

白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究

彭迁迁, 丁乃秀*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究白炭黑和偶联剂Si69用量对溶聚丁苯橡胶(SSBR)胶料白炭黑分散性以及物理性能的影响。结果表明: 随着白炭黑用量的增大, SSBR硫化胶的白炭黑分散性下降, 硬度增大, 拉伸强度和撕裂强度在白炭黑用量为60份时最大; 在填充65份白炭黑的SSBR胶料中, 当偶联剂Si69用量为6份时, SSBR硫化胶的白炭黑分散性和物理性能最好。

关键词: 白炭黑; 溶聚丁苯橡胶; 偶联剂; 分散性; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1

文章编号: 1000-890X(2019)03-0184-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0184

丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的共聚物, 其70%用于轮胎工业。与乳聚丁苯橡胶相比, 溶聚丁苯橡胶(SSBR)的杂质含量小, 相对分子质量分布窄, 硫化胶的抗湿滑性能提高3%, 滚动阻力降低20%~30%, 耐磨性能提高10%^[1]。20世纪90年代, 米其林公司创新性地将在白炭黑应用于轮胎胎面胶中, 提出绿色轮胎理念^[2-3]。该绿色轮胎提高了轮胎的抓着力, 同时滚动阻力比普通子午线轮胎降低20%。但白炭黑由于表面含有羟基、环氧烷基^[4], 容易与水以氢键的形式结合, 易团聚, 在极性的SSBR中很难分散, 因此提高白炭黑的分散性具有重要意义。

本工作主要研究白炭黑和偶联剂Si69用量对SSBR胶料白炭黑分散性以及物理性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

SSBR, 牌号2557TH, 充油量为37.5份, 中国石油石油化工研究院产品; 白炭黑, 牌号Zx955, 山东振兴化工有限公司产品; 偶联剂Si69、氧化锌、硬脂酸、防老剂RD、硫黄和促进剂CZ, 市售工业级产品。

1.2 试验配方

SSBR 137.5, 氧化锌 3, 硬脂酸 1.5, 防

老剂RD 1.5, 硫黄 1.8, 促进剂CZ 1.2, 白炭黑 变量, 偶联剂Si69 变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡胶机械有限公司产品; XLB-D400×400型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; GT-M2000A型无转子硫化仪、GT-TCS-2000型万能拉力机和GT-7042-RAE型回弹仪, 高铁检测仪器有限公司产品; LX-A型邵尔A型硬度计, 江都新真威公司产品; RPA2000型橡胶加工分析(RPA)仪和炭黑分散度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行, 偶联剂Si69直接加入白炭黑中。胶料混炼工艺为: 先加入SSBR, 待其完全包辊后, 依次加入硬脂酸、氧化锌、防老剂、部分白炭黑, 再分段加入剩余白炭黑, 最后加入硫黄和促进剂, 薄通、打三角包, 混炼均匀后下片。

混炼胶停放24 h后, 采用无转子硫化仪测定硫化曲线, 温度为160℃。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160℃×(t₉₀+2 min)。

1.5 测试分析

(1) 物理性能: 各项性能均按相应的国家标准进行测试, 其中撕裂强度试样采用直角形; 压缩永久变形的测试条件为室温×72 h, 压缩率为25%。

(2) 应变扫描: 采用RPA仪对混炼胶和硫化胶进行应变扫描, 应变范围 0.28%~100%, 温度 60℃, 频率 1 Hz。

作者简介: 彭迁迁(1994—), 女, 湖南郴州人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子复合材料的研究。

*通信联系人(nxding1717@163.com)

(3)分散性:采用炭黑分散度仪测定白炭黑分散性。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量对SSBR胶料性能的影响

2.1.1 物理性能

白炭黑用量对SSBR硫化胶物理性能的影响如表1所示。

表1 白炭黑用量对SSBR硫化胶物理性能的影响

项 目	白炭黑用量/份				
	40	50	60	70	80
邵尔A型硬度/度	41	52	61	66	71
100%定伸应力/MPa	1.14	1.44	2.16	2.50	3.65
300%定伸应力/MPa	3.82	4.96	7.81	10.05	12.83
拉伸强度/MPa	14.74	15.78	18.59	18.49	15.48
拉伸伸长率/%	644	598	559	476	356
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	34	36	33	33
回弹值/%	21	20	19	18	20
压缩永久变形/%	15.32	15.29	15.16	20.10	17.97

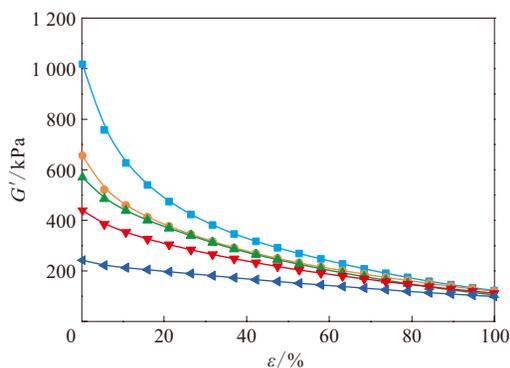
注:偶联剂Si69用量为白炭黑用量的8%。

从表1可以看出:随着白炭黑用量的增大,硫化胶的硬度逐渐增大,拉伸伸长率逐渐减小,这是因为白炭黑属于刚性粒子,加入胶料中增大了胶料的硬度,使拉伸伸长率随之减小;硫化胶的拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,当白炭黑用量为60份时,拉伸强度和撕裂强度最大,这是因为白炭黑粒子与橡胶分子链相互作用,橡胶分子链吸附在白炭黑粒子表面^[5-6],使拉伸强度和撕裂强度有所提高,当白炭黑用量达到70份时,由于白炭黑的团聚作用,在橡胶内部形成缺陷,又降低了硫化胶的强度。

2.1.2 Payne效应

橡胶中的填料网络结构随着应变的增大而破坏重组,并引起材料模量急剧下降的现象称之为Payne效应^[7]。该效应被广泛用来衡量填料的网络结构程度,低应变与高应变的储能模量(G')之差($\Delta G'$)可以反映Payne效应的强弱。不同用量白炭黑填充SSBR混炼胶的 G' 与应变(ε)的关系曲线如图1所示。

从图1可以看出,5条曲线的变化趋势相似,随着白炭黑用量的增大, $\Delta G'$ 逐渐增大,即Payne效应增强。这是因为白炭黑用量的增大会提高白炭黑粒子接触的几率,填料的网络结构更密集,也



白炭黑用量/份: ◀40; ▼50; ▲60; ●70; ■80。

偶联剂Si69用量为白炭黑用量的8%。

图1 不同用量白炭黑填充SSBR混炼胶的 G' - ε 关系曲线更加不稳定,即使在应变较小的情况下,填料网络也极易破坏。

2.1.3 白炭黑分散性

当胶料中填料分散良好时,胶料的新切割面就表现为平整、光滑、无瑕疵,当胶料中填料分散不好时,切割面就会呈现环形、凸起包块或凹陷痕迹,这些瑕疵的大小和数量可以表征胶料的实际分散情况,以此为原理的炭黑分散度仪可以观察白炭黑的分散情况。不同用量白炭黑在SSBR硫化胶中聚集体粒径如表2所示。

表2 不同用量白炭黑在SSBR硫化胶中聚集体粒径

项 目	白炭黑用量/份				
	40	50	60	70	80
聚集体平均粒径/ μm	7.72	7.99	8.07	8.47	8.51
聚集体标准粒径偏差/ μm	4.52	4.73	4.53	5.17	4.79
白色区域面积占比/%	1.67	1.98	2.13	2.32	2.48

注:同表1。

由聚集体平均粒径大致可以看出白炭黑在胶料中的聚集程度,聚集体的粒径偏差体现了聚集体的均匀程度,白色区域是硫化胶切割面的白炭黑粒子的光反射区域。从表2可以看出,随着白炭黑用量的增大,聚集体平均粒径和白色区域面积逐渐增大,聚集体标准粒径偏差呈增大趋势,说明随着白炭黑用量的增大,团聚现象增加,大粒径聚集体增多,白炭黑分散性下降,这与Payne效应分析结果一致。

2.2 偶联剂Si69用量对SSBR胶料性能的影响

2.2.1 物理性能

偶联剂Si69用量对SSBR硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 偶联剂Si69用量对SSBR硫化胶物理性能的影响

项 目	偶联剂Si69用量/份					
	0	2	4	6	8	10
邵尔A型硬度/度	58	61	60	59	60	60
100%定伸应力/MPa	1.87	1.44	1.62	1.80	1.89	1.97
300%定伸应力/MPa	8.62	3.64	5.29	6.39	6.59	7.75
拉伸强度/MPa	16.54	16.93	17.98	19.00	17.75	17.66
拉断伸长率/%	462	740	683	632	612	555
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	30	33	37	34	34
回弹值/%	22	24	21	20	20	22
压缩永久变形/%	24.32	23.48	16.42	16.46	17.60	14.96

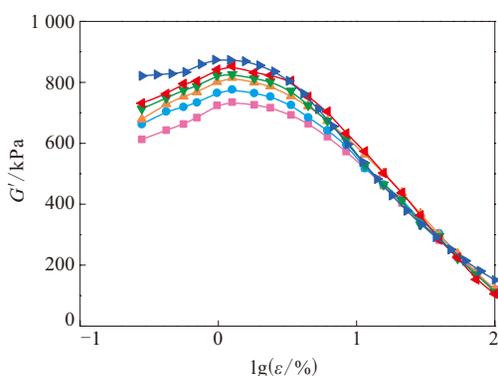
注:白炭黑用量为65份。

从表3可以看出,加入偶联剂Si69的硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均增大,且随着偶联剂Si69用量的增大,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度先增大后略有减小,而拉断伸长率逐渐减小,当偶联剂Si69用量为6份时,拉伸强度和撕裂强度最大。这表明加入偶联剂Si69,白炭黑与橡胶的结合更加紧密,硫化胶的性能得到改善。这是因为偶联剂Si69在硫化胶中起到桥梁作用,连接白炭黑粒子和SSBR分子链,增加了白炭黑与橡胶的相容性,但增大偶联剂Si69用量增大了橡胶分子链之间的距离,使拉断伸长率减小,当偶联剂Si69用量过大时,又导致拉伸强度下降。因此,在白炭黑用量为65份时,偶联剂Si69的最佳用量为6份。

2.2.2 Payne效应

加入不同用量偶联剂Si69的SSBR混炼胶和硫化胶的 G' 与 ε 的关系曲线分别如图2和3所示。

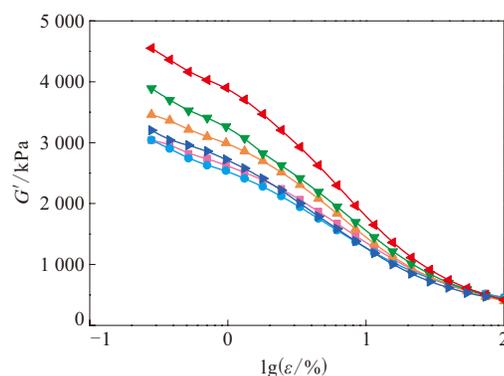
从图2可以看出,加入偶联剂Si69的混炼胶的初始 G' 减小, $\Delta G'$ 逐渐减小,即Payne效应随着偶



偶联剂Si69用量/份: \blacktriangle —0; \blacktriangleleft —2; \blacktriangledown —4; \blacktriangle —6; \bullet —8; \blacksquare —10。

白炭黑用量为65份。

图2 加入不同用量偶联剂Si69的SSBR混炼胶的 G' - $\lg \varepsilon$ 关系曲线



注同图2。

图3 加入不同用量偶联剂Si69的SSBR硫化胶的 G' - $\lg \varepsilon$ 关系曲线

剂Si69用量的增大而减弱。这主要是由于偶联剂Si69增大了白炭黑粒子与橡胶分子链之间的相互作用,提高了白炭黑的分散性;其次,未反应的偶联剂Si69相当于小分子的软化剂,也增大了橡胶分子链之间的距离,提高了胶料的流动性,使得转矩减小^[8]。

从图3可以看出:硫化胶的 G' 远大于混炼胶的 G' ,这是因为硫化胶的橡胶分子链之间及白炭黑粒子与橡胶分子链之间有化学键的连接,并且偶联剂Si69中含有的硫参与了硫化反应;加入2份偶联剂Si69的硫化胶的 G' 较高,而随着偶联剂Si69用量的增大,未反应完全的偶联剂Si69在胶料中相当于软化剂,因此 G' 逐渐减小;当偶联剂Si69用量达到8份时,硫化胶的 G' 小于未加偶联剂的硫化胶。

2.2.3 白炭黑分散性

加入不同用量偶联剂Si69的SSBR硫化胶中白炭黑聚集体粒径如表4所示。

从表4可以看出,随着偶联剂Si69用量的增大,聚集体平均粒径逐渐减小,聚集体标准粒径偏差也逐渐减小,白色区域面积逐渐减小至基本稳定。

表4 加入不同用量偶联剂Si69的SSBR硫化胶中白炭黑聚集体粒径

项 目	偶联剂Si69用量/份					
	0	2	4	6	8	10
聚集体平均粒径/ μm	11.73	10.28	9.74	8.66	8.37	7.81
聚集体标准粒径偏差/ μm	8.55	7.15	5.76	5.24	4.85	4.71
白色区域面积占比/%	7.25	5.34	2.85	2.21	2.69	2.59

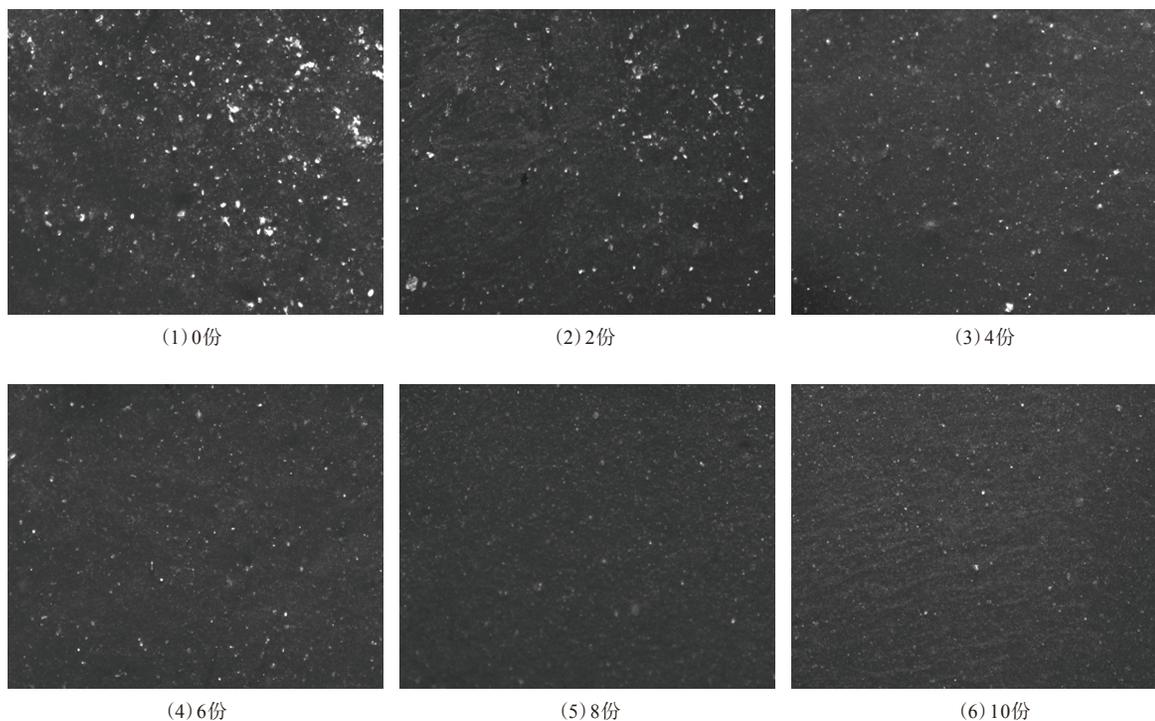
注:同表3。

加入不同用量偶联剂Si69的SSBR硫化胶中白炭黑分散情况如图4所示。

从图4可以看出,随着偶联剂Si69用量的增大,白炭黑在SSBR中的分散性逐渐改善,当偶联剂Si69用量达到6份后继续增大,对白炭黑分散性的改善效果不再明显。

未加和加入6份偶联剂Si69的SSBR硫化胶中白炭黑聚集体的粒径分布如表5所示。

从表5可以看出,加入偶联剂Si69的硫化胶中白炭黑聚集体数量,尤其是粒径 $\geq 23 \mu\text{m}$ 的聚集体数量明显减少,说明加入偶联剂Si69的硫化胶分散性显著提高。



注同表3。

图4 加入不同用量偶联剂Si69的SSBR硫化胶中白炭黑分散情况

表5 未加和加入6份偶联剂Si69的SSBR硫化胶中白炭黑聚集体的粒径分布

	未加偶联剂Si69	加6份偶联剂Si69
粒径 $\geq 23 \mu\text{m}$ 的聚集体个数	173	39
粒径 $< 23 \mu\text{m}$ 的聚集体个数	1 228	959

注:同表3。

3 结论

(1) 随着白炭黑用量的增大,SSBR硫化胶的白炭黑分散性下降,硬度增大,拉断伸长率减小,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,在白炭黑用量为60份时达到最大。

(2) 在填充65份白炭黑的SSBR胶料中,加入偶联剂Si69的硫化胶的白炭黑分散性和物理性能

明显提高,当偶联剂Si69用量为6份时效果最优。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2015:20.
- [2] 叶可舒. 世界轮胎技术新进展[J]. 橡塑技术与装备,2001,27(3): 1-11.
- [3] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业,2018,65(1): 105-112.
- [4] Yatsuyanagi F, Suzuki N, Ito M. Effects of Surface Chemistry of Silica Particles on the Mechanical Properties of Silica Filled Styrene-Butadiene Rubber Systems[J]. Polymer Journal,2002,34(5):332-339.
- [5] Smit P P A. Glass Transition in Carbon Black Reinforced Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,1968,41(5):1194-1202.
- [6] Pliskin I, Tokita N. Bound Rubber in Elastomers: Analysis of Elastomer-Filler Interaction and Its Effect on Viscosity and Modulus of Composite Systems[J]. Journal of Applied Polymer Science,1972,16(2):473-492.

[7] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6 (19): 57-63.

[8] 李岩. 白炭黑的表面改性及其高填充SSBR复合材料的制备和性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2014.

收稿日期: 2018-10-13

Study on Dispersion of Silica in SSBR

PENG Qianqian, DING Naixiu

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

Abstract: The effects of the addition level of silica and coupling agent Si69 on the silica dispersion and physical properties of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) compound were studied. The results showed that, as the addition level of silica increased, the silica dispersion in the SSBR vulcanizate decreased, the hardness increased, and the tensile strength and tear strength of the vulcanizate filled with 60 phr silica were the maximum. In the SSBR compound filled with 65 phr silica, when the addition level of coupling agent Si69 was 6 phr, the silica dispersion and physical properties of SSBR vulcanizate were the best.

Key words: silica; SSBR; coupling agent; dispersion; physical property

• 国内外动态 •

米其林计划收购印尼轮胎制造商Multistrada美国《现代轮胎经销商》(www.modertiredealer.com) 2019年1月24日报道:

米其林集团收购印尼轮胎制造商PT Multistrada Arah Sarana Tbk公司的计划产生了多米诺效应,公司称,此效应符合其增长战略。

计划实施如下。米其林同意以接近4.39亿美元的价格购买Multistrada公司80%的股份,从而获得“拥有高质量设备的当地工厂”,以及“即刻拥有”的年生产能力,包括1100万条轿车轮胎、900万条两轮车轮胎和25万条载重轮胎。

米其林逐步将产品从三级轿车轮胎转变为二级米其林集团品牌轮胎,从而允许其他亚洲工厂生产更多一级轮胎,并满足欧洲、北美和亚洲对二级轮胎的需求增长。

作为交易的一部分,米其林还将与Indomobil公司和私人投资者合作,收购零售商PT Penta Artha Impresi公司20%的股份,这将推动米其林集团品牌在印尼的营销。米其林表示,这将有助于公司“获得进入主要市场的重要机会,并将从市场未来的增长和扩张中获益”。

米其林首席执行官Jean-Dominique Senard

称,收购Multistrada公司“是米其林在东南亚人口最多的国家——印尼扩大业务的绝佳机会,并立即获得竞争力和高质量的生产能力,而无需创建任何新的生产设施”。

Multistrada公司首席执行官Pieter Tanuri表示,他相信米其林“是将Multistrada公司带入一个新的增长和成功时代的理想合作伙伴,造福于所有利益相关者和员工”。

制造、销售和采购方面的潜在协同效应预计在收购后的3年内产生每年节省7000万美元的效果。Multistrada公司,包括PT Penta公司20%的股份和0.50 km² (123英亩)的可用土地,价值7亿美元,是截至2018年9月30日预期的协同效应发生之后12个月的息税折旧及摊销前利润的6.3倍。2017年, Multistrada公司的净销售额为2.81亿美元。

由于Multistrada公司是一家公开上市公司,根据印尼的规定,米其林随后将对剩余的已发行股票进行公开报价,每股价格与向80%股东团体提供的价格相同。米其林表示,此次收购将由内部财政资源提供资金,预计不会对米其林的评级产生影响。

(马晓摘译 吴秀兰校)