

稻壳源白炭黑/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究

刘大晨, 吴新亮, 汤琦, 李卫士, 经琳琳

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 试验研究稻壳源白炭黑/炭黑并用对天然橡胶硫化胶性能的影响。结果表明: 当稻壳源白炭黑/炭黑用量比较高时, 胶料的 M_L 较大, t_{10} 较短, t_{90} 较长, 物理性能较差; 当稻壳源白炭黑、炭黑用量较为均衡时, 硫化胶的物理性能变化不大, 动态力学性能较好; 稻壳源白炭黑/炭黑用量比对硫化胶耐寒性能的影响不大; 当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为20/40和25/35时, 硫化胶的综合性能较好。

关键词: 天然橡胶; 稻壳源白炭黑; 炭黑; 动态力学性能; 耐寒性能; 滚动阻力; 抗湿滑性能

中图分类号: TQ332; TQ330.38 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)08-0458-06

天然橡胶(NR)是轮胎胎面胶主要的生胶品种, 其硫化胶的综合性能关系到轮胎的牵引与制动、高速与安全、舒适与节能等性能, 综合起来就是要求胎面胶具有抗湿滑性、低滚动阻力和耐磨性。炭黑的加入明显提高了胶料的抗湿滑性和耐磨性, 但是由于生热大, 滞后损失严重, 导致滚动阻力较大。白炭黑在赋予胎面胶低滚动阻力方面明显优于炭黑, 二者并用可以收到很好的效果。

我国是稻谷生产大国, 稻谷加工的主要副产品是稻壳, 稻壳中硅含量较高, 稻壳经完全燃烧后所含碳元素将以二氧化碳形式释放, 其灰分中二氧化硅含量很高, 其他重金属杂质含量很小, 是生产白炭黑的理想原料。这种原料不仅可以再生, 来源广泛, 而且以稻壳灰为原料制备白炭黑可以起到充分利用资源、增加农副产品附加值以及保护环境的作用^[1-4]。

本工作主要研究稻壳源白炭黑/炭黑并用对NR硫化胶综合性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; 稻壳源白炭黑, 牌号K160, 益海(佳木斯)粮油工业有限公司产品; 炭黑N330, 山西恒大化工有限责任公司产品; 偶联剂Si69, 磐石化学有限公司产品。

作者简介: 刘大晨(1965—), 男, 吉林集安人, 沈阳化工大学副教授, 学士, 主要从事高分子材料加工及成型方面的研究。

1.2 试验配方

NR 100, 稻壳源白炭黑和炭黑N330 60, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 偶联剂Si69 2, 古马隆 3.5, 防老剂4010NA 2, 硫黄 2.5, 促进剂NOBS 1.5, 促进剂TMTD 0.3。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XLB-D 400×400×2E型平板硫化机, 青岛环球机械股份有限公司产品; UR-2030SD型发泡硫化仪, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; RPA8000型橡胶加工分析仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; TCS2000型伺服控制拉力试验机和GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; HR-2型旋转变仪, 美国TA仪器公司产品; Nicolet iS10型衰减全反射红外光谱仪, 美国赛默飞世尔仪器有限公司产品; SU8010型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上按照国家标准及工艺要求进行塑炼和混炼, 在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为145℃/10 MPa×(t_{90} +2 min)。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

采用发泡硫化仪测定硫化特性, 测试温度为145℃, 测试时间为30~60 min。

1.5.2 物理性能

各项性能均按相应的国家标准进行测定。

1.5.3 动态力学性能

动态力学性能采用橡胶加工分析仪进行分析。应变扫描条件:频率 1 Hz, 温度 60 °C, 应变范围 1%~50%; 频率扫描条件:应变 7%, 温度 60 °C, 频率范围 0.1~10 Hz; 温度扫描条件:频率 1 Hz, 应变 7%, 温度范围 60~130 °C。

1.5.4 耐寒性和抗湿滑性

采用旋转流变仪进行低温下硫化胶的动态性能分析, 试样尺寸为60 mm×13 mm×2 mm。应变扫描条件:拉伸模式, 温度 0 °C, 频率 1 Hz, 应变范围 0.01%~5%。频率扫描条件:拉伸模式, 温度 0 °C, 应变 0.1%, 频率范围 0.1~50 Hz。温度扫描条件:(1)拉伸模式, 温度范围 -80~+80 °C, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 频率 10 rad·s⁻¹, 应变 0.01%, 测试样品低温时的动态粘弹性及玻璃化转变性能;(2)拉伸模式, 温度范围 -40~+20 °C, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 频率 10 Hz, 应变 1%。

2 结果与讨论

2.1 稻壳源白炭黑的结构

2.1.1 红外光谱分析

稻壳源白炭黑的红外光谱如图1所示。

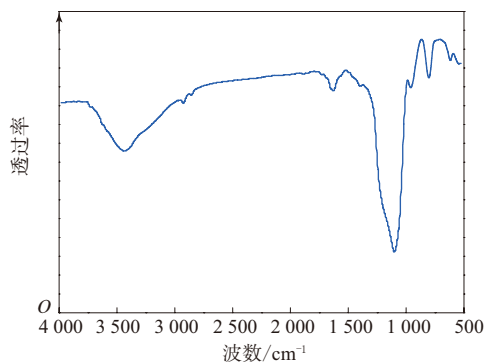


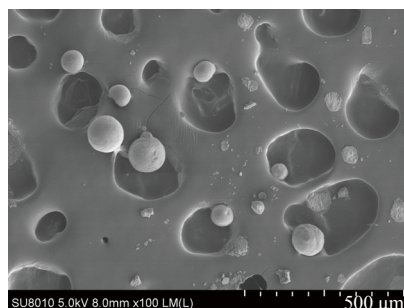
图1 稻壳源白炭黑的红外光谱

从图1可以看出:在3 500 cm⁻¹附近为典型的羟基伸缩振动产生的强特征吸收峰,且1 600 cm⁻¹附近有吸收峰,表明结构中存在羟基成分;2 900~2 800 cm⁻¹之间微弱的吸收峰为C—H的伸缩振动峰,表明存在微量有机成分;1 100 cm⁻¹附近出现一个强吸收峰,为Si—O—Si的反对称伸缩振动峰;800 cm⁻¹附近为Si—O的弯曲振动吸收峰,此峰为二氧化硅的特征吸收峰;960 cm⁻¹附近为Si—OH的

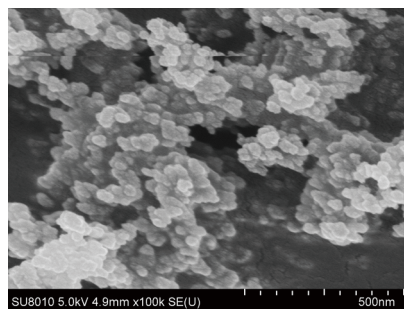
弯曲振动峰,说明表面硅烷醇基的存在。

2.1.2 微观形貌分析

稻壳源白炭黑的SEM照片如图2所示。



(a) 放大100倍



(b) 放大10万倍

图2 稻壳源白炭黑的SEM照片

从图2(a)可以看出,白炭黑粒子呈规整球形,表面光滑,是团聚作用形成的玻璃微珠,团聚现象明显,这种聚集体网状立体结构称为二次结构;从图2(b)可以看出,显示稻壳源白炭黑粒子为一团团聚集体,类似于葡萄串,比表面积较大,具有疏松的微孔结构,各聚集体又由很多大小呈球形的小颗粒组成,称为一次结构^[5],粒径约为50 nm。稻壳源白炭黑聚集体结构可以在橡胶加工过程的机械剪切应力作用下被破坏,在胶料中以纳米尺寸的一次结构形式分散,对橡胶进行补强。

2.2 稻壳源白炭黑/炭黑/NR复合材料的性能

2.2.1 分散性

对填充稻壳源白炭黑/炭黑(用量比为30/30)的NR硫化胶试样进行低温脆断,断面喷金处理,观察稻壳源白炭黑粒子在硫化胶中的分散性,SEM照片如图3所示。

从图3(a)可以看出,白炭黑粒子团聚程度较大;从图3(b)可以看出,白炭黑粒子在橡胶基体中以一次结构的纳米尺寸分散,说明加入硅烷偶

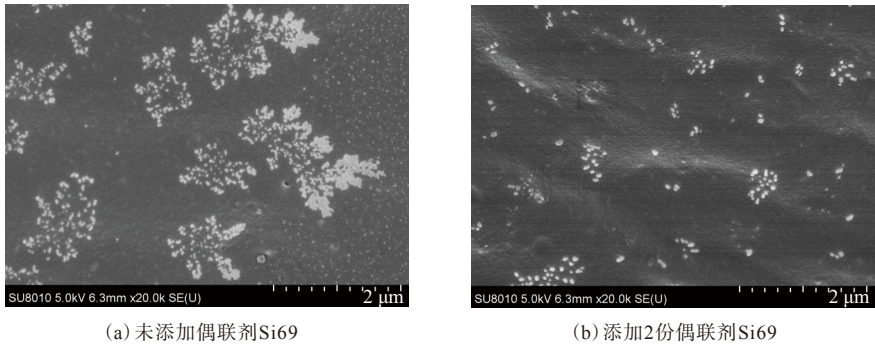


图3 稻壳源白炭黑填充NR硫化胶的SEM照片

联剂可以提高白炭黑粒子与橡胶大分子间的键合力,降低白炭黑与橡胶间的表面能,提高白炭黑在橡胶中的分散性,减小团聚程度。

2.2.2 硫化特性

稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR胶料硫化特性的影响如表1所示。从表1可以看出:当稻壳源

表1 稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR胶料硫化特性的影响

项 目	稻壳源白炭黑/炭黑用量比									
	60/0	55/5	50/10	45/15	40/20	35/25	30/30	25/35	20/40	15/45
$M_L/(dN \cdot m)$	7.46	6.98	3.74	3.25	2.63	3.14	1.12	1.20	0.78	0.53
$M_H/(dN \cdot m)$	22.84	25.14	23.63	26.13	24.70	31.20	19.16	18.66	17.54	17.38
t_{10}/min	0.17	0.32	0.28	2.33	2.48	2.13	2.93	3.37	3.22	3.27
t_{90}/min	9.33	10.55	6.53	6.95	5.90	5.25	6.28	6.67	6.05	6.67

白炭黑/炭黑用量比较高(60/0或55/5)时,胶料的 M_L 较大且随用量比的减小而呈逐渐递减的趋势,说明大量白炭黑的加入使胶料可塑性降低,加工性能变差;由于白炭黑呈酸性,有抑制硫化的作用,导致 t_{90} 延长;而在橡胶混炼工艺中,由于白炭黑胶料的门尼粘度较高,加工过程生热大,有早期硫

化的倾向,显示 t_{10} 较短;随着稻壳源白炭黑/炭黑用量比的减小, t_{10} 呈延长趋势,表明随着白炭黑用量的不断减小,操作安全性提高。

2.2.3 物理性能

稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶物理性能的影响如表2所示。从表2可以看出:当稻壳

表2 稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶物理性能的影响

项 目	稻壳源白炭黑/炭黑用量比									
	60/0	55/5	50/10	45/15	40/20	35/25	30/30	25/35	20/40	15/45
邵尔A型硬度/度	80	76	78	78	77	85	75	76	77	79
100%定伸应力/MPa	1.9	2.0	2.4	2.7	3.1	4.8	3.2	3.6	5.0	6.2
300%定伸应力/MPa	6.7	7.5	9.0	10.1	11.6	16.2	13.2	14.6	18.7	22.0
拉伸强度/MPa	19.4	19.8	22.7	22.8	22.1	21.5	21.6	23.1	22.4	24.0
拉断伸长率/%	574	570	573	552	510	408	457	460	363	337
拉断永久变形/%	42	38	44	44	39	30	30	29	24	20
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	86	81	110	103	84	72	78	93	72	64
阿克隆磨耗量/cm ³	0.663	0.503	0.381	0.456	0.279	0.270	0.284	0.219	0.249	0.219

源白炭黑/炭黑用量比较高(60/0和55/5)时,硫化胶的综合物理性能较差,不如稻壳源白炭黑、炭黑用量较为均衡(白炭黑/炭黑用量比40/20,35/25,30/30,25/35和20/40)的硫化胶;当稻壳源白炭黑、炭黑用量较为均衡时,硫化胶的各项物理性能变化不大,说明炭黑比白炭黑补强效果更好,对硫化胶物理性能能起主要补强作用的还是炭黑。

2.2.4 动态力学性能

稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶应变扫描曲线的影响如图4所示, G' 为剪切储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图4(a)可以看出:随着应变的增大,硫化胶的 G' 迅速减小,之后趋于平缓,这是由于随着应变的增大,填料填充橡胶的网络系统遭到破坏,当网

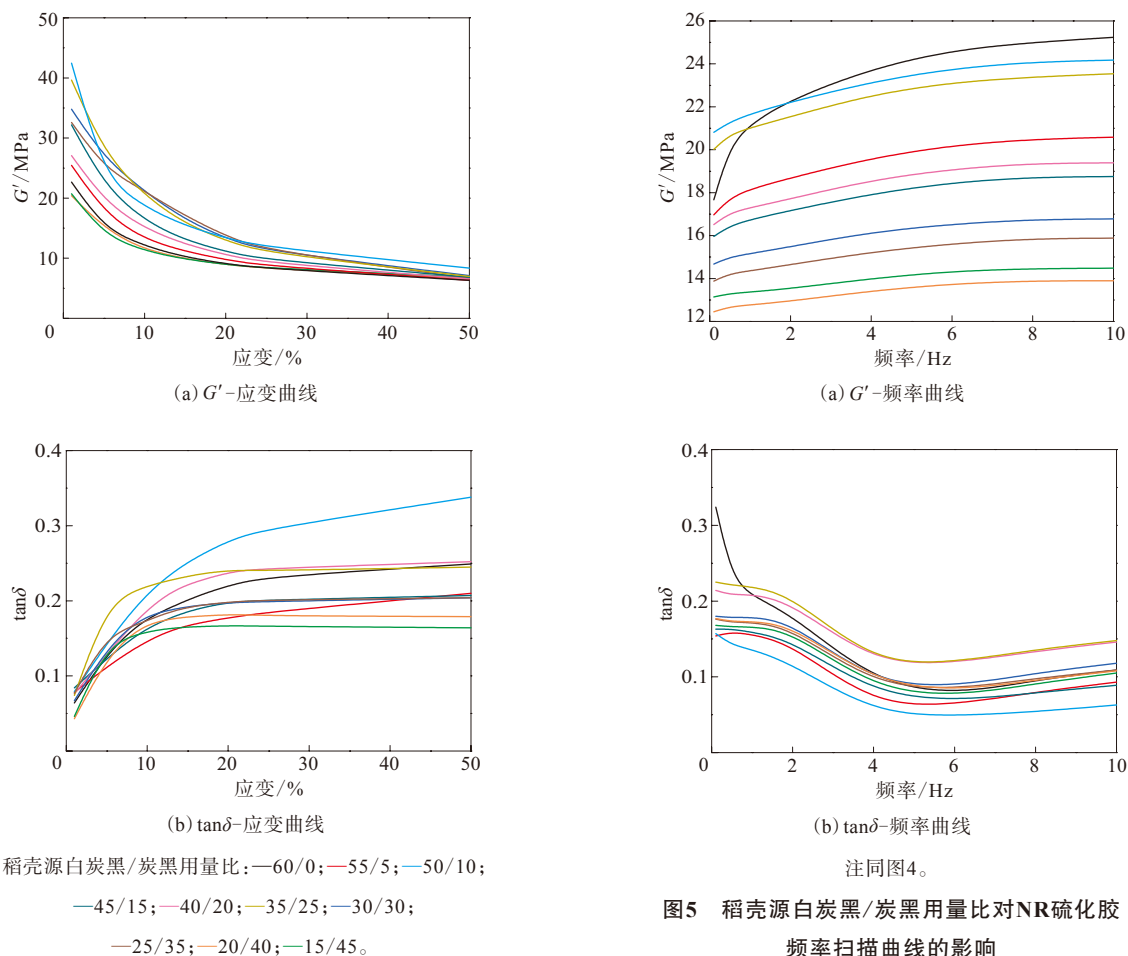


图4 稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶应变扫描曲线的影响

络结构完全被破坏时, G' 趋于稳定; 当稻壳源白炭黑/炭黑用量比较高 (60/0, 55/5 和 50/10) 时, G' 较大, 说明橡胶发生形变时能量贮存大。从图4(b)可以看出: 随着应变的增大, 硫化胶的 $\tan\delta$ 急剧增大, 随后也平缓上升, 这是由于在形变过程中橡胶分子链沿着剪切方向运动, 应变不断增大, 不同链节之间及链段分子运动增大, 分子间的摩擦也随之增加; 当应变继续增大时, 还可能引起分子链的滑移直至交联点发生断裂, 这均会消耗大量能量, 导致 $\tan\delta$ 急剧上升^[6-8]。在小应变下当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为 55/5 时, 硫化胶的 $\tan\delta$ 较小, 滚动阻力较低。

稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶频率扫描曲线的影响如图5所示。

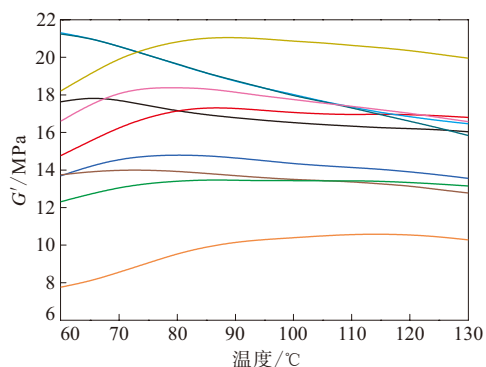
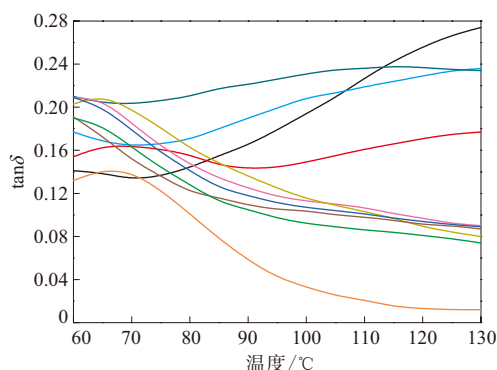
从图5(a)可以看出: 在低频区各用量比的硫化胶 G' 随频率的增加而增大, 之后趋于相对稳

图5 稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶频率扫描曲线的影响

定; 在测试频率范围内, 当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为 60/0, 50/10 和 35/25 时, G' 较高, 弹性响应大。从图5(b)可以看出: 硫化胶的 $\tan\delta$ 随频率的增大而减小, 其中低频区下降更快, 说明在此区域外力作用加快, 滞后损失较大, 之后下降程度缓慢, $\tan\delta$ 变化不大; 当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为 55/5, 50/10 和 45/15 时, 硫化胶的 $\tan\delta$ 较小, 滚动阻力性能较好。

稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶温度扫描曲线的影响如图6所示。

从图6(a)可以看出: 随着温度的升高, 硫化胶的 G' 先增大后减小, 在前期 G' 增大, 反映出橡胶材料的能量贮存大, 但到高温区由于分子链运动加剧, 分子间摩擦力增大, 导致滞后损失增大; 在测试温度范围内, 当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为 35/25, 40/20 和 45/15 时, 硫化胶的 G' 较大, 弹性高。从图6(b)可以看出: 随着温度的升高, 硫化胶的 $\tan\delta$ 变化不规律; 当稻壳源白炭黑/炭黑用量比

(a) G' -温度曲线(b) $\tan\delta$ -温度曲线

注同图4。

图6 稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶温度扫描曲线的影响

为20/40时,硫化胶的 $\tan\delta$ 较小,滚动阻力较低。

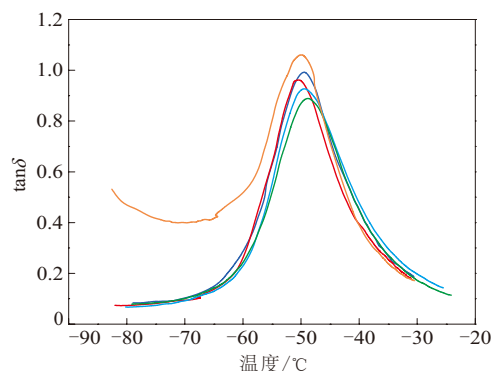
2.2.5 耐寒性能和抗湿滑性能

橡胶的耐寒性能是指在规定的低温下保持其弹性及正常工作的能力。非结晶型橡胶的耐寒性能可用玻璃化温度表征。 $\tan\delta$ -温度曲线中,在玻璃化转变区,将出现一个内耗的极大值,称为内耗峰,本试验用此进行表征。

不同用量比的稻壳源白炭黑/炭黑硫化胶在低温区(耐寒性测试,应变为0.01%)和0 °C附近(抗湿滑性测试,应变为1%)的温度扫描曲线分别如图7和8所示。

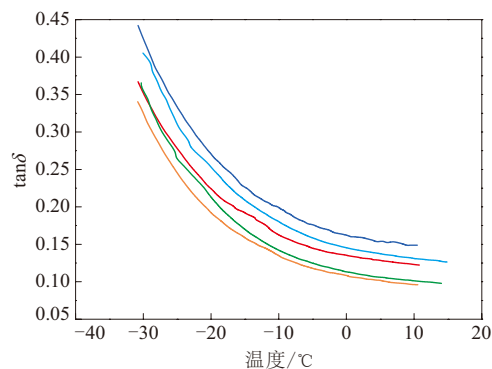
从图7可以看出,玻璃化温度相差不大,这是由于橡胶的玻璃化温度主要由橡胶基体材料决定,而填料的填充量对其影响相对较小,图中略有差异在于内耗峰峰值的高低,这是由于不同用量比的稻壳源白炭黑/炭黑硫化胶在橡胶分子中的分散性不同,造成填料网络结构不同所致。

从图8可以看出:随着温度的升高,各硫化胶



稻壳源白炭黑/炭黑用量比:—20/40;—25/35;—30/30;
—35/25;—40/20。

图7 不同用量比的稻壳源白炭黑/炭黑硫化胶在低温区的温度扫描曲线

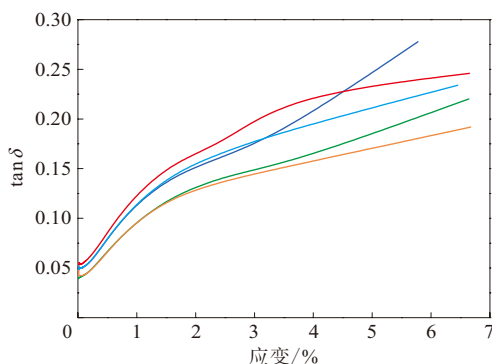


注同图7。

图8 不同用量比的稻壳源白炭黑/炭黑硫化胶在0 °C附近的温度扫描曲线

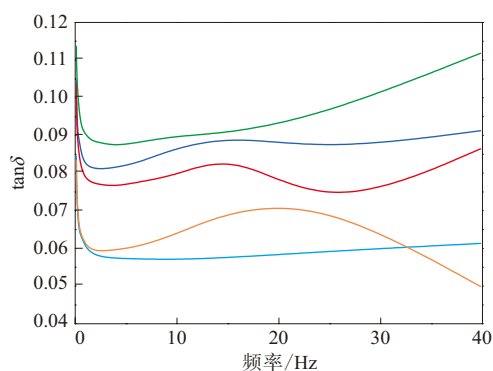
的 $\tan\delta$ 呈下降趋势;当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为20/40时,硫化胶的 $\tan\delta$ 较大,抗湿滑性较好。

图9和10分别为不同用量比的稻壳源白炭黑/炭黑硫化胶在0 °C时的应变扫描和频率扫描曲线。



注同图7。

图9 不同用量比的稻壳源白炭黑/炭黑硫化胶在0 °C时的应变扫描曲线



注同图7。

图10 不同用量比的稻壳源白炭黑/炭黑硫化胶在0 °C时的频率扫描曲线

从图9可以看出,当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为20/40、25/35和30/30时,硫化胶的 $\tan\delta$ 较大,抗湿滑性较好。从图10可以看出,当稻壳源白炭黑/炭黑用量比为35/25和20/40时,硫化胶的 $\tan\delta$ 较大,抗湿滑性能较优,但当频率过高时 $\tan\delta$ 变化各异,应力应变变化过快,仪器来不及响应,此时所测数值已无参考意义。

3 结论

(1) 稻壳源白炭黑具有疏松的微孔结构,粒径小,比表面积较大;加入硅烷偶联剂可以改善稻壳源白炭黑在NR硫化胶中的分散性,提高补强作用。

(2) 稻壳源白炭黑/炭黑用量比较高时,NR硫化胶的物理性能较差;当稻壳源白炭黑、炭黑用量较为均衡时,硫化胶的物理性能变化不大,动态力

学性能较好。

(3) 稻壳源白炭黑/炭黑用量比对NR硫化胶耐寒性能的影响较小。

(4) 随着稻壳源白炭黑用量的增大,NR硫化胶的滚动阻力降低,但抗湿滑性能略有下降;当稻壳源白炭黑/炭黑用量比相当(20/40和25/35)时,硫化胶的综合性能良好。

参考文献:

- [1] 王惠玲,张洪起,张永欣,等. 利用稻壳制取白炭黑的工艺研究[J]. 无机盐工业,2008,40(9):45-47.
- [2] 甘露. 稻壳制备白炭黑及纳米白炭黑的研究[D]. 南昌:南昌大学,2007.
- [3] Bosio A, Rodella N, Gianoncelli A, et al. A New Method to Inertize Incinerator Toxic Fly Ash with Silica from Rice Husk Ash[J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11 (4) :329-333.
- [4] Wang W X, Martin J C, Rongcai Huang, et al. Synthesis of Silicon Complexes from Rice Husk Derived Silica Nanoparticles[J]. RSC Advances, 2012, 2 (24) :9036-9041.
- [5] 丁开宇. 稻壳灰制备白炭黑的研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [6] Litvinov V M, Orza R A, Klüppel M, et al. Rubber-Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress-Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM[J]. Macromolecules, 2011, 44 (12) :4887-4900.
- [7] Wang M J, Kutsovsky Y, Zhang P, et al. New Generation Carbon-Silica Dual Phase Filler. Part I. Characterization and Application Passenger Tire[J]. Rubber Chem. Technol., 2002, 75 (2) :247-263.
- [8] Wu Y P, Zhao Q S, Zhao S H, et al. The Influence of In Situ Modification of Silica on Filler Network and Dynamic Mechanical Properties of Silica-Filled Solution Styrene-Butadiene Rubber[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2008, 108 (1) :112-118.

收稿日期:2016-02-20

Properties of Rice Husk Silica/Carbon Black/NR Composites

LIU Dachen, WU Xinliang, TANG Qi, LI Weishi, JING Linlin

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The effect of rice husk silica/carbon black blend on the properties of NR compound was experimentally investigated. The results showed that, when the blending ratio of rice husk silica/carbon black was higher, the M_L of the compound was larger, t_{10} was shorter, t_{90} was longer, and the physical properties were poorer. When the blending ratio was balanced, the physical properties of the vulcanizate changed little, and the dynamic mechanical property was better. It was also found that the blending ratio had little effect on the low temperature properties of the vulcanizate. When the blending ratio was 20/40 or 25/35, the comprehensive properties of the vulcanizate were better.

Key words: NR; rice husk silica; carbon black; dynamic mechanical property; low temperature properties; rolling resistance; wet skid resistance