

不同炭黑填充溶聚丁苯橡胶的性能研究

徐帅锋,丁乃秀*,刘高君

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:研究不同粒径炭黑对溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明:结构度高的炭黑填充 SSBR 混炼胶的加工性能较差;高结构度 BL 系列炭黑填充 SSBR 硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和补强因子均比低结构度炭黑 N220 和 N330 填充硫化胶高;炭黑 BL201, BL101, BL302, N220 和 N330 填充 SSBR 混炼胶的剪切储能模量和剪切耗能模量依次减小, BL 系列炭黑填充 SSBR 硫化胶在 0℃下的损耗因子较小,抗湿滑性能较差。

关键词:炭黑;溶聚丁苯橡胶;物理性能;动态力学性能

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)04-0218-05

溶聚丁苯橡胶(SSBR)是一种相对分子质量较大、相对分子质量分布较窄、分子链结构比较独特的橡胶,已广泛应用于要求低生热、高抗湿滑性、低滚动阻力的高性能轮胎中^[1-2]。由于 SSBR 不是自补强橡胶,需加入炭黑、白炭黑等补强填料以获得较好的性能(如强度和耐磨性能等)^[3-4]。

炭黑对橡胶的补强作用是由炭黑特有的基本性质决定的,炭黑粒径越小,结构度越高,其补强性能越好。试验证明,当炭黑的比表面积大于 50 m²·g⁻¹时,其补强性能较好,即当炭黑粒径小于 50 nm 时,炭黑聚集体进入硫化胶的交联网络之间,橡胶分子才能充分吸附在炭黑粒子表面,并牢固结合。

炭黑的粒径和结构度共同对其在橡胶基体中的分散性造成影响。本工作在 SSBR 中添加不同结构度和粒径的炭黑,并对其硫化特性、物理性能和动态力学性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR(充油 37.5 份),牌号 2557,中国石油新疆独山子石化公司产品;炭黑 BL101, BL201, BL302, N220 和 N330,山东贝斯特化工

有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR 137.5,炭黑(变品种) 60,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 RD 1.5,硫黄 2,促进剂 NS 1.5。

1.3 主要设备和仪器

Φ160×320 型两辊开炼机,上海轻工业机械技术研究所产品;25 t 平板硫化机,青岛亚东橡胶集团有限公司产品;GT-M2000A 型硫化仪、GT-7080S2 型门尼粘度仪和 GT-TCS-2000 型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;HD210 型厚度计、XY 21 型邵尔 A 型橡胶硬度计和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;STDA861e 型动态热力学分析仪,瑞士梅特勒-托利多集团产品。

1.4 试样制备

将 SSBR 置于开炼机上,塑炼至表面光滑后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂 RD、促进剂 NS、炭黑和硫黄,混匀后薄通 6 次,下片。

胶料在硫化仪上测定 160℃下的 t_{90} ,然后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 160℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度

门尼粘度和门尼松弛数据在门尼粘度仪上进行测试,试验条件为:温度 100℃,松弛时间 120 s。

作者简介:徐帅锋(1987—),男,河南许昌人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事炭黑/白炭黑补强丁苯橡胶性能的研究。

* 通信联系人

1.5.2 动态力学性能

(1)混炼胶的应变和频率扫描曲线采用橡胶加工分析仪进行测试。应变扫描条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~120%;频率扫描条件为:应变 7%,温度 60 ℃,频率范围 0.1~30 Hz。

(2)硫化胶的温度扫描曲线采用动态热力学分析仪进行测试。试验条件为:氮气气氛,频率 1 Hz,应变 7%,温度范围 -30~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 炭黑理化性能

不同品种炭黑的理化性能参数如表 1 所示。

表 1 炭黑的理化性能参数

项 目	炭黑品种				
	BL101	BL201	N220	BL302	N330
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	139	119	121	102	82
DBP 吸收值×10 ⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹)					
压缩前	131	135	114	140	102
压缩后	103	110	100	107	88
STSA×10 ⁻³ /(m ² ·kg ⁻¹)	130	115	105	94	76
氮吸附比表面积×10 ⁻³ /(m ² ·kg ⁻¹)	140	124	115	98	79

2.2 加工性能

混炼胶的应力松弛面积能较好地反映橡胶的加工性能,即应力松弛面积越小,橡胶的加工性能越好,反之则越差^[5]。不同品种炭黑填充 SSBR 胶料的门尼粘度和门尼松弛试验结果如表 2 所示。

表 2 不同品种炭黑填充 SSBR 胶料的门尼粘度和门尼松弛试验结果

项 目	炭黑品种				
	BL101	BL201	N220	BL302	N330
门尼粘度[ML (1+4)100 ℃]	69.5	75.6	59.7	65.8	52.6
门尼松弛数据					
<i>a</i>	-0.530	-0.513	-0.637	-0.628	-0.690
<i>k</i>	21.21	20.42	17.70	8.10	15.59
<i>A</i>	309.44	266.91	215.46	250.81	196.04

从表 2 可以看出:3 种结构度较高的 BL 系列炭黑填充 SSBR 胶料的门尼粘度和松弛面积较大,加工性能较差;炭黑 N330/SSBR 胶料的松弛

面积和门尼粘度最小,说明炭黑 N330 填充胶料的加工性能较好。

2.3 硫化特性

不同品种炭黑填充 SSBR 胶料的硫化特性如表 3 所示。 M_L 反映混炼胶填料网络结构的强弱, M_L 越小,填料网络结构越弱。 M_H-M_L 反映硫化胶交联密度的大小^[6-7]。

表 3 不同品种炭黑填充 SSBR 胶料的硫化特性

项 目	炭黑品种				
	BL101	BL201	N220	BL302	N330
M_L /(dN·m)	1.72	1.76	1.29	1.49	1.01
M_H /(dN·m)	14.65	13.93	13.27	14.10	11.84
M_H-M_L /(dN·m)	12.93	12.24	11.98	12.61	10.83
t_{10} /min	4.06	4.25	4.24	4.20	4.00
t_{90} /min	14.39	13.43	15.04	14.58	13.06

从表 3 可以看出:炭黑 BL201, BL101, BL302, N220 和 N330 填充胶料的 M_L 依次减小,说明炭黑 BL201 的网络结构最强,其次是炭黑 BL101,最弱的是炭黑 N330;交联密度最大的是炭黑 BL101/SSBR 胶料,其次是炭黑 BL201/SSBR 胶料,最小的是炭黑 N330/SSBR 胶料。分析认为,填料网络结构的强弱和硫化胶交联密度的大小不仅与炭黑粒径大小有关,还与炭黑的结构度相关。

2.4 物理性能

炭黑结构对硫化胶的硬度和定伸应力均有较大的影响。添加填料后,硫化胶中橡胶大分子的体积分数减小,高结构度炭黑更大程度地降低了橡胶大分子的体积分数。300%定伸应力与 100%定伸应力之比为补强因子,它表征填料与橡胶相互作用的大小。不同品种炭黑填充 SSBR 硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出,结构度最大的炭黑 BL302 填充 SSBR 硫化胶的定伸应力和撕裂强度最大,拉断伸长率最小。对比粒径相近的炭黑 BL201 和 N220,结构度较大的炭黑 BL201 填充 SSBR 硫化胶的定伸应力、补强因子、拉伸强度和撕裂强度都较大。炭黑 BL101/SSBR 硫化胶的补强因子最高,而其他 4 种硫化胶的补强因子相差不大,表明此时炭黑粒径对补强因子的影响起主导作用。

表 4 不同品种炭黑填充 SSBR 硫化胶物理性能的影响

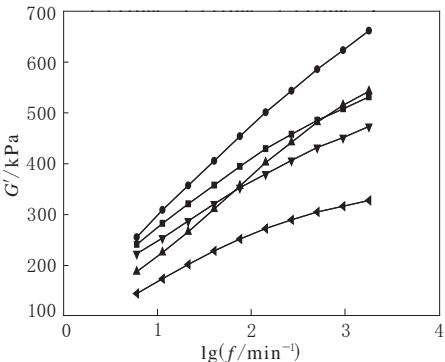
项 目	炭黑品种				
	A	B	C	D	E
邵尔 A 型硬度/度	64	61	59	59	55
100%定伸应力/MPa	2.1	2.2	1.7	2.5	1.8
300%定伸应力/MPa	10.7	10.2	7.7	11.0	8.0
补强因子	5.09	4.67	4.53	4.42	4.46
拉伸强度/MPa	17.5	17.7	16.2	15.8	14.7
拉伸伸长率/%	453	477	516	421	482
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	37	35	37	34

注:A,B,C,D和E分别为炭黑 BL101,BL201,N220,BL302和 N330。

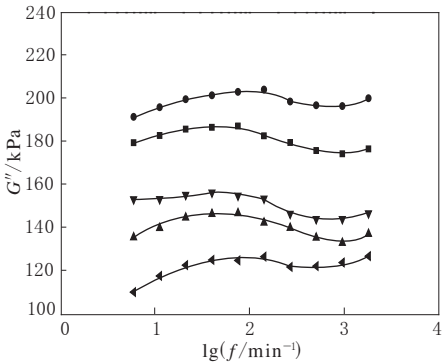
2.5 动态力学性能

2.5.1 频率扫描

不同品种炭黑填充 SSBR 混炼胶的频率扫描曲线如图 1 所示。



(a) 剪切储能模量(G')-频率(f) 曲线



(b) 剪切耗能模量(G'')-lgf 曲线

炭黑品种: ■—BL101; ●—BL201; ▲—N220;
▼—BL302; ◀—N330。

图 1 不同品种炭黑填充 SSBR 混炼胶的频率扫描曲线

从图 1(a)可以看出:随着 f 的增大,外界施加应力的周期与混炼胶内部松弛时间相比越来越短,混炼胶的弹性增大, G' 逐渐增大。一般来说,炭黑的比表面积越大,表面能越高,越不容易分散在橡胶基质中,填料网络结构较发达,小应变下弹

性模量较高。炭黑 BL101/SSBR 混炼胶的 G' 较炭黑 BL201/SSBR 混炼胶小,说明比表面积大的炭黑 BL101 在基体中分散性较好。这可能是因为炭黑 BL201 的结构度较大,在混炼过程中难以吃料,造成炭黑聚集严重。此外,炭黑 N220/SSBR 混炼胶的 G' 在频率较大时增幅较大,这可能是因为炭黑 N220 的结构度和比表面积都不太大,在频率扫描过程中,随着时间的推移而进一步聚集。

从图 1(b)可以看出,不同品种炭黑填充 SSBR 混炼胶 G'' 的大小顺序与图 1(a) 的 G' 保持一致。其中炭黑 BL201/SSBR 混炼胶的 G'' 最高,其次是炭黑 BL101/SSBR 混炼胶,最小的是炭黑 N330/SSBR 混炼胶。随着 f 的增大,混炼胶的 G'' 均先增大后减小,最后又增大。分析认为: G'' 的大小受橡胶分子链的滞后和炭黑聚集体之间的摩擦共同影响;聚集体之间摩擦滞后在整个频率扫描过程中,受频率影响不大,而由于大分子链的松弛特性,滞后会随着频率的增大先增大后减小;频率继续增大, G'' 又逐渐增大,这是填料进一步聚集的结果。

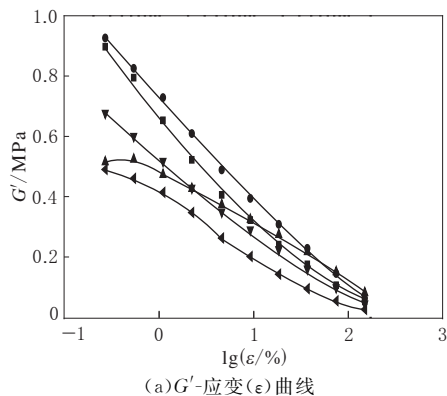
2.5.2 应变扫描

不同品种炭黑填充 SSBR 混炼胶的应变扫描曲线如图 2 所示。

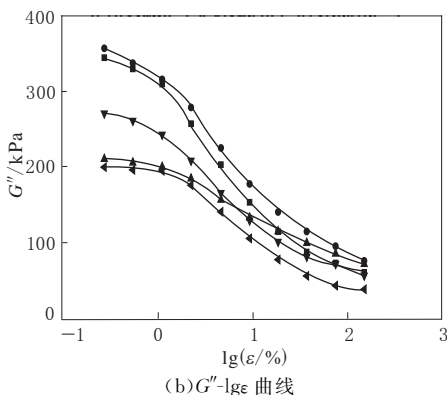
从图 2(a)可以看出:随着 ϵ 的增大,5 种炭黑填充 SSBR 混炼胶的 G' 减小;当 ϵ 较小时,炭黑 BL201,BL101,BL302,N220 和 N330 填充 SSBR 混炼胶的 G' 依次减小,这与硫化特性 M_L 的变化趋势保持一致;其中炭黑 BL201/SSBR 混炼胶的 Payne 效应^[8] ($\Delta G'$) 最大,炭黑 N330/SSBR 混炼胶最小。尽管炭黑 BL302 的结构度最大,但比表面积较小,这两种因素导致炭黑 BL302 在基体中的分散较好,而随着 ϵ 的增大,混炼胶的 G' 几乎呈线性下降。对于 Payne 效应较大的炭黑 BL101,BL201 和 BL302 填充 SSBR 混炼胶,分析是由于胶料中填料主要以刚性接点^[9] 为主,在小 ϵ 下显示较高模量,但对应变扫描反应较为敏感,在交变应力作用下,发生急剧破坏,填料网络也随之破坏,导致 ϵ 增大后混炼胶的 G' 减小。

从图 2(b)可以看出,随着 ϵ 的增大,SSBR 混炼胶 G'' 的变化趋势与 G' 相似。在较小的应变下,

混炼胶的 G'' 较大,说明炭黑聚集体间的作用力较弱,应变初始即遭破坏,聚集体之间摩擦产生滞后。当 ϵ 小于 2% 时,混炼胶的 G'' 降幅较小,当 ϵ 大于 2% 后,混炼胶的 G'' 迅速减小。分析认为, ϵ 为 2% 是混炼胶 G'' 的临界点,在此点,填料网络破坏与恢复达到平衡,超过此临界点,填料网络恢复速率小于破坏速率,使 G'' 迅速减小。



(a) G' -应变(ϵ)曲线



(b) G'' -lg ϵ 曲线

注同图 1。

图 2 不同品种炭黑填充 SSBR 混炼胶的应变扫描曲线

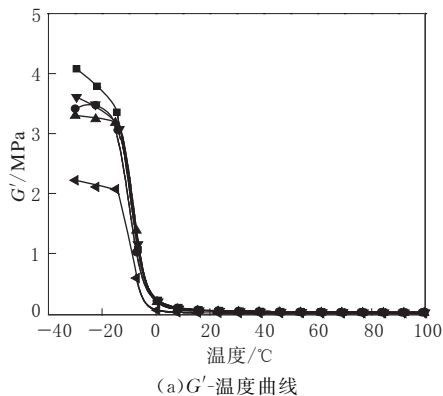
2.5.3 温度扫描

不同品种炭黑填充 SSBR 硫化胶的温度扫描曲线如图 3 所示。

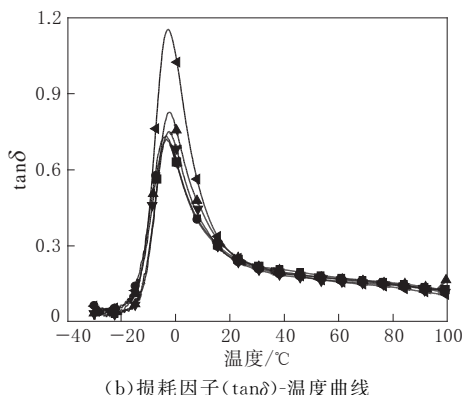
从图 3(a)可以看出:当温度为 $-30 \sim -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,SSBR 硫化胶的 G' 变化较小,炭黑 BL101, BL201, BL302, N220 和 N330 填充 SSBR 硫化胶的 G' 依次减小;当温度为 $-10 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,SSBR 硫化胶的 G' 迅速下降;温度继续升高, G' 趋于平稳。炭黑 BL101/SSBR 硫化胶的 G' 最大,这可能是由于炭黑 BL101 粒径小,比表面积大,表面活性较高,在硫化过程中其更容易聚集。

从图 3(b)可以看出,炭黑 N330, N220,

BL302, BL201 和 BL101 填充 SSBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 依次减小,且均在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现峰值。分析认为, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 SSBR 硫化胶的玻璃化温度,此温度下的 $\tan\delta$ 大小主要与硫化胶中橡胶的有效体积分数有关,而结构度高的炭黑 BL101, BL201 和 BL302,其吸留橡胶含量较大,致使橡胶的有效体积分数减小,滞后降低, $\tan\delta$ 减小。



(a) G' -温度曲线



(b) 损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线

注同图 1。

图 3 不同品种炭黑填充 SSBR 硫化胶的温度扫描曲线

0 和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 可分别表征轮胎胎面胶的抗湿滑性能和滚动阻力的大小^[10]。高结构度的 BL 系列炭黑填充硫化胶在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 较小,说明其抗湿滑性能较差。几种 SSBR 硫化胶在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 相差不大,说明其滚动阻力基本相当。

3 结论

(1) 结构度较高的 BL 系列炭黑填充 SSBR 胶料的门尼粘度和门尼松弛面积较大,加工性能较差。

(2) 结构度最大的炭黑 BL302 填充 SSBR 硫

化胶的定伸应力和撕裂强度较大,拉断伸长率较小;炭黑 BL101 填充 SSBR 混炼胶的补强因子和交联密度较大,炭黑 BL201 在 SSBR 中分散性不好,填料网络结构发达。

(3) 在频率和应变扫描中,炭黑 BL201, BL101, BL302, N220 和 N330 填充 SSBR 混炼胶的 G' 和 G'' 依次减小;在温度扫描中, BL 系列炭黑填充 SSBR 硫化胶在 0 °C 下的 $\tan\delta$ 较小,抗湿滑性能较差。

参考文献:

- [1] 张萍,赵树高,邓涛,等. 溶聚丁苯橡胶 SSBR2305 在轮胎胎面胶中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 277-281.
- [2] 王军. 锡偶联溶聚丁苯橡胶在高性能子午线轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 轮胎工业, 2001, 21(12): 720-724.
- [3] 程俊梅,于广水,赵树高,等. 溶聚丁苯橡胶/炭黑/短纤维复合材料的取向结构与力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28

(4): 300-305.

- [4] 段咏欣,赵素合,林勇. 炭黑-白炭黑双相纳米填料及其增强 SSBR 性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(6): 350-353.
- [5] 陈宏,陈丽,李花婷,等. SSBR2535 基本性能的研究[J]. 橡胶工业, 2006, 53(9): 540.
- [6] 崔蔚,曹奇,贾红兵,等. 纳米 Al_2O_3 /炭黑并用增强天然橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 300-303.
- [7] Vondracek P, Scham M. NH_3 -Modified Swelling of Silica-filled Silicone Rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23(9): 2681-2694.
- [8] 赵青松,吴友平,赵素合. 白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的填料网络结构与动态粘弹性能[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(1): 27-28.
- [9] Payne A R, Whittaker R. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(3): 440-478.
- [10] 陈宏,李花婷,李炜东,等. SIBR 高性能轮胎胎面胶中白炭黑用量研究[A]. 2004 年国际橡胶会议. 北京: 2004-09.

收稿日期: 2013-10-16

Properties of SSBR filled with Different Carbon Blacks

XU Shuai-feng, DING Nai-xiu, LIU Gao-jun

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

Abstract: The influence of carbon blacks with different particle size on the properties of SSBR was investigated. The results showed that, the processing properties of the SSBR filled with carbon black with high structure were poor. The modulus, tensile strength, tear strength and strength factor of the SSBR vulcanizates filled with high structure BL series carbon black were higher than those with low structure carbon black N220 and N330. The storage modulus and loss modulus of the compounds decreased in sequence with carbon black BL201, BL101, BL302, N220 and N330. At 0 °C, the loss factor of the SSBR vulcanizates filled with BL series carbon black was lower, and the wet skid resistance was poor.

Key words: carbon black; SSBR; physical property; dynamic mechanical property

南京 7425 胶管三厂首批软管下线

中图分类号: TQ336.3 文献标志码: D

日前,中国化工橡胶总公司南京 7425 胶管三厂完成生产线设备安装调试和产品试制工作,缠绕生产线和针织生产线首批下线软管 350 根。

胶管三厂于 2013 年 2 月启动建设,总投资 800 万元,占地 2 000 m^2 。项目前期主要为产品调研和厂区布局优化等准备工作,后期完成基础建设、设备安装调试和产品试制。经过为

到一年的建设,该厂于 2013 年年底顺利通过验收。

胶管三厂通过自主研发混炼胶配方,吸收国内汽车胶管行业领先的胶管生产工艺,生产出高品质新材料异型无料损软管。工厂引进国内外先进的软技术和生产设备及高效的管理模式,不仅增加了产品的技术含量,同时减少了作业人员,提高了生产效率。

(摘自《中国化工报》, 2014-02-25)