

胶料中炭黑分散度的表征

徐艺,李威,倪淑杰,邓彩霞
(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:分别通过PRA2000橡胶加工分析仪和炭黑分散度仪对混炼胶和硫化胶中炭黑分散度进行测定,并对两种方法的测定结果进行对比。结果表明,通过橡胶加工分析仪测得的混炼胶中炭黑分散CBDI值与通过炭黑分散度仪测得的硫化胶中炭黑分散等级有很好的相关性,可根据胶料状态选择适宜的炭黑分散度测试表征方法。

关键词:炭黑;分散度;混炼胶;硫化胶;表征

中图分类号:TQ330.7;TQ330.38⁺¹

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)09-0590-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.09.0590



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在混炼过程中生胶与各种配合剂的混合与分散,特别是填料的分散对胶料的加工性能影响很大。

胶料中炭黑的分散度,即炭黑在胶料中的分散状况及分散均匀程度直接影响胶料的性能,尤其对轮胎而言,填料在胶料中的分散性能与硫化胶的耐磨性能关系密切^[1]。炭黑只有充分分散才能对硫化胶起补强作用,若炭黑分散不良则会形成大的凝胶块,一方面阻碍胶料粘度的下降,不利于压延、挤出等后续工序的进行;另一方面橡胶相因缺乏炭黑的补强作用而使硫化胶的物理性能随之下降^[2-4]。因此,快速准确地掌握胶料中炭黑的分散度,对于控制胶料的混炼工艺,预测硫化胶的物理性能,保证橡胶制品的质量,提高生产效率,节约能源以及降低成本都具有重要意义。

通过炭黑分散度仪中炭黑分散图像和分散等级对硫化胶的炭黑分散度进行分析,在橡胶行业中已得到广泛应用;而混炼胶因为表面相对较粗糙,可能不只包含未分散的炭黑,所以用炭黑分散度仪测试混炼胶中炭黑分散度的准确性不如硫化胶。本工作通过橡胶加工分析仪测试填料网络恢复的弹性模量变化率的CBDI(Carbon Black Dispersion Index)值,从而对混炼胶中炭黑分散度进行测试。

作者简介:徐艺(1987—),女,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎用材料的理化性能分析。

E-mail:xuyi@triangle.com.cn

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),1#烟胶片,印度尼西亚产品。丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石油天然气股份有限公司吉林石化公司产品。顺丁橡胶(BR),牌号9000(BR-1),中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司产品;牌号2302(BR-2),浙江信汇合成新材料有限公司产品。溴化丁基橡胶(BIIR),牌号2222,美国埃克森公司(沙特)公司产品。炭黑N134,美国卡博特公司产品。氧化锌,潍坊奥龙锌业有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

GK-5E型密炼机,德国克虏伯公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;UD3500型炭黑分散度仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.3 试样制备

胶料于密炼机中混炼,混炼胶一部分通过橡胶加工分析仪进行混炼胶的炭黑分散度测试;另一部分于相应硫化条件下进行硫化,硫化胶的炭黑分散性通过炭黑分散度仪进行测试。

1.4 炭黑分散度表征方法的分析

1.4.1 橡胶加工分析仪测试

主要通过橡胶加工分析仪的填料网络恢复的弹性模量变化率对混炼胶中炭黑分散度进行测试。填料网络恢复测试是指对橡胶先进行小应变测试后再进行大应变测试,然后再重复小应变测试,通过观察弹性模量的变化计算CBDI值,以对填

料的分散度进行表征。因为初始小应变测试时填料聚集而包覆的橡胶没有释放出来,未能发生能量损耗,橡胶在填料网络中的比例假性降低;加大应变测试时填料网络遭到破坏,将封闭于其中的橡胶释放出来,使填料-填料有效体积分数和模量下降;再次恢复小应变后由于释放出橡胶的粘弹性作用,模量增大,重复测试小应变直至模量无明显变化。通过计算大应变前后模量的变化量来表征填料的聚集程度,即以大应变后模量与初始模量的比值表征填料的分散程度。

采用应变扫描的方法,考察填料网络的恢复,先进行小应变扫描再进行大应变扫描,然后恢复小应变扫描5次,利用下式计算CBDI值:

$$\text{CBDI} = G'_1 / G'_0 \quad (1)$$

式中, G'_1 为第5次小应变下的弹性模量, G'_0 为第1次小应变下的弹性模量。

1.4.2 炭黑分散度仪测试

炭黑分散度仪测试原理为硫化胶被切割时,由于未分散的炭黑聚集体相对于周围硫化胶介质具有较高的硬度,会造成切割痕迹的偏离,致使被切割的表面粗糙不平。一般情况下,未分散的炭黑聚集体越大,硫化胶切割痕迹的偏离会越严重,表面粗糙度就越大,反之则越小。采用一定角度的光线照射硫化胶的切割表面,如果炭黑在硫化胶中的分散较好,则切割硫化胶表面会呈平整、少瑕疵的结构;如果炭黑在硫化胶中的分散不好,则在表面会呈现大小不同的凸起团块。根据这些凸起团块的大小和出现的频率,可以表征硫化胶中炭黑的分散程度。将硫化胶表面这些情况放大后直接反映到屏幕并被记录成数字影像。数字影像由计算机进行处理,根据ISO 11345—2006自动评价炭黑的分散度等级。

测试阈值设定为“AUTO”,标准选择“ISO 11345CB”进行10级判定,每个试样重复测试5次,取平均值为判定级数。

2 结果与讨论

2.1 胶料炭黑分散度测试

A, B和C胶料为同一胶种以不同炭黑用量进行混炼, C和D胶料为车间直接取样, 混炼胶的炭黑分散度通过橡胶加工分析仪进行测试, 硫化胶的炭黑分散度通过炭黑分散度仪进行测试。

2.1.1 橡胶加工分析仪测试结果

混炼胶的弹性模量(G')变化曲线如图1所示。

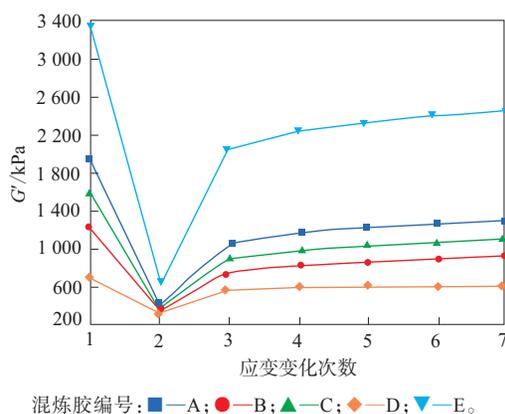


图1 混炼胶在不同应变下的弹性模量

由图1可见,5种混炼胶的 G' 曲线变化趋势一致,大应变下 G' 迅速下降到最小,恢复小应变后 G' 逐渐上升,第4和第5次应变下 G' 基本趋于稳定。依据式(1)计算得出混炼胶A, B, C, D, E的CBDI值分别为0.67, 0.76, 0.80, 0.86, 0.73。

2.1.2 炭黑分散度仪测试结果

各硫化胶的炭黑分散度仪测试扫描结果如图2和3所示。

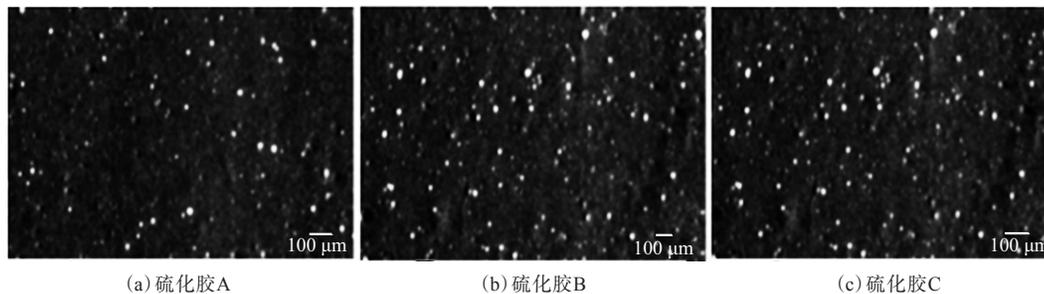


图2 硫化胶A, B和C的炭黑分散度仪扫描照片

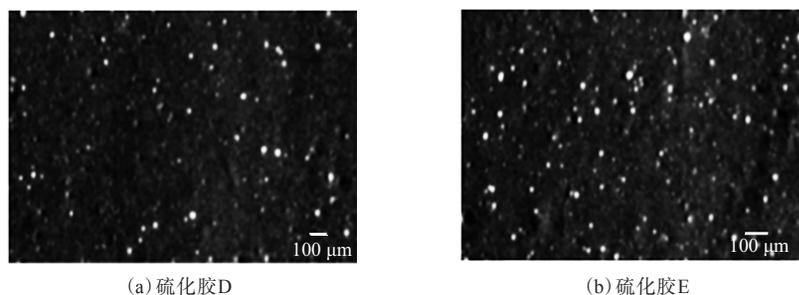


图3 硫化胶D和E的炭黑分散度仪扫描照片

由图2和3可见,炭黑分散度仪扫描照片中硫化胶A,B,C,D,E的最大粒子直径分别为30.87, 51.46, 33.73, 55.93和37.97 μm ,由软件计算得到硫化胶A,B,C,D,E中炭黑分散度等级分别为5.78, 5.37, 4.97, 5.98, 5.20。可见硫化胶A和D的炭黑分散效果较好。

2.1.3 两种表征方法的分析

胶料不同状态下采用两种方法测试的炭黑分散情况如表1所示。

表1 胶料两种方法测试的炭黑分散度数据对比

项目	胶料A	胶料B	胶料C	胶料D	胶料E
CBDI值	0.67	0.76	0.80	0.86	0.73
分散等级	4.97	5.37	5.78	5.98	5.20

由表1可以看出,两种方法测试得到的炭黑分散度数据变化趋势一致。两者相关性曲线如图4所示,曲线方程为 $y=5.4093x+1.3381$,相关系数 R^2 为0.9552,说明两种分析方法的结果有很好的相关性。

2.2 不同胶种胶料炭黑分散度测试

根据上述表征方法,选用5种橡胶分别进行混炼胶和硫化胶的炭黑分散度测试,混炼胶测试结果如图5所示。

由图5可见,不同胶种混炼胶的 G' 变化曲线趋势一致。

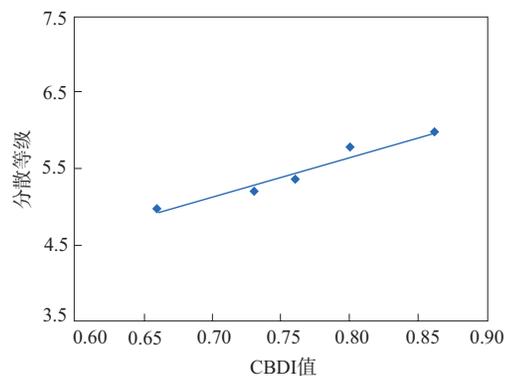
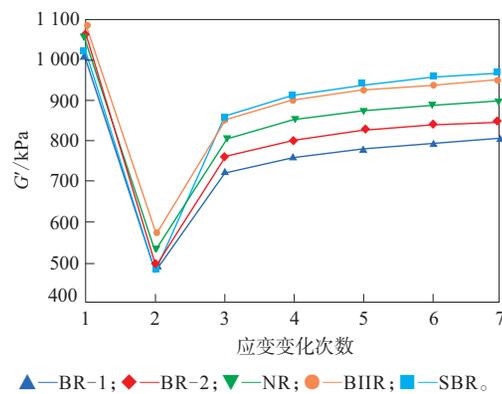


图4 胶料CBDI值与分散等级之间的相关性

图5 不同胶种混炼胶的 G' 变化曲线

各胶种硫化胶炭黑分散度扫描照片分别如图6和7所示,两种方法测试结果对比如表2所示。

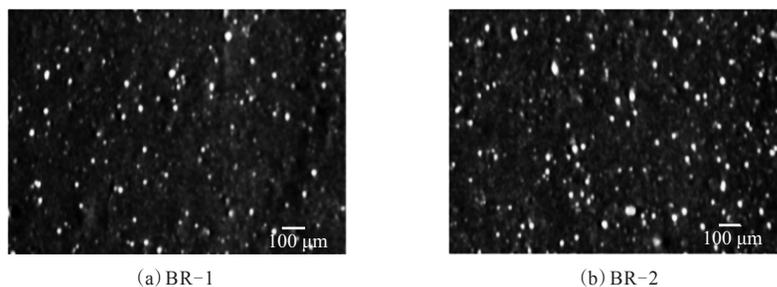


图6 BR硫化胶的炭黑分散度仪扫描照片

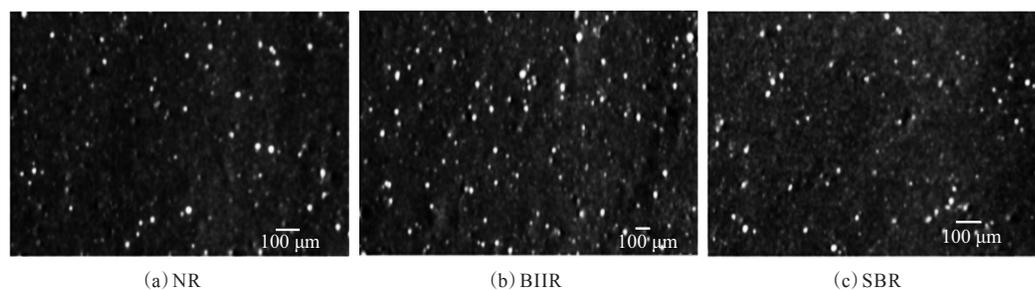


图7 NR, BIIR和SBR硫化胶的炭黑分散度仪扫描照片

表2 不同胶种胶料两种方法炭黑分散度测试结果对比

项目	BR-1	BR-2	NR	BIIR	SBR
CBDI值	0.75	0.78	0.80	0.85	0.91
分散等级	4.88	5.20	5.78	5.95	6.64

由图6和7可见, BR-1, BR-2, NR, BIIR和SBR硫化胶的炭黑分散度仪扫描照片中最大粒子粒径分别为42.73, 37.97, 30.87, 56.76和24.74 μm 。

由表2可见, 两种方法测试的不同胶种胶料的炭黑分散度变化趋势一致, 图8所示为两者相关性

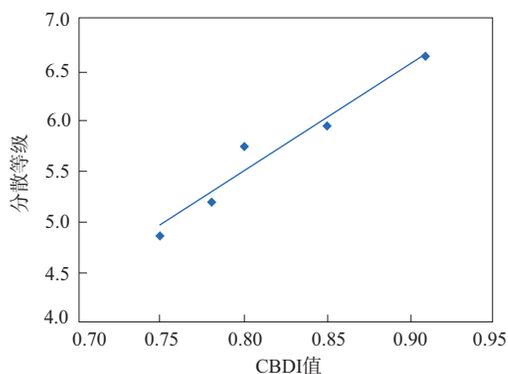


图8 不同胶种胶料CBDI值与分散等级之间的相关性

曲线, 曲线方程为 $y = 10.567x - 2.9536$, R^2 为 0.946, 说明两种分析方法结果的相关性很好。

3 结论

通过橡胶加工分析仪分析不同应变下测试计算填料网络恢复的方式, 可进行混炼胶中炭黑分散度的测试; 通过炭黑分散度仪扫描照片可确定硫化胶中炭黑分散等级。两种方法均为表征胶料中炭黑分散度的适宜方法, 且结果的相关性很好, 可根据胶料的硫化或未硫化状态及对炭黑分散度扫描示意图的需求进行方法的选择。

参考文献:

- [1] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨损性能的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27(10): 579-584.
- [2] 汪传生, 李真, 阚璐璐. 炭黑分散度对混炼胶物理机械性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2010, 36(3): 1-5.
- [3] 张伟, 李国栋, 黄娟. 绿色炭黑在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(2): 123-127.
- [4] 辜其隆. 三类大粒径炭黑的微观结构以及在NR中的分散性研究[D]. 自贡: 四川轻化工大学, 2019.

收稿日期: 2021-03-31

Characterization of Carbon Black Dispersion in Rubber Compound

XU Yi, LI Wei, NI Shujie, DENG Caixia

(Triangle Tyre Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The dispersion of carbon black in the compound and vulcanizate was measured by PRA2000 Rubber Processing Analyzer (RPA) and carbon black dispersion meter respectively, and the measurement results of the two methods were compared. The results showed that the CBDI value of carbon black dispersion in the compound measured by RPA had a good correlation with the carbon black dispersion grade in the vulcanizate measured by the carbon black dispersion meter. The appropriate characterization method of carbon black dispersion could be selected according to the state of the compound.

Key words: carbon black; dispersion; compound; vulcanizate; characterization