

# 新型填料卡英思粉在丁苯橡胶中的应用研究

崔尊杰<sup>1</sup>, 侯海青<sup>2</sup>, 王玉林<sup>2</sup>, 冯绍华<sup>1\*</sup>

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程中心, 山东 青岛 266042; 2. 龙口明德粉体科技有限公司, 山东烟台 265700)

**摘要:**研究卡英思粉与炭黑并用比例对丁苯橡胶(SBR)硫化特性、加工性能、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明:卡英思粉的加入使SBR正硫化时间和焦烧时间延长;与炭黑适量并用可以提高硫化胶的拉伸强度和撕裂强度,改善耐磨性能;卡英思粉具有很好的软化作用,可与其补强作用达到良好的平衡,与炭黑少量并用时,其填料网络可与炭黑网络有机结合,形成统一的整体;卡英思粉与炭黑并用,可改善硫化胶的低温脆性,在一定程度上提高交联密度,可在提高抗湿滑性的同时降低滚动阻力。

**关键词:**卡英思粉;丁苯橡胶;加工性能;物理性能;动态力学性能

**中图分类号:**TQ330.38;TQ333.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)12-0741-05

丁苯橡胶(SBR)根据生产工艺的不同,可分为溶聚丁苯橡胶(SSBR)和乳聚丁苯橡胶(ESBR)。SSBR具有更好的抗湿滑性、耐磨性及低滚动阻力,是现代合成橡胶工业发展的重点<sup>[1]</sup>。

卡英思粉由油页岩灰渣机械磨碎并加工改性得到,其主要成分是二氧化硅、碳的聚集体及一系列氧化物。卡英思粉成分与白炭黑及炭黑相似,是橡胶工业的理想填充补强材料。

本工作研究卡英思粉部分替代炭黑在SBR中的应用性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502E, 中国石油兰州石油化工公司产品;炭黑N220, 陕西三强炭黑厂产品;卡英思粉, 600M, 龙口明德粉体科技有限公司产品。

### 1.2 配方

SBR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75, 促进剂TBBS 1, 炭黑N220 变量, 卡英思粉 变量。

### 1.3 主要设备和仪器

GT-M2000A型无转子硫化仪, GT-TCS-2000

型万能拉力机, GT-7080S2型门尼粘度仪, 7017型热空气老化箱, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MZ-4065型橡胶回弹性试验机, MZ-4060型滚筒式磨耗机, 江苏明珠试验机械有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计, 江都新真威试验机械有限公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;DMA/SDT 861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

依据GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》混炼胶料。混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为:150℃/15 MPa×25 min。硫化胶停放12 h以上进行性能测试。

### 1.5 性能测试

#### 1.5.1 硫化特性

依据GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》检测硫化特性。

#### 1.5.2 物理性能

拉伸性能和撕裂性能分别依据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, 撕裂试样为直角形;回弹性依据GB 1681—2009《硫化胶回弹性的测定》进行测定;耐磨性依据GB/T 9867—2008《硫化橡胶或

**作者简介:**崔尊杰(1987—), 男, 山东滨州人, 现为青岛中化新材料实验室(检测技术有限公司)助理工程师, 硕士, 主要从事橡胶改性及加工的研究。

\*通信联系人

热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转滚筒式磨耗机法)》进行测定;邵尔A型硬度依据GB/T 2411—2008《塑料和硬橡胶使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度)》进行测定;压缩永久变形依据GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测定;耐老化性能依据GB/T 3512—1983《硫化橡胶和热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热实验》进行测定,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$ 。

### 1.5.3 加工性能

门尼粘度依据GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行测定。利用RPA2000型橡胶加工分析仪对胶料进行应变扫描,混炼胶试验条件为:扫描温度  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,扫描频率  $1\text{ Hz}$ ,应变范围  $0.28\%\sim 100\%$ ;硫化胶试验条件为:扫描温度  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,扫描频率  $10\text{ Hz}$ ,应变范围  $0.28\%\sim 100\%$ 。

### 1.5.4 动态力学性能

利用动态热力学分析仪(DMA)测定动态力学性能,温度范围  $-60\sim +120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率  $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测试频率  $10\text{ Hz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

卡英思粉与炭黑N220并用比对胶料硫化特性的影响见表1,硫化温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表1 不同并用比对胶料硫化特性的影响

| 项 目                                | 卡英思粉/炭黑N220并用比 |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | 0/80           | 10/70 | 20/60 | 30/50 | 40/40 | 80/0  |
| $M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$     | 6.85           | 3.77  | 3.27  | 2.49  | 2.22  | 1.57  |
| $M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$     | 22.61          | 18.39 | 17.43 | 15.93 | 14.53 | 11.06 |
| $M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$ | 15.76          | 14.62 | 14.16 | 13.44 | 12.31 | 9.49  |
| $t_{s1}/\text{min}$                | 1.43           | 2.23  | 2.87  | 3.17  | 3.85  | 6.53  |
| $t_{10}/\text{min}$                | 1.87           | 2.95  | 3.45  | 3.63  | 4.02  | 6.25  |
| $t_{90}/\text{min}$                | 13.92          | 14.58 | 15.67 | 16.43 | 16.72 | 22.9  |

从表1可以看出,随着卡英思粉用量的增大, $M_H$ 和 $M_L$ 不断减小的同时, $M_H-M_L$ 也不断减小,即随卡英思粉的加入交联程度有所下降。其原因可能是卡英思粉的主要成分是二氧化硅,二氧化硅生成凝胶的能力与炭黑相当,但由于加工工艺不同,卡英思粉的颗粒内部更加密实,而其表面的活

性基团和活性结构与部分大分子烃类进行反应,从而降低了其生成凝胶的能力,因此在生成相同数目硫化交联键的情况下,卡英思粉用量越大,交联程度越小;另外,卡英思粉中含有少量游离大分子烃类,起到增塑剂的作用,而增塑剂分子在橡胶分子中起隔离稀释作用,使橡胶分子间的距离增大,阻碍橡胶分子交联<sup>[1]</sup>。从表1还可以看出,随着卡英思粉并用比例的提高, $t_{s1}$ 和 $t_{10}$ 不断延长,即焦烧时间延长,加工安全性显著提高,主要原因是二氧化硅具有明显的延迟硫化现象,二氧化硅颗粒表面含有大量的羟基和硅氧基,使其表面呈酸性,而促进剂一般含有碱性基团,优先被二氧化硅颗粒吸附,从而降低其促进作用,因此可以通过加入助促进剂或提高促进剂的用量提高硫化速度。

### 2.2 物理性能

卡英思粉与炭黑N220并用比对硫化胶物理性能的影响见表2。

从表2可以看出,随着卡英思粉用量的增大,邵尔A型硬度下降,造成定伸应力下降,并赋予了材料良好的回弹性,加上拉断伸长率的明显增大,从侧面反映了凝胶含量有所下降,交联密度有所降低。

从表2还可以看出,随着卡英思粉用量的增大,拉伸强度和撕裂强度并未一直下降,而是存在峰值。经过图形模拟趋势得到,卡英思粉用量为10份时拉伸强度最大,卡英思粉用量为30份时撕裂强度最大。由此可知,存在最佳并用比例使并用体系综合性能优于纯炭黑。卡英思粉用量为20份时,其拉伸强度和撕裂强度均优于纯炭黑。随着卡英思粉用量的增大,压缩永久变形性能和耐磨性能总体趋势不断下降,但卡英思粉少量并用对压缩永久变形性能的影响更明显,而对耐磨性能影响很小,甚至略有提高,因此卡英思粉少量并用有利于改善耐磨性能。随着卡英思粉用量的增大,硫化胶的抗老化性能下降,其原因可能是卡英思粉成分比较复杂,含有较多的金属氧化物和金属离子,金属氧化物与橡胶结合界面不牢固,氧化过程中更易遭到破坏;某些金属离子可能对氧化过程中的链段反应具有促进作用,加快交联网络的破坏,加速老化。综上可知,卡英思粉与炭黑并用可提高硫化胶的拉伸性能和撕裂性能,并可在

表2 不同并用比对硫化胶物理性能的影响

| 项 目                        | 卡英思粉/炭黑N220并用比 |       |       |       |       |       |
|----------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 0/80           | 10/70 | 20/60 | 30/50 | 40/40 | 80/0  |
| 邵尔A型硬度/度                   | 80             | 74    | 72    | 68    | 65    | 52    |
| 100%定伸应力/MPa               | 7.5            | 5.3   | 4.7   | 3.8   | 2.9   | 1.1   |
| 拉伸强度/MPa                   | 22.3           | 26.6  | 25.3  | 23.3  | 21.0  | 6.7   |
| 拉伸伸长率/%                    | 248            | 348   | 405   | 495   | 596   | 1 077 |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 46             | 52    | 53    | 57    | 53    | 26    |
| 回弹值/%                      | 33             | 35    | 37    | 41    | 44    | 60    |
| 磨耗量/mm <sup>3</sup>        | 194.3          | 188.5 | 221.0 | 269.2 | 283.2 | 444.8 |
| 磨耗指数/%                     | 75.9           | 78.3  | 66.7  | 54.8  | 52.1  | 33.2  |
| 100℃×72 h老化后               |                |       |       |       |       |       |
| 拉伸强度/MPa                   | 21.5           | 28.3  | 35.5  | 34.3  | 34.5  | 2.2   |
| 拉伸强度变化率/%                  | -4             | -14   | -20   | -23   | -29   | -67   |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 37             | 28    | 35    | 34    | 35    | 13    |
| 撕裂强度变化率/%                  | -20            | -45   | -34   | -40   | -35   | -48   |
| 压缩永久变形/%                   | 62             | 73    | 75    | 80    | 82    | 86    |

一定程度上改善耐磨性能。

2.3 加工性能

2.3.1 门尼粘度

卡英思粉与炭黑N220并用比对混炼胶门尼粘度[ML(1+4) 100℃]的影响见表3。

表3 不同并用比对混炼胶门尼粘度  
[ML(1+4) 100℃]的影响

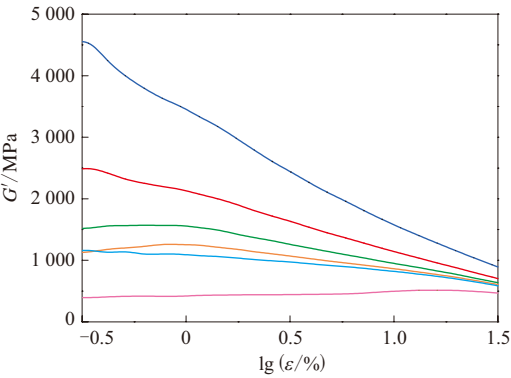
| 项 目       | 卡英思粉/炭黑N220并用比 |       |       |       |       |      |
|-----------|----------------|-------|-------|-------|-------|------|
|           | 0/80           | 10/70 | 20/60 | 30/50 | 40/40 | 80/0 |
| 最大粘度 转矩异常 | 222            | 174   | 144   | 126   | 65    |      |
| 门尼粘度 转矩异常 | 117            | 106   | 94    | 85    | 43    |      |

从表3可以看出,随着卡英思粉用量的增大,门尼粘度大幅下降,因此卡英思粉可起到明显的软化作用,原因是卡英思粉中含有的少量大分子烃类与其主要成分二氧化硅结合在一起形成有机的整体,极大减少了凝胶的生成,同时部分游离的大分子烃类可起到增塑剂的作用。

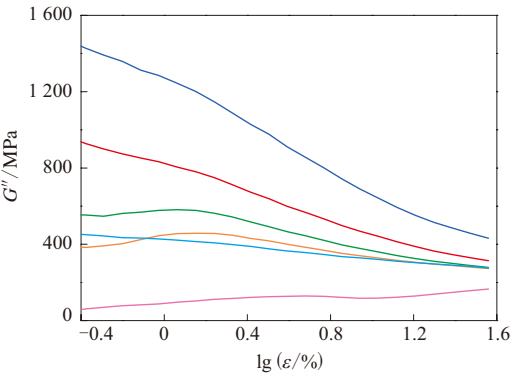
2.3.2 混炼胶Payne效应

卡英思粉与炭黑N220并用比对混炼胶Payne效应<sup>[2]</sup>的影响如图1所示。

从图1可以看出,随着卡英思粉用量的不断增大,混炼胶的Payne效应越来越不明显,而对于纯卡英思粉填充胶,Payne效应几乎没有,因此虽然卡英思粉的主要成分是二氧化硅,但在橡胶填充过程中却很少生成凝胶,对混炼胶几乎不起补强作用,卡英思粉的软化作用与补强作用达到了很好的平衡,胶料的软化主要由炭黑用量减小造成,因此卡英思粉的加入几乎不改变胶料的加工



(a) 弹性模量( $G'$ )-应变( $\varepsilon$ )曲线



(b) 损耗模量( $G''$ )- $\varepsilon$ 曲线

卡英思粉/炭黑N220并用比:—0/80;—10/70;—20/60;  
—30/50;—40/40;—80/0。

图1 不同并用比对混炼胶Payne效应的影响(40℃,1 Hz)

性能。

2.3.3 硫化胶Payne效应

不同并用比对硫化胶Payne效应和损耗因子

( $\tan\delta$ )<sup>[3]</sup>的影响分别如图2和3所示。

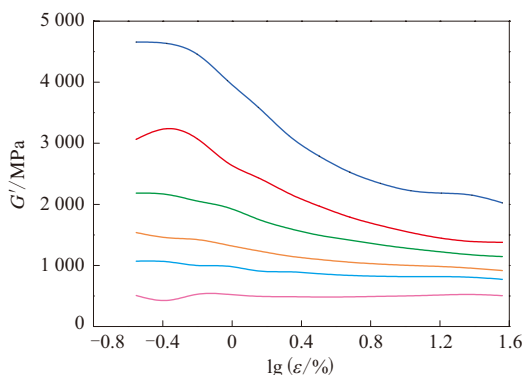
对硫化胶而言,Payne效应是指填料粒子在硫化胶中聚集形成的填料网络,在动态形变过程中,随着形变量的增大,因橡胶内的填料网络体系破坏,使弹性剪切模量大幅下降,并且在填料网络破

碎和在聚集的过程中产生损耗的现象<sup>[4]</sup>。从图2可以看出,随着卡英思粉用量的不断增大,硫化胶的Payne效应越来越不明显,说明卡英思粉生成的凝胶网络相对炭黑而言很少。从图3可以看出,随着卡英思粉用量的增大, $\tan\delta$ 出现双峰,即卡英思粉出现单独的损耗峰,并较纯炭黑的损耗峰向低应变方向移动,说明卡英思粉形成的填料网络愈加密集,可变动范围较小。由于40℃的温度较低,大分子运动受限,填料网络被破坏后不能及时生成,即此时的能量损耗主要是由填料网络破坏引起的,而低卡英思粉用量的硫化胶与纯炭黑N220补强硫化胶的 $\tan\delta$ 变化趋势一致,在低应变和高应变时损耗都很小,当应变幅度达到一定值后,损耗达到最大值,即此时破坏的填料网络最多;低卡英思粉用量的硫化胶 $\tan\delta$ 曲线向低应变平移,且损耗峰变宽,说明其填料网络与炭黑网络有机结合,形成统一的整体,不仅使低应变损耗更低,而且产生了连续的网络破坏,使硫化胶总体性能得到提升。

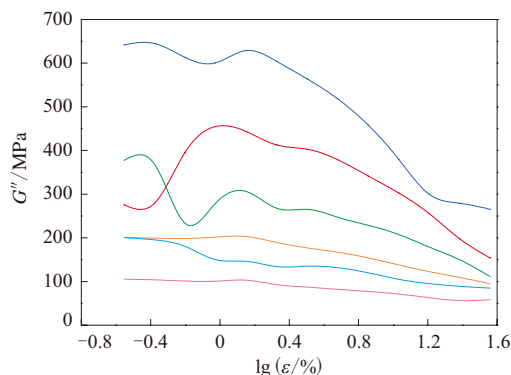
## 2.4 动态力学性能

DMA测试结果如图4—6所示。

从图4可以看出,在玻璃化温度以下(<50℃),纯炭黑与纯卡英思粉硫化胶的弹性模量相对于并用体系的弹性模量要高,而卡英思粉硫化胶的弹性模量最高,由于此时橡胶分子链完全被冻结,弹性模量的大小与填料自身的性质有很大关系,即卡英思粉的脊性大于炭黑,且两者并用后生成的某种结构可改善橡胶的低温脆性。随着温度的升高,橡胶由玻璃态转化为高弹态,弹性模量急剧下降,转变温度为-45~-30℃。橡胶在高弹



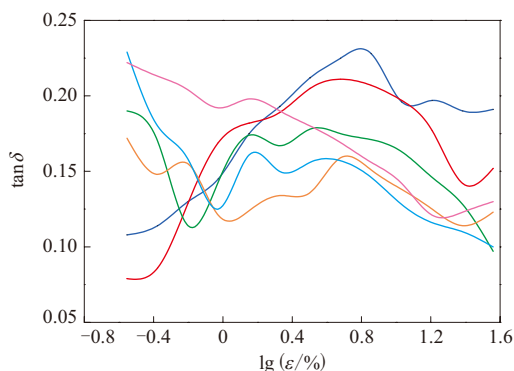
(a)  $G'$ - $\lg\epsilon$ 曲线



(b)  $G''$ - $\lg\epsilon$ 曲线

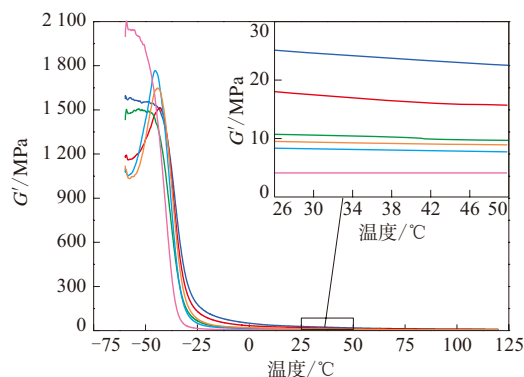
注同图1。

图2 不同并用比对硫化胶Payne效应的影响(40℃,10 Hz)



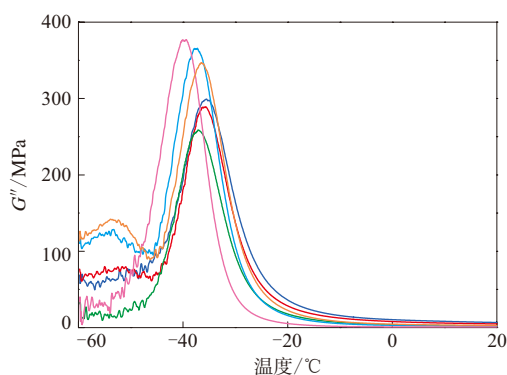
注同图1。

图3 不同并用比对硫化胶 $\tan\delta$ 的影响(40℃,10 Hz)



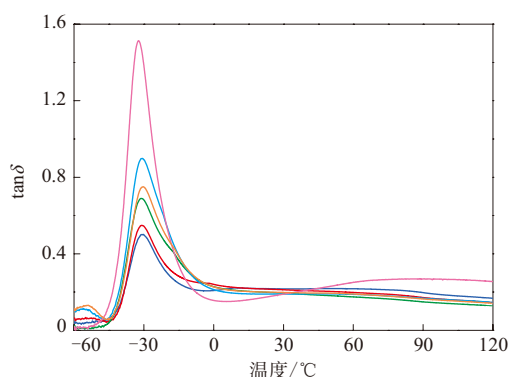
注同图1。

图4 不同并用比下 $G'$ 与温度的关系曲线



注同图1。

图5 不同并用比下  $G''$  与温度的关系曲线



注同图1。

图6 不同并用比下  $\tan\delta$  与温度的关系曲线

态时弹性模量随卡英思粉用量的增大而下降,这与邵尔A型硬度变化一致。

一般认为玻璃化温度与交联密度有密切的关系,交联密度越大,交联网络越密集,橡胶分子链段可移动的空间越小,越易表现出固体弹性性质,玻璃化温度越高。从图5可以看出,卡英思粉与炭黑并用体系的玻璃化温度从低到高依次为:80/0, 40/40, 30/50, 0/80, 10/70, 20/60, 即卡英思粉少量并用可以提高硫化胶的交联密度,但当并用比超过一定范围后会使交联密度下降。

0 °C 下的  $\tan\delta$  能够反映胶料的抗湿滑性能,60 °C 下的  $\tan\delta$  表征胶料的滚动阻力<sup>[5]</sup>。从图6可以看出:随着卡英思粉用量的增大,  $\tan\delta$  峰值出现的温度变化不大,均在 -31 °C 附近,但峰值却有明显升高,且玻璃化转变区域明显变宽,即在低温时随卡英思粉用量的增大,力学损耗急剧增加;而在 0 °C 下,纯卡英思粉和纯炭黑 N220 体系的  $\tan\delta$  均小

于并用体系,但随着卡英思粉用量的增大,体系的  $\tan\delta$  逐渐减小,即卡英思粉的少量并用可有效提高胶料的抗湿滑性能,作为轮胎胎面胶可提高抓着力,增加安全性;在 60 °C 下,纯卡英思粉和纯炭黑体系的  $\tan\delta$  均大于并用体系,但随着卡英思粉用量的增大,体系的  $\tan\delta$  总体呈下降趋势,即卡英思粉与炭黑 N220 并用有利于降低滚动阻力,减少使用过程中生热,延长使用寿命。

### 3 结论

(1) 卡英思粉的加入使 SBR 交联程度下降,正硫化时间和焦烧时间延长,不利于硫化交联,但可提高加工安全性,分析认为可通过加入助促进剂或增大促进剂的用量提高硫化速度。

(2) 卡英思粉适量并用(用量为 10 份)不仅可以提高硫化胶拉伸强度和撕裂强度,而且有利于改善其耐磨性能,但使其耐老化性能下降。

(3) 卡英思粉具有很好的软化作用,可与其补强作用达到良好的平衡,对混炼胶的加工性能几乎无影响;卡英思粉生成的凝胶网络相对较少,单独使用补强效果不明显,但与炭黑少量并用,其填料网络可与炭黑网络有机结合,形成统一的整体,不仅使低应变损耗更低,而且产生了连续的网络破坏,使硫化胶整体性能提高。

(4) 卡英思粉与炭黑 N220 并用,并用体系的玻璃化温度可在一定程度上反映交联密度的大小;可改善硫化胶的低温脆性,在提高抗湿滑性的同时降低滚动阻力。

### 参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [2] Drozdov A D, Dorfmann A. The Payne Effect for Particle Reinforced Elastomers[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42 (3): 591-604.
- [3] 吴其峰. 高分子物理学[M]. 北京:高等教育出版社,2011.
- [4] Tsutsumi F, Sakaibara M, Oshima N. Structure and Dynamic Properties of Solution SBR with Tin Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1990, 63 (1): 8-22.
- [5] 梅周麟. 溶聚丁苯橡胶并用体系的动态力学性能[J]. 轮胎工业, 2001, 21 (7): 405-410.

收稿日期:2016-06-18