24.6	23.3	552	571
3 [#]	6.4	6.0	19.0	18.5	544	548
4 [#]	5.8	5.2	19.5	19.9	538	542
5 [#]	5.6	5.5	18.6	18.8	529	531
6 [#]	6.3	6.0	19.0	18.6	536	544
7 [#]	6.8	5.9	16.8	16.0	520	523
8 [#]	7.1	7.3	17.8	17.6	515	542
9 [#]	6.5	6.0	18.5	17.2	498	522
10 [#]	5.9	5.3	17.2	16.2	453	475

注:采用1[#]硫黄、橡胶用活性氧化锌。

表2 1[#]SBR与2[#]SBR对胶料性能试验结果的差异性分析

项 目	差值绝对值	差值平 均值	标准 偏差
300%定伸应力/MPa	0.5,0.9,0.4,0.6,0.1, 0.3,0.9,0.2,0.5,0.6	0.5	0.25
拉伸强度/MPa	1.7,1.3,0.5,0.4,0.2, 0.4,0.8,0.2,1.3,1.0	0.8	0.50
拉断伸长率/%	2,19,4,4,2,8,3,27, 24,22	12	9.7

料300%定伸应力和拉伸强度均比采用2[#]SBR的胶料高7.5%,拉断伸长率低0.4%。

2.2 氧化锌对测试结果的影响

氧化锌对胶料性能测试结果的影响如表3所示。

从表3可以看出,与采用橡胶用活性氧化锌的胶料相比,采用分析纯氧化锌的胶料300%定伸应力略高,但拉伸强度和拉断伸长率较低,这主要是由于分析纯氧化锌没有活性,分散性较差,在混炼过程中不易与硬脂酸反应生成硬脂酸锌,胶料中电荷堆积,影响了胶料混炼均匀性^[1]。

表3 氧化锌对测试结果的影响

项 目	橡胶用活性氧化锌	分析纯氧化锌
300%定伸应力/MPa	6.8	7.4
拉伸强度/MPa	11.0	10.5
拉断伸长率/%	412	376

注:采用1[#]白炭黑、1[#]SBR和1[#]硫黄。

2.3 硫黄对测试结果的影响

2.3.1 硫化特性

硫黄对胶料硫化特性的影响如表4所示。

从表4可以看出,随着硫黄粒径减小,胶料的门尼粘度增大, t_{10} 和 t_{90} 延长, F_{max} 提高,而 F_L 和硫化速率指数减小。

2.3.2 物理性能

硫黄对胶料物理性能测试结果的影响如表5

表4 硫黄对白炭黑胶料硫化特性的影响

项 目	1 [#] 硫黄	2 [#] 硫黄	3 [#] 硫黄
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	109	114	116
硫化仪数据(150℃)			
$F_L/(dN \cdot m)$	7.07	6.77	6.71
$F_{max}/(dN \cdot m)$	32.30	32.31	33.87
t_{10}/min	0.22	0.25	0.32
t_{90}/min	5.10	5.32	6.88
硫化速率指数(CRI)	4.61	4.59	4.31

注:采用1[#]白炭黑、1[#]SBR和橡胶用活性氧化锌。

所示。以1#硫黄胶料为基准,2#和3#硫黄胶料的物理性能试验结果的相对偏差如表6所示。

表5 硫黄对胶料物理性能测试结果的影响

项 目	1#硫黄	2#硫黄	3#硫黄
300%定伸应力/MPa	3.2	3.1	3.4
拉伸强度/MPa	14.0	17.3	17.6
拉断伸长率/%	553	593	598

注:同表4。

表6 不同硫黄试验结果的相对偏差 %

项 目	2#硫黄	3#硫黄
300%定伸应力	3.1	6.3
拉伸强度	23.6	25.7
拉断伸长率	7.2	8.1

从表5和6可以看出:硫黄对胶料的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率有不同程度的影响,尤其对拉伸强度和拉断伸长率的影响较大;与采用1#硫黄的胶料相比,采用3#硫黄的胶料300%定伸应力提高6.3%,拉伸强度提高25.7%,拉断伸长率提高8.1%;采用2#与3#硫黄的胶料性能相差较小。

与炭黑填充胶的结合橡胶不同,白炭黑填充胶中白炭黑粒子的凝聚体表面几乎不存在橡胶相,这是白炭黑特有的结构。也就是说,白炭黑填充胶的填料凝胶不像炭黑填充胶那样形成在粒子的表面,而是在混合过程中在白炭黑粒子形成的凝聚体内部存在橡胶相。因此HG/T 2404—2008的混炼工艺中规定硫黄在其他配合剂之前加入,以利于硫黄在胶料中良好分散。同时也改善沉淀法白炭黑和其他配合剂在胶料中的分散性。

测试表明,1#硫黄在SBR中的分散等级为6,2#硫黄在SBR中的分散等级为8.5,3#硫黄在SBR中的分散等级为9.5。说明随着硫黄粒径减小,硫黄在SBR中的分散等级越来越高,说明粒径较小的硫黄在胶料中的分散性较好。

2.3.3 方差分析

以硫黄粒径为影响因子进行单因子试验。硫黄粒径选择58和23 μm两个水平,在每个水平下进行10次重复试验。以拉断伸长率为例进行方差分析。单因子试验结果如表7所示。

表7 单因子试验结果

项 目	硫黄粒径/μm	
	58	23
拉断伸长率/%		
第1次	466	562
第2次	495	574
第3次	478	558
第4次	474	571
第5次	476	569
第6次	461	567
第7次	472	560
第8次	478	556
第9次	486	584
第10次	463	558
总和	4 749	5 659
均值	475	566
极差(R)	34	28
标准偏差(σ)	9.9	8.8

拉断伸长率测定结果用 y_{ij} 表示, i 为因子水平, $i=1$ 或 2 ; j 为试验序号, $j=1,2,\dots,10$ 。试验得到20个数据。若用 y 表示这20个数据的总平均值,那么这20个数据的差异可以用总离差平方和 $[S_T = \sum (y_{ij} - y)^2]$ 表示;由于因子水平不同,当假设 H_0 不为真时,各个水平下试验数据的均值(y_i)不同,各水平下数据的差异用组间平方和 $[S_A = \sum (y_i - y)^2]$ 表示;随机误差 $[S_e = \sum (y_{ij} - y_i)^2]$ 。

可以设想:当假设 H_0 不为真时,因子水平改变引起的指标波动与由试验仪器和技术引起的误差相比较;当假设 H_0 为真时,两者都可以看成是由随机因素引起的,它们都可以作为误差方差的某种估值。由于两者包含的误差量有差别,需要将各平方和除以各自的自由度(f),以便比较。 S_T, S_A, S_e 对应的 f 分别用 $f_T(n-1), f_A(r-1), f_e[r(m-1)]$ 表示。其中, n 为数据个数, r 为水平数, m 为试验次数。

因子或误差平方和与相应的自由度之比即均方(M),分别记为 M_A 与 M_e 。 $M_A = S_A/f_A$, $M_e = S_e/f_e$ 。当 M_A 与 M_e 相差不大时,认为因子对试验结果影响不显著;当 M_A 比 M_e 大得多时,认为因子对试验结果影响显著。这可以用两者的比表示,称为 F 比。 $F = M_A/M_e$ 。

对表7进行数据处理,方差分析计算结果如表8所示。

如果设定显著性水平 $\alpha = 0.025$,则 $1 - \alpha = 0.975$,从 F 分布表查得 $F_{0.975}(1, 18) = 3.60$ 。

表8 方差分析计算结果

差异源	<i>S</i>	<i>f</i>	<i>M</i>
因子	41 405	1	41 405
误差	1 674	18	93
总计	43 079	19	

可以得出, $F = M_A / M_e = 41405 \div 93 = 445$, F 值远大于3.60, 即当 $\alpha = 0.025$ 时, 因子对拉断伸长率试验结果影响显著。

用同样方法可以证明, 当 $\alpha = 0.025$ 时, 因子对300%定伸应力的影响不显著, 对拉伸强度的影响显著。这与实际试验结果相符。

3 结论

在沉淀法白炭黑的性能鉴定中: 同一厂家不同批号SBR对胶料的300%定伸应力、拉伸强度和

拉断伸长率有一定影响; 与采用橡胶用活性氧化锌的胶料相比, 采用分析纯氧化锌的胶料300%定伸应力略高, 但拉伸强度和拉断伸长率较低, 主要原因是分析纯氧化锌在胶料中不易分散; 不同粒径硫磺对胶料性能有不同程度影响, 尤其对拉伸强度和拉断伸长率的影响较大, 随着硫磺粒径减小, 胶料的门尼粘度增大, t_{10} 和 t_{90} 延长, 硫化速率指数减小, 拉伸强度、拉断伸长率提高。因此在沉淀法白炭黑性能鉴定中应对橡胶和配合剂慎重选择。

参考文献:

- [1] 良玉, 尹荔松, 周克省, 等. 白炭黑的制备、表面改性及应用研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(11): 56-59.

收稿日期: 2016-10-14

Effect of Styrene-Butadiene Rubber and Compounding Agents on Performance Evaluation of Precipitated Silica

WANG Cheng¹, ZHENG Ying²

(1. Zhonghao Heiyuan Chemical Research and Design Institute Co., Ltd, Zigong 643000, China; 2. Weifang Engineering Vocational College, Weifang 310008, China)

Abstract: The effect of styrene-butadiene rubber (SBR) and compounding agents (zinc oxide and sulfur) on the performance evaluation of precipitated silica was studied. The results showed that different batches of SBR from the same production site had some effect on the modulus at 300% elongation, tensile strength and elongation at break. Compared with the compound with active zinc oxide, the modulus of the compound with analytical grade zinc oxide was slightly higher, and the tensile strength and elongation at break were lower. The particle size of sulfur showed influence on the properties of the compound, especially tensile strength and elongation at break. It was important to precisely control the selection of rubber and compounding agents in the performance evaluation of precipitated silica.

Key words: precipitated silica; styrene-butadiene rubber; zinc oxide; sulfur; physical properties

ASTM组建回收炭黑委员会

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标志码: D

据美国《橡胶与塑料新闻》网站2017年1月31日报道, 美国材料与试验协会 (ASTM) 已批准组建一个新的技术委员会——回收炭黑委员会 (D36)。该委员会负责制定和修订回收炭黑领域的标准。

回收炭黑主要来源于废橡胶如废轮胎等。与传

统炭黑相比, 回收炭黑价格更低, 更具有可持续性。

ASTM回收炭黑委员会将制定废轮胎和其他废橡胶制品的分解、可持续性以及材料表征等领域的标准。成立初期的主要任务包括修订和采纳目前归属于ASTM炭黑委员会 (D24) 的几项标准。该委员会成员由现有的ASTM炭黑委员会 (D24) 成员及其他专家组成。

(朱永康)