



中华人民共和国国家标准

GB/T 32678—2016

橡胶配合剂 高分散沉淀水合二氧化硅

Rubber compounding ingredients—Highly dispersible silica,
precipitated, hydrated

2016-06-14 发布

2017-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位:中橡集团炭黑工业研究设计院、确成硅化学股份有限公司、无锡恒诚硅业有限公司、福建省沙县金沙白炭黑制造有限公司、金能科技股份有限公司、龙星化工股份有限公司、通化双龙化工股份有限公司、福建省三明正元化工有限公司、双钱集团股份有限公司、株洲兴隆新材料股份有限公司、福建正盛无机材料股份有限公司、江西黑猫炭黑股份有限公司、山东联科白炭黑有限公司、福建远翔化工有限公司。

本标准主要起草人:王定友、邓毅、王永庆、卢爱平、范希周、冯洁、侯贺钢、白英杰、万火平、董文武、周敏、王剑峰、段力辉、吴晓强、范正平、王承辉。

橡胶配合剂 高分散沉淀水合二氧化硅

1 范围

本标准规定了高分散沉淀水合二氧化硅(高分散白炭黑)的术语和定义、分类与命名方法、要求与测试方法、检验规则以及包装、标识、贮存和运输要求。

本标准适用于橡胶配合剂高分散沉淀水合二氧化硅。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 528 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定

GB/T 531.1 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(邵尔硬度)

GB/T 1232.1 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

GB/T 6030 橡胶中炭黑和炭黑/二氧化硅分散的评估 快速比较法

GB/T 6038 橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化 设备及操作程序

GB/T 9869 橡胶胶料 硫化特性的测定圆盘振荡硫化仪法

GB/T 10722 炭黑 总表面积和外表面面积的测定 氮吸附法

GB/T 16584 橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性

GB/T 23656 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅比表面面积的测定 CTAB法

GB/T 32698 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅粒度分布的测定 激光衍射法

HG/T 2404 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅在丁苯胶中的鉴定方法

HG/T 3061 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高分散沉淀水合二氧化硅 **highly dispersible silica, precipitated, hydrated**

在一定条件下通过硅酸盐溶液与酸进行中和、沉淀反应得到的、以无定形粒子形式存在的白色无机材料。在橡胶中分散度达到 9.5 级以上。化学式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

3.2

中位粒径 **median diameter**

D_{50}

样品的激光粒度分布累计百分数达到 50% 时所对应的粒径,单位为微米(μm)。

3.3

颗粒占比 **percentage rate greater particle size than 18 μm**

R_{18}

样品在激光粒度分布曲线中,直径大于 18 μm 的颗粒所占累计百分比,以 % 表示。

4 分类与命名方法

高分散沉淀水合二氧化硅采用 6 字符命名,第一、第二个字符为字母“HD”,取自“Highly dispersible”首字母,代表高分散。第三、第四、第五个字符为阿拉伯数字,代表产品 CTAB 吸附比表面积典型值,第六个字符为字母,代表产品型态,用“M”代表微粒型,为“Micropearl”首字母。用“G”代表块型,为“Granule”首字母。用“P”代表粉状,为“Powder”首字母。典型产品分类命名见表 1。

表 1 典型产品分类命名

产品名称			CTAB 吸附比表面积典型值 $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$
微粒型	块型	粉状	
HD115M	HD115G	HD115P	115
HD145M	HD145G	HD145P	145
HD175M	HD175G	HD175P	175
HD200M	HD200G	HD200P	200

5 要求与测试方法

5.1 产品的物理形态为微粒状、块型、粉状。

5.2 技术指标符合表 2 要求。

表 2 技术指标

检验项目	产品名称				测试方法
	HD115	HD145	HD175	HD200	
中位粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	3.4 ± 1.5	4.3 ± 1.0	5.6 ± 1.0	6.2 ± 0.9	GB/T 32698
颗粒占比 $R_{18}/\%$	≤ 3	≤ 5	≤ 7	≤ 10	GB/T 32698

5.3 产品的典型值符合表 3 的规定。

表 3 典型值

检验项目	产品名称				测试方法
	HD115	HD145	HD175	HD200	
总表面积/(10 ³ m ² /kg)	120±15	150±15	180±15	200±15	GB/T 10722
CTAB 吸附比表面积/ (10 ³ m ² /kg)	115±15	145±15	175±15	195±15	GB/T 23656
分散度/级 ^a	≥9.5				GB/T 6030
^a 分散度测定用橡胶试片采用 HG/T 2404 制备。					

5.4 其他化学常规检验技术指标符合 HG/T 3061 中的规定。

5.5 橡胶物理机械性能的测试方法见附录 A。

6 检验规则

6.1 型式检验

对产品进行全面考核,即按产品标准中规定的技术指标对产品进行全项检验。有下列情况之一时应进行型式检验:

- 新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定;
- 生产中如原料、工艺有较大改变、可能影响产品性能时;
- 正常生产时,周期进行检验,以考核产品质量的稳定;
- 产品停产后再恢复生产时;
- 出厂检验结果与上次检验结果有较大差异时;
- 国家质量监督机构提出型式检验要求时。

6.2 出厂检验

产品出厂时应进行的各项检验项目为:二氧化硅含量(干品)、CTAB 吸附比表面积、加热减量、灼烧减量(干品)、pH 值、邻苯二甲酸二丁酯吸收值、水可溶物。

7 采样

7.1 采样工具

不锈钢采样勺。

7.2 样品容器

能盛 2 kg 样品、密闭防潮且不污染样品的容器。

7.3 采样单元

当总体物料的单元数不大于 512 时,采样单元数的选取按表 4 的规定进行;当总体物料单元大于 512 时,采样单元数为总体单元数立方根的 3 倍,即 $3(N)^{1/3}$ (N 为总体单元数)。如遇小数时,则进为整数。

表 4 选取采样单元的规定

总物料单元数 N	选取最小单元数
1~10	全采
11~49	11
50~64	12
65~81	13
82~101	14
102~125	15
126~151	16
152~181	17

表 4 (续)

总物料单元数 N	选取最小单元数
182~216	18
217~254	19
255~296	20
297~343	21
344~394	22
395~450	23
451~512	24

7.4 采样总量

不少于 2 kg(包括保留样)。

7.5 采样方法

拆开产品包装袋的缝合口,小心扒开表面的产品深约 100 mm,用采样勺以大约均等的数量在每个单元取样,样品置于样品容器中,取样后将包装袋口缝合。

将不同采样单元取得的样品混和均匀,以获取两份以上均匀的样品(其中一份留用)。

7.6 样品标签

样品盛入容器后随即在容器壁上贴上标签,标签内容包括:

- 样品名称及样品编号;
- 总体物料批号及数量;
- 生产单位(必要时);
- 样品量;
- 采样日期;
- 采样者。

7.7 样品保存

7.7.1 样品应保存在温、湿度适宜的样品室内。

7.7.2 样品有效贮存期不大于 3 个月。

8 验收

8.1 产品验收按出厂检验规定进行。有一项或一项以上指标未达到该产品品级规定,应判为不合格。

8.2 验收期限由产品到达收货方车站或口岸之日起 30 日内完成。

8.3 当供需双方发生质量争议时,应由双方共同采样并签封,送或寄到专业的国家法定检验机构进行仲裁。

9 包装、标识、贮存和运输

9.1 包装

9.1.1 生产结束时,按每包净含量为 5.0 kg 的倍数或按用户要求进行包装,称量允许误差为 ± 0.2 kg。

9.1.2 产品包装材料必须具备防潮、防污染的能力,并能进行醒目的标识。

9.1.3 包装袋要求:

- 内袋为厚度不小于 0.04 mm 的聚乙烯袋,外袋为塑料编织袋。
- 符合用户要求的其他包装。

9.1.4 包装袋应用棉线或合成纤维线缝合。

9.2 标识

包装袋正面应有醒目的标识,内容包括但不限于:

- 产品名称;
- 产品类别;
- 产品标准代号;
- 商标;
- 净含量;
- 制造日期(编号)或生产批号;
- 检验报告(随货同行);
- 制造厂名或厂址;
- 印有“小心轻放 注意防潮”等字样。

9.3 贮存

9.3.1 产品应贮存在干燥、通风、防湿的仓库内,严防破包造成污染。

9.3.2 不得与可使产品变质或使包装袋损坏的物品混存。

9.3.3 凡漏出包外的产品,一律不得再返回包内。

9.3.4 产品按种类、生产批堆放,堆放应整齐、清洁,每堆标识应能清晰辨认,不得重压。每堆不大于 4 000 袋,堆间距不得小于 1 m。

9.4 运输

9.4.1 运输工具:火车、汽车、轮船等,一律遮篷。

9.4.2 运输过程中不得与可使产品变质或使包装破损的物品在同一运输工具内混放。

9.4.3 装卸、运输时要严防包装袋的破损。

附录 A
(规范性附录)

橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 在溶聚丁苯橡胶(S-SBR)和丁二烯橡胶(BR)混合物中的评价方法

A.1 试验配方

表 A.1 给出了标准的配方,本配方适用于需评估的各类沉淀水合二氧化硅。
如有可能,应采用国际或国家标准化学药品,所用材料应与表 A.1 中的化学性质一致。
多家实验室比对时,应采用同一牌号的 S-SBR 和 BR。

表 A.1 标准的配方

第 1 段混炼部分	
材料	质量分数
溶聚丁苯橡胶 ^a (S-SBR),充有 TDAE	96.25
丁二烯橡胶 ^b (BR)	30
沉淀水合二氧化硅	80
炭黑 N330 ^c	6.4
硅烷偶联剂 ^d (TESPT)	6.4
氧化锌(ZnO)	3.0
硬脂酸	2.0
改性处理蒸馏芳烃油(TDAE)	11.25
抗氧化剂(6PPD)	1.5
蜡 ^e	1.0
第 2 段混炼部分(无添加材料)	
第 3 段混炼部分	
材料	质量分数
二苯胍(DPG)	2.0
N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)	1.5
二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)	0.2
硫磺 ^f	2.1
合计	243.6
^a 经改性处理蒸馏芳烃(TDAE)油填充的溶聚丁苯橡胶,其乙烯基质量分数为 50%,苯乙烯质量分数为 25%。 100 份橡胶中充油质量分数为 37.5(27.3%)。 ^b 溶聚丁二烯橡胶,用钨催化剂生产的顺式结构 96% 的 1,4 丁二烯。 ^c 不同批次炭黑 N330 会对最终结果有重要影响,应尽可能选用诸如标准参比炭黑 4#(IRC4#)的 N330 类标准物质。 ^d 为方便使用,可将硅烷偶联剂 TESPT[二度(3-三乙氧基硅丙基)四硫化物]与炭黑 N330 按 50:50 混合,可不再配方中增加炭黑。 ^e 蜡,精炼的碳氢化合物的混合物。 ^f 硫磺,可溶性(菱形)。	

A.2 步骤程序

A.2.1 设备和步骤

A.2.1.1 一般原则

准备、混炼、硫化的设备和步骤按 GB/T 6038 进行。

下列混炼程序以 1.5 L 密炼机为例。

A.2.1.2 第 1 段混炼

填充率:0.74;

转速:70 r/min;

起始温度:80 ℃;

转子转速比:1:1.11;

重槌压力:0.55 MPa。

第 1 段橡胶混炼操作程序如下 a)~j):

	操作时间/min
a) 加入橡胶;	0.0~0.5
b) 加入一半量白炭黑、炭黑/硅烷、氧化锌、硬酯酸、加工油;	0.5~1.5
c) 清扫;	1.5
d) 加入另一半白炭黑,抗氧化剂,橡胶防护蜡;	1.5~3.5
e) 清扫;	3.5
f) 调整转子转速,让温度达到橡胶排出温度;	3.5~5.0
g) 排出橡胶(温度为 155 ℃~165 ℃);	5.0
h) 将胶料放至开炼机;	
i) 将胶料于辊筒滚胶 45 s,辊距 4 mm;	
j) 第 2 段混炼程序前,将胶料在室温下存放 24 h	

A.2.1.3 第 2 段混炼

填充率:0.71;

转速:80 r/min;

起始温度:80 ℃;

转子转速比:1:1.11;

重槌压力:0.55 MPa。

第 2 段橡胶混炼操作程序如下 a)~f):

	操作时间/min
a) 投入第 1 段之胶料,炼胶;	0.0~2.0
b) 调整转子速度,保持温度 160 ℃;	2.0~5.0
c) 排胶,温度 155 ℃~165 ℃;	5.0
d) 将胶料放至开炼机;	
e) 将胶料于辊筒滚胶 45 s,辊距 4 mm;	
f) 第 3 段混炼程序前,将胶料在室温下存放 4 h	

A.2.1.4 第3段混炼

填充率:0.68;
转速:40 r/min;
起始温度:50 ℃;
转子转速比:1:1.11;
重槌压力:0.55 MPa。
第3段混炼操作程序如下 a)~h):

	操作时间/min
a) 投入第2段的胶料、炼胶;	0.0~0.5
b) 加入促进剂 DPG、CBS、TBzTD、硫磺;	0.5~2.0
c) 排胶,温度 90 ℃~110 ℃;	2.0
d) 将胶料放至开炼机;	
e) 调整辊距 3 mm~4 mm,将胶料于辊筒滚胶 20 s;	
f) 接着 40 s 内,左、右切胶各 3 次,接着将间距调整至 3 mm,将胶料手卷通过两次;	
g) 将胶料压出至所需之厚度;	
h) 硫化前,将胶料存放至少 12 h	

A.2.2 未硫化混炼胶的测定

按 GB/T 1232.1 用剪切式圆盘黏度仪测量 100 ℃时的黏度。

A.3 橡胶胶料硫化特性的测定

A.3.1 用圆盘式硫变仪试验方法鉴定

测量下列参数: M_L 、 M_H 、 t_{s1} 、 $t'_c(50)$ 和 $t'_c(90)$ 。

根据 GB/T 9869,使用下列试验条件:

振荡频率: 1.7 Hz(100 r/min);
摇摆角度: 3°;如果需要也可以用 1°;
选择性: 至少选择 M_H 满刻度的 75%;
测试温度: 160 ℃;
预热时间: 无。

A.3.2 用无转子硫化仪试验方法鉴定

测量下列参数:指定时间的 F_L 、 F_{max} 、 t_{s1} 、 $t_c(50)$ 和 $t_c(90)$ 。

按 GB/T 16584,使用下列试验条件:

振荡频率: 1.7 Hz(100 r/min);
摇摆角度: 0.5°;
选择性: 至少选择 F_{max} 满刻度的 75%;
测试温度: 160 ℃;
预热时间: 无。

A.3.3 应力-应变特性测定

硫化条件:160℃×15 min。

按 GB/T 528 用 1 型哑铃状裁刀,测量应力-应变特性[300%定伸应力,500%定伸应力(如果拉断伸长率超过 600%),拉伸强度和拉断伸长率]。

A.3.4 硬度

按 GB/T 531.1 测量硬度。

A.4 试验报告

试验报告应包含下列信息:

- a) 本标准编号;
 - b) 样品鉴定所需的所有细节;
 - c) 使用的标准试验配方;
 - d) 未硫化混炼胶的粘度;
 - e) 硫化特性;
 - f) 应力-应变特性;
 - g) 硬度;
 - h) 本标准中未包括的任何操作方法,要提供参考资料,而且任何操作方法是强制性的;
 - i) 试验数据。
-