

白炭黑/偶联剂补强橡胶的性能研究

肖建斌¹, 刘锦春¹, 张峰², 王波²

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛橡六集团有限公司, 山东 青岛 266043)

摘要: 研究炭黑 N330/白炭黑并用比和偶联剂品种及用量对 NR 胶料性能的影响。结果表明, 硅烷偶联剂 Si69 对白炭黑的改性效果优于钛酸酯偶联剂; 硅烷偶联剂 Si69 在 NR 胶料中的最佳用量以补强剂用量的 5%~10% 为宜; 建立的数学模型能较好地拟合炭黑 N330/白炭黑并用比和硅烷偶联剂 Si69 用量与 NR 胶料各项性能之间的关系。

关键词: 炭黑; 白炭黑; 偶联剂; 回归方程

中图分类号: TQ330.38+3; TQ330.38+7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2005)02-0071-04

沉淀法白炭黑作为白色补强填充剂在橡胶工业中应用已有很长时间, 它可改善胶料的抗崩花掉块性能, 提高橡胶材料与织物和钢丝帘布的粘合性能。与具有相同硬度和耐磨性的炭黑填充胶相比, 填充白炭黑可提高胎面胶的抗裂口增长性和撕裂强度^[1,2], 但白炭黑不能完全替代炭黑, 其主要原因是填充胶的硫化特性和加工性能不佳, 且硫化胶的物理性能较低, 这是由于其较弱的聚合物-填料相互作用和较强的填料-填料相互作用所致, 二者都与白炭黑的化学性质和表面物理化学性质有关。

白炭黑填充胶的门尼粘度大于炭黑填充胶, 这通常是与填料在聚合物母体中的絮凝程度有关。将白炭黑填料网络化程度降至最低, 以获得较好的加工性能和物理性能, 从热力学观点出发可考虑采取以下两条途径: ①改变聚合物体系, 以提高白炭黑与聚合物的亲和力; ②对白炭黑表面改性, 以提高与给定聚合物的相容性^[3]。加入偶联剂可作为进一步增强聚合物与白炭黑之间相结合的手段, 同时可改善白炭黑填充胶的加工性能。因此研究白炭黑和偶联剂用量与胶料性能之间的关系对扩大白炭黑在橡胶行业中的应用领域具有重要的现实意义。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1[#] 标准胶, 海南农垦橡胶公司产品; 高

耐磨炭黑 N330, 青岛德固萨化学有限公司产品; 白炭黑, 牌号 ZEOSIL 155, 罗地亚白炭黑青岛有限公司产品; 钛酸酯偶联剂 (牌号 NDZ-101) 和多硫硅烷偶联剂 Si69, 南京曙光化工总厂产品; 其它配合剂均为工业级产品。

1.2 仪器与设备

AI-7000S 型电子拉力机、GT-M2000-A 型硫化仪和 GT-7012-D 型 DIN 磨耗机, (台湾) 高铁检测仪器有限公司产品; EK-2000M 型门尼粘度计, 台湾优肯科技股份有限公司产品; YS-25 型压缩疲劳试验机, 上海化工机械四厂产品。

1.3 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂改性白炭黑对 NR/BR 胶料性能的影响

偶联剂改性白炭黑对 NR/BR 胶料性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 与 1[#] 配方胶料相比, 2[#] 配方胶料的门尼粘度明显增大, 300% 定伸应力和拉伸强度减小; 3[#] 配方胶料的物理性能较 2[#] 配方虽有所改善, 但补强效果不显著; 4[#] 配方胶料的物理性能均接近或稍优于 1[#] 配方胶料, 尤其是硫化胶的撕裂强度提高, 压缩生热下降, 这对研究低滚动阻力轮胎胶料具有重要的意义^[4]。对比 3[#] 和 4[#] 配方胶料可见, 硅烷偶联剂 Si69 改性白炭黑的综合效果优于钛酸酯偶联剂 NDZ-101, 这是

表1 偶联剂改性白炭黑对NR/BR胶料性能的影响

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
组分用量/份				
炭黑 N330	50	30	30	30
白炭黑	0	20	20	20
钛酸酯偶联剂 NDZ-101	0	0	2	0
硅烷偶联剂 Si69	0	0	0	1
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	32	45	40	38
硫化胶性能(150 °C × t ₉₀)				
邵尔 A 型硬度/度	68	66	66	69
300%定伸应力/MPa	11.5	8.3	8.9	10.8
拉伸强度/MPa	20.4	16.3	18.5	20.8
拉断伸长率/%	550	672	665	580
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	68	70	72	87
DIN 磨耗量/cm ³	0.166	0.230	0.221	0.178
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	8	7	6	5

注:1)试验条件为温度 55 °C,冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa。配方其它组分为 NR/BR 50/50,氧化锌 4,硬脂酸 2,促进剂 CZ 1,防老剂 4010 1,机油 3,硫黄 2。

由于硅烷偶联剂是与橡胶大分子发生反应,而钛酸酯偶联剂是与橡胶分子链发生缠绕,在外力作用下能自由伸缩,因此硅烷偶联剂的补强效果优于钛酸酯偶联剂^[5]。

2.2 炭黑 N330/白炭黑/硅烷偶联剂 Si69 并用对 NR 胶料性能的影响

以白炭黑/炭黑 N330 并用比和硅烷偶联剂 Si69 作为两个配方因子,分别研究它们与胶料各项性能指标之间的关系。第一变量因子 X₁ 取 -1,0 和 1 水平,分别代表炭黑 N330/白炭黑并用比 50/0,25/25 和 0/50;第二变量因子 X₂ 取 -1,0 和 1 水平,分别代表硅烷偶联剂 Si69 用量 0,2.5 和 5 份。试验安排及配方设计如表 2 所示,胶料性能的试验结果如表 3 所示。

从表 3 中的 1~3 号配方可以看出,在未填充白炭黑的 NR 胶料中,加入硅烷偶联剂 Si69 对 NR 硫化胶的物理性能影响不大,但明显地延长

表2 试验安排及配方设计

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X ₁ 水平	-1	-1	-1	0	0	0	1	1	1
炭黑 N330/白炭黑并用比	50/0	50/0	50/0	25/25	25/25	25/25	0/50	0/50	0/50
X ₂ 水平	-1	0	1	-1	0	1	-1	0	1
硅烷偶联剂 Si69 用量/份	0	2.5	5	0	2.5	5	0	2.5	5

注:配方其它组分为 NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂 CZ 0.8,防老剂 4010 1,石蜡 0.5,硫黄 2.25。

表3 炭黑 N330/白炭黑/硅烷偶联剂 Si69 并用对 NR 胶料性能的影响

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	20.87	19.94	18.20	32.48	27.02	22.38	109.7	78.40	51.77
硫化仪数据(150 °C)									
t ₁₀ /min	3.60	4.33	4.72	5.85	7.65	7.25	10.20	9.92	8.72
t ₉₀ /min	13.28	17.35	20.73	28.78	28.60	28.52	50.48	46.62	40.82
硫化胶性能(150 °C × t ₉₀)									
邵尔 A 型硬度/度	72	73	73	67	70	71	71	74	76
100%定伸应力/MPa	3.41	3.67	3.35	1.26	2.23	2.27	1.50	1.80	2.60
300%定伸应力/MPa	14.62	14.77	13.93	4.90	9.02	10.37	3.07	5.84	9.11
拉伸强度/MPa	24.28	24.41	24.72	16.32	24.32	26.47	12.40	19.31	27.10
拉断伸长率/%	507	509	529	646	631	623	664	637	621
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	80	93	95	68	92	105	35	65	107
回弹值/%	47	45	45	41	42	45	41	42	43
DIN 磨耗量/cm ³	0.163	0.166	0.184	0.447	0.186	0.159	0.378	0.224	0.169
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	8	7	6.5	10	7	5	12	6	4

注:1)试验条件为温度 55 °C,冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa。

了胶料的焦烧时间和正硫化时间;从 4~9 号配方可以看出,在填充白炭黑的 NR 胶料中,随着硅烷偶联剂 Si69 用量的增大,NR 硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大,耐磨性提高,压缩疲劳温升下降。对比 1,4 和 7 号配方可见,随着白炭黑用量的增大,NR 胶料的加工性能和物理性能均呈劣化趋势;对比 2,5 和 8 号配方可见,当硅烷偶联剂 Si69 用量为补强剂用量的 5% 时,随着白炭黑用量的增大,NR 胶料的加工性能和物理性能均略有下降,但分别较 1,4 和 7 号配方胶料有所改善;对比 3,6 和 9 号配方可见,当硅烷偶联剂 Si69 用量为补强剂用量的 10% 时,随着白炭黑用量的增大,NR 胶料的加工性能有所下降,但主要物理性能均有所提高,尤其是撕裂强度增大,压缩疲劳温升降低。

2.3 炭黑 N330/白炭黑并用比和硅烷偶联剂 Si69 用量与 NR 胶料性能的回归方程式

大量的配方实践表明,胶料的各项性能和配方因子之间呈高度相关性^[6,7],该相关性通常采用多项式回归模型描述:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j (i, j = 1 \sim k)$$

(1) 焦烧时间

$$Y = 7.30 + 2.71X_1 + 0.17X_2 + 0.01X_1^2 - 0.57X_2^2 - 0.66X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 38.6, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(2) 正硫化时间

$$Y = 28.91 + 14.42X_1 - 0.41X_2 + 2.91X_1^2 - 0.42X_2^2 - 4.28X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 3.080, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(3) 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]

$$Y = 26.88 + 30.3X_1 - 11.6X_2 + 22.35X_1^2 + 0.61X_2^2 - 14.06X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 49.6, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(4) 邵尔 A 型硬度

$$Y = 69.78 + 0.5X_1 + 1.67X_2 + 3.83X_1^2 - 0.67X_2^2 + X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 9.8, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(5) 100% 定伸应力

$$Y = 2.03 - 0.76X_1 + 0.34X_2 + 0.80X_1^2 - 0.17X_2^2 + 0.29X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 15.2, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(6) 300% 定伸应力

$$Y = 8.46 - 4.22X_1 + 1.80X_2 + 2.13X_1^2 - 0.54X_2^2 + 1.68X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 30, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(7) 拉伸强度

$$Y = 22.09 - 2.43X_1 + 4.22X_2 - 0.33X_1^2 - 0.80X_2^2 + 3.57X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 231.6, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(8) 拉伸伸长率

$$Y = 629.33 + 62.83X_1 - 7.33X_2 - 55.5X_1^2 + 6.00X_2^2 - 16.25X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 303.6, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(9) 撕裂强度

$$Y = 89.44 - 10.17X_1 + 20.67X_2 - 9.17X_1^2 - 1.67X_2^2 + 14.25X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 35.2, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

(10) DIN 磨耗量

$$Y = 0.201 + 0.0545X_1 - 0.0693X_2 - 0.0145X_1^2 + 0.058X_2^2 - 0.075X_1X_2$$

F 检验结果为: $F_c = 8.2, F_{0.05} = 8.0, F_c > F_{0.05}$, 回归方程显著。

3 结论

(1) 在炭黑 N330/白炭黑填充 NR/BR 胶料中加入偶联剂,能够改善胶料的物理性能,其中硅烷偶联剂 Si69 对白炭黑的改性效果优于钛酸酯偶联剂。

(2) 在炭黑 N330/白炭黑填充 NR 胶料中加入硅烷偶联剂 Si69,可明显提高胶料的撕裂强度,降低胶料的压缩生热;硅烷偶联剂 Si69 在 NR 胶料中的用量以补强剂用量的 5%~10% 为宜。

(3) 建立的数学模型能较好地描述白炭黑/硅

烷偶联剂 Si69 补强 NR 胶料的各项性能,为预测胶料性能及优化配方提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997. 231-238.
 [2] 游长江. 高性能轮胎用橡胶复合材料应用理论研究进展[J]. 轮胎工业,2000,20(7):389-394.
 [3] Wang M J, Wolff S. Silica surface energies and interactions with model compounds[J]. Rubber Chemistry and Technol-

gy,1991,64(4):559-561.

- [4] Freund B,Forster F. Low rolling resistance tread compounds [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,1996,49(11):774-784.
 [5] 王冬雁. 白炭黑活性剂性能探讨[J]. 橡胶工业,2002,49(3): 154-155.
 [6] 高齐圣,隋树林,范汝良. 数据处理组合方法在橡胶配方设计 回归建模中的应用[J]. 合成橡胶工业,1997,20(3):16.
 [7] 刘国柱,高齐圣,孟宪德. 应用神经网络预测橡胶配方的性能 [J]. 青岛化工学院学报,1999,20(3):16.

收稿日期:2004-09-25

Study on properties of silica/coupling agent-reinforced NR compound

XIAO Jian-bin¹, LIU Jin-chun¹, ZHANG Feng², WANG Bo²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao No. 6 Rubber Group Co., Ltd, Qingdao 266043, China)

Abstract: The influence of the black N330/silica blending ratio and the kinds and addition level of coupling agent on the properties of NR compound was investigated. The results showed that the modifying effect of Si69 coupling agent on silica was better than that of titanate coupling agent; the optimal addition level of Si69 was equivalent to 5%~10% fillers; and the dependance of the properties of NR compound on the black N330/silica blending ratio and the addition level of Si69 could be reasonably fitted by the established mathematic model.

Keywords: carbon black; silica; coupling agent; regression equation

美国国家公路交通安全管理局提交 新轮胎气压监控系统法规

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2004年8期83页报道:

美国国家公路交通安全管理局(NHTSA)在其原轮胎气压监控法规被美国上诉法院驳回11个月后,向美国管理预算署提交了一项新法规。

管理预算署在2004年7月1日收到新法规,9月29日以前必须对其审议,而后或通过或要求NHTSA修改该法规。新法规有可能再次遭否决,迫使NHTSA重新起草。

NHTSA于2002年颁布的老法规要求监控器在轮胎气压低于生产商推荐值的25%~30%时向司机报警,建议从2004年开始新车应安装轮胎气压监控系统(TPMS)。最值得注意的是老法规仅考虑到直接监控系统。

橡胶加工者协会官员说,上诉法院推翻老法

规的原因是NHTSA不适当的允许某些牌号的TPMS安装到新车上。

(涂学忠摘译)

轮胎胶料磨耗和滑动试验机

中图分类号:TQ330.4+92 文献标识码:D

英国《国际轮胎技术》2004年3期39页报道:

荷兰VMI公司称,该公司的LAT100型磨耗和滑动试验机是唯一可以通过测试微缩轮胎试样而精确预测胎面胶道路性能的实验室胶料试验机,试样形式为固定在旋转圆盘上的小型实心轮胎。

测量自动进行,机外电子天平称量试样的初始和最终质量,数据储存到计算机里。

LAT100的优点包括价格低、占据空间小和可以使用解释试验结果的专用软件LAT-Explorer。

(涂学忠摘译)