

硫化仪数学分析方法评价白炭黑在天然橡胶中的分散程度

杨树颜¹, 贾志欣^{2*}, 刘 岚², 罗远芳², 贾德民²

(1. 东莞理工学院 广东高校化工清洁生产与绿色化学品工程技术开发中心, 广东 东莞 523808; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用橡胶加工分析(RPA)仪、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分析方法验证硫化仪数学分析方法评价无机填料在橡胶基体中分散状况和最佳填料用量的可行性。结果表明:RPA、SEM 和 TEM, 以及硫化仪数学分析 3 种方法均得出 N-苯基-N'-(γ -三乙氧基硅烷)-丙基-硫脲(STU)用量为 0.92 份时, STU/白炭黑/天然橡胶体系的最佳白炭黑用量为 30 份左右, 证明将硫化仪数学分析方法用于橡胶复合材料配方设计时, 可对填料分散状况和最佳用量做出正确评判。

关键词:硫化仪; 数学分析; 白炭黑; 天然橡胶; 分散程度

中图分类号: TQ332.6; TQ330.38+3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)07-0389-05

白炭黑填充橡胶制品具有一系列优点, 例如良好的抗撕裂性能、耐磨性能, 并可降低压缩生热^[1]。与炭黑相比, 白炭黑部分或全部替代炭黑既能提高轮胎的抗湿滑性能, 也能降低滚动阻力和提高雪地性能^[2-3]。由于白炭黑主要由二氧化硅初级粒子构成, 初级粒子间存在强烈的氢键作用, 易导致初级粒子聚集和团聚^[4]。有研究表明, 二氧化硅质量分数超过 0.15, 二氧化硅初级粒子之间会因氢键和范德华力相互作用产生连结性, 在二氧化硅质量分数为 0.05 时, 初级粒子之间并没有发现连结性^[5]。因此, 如何评价无机填料在橡胶基体中的分散状态和聚集结构成为研究无机填料/高性能聚合物复合材料结构与性能关系的关键之一。

最直观地评价填料在聚合物中分散状态的常用手段为扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分析^[6-7], 但是 SEM 和 TEM 测试成

本较高, 不确定因素较多。另一种常用测试仪器是橡胶加工分析(RPA)仪, 在一定测试温度和频率条件下, 通过 RPA 应变(ϵ)扫描可以得到不同填料用量混炼胶的剪切储能模量(G')与 ϵ 之间的关系, 根据 Payne 效应分析, 可以得到在橡胶基体中形成填料网络结构所需的最小填料用量, 进而确定填料最佳用量。但 RPA 仪成本较高, 在科研和生产中难以广泛普及。橡胶硫化仪则因价格低廉易得到广泛应用。目前系统全面对比 RPA, SEM 和 TEM 与硫化仪评价填料在橡胶基体中的分散状态和最佳用量的研究尚未见报道。

本工作研究 N-苯基-N'-(γ -三乙氧基硅烷)-丙基-硫脲(STU)改性白炭黑在天然橡胶(NR)中的分散情况, 使用硫化仪数学分析方法评判填料分散状态和最佳填料用量, 并与 RPA, SEM 和 TEM 测试结果进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, ISNR3, 印度产品; 沉淀法白炭黑, 平均粒径约为 900 nm, 比表面积为 $144.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 江西辉明化工有限公司产品; 氧化锌, 分析纯, 天津市耀华化学试剂有限责任公司产品; 硬脂酸, 分析纯, 上海化学试剂厂产品; 促进剂 CZ, 工业级,

基金项目:国家自然科学基金广东省联合基金资助项目(U1134005); 广东省战略性新兴产业核心技术攻关项目(2012A090100017); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51303026)

作者简介:杨树颜(1984—), 男, 广东茂名, 东莞理工学院助理研究员, 博士, 主要从事高分子材料改性、固体聚合物电解质制备及性能研究工作。

* 通信联系人

广州橡胶工业制品研究所有限公司产品;STU, 参考文献[8-9]自制。

1.2 试验配方

NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂 CZ 2.64, STU 0.92, 白炭黑变量。

1.3 试样制备

室温下, NR 在通冷却水、辊距为 1 mm 的开炼机(160 mm×300 mm)上薄通 3 次, 然后在 12 min 内依次加入其他配合剂到混炼胶中。所得混炼胶室温放置 8 h, 待用。

1.4 测试分析

1.4.1 加工性能

采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)对混炼胶进行应变扫描。测试条件: 温度 100 °C, 频率 1 Hz, 应变扫描范围 0.1°~15°。

1.4.2 硫化特性

采用 U-CAN UR2030 型无转子硫化仪(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)测定胶料 t_{90} , 测试温度为 133 °C。

1.4.3 微观形貌

SEM 分析: 硫化胶拉伸断面进行断面喷金处理, 用导电胶把试样固定在观察台上, 采用 LEO 1530 VP 型 SEM(德国 LEO 公司产品)观察试样断面微观形貌。

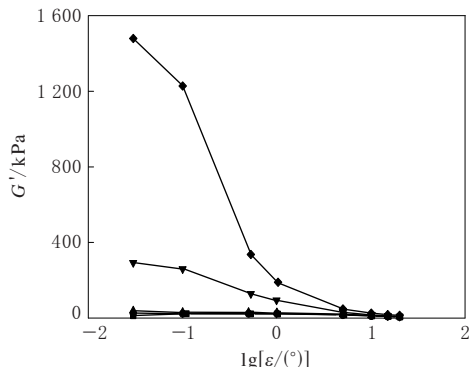
TEM 分析: 液氮环境下用 Leica EMUC6 型超薄切片仪对硫化胶进行切片, 切片厚度约 100 nm, 采用 Tecnai 12 型 TEM(荷兰 FEI 公司产品)观察硫化胶中白炭黑分散形态, 加速电压为 100 kV。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

白炭黑用量对 STU/白炭黑/NR 混炼胶 $G'-\lg \epsilon$ 曲线的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出: 白炭黑用量较小(不大于 30 份)时, STU/白炭黑/NR 混炼胶的 G' 随 ϵ 的增大变化非常小, 并没有表现出明显的 Payne 效应; 当白炭黑用量达 40 份时, STU/白炭黑/NR 混炼胶的 G' 随 ϵ 的增大明显下降; 在白炭黑用量



白炭黑用量/份: ■—10; ●—20; ▲—30; ▼—40; ◆—50。

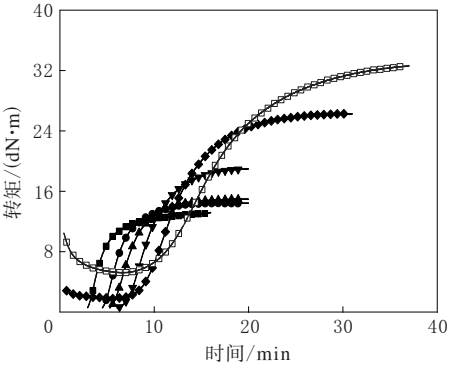
图 1 白炭黑用量对 STU/白炭黑/NR 混炼胶 $G'-\lg \epsilon$ 曲线的影响

为 50 份时, 混炼胶的 G' 随 ϵ 的增大急剧下降, Payne 效应更加明显。这是由于白炭黑表面含有大量的硅醇基, 在范德华力和氢键的作用下, 粒子间容易发生团聚, 形成有别于橡胶硫化交联网络且较强的白炭黑填料网络。白炭黑用量小于 40 份时, 由于 STU 的硅氧烷官能团与白炭黑表面的硅醇基发生反应, STU 分子覆盖在白炭黑表面, 抑制了白炭黑粒子间的氢键作用, 不利于填料网络的形成, 因此并未出现 Payne 效应; 在白炭黑用量为 40 和 50 份时, 填料粒子之间形成了较为完善的填料网络, 混炼胶的 G' 急剧增大, 并随 ϵ 的增大出现了明显的 Payne 效应, 因此在 STU/白炭黑/NR 混炼体系中, 0.92 份 STU 对应的最佳白炭黑用量为 30 份左右, 超过这一用量, 混炼胶容易形成填料网络, 不利于加工流动性能。另外, 随着白炭黑用量的增大, 破坏填料网络所需的 ϵ 越小, 在白炭黑用量为 50 份时, 即使在较小 ϵ (约为 18%) 下, G' 也下降显著。这种由氢键形成的填料网络稳定性较差, 在较低 ϵ 下就能被有效破坏, 这有助于改善胶料流动性。

2.2 硫化特性

白炭黑用量对 STU/白炭黑/NR 胶料硫化曲线和硫化特性参数的影响分别如图 2 和表 1 所示。

从图 2 和表 1 可以看出, 随着白炭黑用量的增大, STU/白炭黑/NR 混炼胶的焦烧时间 t_{s1} 延长。白炭黑用量由 10 份增大到 30 份时, t_{90} 先缓慢由 9.81 min 延长到 13.52 min; 之后随着白炭黑用量的继续增大, t_{90} 增速加快, 在白炭黑用量为



白炭黑用量/份: ■—0; ●—10; ▲—20; ▼—30; ◆—40; □—50。

图 2 白炭黑用量对 STU/白炭黑/NR 胶料硫化曲线的影响

表 1 白炭黑用量对 STU/白炭黑/NR 胶料硫化特性参数的影响

项 目	白炭黑用量/份					
	0	10	20	30	40	50
t_{s1}/min	3.10	4.75	5.63	6.97	8.27	9.53
t_{s2}/min	3.33	5.00	5.98	7.42	8.95	10.63
t_{10}/min	3.18	4.90	5.82	7.37	9.20	11.21
t_{90}/min	8.15	9.81	10.97	13.52	18.85	26.53
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.05	0.10	0.10	0.30	1.75	5.21
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.20	14.43	14.97	18.97	26.27	32.66

50 份时, t_{90} 达到 26.53 min, 说明白炭黑用量越大, 对 STU/白炭黑/NR 混炼胶的硫化阻碍作用越明显。在白炭黑用量不大于 30 份时, 混炼胶的 M_L 与未填充白炭黑混炼胶相近, 说明此时 STU 的表面改性作用抑制了白炭黑在混炼胶中形成聚集体; 白炭黑用量为 40 份时, 混炼胶 M_L 为 1.75 dN·m; 白炭黑用量为 50 份时, 混炼胶 M_L 达 5.21 dN·m, 出现了明显的跃升现象, 意味着白炭黑用量较高时, 白炭黑在混炼胶中分散状况变差, 形成更多聚集体, 胶料模量提高。

根据 B. L. Lee^[10] 和 Swapn Kumar Mandal 等^[11] 的观点, 对于良好分散的橡胶-填料体系, 硫化和未硫化状态的填充橡胶体系填料聚集度(流体力学体积)是不一样的。对填料的定性分析可以通过下列方程描述:

$$\eta_r = T_{\min, f} / T_{\min, p} \quad (1)$$

$$M_r = T_{\max, f} / T_{\max, p} \quad (2)$$

$$L = \eta_r - M_r \quad (3)$$

式中, η_r 为相对粘度(填充与未填充橡胶的粘度比值); M_r 为相对模量(填充与未填充橡胶的模量

比值); T 为转矩, 下标 f 和 p 分别表示填充与未填充胶料; L 为填料最佳分散参数。B. L. Lee^[10] 进一步提出了 η_r 和 M_r 可以由相应胶料的 ODR (振荡圆盘流变仪) 流变谱图确定。

利用表 1 数据和式(1)~(3)可以计算出 L 值, 以 L 对白炭黑用量作图, 得图 3。 L 是填料在复合材料中分散状态的一种量度。当填料分散良好即没有出现明显的聚集体结构时, L 值较小; 当填料在聚合物基体中形成聚集体连结结构时, L 值急剧增大, 因此可以利用 L 值的变化评价填料在聚合物基体中的分散状况和最佳填料用量^[12]。图 3 中, 白炭黑用量小于 30 份时, L 值变化较小或基本保持不变(L 值小于 5); 当白炭黑用量为 40 份时, 曲线斜率急剧上升, L 值达到了 33, 表明此时填料聚集体的三维结构与低填料用量时的三维结构明显不同。当白炭黑用量为 50 份时, L 值更是达到了 101, 说明继续增大白炭黑用量可使白炭黑填料三维结构得到进一步完善。硫化仪数学分析结果和硫化特性参数测定结果均表明, STU 用量为 0.92 份时, STU/白炭黑/NR 混炼胶中白炭黑最佳用量为 30 份左右, 超过这一用量, 白炭黑分散状况变差, 易团聚。

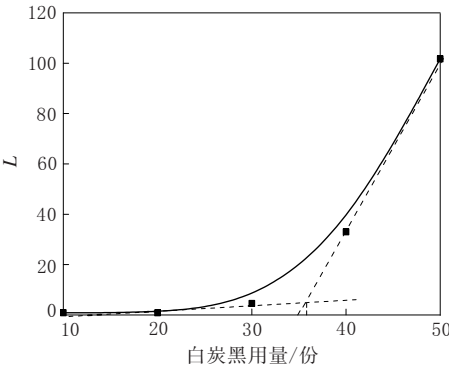
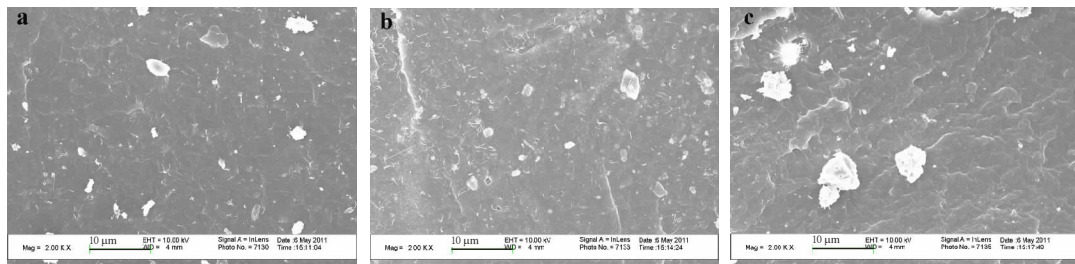


图 3 STU/白炭黑/NR 胶料的 L 与白炭黑用量的关系

2.3 微观形貌

不同白炭黑用量的 STU/白炭黑/NR 硫化胶的 SEM 照片如图 4 所示。

从图 4 可以看出: 图 4(a) 中白炭黑分散比较均匀, 且形成的填料聚集体颗粒较小; 图 4(b) 中白炭黑用量增大到 30 份, 填料分散状况仍比较均匀, 但填料聚集体尺寸较图 4(a) 增大; 图 4(c) 中白炭黑用量达 40 份, 可以清晰地看到更多的白炭



(a)白炭黑 20 份

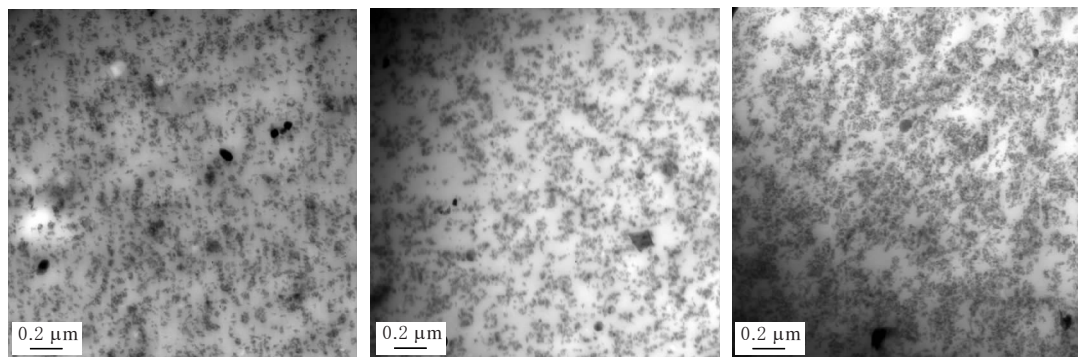
(b)白炭黑 30 份

(c)白炭黑 40 份

图4 不同白炭黑用量的STU/白炭黑/NR硫化胶的SEM照片

黑聚集体,大尺寸的填料颗粒明显增多,表明此时白炭黑在橡胶基体中分散困难。

不同白炭黑用量的STU/白炭黑/NR硫化胶的TEM照片如图5所示。



(a)白炭黑 20 份

(b)白炭黑 30 份

(c)白炭黑 40 份

图5 不同白炭黑用量的STU/白炭黑/NR硫化胶的TEM照片

从图5(a)可以清晰地看出,白炭黑用量为20份时其在硫化胶中分散均匀,且大部分填料都以较小颗粒孤立分散在橡胶基体中,较少有填料连结现象。图5(b)中,填料聚集体颗粒稍微增大,填料分散状况良好,且填料连结也较少,填料聚集体基本处于孤立分布状态。图5(c)中,当白炭黑用量增至40份时,白炭黑发生了明显的团聚现象,有较多填料聚集在一起,填料聚集体之间形成了连续分布,孤立分布的填料聚集体较少,说明40份白炭黑在橡胶基体中已出现分散困难现象。

综上所述,3种测试分析方法所得STU用量为0.92份的STU/白炭黑/NR体系的最佳白炭黑用量均为30份左右,测试结果一致,表明廉价易得的硫化仪数学分析方法可用于橡胶复合材料配方设计时对填料分散状况和最佳填料用量做出评判。

3 结论

RPA,SEM和TEM,以及硫化仪数学分析3

种方法均得出STU用量为0.92份时,STU/白炭黑/NR体系的最佳白炭黑用量为30份左右,证明将硫化仪数学分析方法用于橡胶复合材料配方设计时,可对填料分散状况和最佳用量做出正确评判。

参考文献:

- [1] Peng H L, Liu L, Luo Y F, et al. Effect of 3-Propionylthio-1-propyltrimethoxysilane on Structure, Mechanical, and Dynamic Mechanical Properties of NR/Silica Composites[J]. Polymer Composites, 2009, 30(7): 955-961.
- [2] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Filler-Elastomer Interactions. Part X. The Effect of Filler-Elastomer and Filler-Filler Interaction on Rubber Reinforcement[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1994, 47(2): 103-107.
- [3] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Filler-Elastomer Interaction. Part VII. Study on Bond Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(2): 163-170.
- [4] Yun S H, Cho D H, Kim J, et al. Effect of Silane Coupling Agents with Different Organo-functional Groups on the Interfacial Shear Strength of Glass Fiber/Nylon 6 Composites[J].

- Journal of Materials Science Letters, 2003, 22 (22): 1591-1594.
- [5] Jouault N, Vallat P, Dalmas F, et al. Well-dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer-Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology[J]. Macromolecules, 2009, 42(6): 2031-2040.
- [6] Yang S H, Liu L, Jia Z X, et al. Structure and Mechanical Properties of Rare Earth Complex La-GDTC Modified Silica/SBR Composites[J]. Polymer, 2011, 52(12): 2701-2710.
- [7] Yang S H, Liu L, Jia Z X, et al. Study on the Influence of Lanthanide Glutamic Dithiocarbamate on the Interfacial Reinforcement of SBR/SiO₂ Composites by Swelling Equilibrium Test[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011, 52(7): 709-719.
- [8] Susamma A P, Kurian M, Kuriakose A P. A New Binary Accelerator System for Filled Natural Rubber Vulcanization[J]. Iranian Polymer Journal, 2002, 11(5): 311-323.
- [9] 杨树颜, 刘岚, 罗远芳, 等. 新型促进剂 STU 对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2013, 60(4): 216-220.
- [10] Lee B L. Reinforcement of Uncured and Cured Rubber Composites and Its Relationship to Dispersive Mixing—An Interpretation of Cure Meter Rheographs of Carbon Black Loaded SBR and Cis-Polybutadiene Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1979, 52(5): 1019-1029.
- [11] Swapan Kumar Mandal, Dipak Kumar Basu. Reactive Compounds for Effective Utilization of Silica[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(4): 675-680.
- [12] Yang S H, Liu L, Jia Z X, et al. Study on the Curing Properties of SBR/La-GDTC/SiO₂ Composites[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5): 444-453.

收稿日期: 2015-01-20

Evaluation on Dispersion of Silica in NR by Rheometer and Mathematic Analysis Method

YANG Shu-yan¹, JIA Zhi-xin², LIU Lan², LUO Yuan-fang², JIA De-min²

(1. Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The feasibility of using rheometer and mathematic analysis method to evaluate the dispersion of filler in rubber matrix and achieve an optimum filler loading level were verified by RPA, SEM and TEM analysis. The results showed that the three methods of RPA, SEM and TEM, as well as rheometer and mathematic analysis method came to the same result that the optimum addition level of silica filler in STU/silica/NR compound with 0.92 phr STU was about 30 phr. It was suggested that the rheometer and mathematic analysis method could be effective for evaluating the dispersion of filler and optimum filler content in designing rubber composite.

Key words: rheometer; mathematic analysis; silica; NR; dispersion

一种芳烃橡胶油的制备方法

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标志码: D

由中国石油化工股份有限公司和中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院申请的专利(公开号 CN 103589453A, 公开日期 2014-02-19)“一种芳烃橡胶油的制备方法”, 提供了一种芳烃橡胶油的制备方法: 将原料油(溶剂精制抽出油和/或溶剂精制抽出油的脱蜡油)与反溶剂及来自抽提塔底的抽出液混合后, 进入抽提塔下部, 与从抽提塔上部进入的抽提溶剂(由主溶剂

和反溶剂组成, 主溶剂对芳烃的溶解性大于对烷烃的溶解性)逆流接触, 同时 C₆~C₁₂ 的轻质烷烃进入抽提塔下部, 塔顶得到的提余液脱除轻质烷烃和溶剂后得到提余油, 塔底得到的抽出液的一部分与原料油及反溶剂混合后, 循环回抽提塔。该发明萃取效率高, 抽提溶剂的选择性好, 芳烃橡胶油收率高, 且稠环芳烃(PAHs)的总含量低, 多环芳烃质量分数小于 0.03, 满足欧盟 2005/69/EC 指令要求。

(本刊编辑部 赵敏)