

脂肪胺类分散剂对白炭黑填充天然橡胶/ 乳聚丁苯橡胶并用胶性能的影响

王丹灵, 宋立, 谢诚坚, 王超, 刘辉, 董兴旺

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究在白炭黑填充的天然橡胶(NR)/乳聚丁苯橡胶(ESBR)并用体系中, 添加脂肪胺类分散剂对胶料各项性能的影响。结果表明: 在NR/ESBR并用体系中添加脂肪胺类分散剂, 能够降低胶料的门尼粘度, 改善炭黑的分散性, 降低白炭黑的絮凝和胶料的Payne效应; 胶料老化前后的物理性能及老化后的耐磨性能和抗切割性能提高, 同时能够提升湿地抓着性能。

关键词: 脂肪胺类分散剂; 白炭黑; 絮凝; Payne效应; 分散度; 物理性能; 动态粘弹性

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)01-0001-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0001



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑的表面存在硅羟基基团, 导致强极性的白炭黑在橡胶中难以湿润、容易聚集、分散困难^[1-5]。目前轮胎技术人员通过使用硅烷偶联剂(如TESPD或TESPT)对白炭黑的表面进行改性, 从而改善白炭黑的分散性^[6]。白炭黑表面的硅羟基基团与硅烷偶联剂的乙氧基之间发生硅烷化反应, 可降低白炭黑的极性, 减少聚集体和附聚物的形成, 从而改善其在橡胶中的分散性。

但白炭黑表面仍存在一些可以相互作用并聚集的游离硅羟基基团。脂肪胺与白炭黑表面游离的羟基相互作用, 形成胺改性白炭黑硅络合物, 可作为白炭黑硅烷化反应的改性剂^[7]。

本工作研究脂肪胺类分散剂对白炭黑填充天然橡胶(NR)/乳聚丁苯橡胶(ESBR)并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SVR3L, 越南产品。ESBR, 牌号

基金项目: 浙江省博士后科研项目择优资助项目(2020)

作者简介: 王丹灵(1984—), 男, 浙江杭州人, 中策橡胶集团有限公司高级工程师, 在读博士后, 主要从事白炭黑、硅烷偶联剂、溶聚丁苯橡胶的反应和表征研究工作。

E-mail: yogidan@163.com

1500, 中石油吉林石化公司产品; 牌号1739, 中华化学工业有限公司产品。炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品。白炭黑1165MP, 索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品。硅烷偶联剂Si-75, 浙江金茂橡胶助剂品有限公司产品。氧化锌, 石家庄志亿锌业有限公司产品。硬脂酸, 杭州油脂化工有限公司产品。脂肪胺类分散剂A, 主要成分质量分数为: 亚乙基双硬脂酰胺 0.65~0.70, 氨基十八胺 0.25~0.30, 其他 0~0.10。

1.2 配方

配方1: NR 30, ESR1500 20, ESR1739 68.8, 炭黑N234 40, 白炭黑1165MP 40, 硅烷偶联剂Si-75 4, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 3, 其他 12。

配方2多加入4份脂肪胺类分散剂A, 其他组分及用量同配方1。

1.3 主要设备和仪器

GK320型332 L啮合型密炼机, 德国HF机械制造有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-M2000型硫化仪、GT-TS-2000-M型电子拉力机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司

产品;VR-7120型动态力学性能分析(DMA)仪,日本上岛制作所产品;RCC-I型抗切割性能试验机 and RCD-II型橡胶炭黑分散度测试仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 混炼工艺

配方1与2的混炼工艺相同,均采用两段混炼工艺。

一段混炼工艺为:在密炼机中加入NR,ESBR1500和ESBR1739塑炼30 s→加炭黑、白炭黑1165MP、硅烷偶联剂Si-75等→压压砣至120℃→提压砣清扫→压压砣至155℃→恒温160 s排胶,在挤出机上出片后停放24 h待用。

二段混炼工艺为:加入一段混炼胶和硫化剂→压压砣至95℃→提压砣清扫→压压砣至105℃→排胶,在挤出机上出片后停放24 h待用。

1.5 性能测试

(1) 炭黑分散度。胶料切割时,由于未分散的炭黑聚集体相对于周围橡胶介质具有较高的硬度,会造成切割轨迹的偏离,致使切割表面粗糙不平。利用RCD-II型橡胶炭黑分散度测试仪,根据飞利浦(PHILIP)十级标准照片,采用Person提出的Dispergrater分割视场显微镜技术,对胶料中的炭黑分散情况进行测定。

(2) 白炭黑絮凝表征。采用RPA2000橡胶加工分析仪^[8],在温度为60℃下,分别对应变为0.28%和42%的胶料进行时间扫描,测量其转矩(S')。应变为0.28%时的 S' 可用作研究填料-填料间的相互作用,而应变为42%时的 S' 表征橡胶-橡胶和橡胶-白炭黑网络的相聚作用。

(3) Payne效应。采用RPA2000橡胶加工分析仪,在温度为60℃下,应变为0.28%~100%范围内扫描,测试胶料的储能模量(G')。用 $\Delta G'$ (应变为0.28%与42%的 G' 的差)表征白炭黑的分散程度, $\Delta G'$ 越小,白炭黑分散越好^[9-10]。

(4) 动态力学性能。采用DMA仪进行温度扫描,测试胶料0和60℃时的损耗因子($\tan\delta$)。硫化条件为160℃×15 min。测试条件为:频率

20 Hz,预应变 7%,动应变 0.25%,温度-50~80℃。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表1所示。

表1 胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	配方1	配方2
门尼粘度[ML(1+4)100℃]		
一段混炼胶	85	74
二段混炼胶	70	64
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	21.0	20.5

从表1可以看出,配方2的一段和二段混炼胶门尼粘度分别较配方1混炼胶降低9和6个门尼粘度值,而配方1与2胶料的门尼焦烧时间相当,说明使用脂肪胺类分散剂A后,降低了混合阶段中白炭黑颗粒之间的相互作用,明显降低了胶料的门尼粘度,改善了白炭黑配方的加工性能,但对门尼焦烧时间的影响较小。

2.2 炭黑分散度

配方1和2胶料的炭黑分散度分别为7.35和7.61。配方2胶料的炭黑分散度高于配方1胶料,说明加入脂肪胺类分散剂A后炭黑的分散性得到了改善,这与门尼粘度的变化趋势一致。

2.3 白炭黑的絮凝

应变为0.28%和42%时胶料的转矩-时间扫描曲线如图1所示。

从图1可以看出:在应变为0.28%时配方2胶料的曲线位于配方1胶料下方,说明配方2胶料中添加的脂肪胺类分散剂A能够与白炭黑相互作用,阻碍未参与硅烷化反应的白炭黑聚集,因此配方2胶料的白炭黑絮凝程度低于配方1胶料;在应变为42%时配方2胶料的曲线略低于配方1胶料,这也是由于配方2胶料添加的脂肪胺类分散剂A阻碍了白炭黑的聚集,同时脂肪胺类分散剂A在橡胶分子链之间以及橡胶分子链与白炭黑之间起到了增塑的效果,使得转矩降低。

2.4 Payne效应

配方1和2胶料的 $\Delta G'$ 分别为2 687.1和2 120.9 MPa。60℃下Payne效应测试结果如图2所示。

从图2可以看出,配方2胶料的曲线位于配方1胶料下方,且配方2胶料具有较低的 $\Delta G'$,说明配方

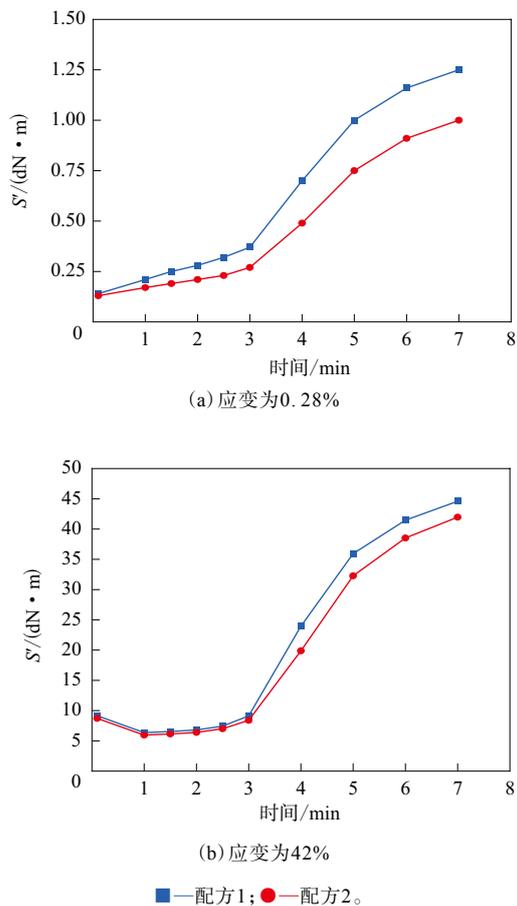


图1 应变为0.28%和42%时胶料的转矩-时间曲线

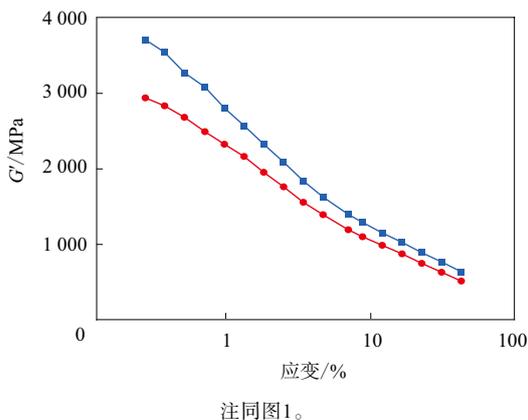


图2 胶料Payne效应曲线

2胶料中添加的脂肪胺类分散剂A改善了白炭黑的分散性,降低了白炭黑的聚集,具有更低的Payne效应。

2.5 物理性能

胶料的物理性能测试结果如表2所示。

表2 胶料的物理性能

项 目	配方1	配方2
邵尔A型硬度/度	73	72
拉伸强度/MPa	20.46	22.23
拉断伸长率/%	489	531
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55	55
100 °C × 48 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	78	75
拉伸强度/MPa	19.70	20.79
拉断伸长率/%	328	380
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	51
70 °C × 96 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	75	73
拉伸强度/MPa	20.36	22.28
拉断伸长率/%	417	477
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59	59

注:硫化条件为160 °C × 15 min。

从表2可以得出如下结论。

(1) 与配方1胶料相比,配方2胶料的邵尔A型硬度和撕裂强度相当,拉伸强度和拉断伸长率提高,说明配方2胶料在添加脂肪胺类分散剂A后各项物理性能得到了改善,这与炭黑分散性的改善趋势一致。

(2) 经100 °C × 48 h和70 °C × 96 h热老化后胶料的物理性能变化趋势与老化前相当,高温老化后配方1胶料中的白炭黑发生聚集,导致邵尔A型硬度上升幅度大于配方2胶料。

2.6 耐磨性能和抗切割性能

胶料的耐磨性能和抗切割性能测试结果如表3所示。

表3 胶料的耐磨性能和抗切割性能

项 目	配方1	配方2
DIN磨耗量/cm ³		
老化前	0.120 2	0.119 3
老化后	0.108 8	0.103 5
切割量/g		
老化前	0.079 9	0.077 1
老化后	0.180 0	0.148 5

注:硫化条件为160 °C × 20 min,老化条件为100 °C × 48 h;抗切割性能测试条件为轮速 725 r · min⁻¹,打击速度 80 n · min⁻¹,时间 35 min。

从表3可以看出,老化前配方2胶料的DIN磨耗量和切割量与配方1胶料相当,老化后配方2胶料的耐磨性能和抗切割性能均优于配方1胶料,说明脂肪胺类分散剂A的加入对胶料的耐磨性能和抗

切割性能的影响较小,但能够改善老化后的耐磨性能和抗切割性能。

2.7 动态粘弹性能

胶料的动态粘弹性能如图3所示。

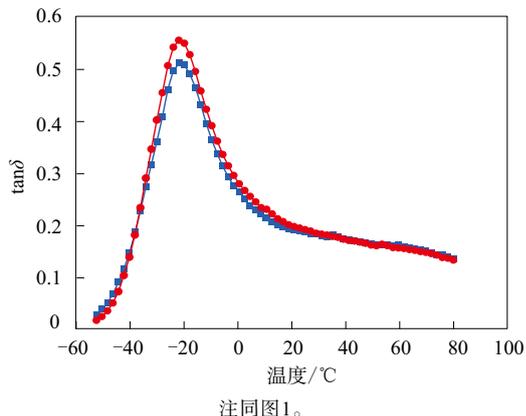


图3 胶料的动态粘弹性能曲线

从图3可以看出,配方2胶料0℃时的 $\tan\delta$ 高于配方1胶料,60℃时的 $\tan\delta$ 与配方1胶料相当,说明加入脂肪胺类分散剂A后,胶料的湿地抓着性能提升,滚动阻力相当。

3 结论

在NR/ESBR并用体系中添加脂肪胺类分散剂,能够降低胶料的门尼粘度,改善炭黑的分散性,降低白炭黑的絮凝和胶料的Payne效应;胶料老化前后的物理性能和老化后的耐磨性能和抗切

割性能提高;胶料的湿地抓着性能提升,滚动阻力相当。

参考文献:

- [1] 肖亚轲,邹华,韩冬礼.白炭黑粒子间距对天然橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(8):570-574.
- [2] 王兵辉,王魁业,熊玉竹.有机湿法改性白炭黑对天然橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(11):803-810.
- [3] 孙睿婷.白炭黑/乳聚丁苯橡胶湿法复合技术研究[D].大连:大连海事大学,2020.
- [4] 邵光谱.改性炭黑/白炭黑补强国产溶聚丁苯橡胶的性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2018.
- [5] 贺敬虹,李建,刘福瑞,等.白炭黑在天然橡胶/丁苯橡胶并用胶中偏析现象的定量表征[J].高分子材料科学与工程,2019,35(2):121-125.
- [6] 刘华侨,顾培霜,朱家顺,等.新型硅烷偶联剂NXT的应用研究[J].橡胶工业,2020,67(5):366-370.
- [7] VALENTIN J L, POSADAS P, MARCOS-FERNANDEZ A, et al. Effect of a fatty amine on processing and physical properties of SBR compounds filled with silane-silica particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 99(6):3222-3229.
- [8] WANG D L, REN F J, CHENG Q M, et al. Using rubber processing analyzer to study scorch behavior of silica-filler compound[C]. RUBBERCON 2019暨第15届中国橡胶基础研究研讨会论文集.北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2019:818-825.
- [9] 王丹灵,宋义虎,冯杰,等.白炭黑的特性及其硅烷化反应机理和混炼工艺[J].轮胎工业,2020,40(9):515-525.
- [10] 王梦蛟.聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J].轮胎工业,2000,20(10):737-744.

收稿日期:2021-02-04

Effect of Fatty Amine Dispersant On Properties of Silica-filled Natural Rubber/ Emulsion Polystyrene Butadiene Rubber Blend Compound

WANG Danling, SONG Li, XIE Chengjian, WANG Chao, LIU Hui, DONG Xingwang

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of fatty amine dispersant on properties of silica-filled natural rubber (NR) / emulsion polystyrene butadiene rubber (ESBR) blend compound was studied. The results showed that the addition of fatty amine dispersant in the NR/ESBR blend system could reduce the Mooney viscosity of the compound, improve the dispersibility of carbon black, reduce the flocculation of silica and the Payne effect of compound. The physical properties of the compound before and after aging, the wear resistance and cutting resistance after aging were improved, and the wet grip property could be improved at the same time.

Key words: fatty amine dispersant; silica; flocculation; Payne effect; degree of dispersion; physical property; dynamic viscoelastic property