

纳米凹凸棒土/炭黑复合填料对天然橡胶/丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响

仲启坤,李慧敏,徐浩,张兆红*

(徐州工业职业技术学院,江苏 徐州 221140)

摘要:研究纳米凹凸棒土/炭黑N770/炭黑N330复合填料中纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。结果表明:采用纳米凹凸棒土/炭黑N770/炭黑N330复合填料时,随着凹凸棒土用量增大,并用胶的 F_L 和 F_{max} 增大,硫化速度减慢,物理性能、耐磨性能和耐屈挠性能提高;纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比为30/15时,并用胶的综合性能较优异。与添加其他无机填料(陶土、轻质碳酸钙和白炭黑)/炭黑复合填料的并用胶相比,添加纳米凹凸棒土/炭黑复合填料的并用胶拉伸强度和撕裂强度较高,耐屈挠性能较好,耐磨性能稍差。

关键词:纳米凹凸棒土;炭黑;复合填料;并用胶;天然橡胶;丁苯橡胶;顺丁橡胶

中图分类号: TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)01-34-04

凹凸棒土又名坡缕石,是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物材料,其比表面积较大,稳定性良好,价格低廉^[1-4],通常用作吸附剂、橡胶填料、增稠剂、粘结剂和饲料添加剂等^[5-8]。有机物改性纳米凹凸棒土对橡胶有一定的补强和填充作用,能提高胶料的物理性能,补强效果优于碳酸钙^[9]。我国辽宁、山东和江苏等省均有凹凸棒土矿资源,其中江苏盱眙的凹凸棒土矿资源储量丰富^[10]。近年来,纳米凹凸棒土在橡胶中的应用研究较多,但在实际生产中的应用较少,纳米凹凸棒土在橡胶制品中的应用研究有待进一步深入。

本工作主要研究纳米凹凸棒土/炭黑N770/炭黑N330复合填料中纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; SBR, 牌号1712, 中国石油兰州化学工业公司产品; BR, 牌号9000,

基金项目:江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目;徐州工业职业技术学院科技项目(XGY201605)

作者简介:仲启坤(1997—),男,江苏连云港人,徐州工业职业技术学院在读生,主要从事橡胶纳米复合材料性能研究工作。

*通信联系人

中国石油吉林石化公司产品;纳米凹凸棒土,江苏玖川纳米材料科技有限公司产品;炭黑N770和炭黑N330,江苏省海安县东洋化工厂产品。

1.2 配方

NR 30, SBR 45, BR 25, 纳米凹凸棒土或其他无机填料(陶土、轻质碳酸钙和白炭黑)/炭黑88(炭黑N330用量为43份,纳米凹凸棒土或其他无机填料/炭黑N770用量为45份),氧化锌 4,硬脂酸 3,防老剂 1.75,芳烃油 35,石蜡 2.5,硫黄 2,促进剂TBBS 0.9,促进剂TMTD 0.2。

1.3 试验设备和仪器

XK-160型开炼机,广东省湛江机械厂产品;QLB-50D/Q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AI-7000-GD型拉力试验机,高铁科技股份有限公司产品;WPS-100型橡胶疲劳试验机,江都真威试验机械有限公司产品。

1.4 胶料制备

胶料混炼在开炼机上进行,辊温为40~50℃,辊距为1.5 mm。混炼工艺为:生胶塑炼后加入氧化锌、硬脂酸和填料等,混炼均匀,再加入促进剂和硫黄,薄通,下片,停放4~72 h。

胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为148℃/15 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶性能的影响

2.1.1 硫化特性

纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶硫化特性的影响如表1所示。

表1 纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶硫化特性(148℃)的影响

项 目	纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比			
	10/35	20/25	30/15	40/5
$F_L/(dN \cdot m)$	1.59	1.80	1.93	2.20
$F_{max}/(dN \cdot m)$	11.04	12.47	13.55	14.52
t_{10}/min	6.05	5.87	4.68	3.82
t_{90}/min	9.48	12.85	14.48	15.03

从表1可以看出,用纳米凹凸棒土部分等量替代炭黑N770,随着纳米凹凸棒土用量增大,并用胶的 F_L 和 F_{max} 增大, t_{10} 缩短, t_{90} 明显延长。这说明纳米凹凸棒土有较好的补强作用和延迟硫化作用。

应该注意的是,随着纳米凹凸棒土用量增大,纳米凹凸棒土在橡胶中的分散难度加大,胶料流动性变差,因此应适当控制纳米凹凸棒土用量。

2.1.2 物理性能

纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶物理性能的影响如表2所示。

表2 纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶物理性能的影响

项 目	纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比			
	10/35	20/25	30/15	40/5
邵尔A型硬度/度	52	55	58	61
300%定伸应力/MPa	2.18	2.73	3.25	3.95
拉伸强度/MPa	9.99	11.57	12.41	14.35
拉伸伸长率/%	505	665	687	729
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	21	24	29	33

从表2可以看出,用纳米凹凸棒土部分等量替代炭黑N770,随着纳米凹凸棒土用量增大,并用胶的硬度、100%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均呈增大趋势。这说明纳米凹凸棒土的补强效果比炭黑N770好。

2.1.3 耐老化性能

纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶耐老化性能的影响如表3所示。

表3 纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶100℃×24 h老化后性能的影响

项 目	纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比			
	10/35	20/25	30/15	40/5
邵尔A型硬度变化/度	+3	+3	+4	+8
300%定伸应力变化率/%	-5	-4	-6	-2
拉伸强度变化率/%	+6	-17	-15	-6
拉断伸长率变化率/%	-3	-15	+1	-3

从表3可以看出:纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比为20/25和30/15时,并用胶老化后拉伸强度下降率较大;综合来看,在试验范围内,纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比为40/5时,并用胶的耐老化性能较好。

2.1.4 耐磨性能

纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶耐磨性能的影响如表4所示。

表4 纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶耐磨性能的影响

项 目	纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比			
	10/35	20/25	30/15	40/5
密度/(Mg·m ⁻³)	1.127	1.108	1.125	1.101
阿克隆磨耗量/cm ³	1.074	0.939	0.747	0.744

从表4可以看出,随着纳米凹凸棒土用量增大,并用胶的耐磨性能提高。

2.1.5 耐屈挠性能

纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比对NR/SBR/BR并用胶耐屈挠性能的影响如表5所示。

表5 不同纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比的NR/SBR/BR并用胶的屈挠裂口情况

屈挠次数	纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比			
	10/35	20/25	30/15	40/5
10 000	无裂口	无裂口	无裂口	无裂口
20 000	无裂口	无裂口	无裂口	无裂口
30 000	0.5~1 mm裂口	无裂口	无裂口	无裂口
40 000	1~1.5 mm裂口	0.5~1 mm裂口	无裂口	无裂口

从表5可以看出:当纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比为10/35时,并用胶屈挠3万次后出现长度为0.5~1 mm的龟裂点,屈挠4万次后裂口长度

扩展到1~1.5 mm,并用胶的耐屈挠性能较差;当纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比为20/25时,并用胶屈挠4万次后出现龟裂点;随着纳米凹凸棒土用量增大,即纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比为30/15和40/5时,并用胶的耐屈挠性能明显提高。

2.2 纳米凹凸棒土与其他无机填料性能对比

分别将纳米凹凸棒土/炭黑复合填料和其他无机填料(陶土、轻质碳酸钙和白炭黑)/炭黑复合填料用于NR/SBR/BR并用胶,对比纳米凹凸棒土与陶土等其他无机填料的性能,试验结果如表6所示。

表6 纳米凹凸棒土与其他无机填料性能对比

项 目	纳米凹凸棒土	陶土	轻质碳酸钙	白炭黑
邵尔A型硬度/度	58	54	58	57
300%定伸应力/MPa	3.25	2.44	3.45	3.98
拉伸强度/MPa	12.41	12.20	7.31	8.40
拉断伸长率/%	687	742	486	486
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	27	23	22
3万次屈挠裂口等级	0	2	4	6
阿克隆磨耗量/cm ³	0.747	0.200	0.427	0.180

注:纳米凹凸棒土或其他无机填料与炭黑N770的用量比均为30/15。

从表6可以看出:添加纳米凹凸棒土/炭黑复合填料和陶土/炭黑复合填料的并用胶的综合性性能明显优于添加白炭黑/炭黑复合填料和轻质碳酸钙/炭黑复合填料的并用胶;添加纳米凹凸棒土/炭黑复合填料的并用胶的拉伸强度和撕裂强度较高,耐屈挠性能优异,但磨耗量稍大;添加陶土/炭黑复合填料的并用胶的拉断伸长率较大,拉伸强度和撕裂强度也较高,磨耗量较小,耐屈挠性能次于添加纳米凹凸棒土/炭黑复合填料的并用胶。

3 结论

(1)将纳米凹凸棒土/炭黑复合填料用于NR/SBR/BR并用胶中,随着纳米凹凸棒土用量增大,并用胶的硫化速度减慢,硬度、100%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,磨耗量减小,耐屈挠性能提高;纳米凹凸棒土/炭黑N770用量比为30/15时,并用胶的综合性性能较好。

(2)与添加其他无机填料(陶土、轻质碳酸钙、白炭黑)/炭黑复合填料的并用胶相比,添加纳米凹凸棒土/炭黑复合填料的并用胶的拉伸强度和撕裂强度与添加陶土/炭黑复合填料的并用胶相近,耐屈挠性能较好,耐磨性能稍差。

参考文献:

- [1] 金叶玲,钱运华,程晓春,等.改性白云石凹凸棒土在橡胶中填充的可行性探讨[J].南京理工大学学报,2005,29(6):721-723.
- [2] 张兆红,邢立华,徐云慧.凹凸棒土补强填充橡胶的应用研究进展[J].硅酸盐通报,2014,33(12):3235-3238.
- [3] 仰榴青.国产凹凸棒土的研究[J].江苏理工大学学报,1995,16(1):55-60.
- [4] 田煦,郑自立,易发成.中国坡缕石矿石特征及物化性能研究[J].矿产综合利用,1996,17(6):1-4.
- [5] 周杰,刘宁,李云.凹凸棒粘土的纤维结构特征[J].硅酸盐通报,1996,18(6):50-54.
- [6] 王以燕,屠豫钦.卫生杀虫剂剂型研究开发的若干问题[J].中华卫生杀虫药械,2004,10(16):341-345.
- [7] 钱运华,金叶玲,陈振国.凹凸棒土填充硬质聚氯乙烯塑料[J].塑料,1998,27(2):37-43.
- [8] 王平华,徐国永,宋功品.PP/凹凸棒土纳米复合材料的制备与性能研究[J].工程塑料应用,2003,31(12):12-15.
- [9] 张兆红,邢立华,徐云慧.纳米凹凸棒土/橡胶复合材料在ATV轮胎中的应用研究[J].化工新型材料,2017,12(2):225-227.
- [10] 刘晓东,孙秀云,周雪铁.凹凸棒土颗粒吸附剂的制备[J].污染防治技术,1991,12(3):168-170.

收稿日期:2017-07-14

Effect of Nano Attapulgite/Carbon Black Composite Fillers on Properties of NR/SBR/BR Blends

ZHONG Qikun, LI Huimin, XU Hao, ZHANG Zhaohong

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

Abstract: In this study, composite filler consisting of nano attapulgite/carbon black N770/carbon black N330 was applied in the natural rubber (NR)/styrene butadiene rubber (SBR)/butadiene rubber (BR) blends

and the effect of the nano attapulgite/carbon black N770 ratio in the composite filler on the properties of the rubber blend was investigated. The result showed that, with the increase of the nano attapulgite amount, the F_L and F_{max} of the blends increased, curing rate was slower, and physical properties, abrasion resistance and flex properties were improved. When the ratio of nano attapulgite/carbon black N770 was 30/15, the comprehensive performance of the blends was excellent. Compared with the blends with other composite fillers in which other inorganic fillers (clay, light calcium carbonate and silica) were used with carbon black, the tensile strength and tear strength were higher than those of the blends with nano attapulgite/carbon black composite filler, flex properties was better, and abrasion resistance was slightly worse.

Key words: nano attapulgite; carbon black; composite fillers; blends; natural rubber; styrene butadiene rubber; butadiene rubber

桂林工程公司五复合橡胶挤出机组及3 200 mm宽幅胶片挤出压延生产线研制项目通过鉴定

中图分类号: TQ330.4⁺4 文献标志码: D

日前,中国化学工业桂林工程有限公司的“五复合橡胶挤出机组研制”及“3 200 mm宽幅胶片挤出压延生产线研制”两个项目通过中国石油和化学工业联合会组织的鉴定。

五复合橡胶挤出机组为国内首创(其中全钢子午线轮胎五复合橡胶挤出机组为国际首创),是我国橡胶挤出设备的全新产品,突破了在同一挤出机组内同时挤出含5种胶料的轮胎半成品的技术难题,满足了挤出带导电胶层和非对称胎面等多层结构的轮胎半成品复合挤出的特殊工艺要求,是生产高性能子午线轮胎半成品的优选挤出设备,提高了高性能子午线轮胎的产品质量和稳定性。

3 200 mm宽幅胶片挤出压延生产线是目前我国胶片挤出设备中挤出宽度最大的单挤出产品,其挤出胶片宽度获得了历史性突破。在该挤出压延生产线中,首次自主设计了双流道Y形结构单挤出机头,开发了挤出过程中胶料分流再汇合的流道集成技术,实现了单台挤出机头挤出宽度达到3 200 mm的目的;自主开发了配套超大型I形压延机的加工工艺,通过自主研发的宽幅机头与超大型压延机配合压制出3 200 mm宽度连续薄胶片,解决了单挤出超宽胶片的问题,提高了挤出胶片的质量和稳定性。该挤出压延生产线填补了国际空白,主要技术指标达到国际先进水平。

目前,多数高性能子午线轮胎的胎面和胎侧等重要部件采用挤出机复合挤出。桂林工程有限公司研制的五复合橡胶挤出机组综合了半钢/

全钢子午线轮胎的挤出工艺要求,设计了 $\Phi 90/\Phi 120/\Phi 250/\Phi 200/\Phi 150$ 和 $\Phi 150/\Phi 250/\Phi 250/\Phi 200/\Phi 200$ 组合机型,有效地提高了挤出机组的挤出效率。

3 200 mm宽幅胶片挤出压延生产线可直接或改造用于其他橡胶制品(如大型橡胶输送带和超宽度橡胶防水卷材)的生产,可克服传统挤出机生产的胶片密实性差、表面质量不均匀、控制精度不高、操作难度大及经济效益低等缺点。五复合橡胶挤出机组及3 200 mm宽幅胶片挤出压延生产线的开发成功展示了桂林工程有限公司的创新能力,对提高我国橡胶装备的技术水平和国际影响力以及促进我国橡胶行业的技术进步和产业结构调整具有重要意义。

(本刊编辑部)

双星东风轮胎公司整体搬迁 投资15亿元建设智能化工厂

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2017年12月1日,双星集团与湖北省十堰市政府签订《双星东风轮胎有限公司环保搬迁升级改造及新投资项目协议书》。根据协议,双星集团将双星东风轮胎有限公司整体搬迁到张湾区十堰工业新区,建立全球领先的工业4.0智能化产业园,并新建轮胎工业4.0智能化工厂、废旧橡塑绿色循环利用(裂解)工业4.0智能化工厂。项目总占地面积约为43.3万 m^2 ,总投资预计为15亿元。该项目建成达产后,将形成年产绿色全钢子午线轮胎150万套、绿色半钢子午线轮胎500万套的能力。

(本刊编辑部)