

炭黑对 TPI 及其并用胶性能的影响

孟凡良, 黄宝琛, 姚 薇, 段恒范, 刘争男

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究炭黑对反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)及其并用胶性能的影响。结果表明,填充炭黑后,TPI 混炼胶的结晶度和物理性能下降;采用粒径较小的炭黑补强的 TPI 硫化胶、NR/TPI 和 SBR/TPI 并用硫化胶的物理性能较好,但动态性能较差,采用粒径较大的炭黑补强的这 3 种胶料的动态性能较好,但物理性能较差;采用炭黑 N330 补强的 NR/TPI 和 SBR/TPI 并用胶综合性能较好,可用作高速低滚动阻力轮胎胎面胶。

关键词:反式-1,4-聚异戊二烯;NR;SBR;炭黑;物理性能;动态性能

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ333.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)05-0267-04

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)是一种低生热橡胶,在低滚动阻力轮胎中具有良好的应用前景^[1]。目前关于 TPI 硫化胶研究的报道^[2~8]已有很多,但炭黑对 TPI 及其并用胶性能影响的深入研究却未见报道。本工作研究橡胶工业中最具代表性的几种炭黑对 TPI,NR/TPI 和 SBR/TPI 并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

TPI,反式-1,4-结构摩尔分数大于 0.98,门尼粘度[ML(3+4)100℃]为 80,自制^[9];NR,1#烟胶片,泰国产品;SBR,牌号 1500,中国石化齐鲁石化股份有限公司橡胶厂产品;炭黑 N115,N220,N330,N550 和 N660,青岛德固萨化学有限公司产品;其它原材料均为市售工业品。

1.2 基本配方

(1)TPI

TPI 100,炭黑(变品种) 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,环烷油 5,促进剂 NS 1,防老剂 4010NA 2,硫黄 5。

(2)NR/TPI 并用胶

NR 75,TPI 25,炭黑(变品种) 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,环烷油 5,促进剂 NS 1,防老剂 4010NA 2,硫黄 3.5。

(3)SBR/TPI 并用胶

SBR 75,TPI 25,炭黑(变品种) 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,环烷油 5,促进剂 NS 1,防老剂 4010NA 2,硫黄 3。

1.3 试验设备与仪器

Φ160×320 型开炼机,上海轻工业机械技术研究所产品;XLB 型平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;EK-2000P 型硫化仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;CJ-6 型冲击弹性试验机,上海化工机械四厂产品;AT-7000M 型电脑伺服拉力试验机,台湾高铁检测仪器有限公司产品;401A 型老化试验箱,上海市实验一七四总厂产品;YS-25 型压缩试验机,上海化工机械厂产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊温调至 70℃,加入 TPI,塑化后加入塑炼好的其它生胶(对并用胶),待胶料包辊后,依次加入硬脂酸、防老剂、促进剂和氧化锌等小料,然后加入炭黑、芳烃油,最后加入硫黄,混炼均匀后将辊距调至 1 mm,薄通 6 次下片,下片时间约 1 min。混炼胶停放 8 h 后返炼,下片。试样在平板硫化机上硫化,TPI 和 NR/TPI 并用胶的硫化条件为 143℃× t_{90} ,SBR/TPI 并用胶的硫化条件为 151℃× t_{90} 。

基金项目:国家“863”计划新材料领域“九五”资助项目(863-715-007-0040)

作者简介:孟凡良(1974-),男,山东泰安人,现上海交通大学在读博士研究生,主要从事高分子材料合成、结构与性能的研究工作。

1.5 性能测试

(1)TPI 混炼胶结晶度

称取一定质量结晶度已知(采用密度法求出)的纯 TPI 放入膨胀计中,在 80℃的水浴中加热 30 min,使其熔融,然后放入(30±0.1)℃的恒温水浴中使其结晶,1 min 后温度恒定时记录膨胀计的起始液面高度,约 2 h 后记录液面平衡时的最终高度,计算出高度差 Δ*h*₀。用同样方法计算出一定质量 TPI 混炼胶的液面高度差 Δ*h*,混炼胶结晶度 *X*_c 的计算式为:

$$X_c = \frac{M_0 X_{c0} \Delta h}{\Delta h_0 M}$$

式中 *M*₀ ——纯 TPI 的质量,g;
*X*_{c0} ——纯 TPI 的结晶度,%;
M ——混炼胶中 TPI 的质量,g;
*X*_c ——TPI 混炼胶的结晶度,%。

(2)胶料物理性能

TPI,NR/TPI 和 SBR/TPI 胶料的各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 对 TPI 性能的影响

2.1.1 TPI 混炼胶

(1)结晶度

混炼胶中的小分子填料与 TPI 的体积不符合加和定律,且混炼胶的密度不仅与 TPI 的结晶度有关,还与混炼条件有关,因此混炼胶的结晶度不能采用纯聚合物密度法测量,但可以采用膨胀计法测量。聚合物结晶时体积发生收缩,收缩的大小与结晶度成正比,由膨胀计法测得的 *X*_c 是质量结晶度而不是体积结晶度,但 TPI 结晶区的密度和完全无定形区的密度相差不大,两种结晶度的数值相差很小,可以近似互用。炭黑品种对

TPI 混炼胶结晶度的影响见表 1。

表 1 炭黑品种对 TPI 混炼胶结晶度的影响 %

炭黑品种	结晶度	炭黑品种	结晶度
空白	36.0	N330	32.1
N115	24.5	N550	32.3
N220	32.0	N660	32.3

从表 1 可以看出,TPI 混炼胶的结晶度比纯 TPI 低,炭黑的粒径越小,对 TPI 结晶的破坏性就越强。这是由于炭黑的粒径越小,其吸附能力越强,能够吸附更多的分子链,破坏 TPI 分子的规整排列,从而降低其结晶度。

(2)物理性能

与其它合成橡胶不同,TPI 混炼胶有很高的结晶度,因此 TPI 混炼胶的强度和硬度较高,适当的生胶强度对橡胶的加工成型是必要的。

炭黑对 TPI 混炼胶的物理性能有两方面的影响^[7]:一方面炭黑粒子吸附 TPI 分子链,形成“结合橡胶”,在体系中起到物理交联点的作用,提高 TPI 混炼胶的强度;另一方面,炭黑粒子吸附 TPI 分子链会破坏其结晶,使 TPI 混炼胶强度下降,这两个因素综合影响了 TPI 混炼胶的性能。炭黑品种对 TPI 混炼胶物理性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出,与纯 TPI 相比,TPI 混炼胶的各项性能均降低,这说明炭黑对 TPI 的补强作用不足以弥补其对 TPI 结晶的破坏所带来的影响;总体来看,随着炭黑粒径的增大,TPI 混炼胶的物理性能略有降低。

2.1.2 TPI 硫化胶

炭黑对 TPI 硫化胶性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出,随着炭黑粒径的增大,胶料焦烧时间的变化规律与正硫化时间相同,都是先

表 2 炭黑品种对 TPI 混炼胶物理性能的影响

项 目	空白	N115	N220	N330	N550	N660
邵尔 A 型硬度/度	96	96	94	94	93	91
100%定伸应力/MPa	8.90	7.92	7.85	7.80	7.90	8.52
300%定伸应力/MPa	17.82	16.49	16.75	15.80	15.64	14.50
拉伸强度/MPa	28.25	19.05	18.88	16.52	16.03	15.95
拉断伸长率/%	410	389	371	327	308	306
拉断永久变形/%	250	220	210	210	200	200
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	94.50	86.37	81.92	81.42	78.47	72.94

表 3 炭黑品种对 TPI 硫化胶性能的影响						
项 目	N115	N220	N330	N550	N660	
硫化仪数据(143 ℃)						
t_{s1}/min	3.62	3.01	3.27	3.38	3.53	
t_{90}/min	6.58	6.20	6.52	6.63	6.93	
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	6.99	6.85	4.61	4.16	4.47	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	34.86	34.89	31.90	29.42	33.00	
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	27.87	28.04	27.29	25.26	28.53	
邵尔 A 型硬度/度	94	92	92	91	74	
100%定伸应力/MPa	5.28	9.35	5.27	5.92	3.11	
300%定伸应力/MPa	15.95	18.10	19.88	19.35	—	
拉伸强度/MPa	21.42	20.42	21.07	21.03	10.89	
拉断伸长率/%	391	302	327	346	218	
拉断永久变形/%	25	20	15	10	10	
回弹值/%						
23 ℃	37	40	52	51	57	
70 ℃	48	50	59	58	63	
DIN 磨耗量/ cm^3	0.149	0.157	0.211	0.226	0.226	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	6.5	4.5	3.0	3.5	3.0	

注:1)试验条件为负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 50 ℃。

缩短后延长; M_H-M_L 相差不大,说明炭黑结构变化对总体交联密度的影响不大;炭黑 N115 和 N220 的 M_L 最大,是因为二者均能生成更多的炭黑凝胶;使用 N115,N220,N330 和 N550 补强的胶料物理性能都很好,但是 N115 和 N220 补强的胶料回弹性差、生热较大,不适合用作高速低滚动阻力轮胎胎面胶;使用 N550 补强的胶料虽然有较好的动态性能,但耐磨性差;使用 N660 补强的胶料定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率最低,耐磨性也较差,但其回弹值最高,疲劳压缩温升也比较小,说明粒径大的炭黑可以提高硫化胶的动态性能,但会降低其物理性能。综合各项性能,胎面胶可选用 N330 补强的胶料,胎侧胶可选用强度稍差但动态性能较好的 N660 补强的胶料。

2.2 对 NR/TPI 并用胶性能的影响

NR 是一种自补强橡胶,当受到拉伸时,大分子链沿应力方向取向结晶,晶粒分散在无定形大分子中起到补强作用,加入炭黑以后,会使 NR 拉伸取向结晶受到影响,强度下降。TPI 在常温下结晶度较高,炭黑的加入兼有破坏结晶和补强的双重作用,因此炭黑对 NR/TPI 并用胶性能的影响比较复杂。炭黑品种对 NR/TPI 并用胶硫化特性和硫化胶性能的影响见表 4。

从表 4 可以看出,使用 N115 和 N220 补强的 NR/TPI 并用胶焦烧时间较长, M_L 和 M_H 较大;

表 4 炭黑品种对 NR/TPI 并用胶硫化特性和硫化胶性能的影响						
项 目	N115	N220	N330	N550	N660	
硫化仪数据(143 ℃)						
t_{s1}/min	3.20	3.13	2.77	2.95	2.95	
t_{90}/min	8.47	7.38	7.20	7.43	7.45	
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	6.13	6.40	3.92	3.18	2.78	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	34.95	34.79	33.76	31.34	30.83	
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	28.82	28.39	29.84	28.16	28.05	
邵尔 A 型硬度/度	74	74	73	70	69	
100%定伸应力/MPa	2.68	2.84	3.13	2.81	2.26	
300%定伸应力/MPa	12.81	13.80	14.81	13.21	10.35	
拉伸强度/MPa	19.66	19.98	17.39	18.83	16.30	
拉断伸长率/%	401	398	348	425	440	
拉断永久变形/%	10	15	10	10	10	
回弹值/%						
23 ℃	42	43	56	57	58	
70 ℃	51	51	62	63	62	
DIN 磨耗量/ cm^3	0.173	0.168	0.183	0.198	0.193	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0	

注:同表 3。

随着炭黑粒径的增大,NR/TPI 并用胶的 M_H-M_L 变化不大,说明粒径较小的炭黑形成炭黑凝胶的能力较强,但对总体交联密度影响不大;使用 N115 和 N220 补强的 NR/TPI 并用胶各项物理性能都较好,但回弹性较差,生热较高;使用 N550 补强的胶料性能也较好,但耐磨性较差;使用 N660 补强的胶料回弹性好、生热低,但物理性能较差。综合各项性能,使用 N330 补强的 NR/TPI 并用胶能够满足高速低滚动阻力轮胎胎面胶的性能要求。

对比表 3 和 4 发现,二者变化规律相似,但 NR/TPI 硫化胶的硬度和定伸应力较 TPI 硫化胶有所减小。

2.3 对 SBR/TPI 并用胶性能的影响

SBR/TPI 并用胶主要用于乘用车轮胎胎面胶,对物理性能和动态性能要求较高。炭黑品种对 SBR/TPI 并用胶硫化特性和硫化胶性能的影响见表 5。

从表 5 可以看出,使用较大粒径炭黑 N550 和 N660 补强的 SBR/TPI 并用胶的焦烧时间较长, M_H-M_L 最小,而 N115 的最大,说明交联密度总体随炭黑粒径的增大而减小,这与 NR/TPI 并用胶规律不同;使用 N115 和 N220 补强的 SBR/TPI 并用胶物理性能很好,但回弹性不好,

表 5 炭黑品种对 SBR/TPI 并用胶硫化特性和硫化胶性能的影响

项 目	N115	N220	N330	N550	N660
硫化仪数据(151℃)					
t_{s1}/min	3.90	3.72	3.70	4.05	2.28
t_{90}/min	11.28	9.92	8.10	9.37	4.72
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.25	8.54	7.17	6.97	6.60
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	34.38	33.07	29.42	26.93	27.30
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	25.13	24.53	22.25	19.96	20.70
邵尔 A 型硬度/度	76	76	75	74	71
100%定伸应力/MPa	2.56	3.60	4.09	3.52	3.47
300%定伸应力/MPa	10.74	11.37	12.78	8.48	10.77
拉伸强度/MPa	19.70	18.05	16.61	14.30	14.04
拉断伸长率/%	478	368	365	301	317
拉断永久变形/%	15	15	5	10	10
回弹值/%					
23℃	36.5	38.5	47	49	51
70℃	47.5	48.0	57.0	58.5	59.5
DIN 磨耗量/ cm^3	0.140	0.146	0.159	0.166	0.171
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	7.0	4.5	4.0	4.5	4.0

注:同表 3。

生热也较高,N550 和 N660 补强的 SBR/TPI 并用胶的回弹性好,但物理性能较差,这说明使用这 4 种炭黑补强的 SBR/TPI 并用胶均不适合用作高速低滚动阻力轮胎胎面胶,因此采用综合性能较好的 N330 补强比较合适。

3 结论

(1)填充炭黑后,TPI 混炼胶的结晶度和物理性能下降,且随着炭黑粒径的增大,TPI 混炼胶物理性能下降程度增大。

(2)采用粒径较小的炭黑补强的 TPI 硫化胶、NR/TPI 和 SBR/TPI 并用胶的物理性能较好,但动态性能较差,采用粒径较大的炭黑补强的这 3 种胶料的动态性能较好,但物理性能较差。

(3)采用炭黑 N330 补强的 NR/TPI 和 SBR/TPI 并用胶可满足高速低滚动阻力轮胎胎面胶性能的要求。

参考文献:

[1] Song J S,Huang B C. Progress of synthesis and application of trans-1,4-polyisoprene[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,82(1):81-89.

[2] 李良萍,李 翔,薛兆弘,等. 天然橡胶/杜仲胶共混硫化胶性能研究[J]. 特种橡胶制品,2001,22(3):1-3.

[3] 姚 薇,宋景社,贺爱华,等. 合成反式-1,4-聚异戊二烯的硫化与性能[J]. 弹性体,1995,5(4):1-7.

[4] 宋景社,黄宝琛,范汝良,等. 反式-1,4-聚异戊二烯硫化胶及其共混硫化胶的研究[J]. 橡胶工业,1997,44(4):209-213.

[5] 宋景社,范汝良,黄宝琛,等. 含反式-1,4-聚异戊二烯的轮胎胶料的加工和使用性能[J]. 轮胎工业,1999,19(1):9-13.

[6] 马祖伟,姚 薇,黄宝琛,等. 交联对反式-1,4-聚异戊二烯结晶及结晶速率的影响[J]. 合成橡胶工业,2001,24(1):25-28.

[7] 马祖伟,黄宝琛,宋景社,等. 反式聚异戊二烯的硫化特性及硫化胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2001,24(2):82-86.

[8] 杜爱华,黄宝琛,江元海,等. 填料对反式-1,4-聚异戊二烯性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2002,25(2):95-97.

[9] 宋景社,马祖伟,黄宝琛,等. 反式-1,4-聚异戊二烯的相对分子质量调节[J]. 合成橡胶工业,2002,25(1):24-27.

收稿日期:2003-11-11

Effect of carbon black on properties of trans-1,4-polyisoprene and its blends

MENG Fan-liang, HUANG Bao-chen, YAO Wei, DUAN Heng-fan, LIU Zheng-nan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of carbon black on the properties of trans-1,4-polyisoprene (TPI) was investigated. The results showed that the crystallinity and physical properties of TPI mix decreased with addition of carbon black; the better physical properties, but the poorer dynamic properties of TPI, NR/TPI and SBR/TPI vulcanizates were obtained by using the carbon black with smaller particle size, in contrast, the better dynamic properties, but the poorer physical properties of above 3 vulcanizates were obtained by using the carbon black with larger particle size; and NR/TPI and SBR/TPI blends had better comprehensive properties, and could be used in the tread of high speed and low rolling resistance tire.

Keywords: TPI; NR; SBR; carbon black