

不同粒径和结构度炭黑填充集成橡胶的性能研究

丁乃秀, 栗 磊, 徐帅锋, 左培燕

(青岛科技大学 高性能聚合物研究院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究不同粒径和结构度炭黑填充集成橡胶(SIBR)的性能。结果表明:高结构度的 BL 系列炭黑和大粒径的炭黑 N774 均使 SIBR 胶料的焦烧时间和硫化时间延长;随着炭黑结构度的提高,胶料的门尼粘度和交联密度增大;结构度最高的炭黑 BL302 填充硫化胶的定伸应力最大,耐老化性能最好;结构度大、粒径小的炭黑 BL201 填充胶料的 Payne 效应最强,生热也较大;在 0℃下炭黑 N774, N660, N550, N330, N220, BL201, BL101, BL302 填充硫化胶的损耗因子依次减小,抗湿滑性能下降。

关键词:炭黑;粒径;结构度;集成橡胶;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)03-0161-05

集成橡胶(SIBR)是一种以苯乙烯、丁二烯、异戊二烯为单体合成的新型橡胶,具有优异的物理性能和动态力学性能,是综合性能最全面的合成橡胶之一^[1]。SIBR 分子链中的聚二烯烃链段使其具有良好的耐磨性能、低温性能和滚动阻力性能;聚苯乙烯链使其湿抓着力提高,保证轮胎在湿滑路面上的行驶安全性。

炭黑在基体橡胶中的分散对橡胶制品的性能具有重要影响。炭黑的性质包括一次结构的形态、粒径、表面活性等,这些对聚合物体系的加工性能、物理性能及动态性能等具有决定性影响。炭黑聚集体间以范德华力相互聚集形成的空间网络二次结构对材料的性能也有重要影响。

本工作以不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR,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

SIBR, 牌号 2505, 中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;炭黑 BL101, BL201 和 BL302, 山东贝斯特化工有限公司产品;炭黑 N220, N330, N550, N660 和 N774, 青岛德固赛化学有限公司产品。

作者简介:丁乃秀(1975—),女,山东胶南人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工研究工作。

1.2 试验配方

SIBR 100, 炭黑(变品种) 50, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 RD 1, 硫黄 1.75, 促进剂 CZ 1.5。

1.3 主要仪器

BL-6175-BL 型两辊开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品;M2000 型无转子硫化仪、GT-7080S2 型门尼粘度计和 TCS-2000 型通用拉力机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;XLB-D 400×400 型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品;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 SIBR 置于开炼机上塑炼, 依次加入小料、炭黑、促进剂和硫黄, 混匀后薄通 6 次, 下片。

采用无转子硫化仪测定胶料在 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 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;拉伸性能和撕裂性能分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的

测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,撕裂强度测试采用直角形试样。

1.5.2 耐老化性能

胶料的耐老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测试,试验条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$ 。

1.5.3 动态力学性能

(1)应变扫描。采用橡胶加工分析仪对混炼胶进行测试,试验条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0.1\%\sim 140\%$ 。

(2)频率扫描。采用橡胶加工分析仪对混炼胶进行测试,试验条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变 7% ,频率范围 $0.1\sim 30\text{ Hz}$ 。

(3)温度扫描。采用动态热力学分析仪对硫化胶进行测试,试验条件为:温度范围 $-30\sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz ,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,应变 0.5% ,氮气气氛,剪切模式。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

几种炭黑的理化性质如表 1 所示。

表 1 炭黑的理化性质

项 目	炭黑品种							
	BL101	BL201	N220	BL302	N330	N550	N660	N774
吸碘值/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	139	119	121	102	82	43	36	29
DBP 吸收值 $\times 10^5/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$								
压缩前	131	135	114	140	102	121	90	72
压缩后	103	110	100	107	88	85	74	63
STSA $\times 10^{-3}/(\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	130	115	105	94	76	39	34	29
氮吸附比表面积 $\times 10^{-3}/(\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	140	124	115	98	79	40	35	30

从表 1 可以看出:炭黑 BL101, BL201 和 BL302 的 DBP 吸收值均大于 $120\times 10^{-5}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$,为高结构炭黑;炭黑 N774 的 DBP 吸收值小于 $80\times 10^{-5}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$,为低结构炭黑。其中炭黑 BL302 的粒径较小,结构度最大。炭黑 N774 的粒径最大,结构度最小。

2.2 硫化特性和加工性能

不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR 胶料的硫化特性和加工性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出:当高结构度和大粒径炭黑填充 SIBR 胶料时,其焦烧时间和硫化时间延长;炭黑 N774/SIBR 胶料的焦烧时间和硫化时间最长。这可能是由于大粒径、低结构度炭黑填充时降低了结合橡胶网络密度,大分子链运动能力较强不易交联造成的。填料网络结构的强弱可由 M_L 大小表征, M_L 越小,填料的网络结构越弱。 M_H-M_L 可表征硫化胶的交联密度,其值越大,交联密度越大^[2-3]。炭黑 BL302, BL101 和 BL201 填充胶料的 M_H-M_L 较大,说明炭黑的结构度越高,聚集体的链枝越发达,包容胶越多,胶料的交联密度也越大。

门尼粘度的大小可反映胶料加工性能的好

表 2 不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR 胶料的硫化特性和加工性能

项 目	炭黑品种							
	A	B	C	D	E	F	G	H
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.8	2.0	1.2	1.7	1.1	0.8	0.8	0.5
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.8	20.8	18.9	20.9	18.6	18.2	16.9	14.9
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.0	18.8	17.7	19.2	17.5	17.4	16.1	14.4
t_{10}/min	3.3	3.2	3.2	2.9	2.7	3.5	3.8	5.1
t_{90}/min	7.6	7.5	6.7	7.3	6.2	6.8	6.8	8.9
门尼粘度/[ML (1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	75	76	57	73	54	52	46	42
门尼松弛数据 ¹⁾								
$-\alpha$	0.59	0.58	0.61	0.62	0.80	0.72	0.73	0.80
A	329	342	166	234	218	137	112	135
k	25.3	25.6	13.1	18.7	19.2	12.2	10.0	11.9

注:A, B, C, D, E, F, G 和 H 分别为炭黑 BL101, BL201, N220, BL302, N330, N550, N660 和 N774。1) 试验温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 松弛时间为 120 s 。

坏。门尼粘度高、相对分子质量大、可塑性差,胶料不易均匀混炼及挤出加工。应力松弛面积(A)能更好地衡量橡胶的可加工性,应力松弛面积越小,加工性能越好,反之则越差^[4]。

从表 2 还可以看出:结构度较高、粒径较小的

炭黑 BL201, BL101 和 BL302 填充 SIBR 胶料的门尼粘度和松弛面积较大;随着炭黑粒径的增大和结构度的减小,胶料的门尼粘度减小。比较粒径相近的炭黑 BL201 与 N220, 炭黑 BL302 与 N330, 前者的结构度大, 其填充胶料的门尼粘度较高、松弛面积较大, 说明炭黑的粒径越小, 结构

度越高, 链枝结构越发达, 胶料的可塑性越差, 加工越困难。

2.3 物理性能

不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR 硫化胶的物理性能如表 3 所示。

从表3可以看出, 随着炭黑粒径的增大、结

表 3 不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR 硫化胶的物理性能

项 目	炭黑品种							
	BL101	BL201	N220	BL302	N330	N550	N660	N774
邵尔 A 型硬度/度	69	70	66	69	65	64	61	57
100%定伸应力/MPa	3.3	3.9	3.1	4.8	3.7	3.8	3.0	2.3
300%定伸应力/MPa	15.8	16.8	14.2	18.4	15.6	15.3	13.4	10.7
拉伸强度/MPa	20.2	19.9	17.5	19.5	19.2	16.5	15.8	11.5
拉断伸长率/%	373	356	379	326	381	345	356	331
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	36	33	35	34	35	33	25
100℃×168 h 老化后								
邵尔 A 型硬度/度	78	79	76	79	75	74	72	65
100%定伸应力/MPa	8.1	8.6	7.6	9.8	8.2	8.7	7.4	4.7
拉伸强度/MPa	16.7	17.2	13.7	17.7	14.6	13.3	12.7	8.9
拉断伸长率/%	170	169	159	168	158	133	146	171
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	28	23	29	26	23	19	17

构度的减小, SIBR 硫化胶的物理性能下降。炭黑粒径小, 比表面积大, 胶料与炭黑间的界面面积大, 相互作用产生的结合橡胶含量大。硫化胶的 100%定伸应力与炭黑结构度具有很好的相关性, 随着炭黑结构度的增大, 硫化胶的定伸应力提高, 炭黑 BL302 填充硫化胶的定伸应力最大。这是因为填料的存在降低了硫化胶中弹性橡胶大分子的体积分数, 高结构度炭黑包容的橡胶较多, 更大程度地降低了硫化胶中弹性大分子的体积分数。粒径小、结构度较低的炭黑 N220 填充硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都较小, 这可能与炭黑 N220 较高的碘吸收值和较低的结构度有关。

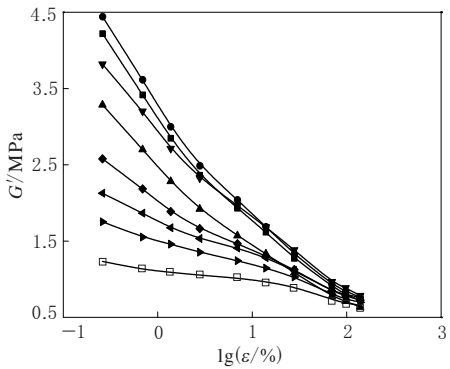
从表 3 还可以看出, 老化对硫化胶的 100%定伸应力和拉断伸长率的影响较大。综合来看, 高结构度炭黑填充 SIBR 硫化胶老化前后的性能变化相对较小, 结构度最高的炭黑 BL302 老化后的性能最好。

2.4 动态力学性能

2.4.1 应变扫描

应变扫描可以反映胶料随着剪切速率的变化在较大的应变振幅下内部产生的永久性破坏, 这

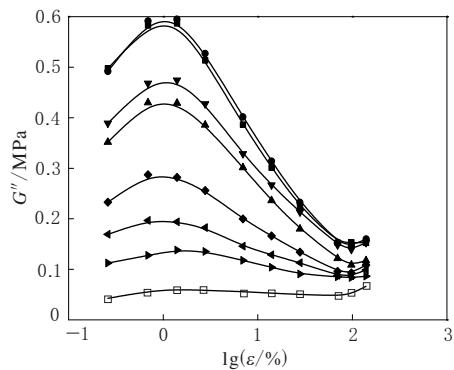
种破坏主要发生在炭黑聚集网络和炭黑与橡胶分子的界面。不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR 混炼胶的应变扫描曲线如图 1~3 所示。



炭黑品种: ■—BL101; ●—BL201; ▲—N220; ▼—BL302; ◆—N330; ◀—N550; ▶—N660; □—N774。

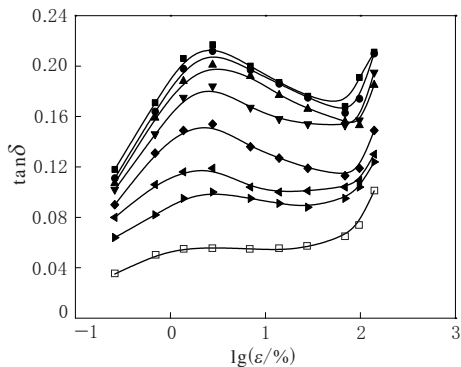
图 1 不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR 混炼胶的剪切储能模量(G')-应变(ϵ)曲线

从图 1 可以看出, 当 ϵ 较小时, 炭黑 BL201, BL101, BL302, N220, N330, N550, N660 和 N774 填充 SIBR 混炼胶的 G' 依次减小, 该趋势与硫化特性 M_L 相同。一般认为胶料的最大 G' 与趋于稳定时的 G' 之差($\Delta G'$)可以反映炭黑的网络结构。 $\Delta G'$ 越大, 胶料的 Payne 效应越强。这说明



注同图1。

图2 不同粒径和结构度炭黑填充SIBR混炼胶的剪切损耗模量(G'')- $\lg \epsilon$ 曲线



注同图1。

图3 不同粒径和结构度炭黑填充SIBR混炼胶的损耗因子($\tan \delta$)- $\lg \epsilon$ 曲线

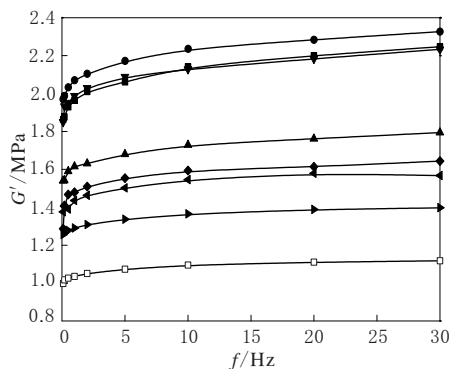
炭黑BL201填充SIBR胶料的 G' 最大,其炭黑网络结构最多,这与其粒径较小、比表面积和结构度较大是分不开的。

从图2可以看出:当 ϵ 较小时,随着 ϵ 的增大,SIBR混炼胶的 G'' 增大;当 ϵ 大于1.4%后,混炼胶的 G'' 迅速减小后略有增大。分析认为, ϵ 为1.4%时,混炼胶的 G'' 达到临界点,此时填料的破坏与恢复达到平衡,当 ϵ 大于1.4%后,填料网路的破坏速度大于重建速度,使 G'' 迅速下降。一般认为,应变扫描时胶料的 G'' 与其生热相关, G'' 越大,则生热越大^[5]。可见小粒径、高结构度炭黑填充胶料的生热都较大。这可能是由于小粒径、高结构度炭黑聚集体较多,在小应变下,炭黑聚集体互相摩擦产生的能量损失就多;另外在大应变下,剪切力较大时,高结构度炭黑中的吸留橡胶具有一定的橡胶大分子的活动性^[6],橡胶分子链与吸留橡胶的共同滞后作用,使生热较大。

从图3可以看出,随着 ϵ 的增大,SIBR混炼胶的 $\tan \delta$ 先增大,在 G'' 临界点处出现峰值,再减小后又增大。在试验条件下, $\tan \delta$ 与胎面胶的滚动阻力相关, $\tan \delta$ 越大,胎面胶的滚动阻力越大。在小应变和大应变两种情况下,滚动阻力都较高。

2.4.2 频率扫描

不同粒径和结构度炭黑填充SIBR混炼胶的频率扫描曲线如图4所示。



注同图1。

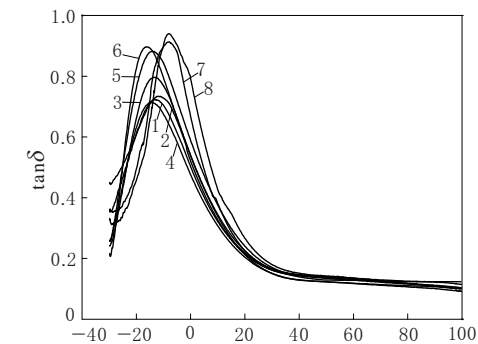
图4 不同粒径和结构度炭黑填充SIBR混炼胶的 G' -频率(f)曲线

从图4可以看出,随着 f 的增大,SIBR混炼胶的 G' 增大,且在 f 较小时增幅较大,当 f 超过5 Hz后, G' 增幅变小。在相同 f 下,炭黑BL101, BL201和BL302填充的SIBR硫化胶 G' 较大。由此可见,当施加的振动应力频率越来越大时,外力给予材料的响应松弛时间越来越短,可用于重排的时间缩短,应变随着频率的增大而减小,材料在高频下的模量较大。另外,虽然胶料的模量受频率影响,但炭黑对胶料模量的影响具有决定性作用。

2.4.3 温度扫描

不同粒径和结构度炭黑填充SIBR硫化胶的温度扫描曲线如图5所示。

从图5可以看出,不同粒径和结构度炭黑填充SIBR硫化胶的 $\tan \delta$ 峰出现在 $-20 \sim 0$ °C之间,炭黑N774, N660, N550, N330, N220, BL201, BL101和BL302填充硫化胶的 $\tan \delta$ 峰值依次减小。说明胶料的 $\tan \delta$ 大小顺序与炭黑结构度大小正好相反。分析认为: $\tan \delta$ -温度曲线峰所对应的温度为硫化胶的玻璃化温度,在此温度下, $\tan \delta$ 的大小主要与硫化胶中橡胶的有效体积分



炭黑品种:1—BL101;2—BL201;3—N220;4—BL302;
5—N330;6—N550;7—N660;8—N774。

图5 不同粒径和结构度炭黑填充 SIBR 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

数有关,结构度较小的炭黑吸留橡胶含量较小,橡胶的有效体积分数就较大,因此 $\tan\delta$ 变大。

0 和 60 °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。0 °C 下的 $\tan\delta$ 越大,抗湿滑性能越好。60 °C 下的 $\tan\delta$ 越小,滚动阻力越小^[7]。从图 5 还可以看出:高结构度炭黑填充 SIBR 硫化胶在 0 °C 下的 $\tan\delta$ 值较小,说明其抗湿滑性能较差;所有 SIBR 硫化胶在 60 °C 下的 $\tan\delta$ 值基本相同,说明其滚动阻力相差不大。

3 结论

(1) 高结构度 BL 系列炭黑和大粒径炭黑 N774 填充 SIBR 胶料的焦烧时间和硫化时间较长;炭

黑的结构度越高,其填充胶料的交联密度也越大。

(2) 炭黑的粒径越小、结构度越高,其填充胶料的门尼粘度越大,加工性能越差。炭黑 BL302/SIBR 硫化胶的定伸应力最大,耐老化性能最好。

(3) 结构度大、粒径小的炭黑 BL201 填充 SIBR 胶料的 Payne 效应最强,生热较大。在 0 °C 下,炭黑 N774, N660, N550, N330, N220, BL201, BL101 和 BL302 填充硫化胶的 $\tan\delta$ 依次减小,抗湿滑性能下降。

参考文献:

- [1] Halasa A F, Gross B. SIBR for High Performance Tyre[J]. European Rubber Journal, 1990, 172(6): 35.
- [2] 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.
- [3] Vondracek P, Scham M. NH_3 -Modified Swelling of Silica-filled Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23(9): 2681-2694.
- [4] 陈红, 陈丽, 李花婷, 等. SBR2535 基本性能的研究[J]. 橡胶工业, 2006, 53(9): 539-541.
- [5] 张新军, 马维德, 周志峰, 等. 充环保型芳烃油 ESR 胎面胶的 RPA2000 表征[J]. 轮胎工业, 2009, 29(8): 477-480.
- [6] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 4, 84-87.
- [7] 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: 2004-09-21.

收稿日期: 2013-09-10

Properties of SIBR Filled with Carbon Black with Different Particle Size and Structure

DING Nai-xiu, LI Lei, XU Shuai-feng, ZUO Pei-yan

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

Abstract: The performance of the SIBR filled with carbon black with different particle sizes and structures were studied. With high structure BL series carbon black or large particle size carbon black N774, the scorch time and optimum curing time of the SIBR compound were prolonged. With the increase of the structure of carbon black, the Mooney viscosity and crosslink density of SIBR compound increased. The modulus of the SIBR vulcanizates filled with carbon black BL302 which possessed the highest structure was the highest and its properties after aging was the best. The Payne effect of the compound filled with carbon black BL201 with high structure and small particle size was the strongest, and the heat build-up was also higher. At 0 °C, the loss factor of the vulcanizates filled with carbon black N774, N660, N550, N330, N220, BL201, BL101, BL302 reduced sequentially, and the wet skid resistance was also decreased in that order.

Key words: carbon black; particle size; structure; SIBR; dynamic property