

分散剂B-52对白炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响

王 丽,付 文*,林乐智,赵壮鸿

(广东石油化工学院 化学工程学院,广东 茂名 525000)

摘要:通过机械共混法制备白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料,研究分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料性能的影响。结果表明:随着分散剂B-52用量的增大,复合材料的 t_{10} 和 t_{90} 呈现出先延长后缩短的趋势,结合胶含量和表观交联密度提高,综合物理性能先提高后有所降低;当分散剂B-52用量为2份时,复合材料的综合物理性能最佳。

关键词:白炭黑;天然橡胶;复合材料;分散剂;动态力学性能;微观结构

中图分类号:TQ332;TQ330.38^{+3/+7}

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)07-0523-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.07.0523



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

一般来讲,未加填料的橡胶综合物理性能不佳,需要添加补强填充剂来提升其实用价值。炭黑是橡胶工业最常用的补强填充剂。近年来,欧盟、美国和日本等国家和地区相继推行了轮胎标签法,对轮胎的滚动阻力、动态生热、湿路面抓着性能和噪声等都提出了要求。研究^[1]表明,相比于炭黑,白炭黑用于轮胎胶料补强可以明显降低轮胎的滚动阻力和动态生热。因此,白炭黑作为橡胶补强填充剂的研究逐渐火热。目前,白炭黑已被应用到丁苯橡胶^[2]、天然橡胶(NR)^[3]、异戊橡胶^[4]、环氧化橡胶^[5-6]等的补强中。

为了满足绿色轮胎的性能要求,白炭黑经历了3代产品:第1代为传统的“标准”白炭黑;第2代为高分散性和易分散性白炭黑;第3代为高分散性和独特结构性白炭黑。后者在橡胶中的分散性更好,对橡胶的补强效果更明显^[7]。除了对白炭黑原料进行改进外,还从生产配方和生产工艺方面研究了提升白炭黑补强橡胶的性能。目前此方向的研究工作主要集中于选用不同偶联剂对白炭黑进

行改性,并已取得了喜人的成果^[3-4,6]。

本工作从另一角度出发,考虑在白炭黑/橡胶体系中加入分散剂来改善白炭黑在橡胶基体中的分散性,研究分散剂用量对白炭黑/NR复合材料各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,3L型,越南进口产品;沉淀法白炭黑,福建远翔新材料股份有限公司产品;分散剂B-52,实验室自制。

1.2 试验配方

NR 100,白炭黑 50,硅烷偶联剂Si69 5,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 1,防老剂4010NA 1,微晶蜡 1,硫黄 2,促进剂DM 1,分散剂B-52 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东省湛江机械厂产品;KSH-R100型平板硫化机,东莞科盛实业有限公司产品;8400S型傅里叶红外光谱(FTIR)仪,日本Shimadzu公司产品;GT-M2000型无转子硫化仪和GT-TCS-2000型万能拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;214E型动态力学分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品;LEO1530 VP型扫描电子显微镜(SEM),德国LEO公司

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(2017A030310663, 2018A030307018, 2018A0303070003);广东省教育厅“创新强校工程”青年创新人才类科研项目(2016KQNCX107);茂名科技计划资助项目(2019018002)

作者简介:王丽(1983—),女,湖北洪湖人,广东石油化工学院副教授,博士,主要从事功能膜方面的研究工作。

*通信联系人(a449192213@163.com)

产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊距调至约1 mm,加入NR,塑炼7 min后依次加入白炭黑、硅烷偶联剂Si69、分散剂B-52、硬脂酸、氧化锌、防老剂RD、防老剂4010NA、微晶蜡、促进剂DM和硫黄,待吃料完全,左右各割刀6次,然后交替薄通和打三角包6次,出片。胶料自然停放24 h后采用平板硫化机硫化,硫化条件为150 °C/16 MPa×(t_{90} +2 min)。

1.5 测试分析

分散剂B-52的FTIR测试条件为:波数扫描范围 4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数 32,溴化钾压片。

复合材料的硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,振荡角 $\pm 0.5^\circ$;结合胶含量采用甲苯抽提法测试,具体见参考文献[8];交联密度采用溶胀法测试,具体见参考文献[8];拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率 500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$,试样厚度 2 mm;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,直角形试样;耐磨性能按照GB/T 9867—2008进行测试,测试值为相同行程下试样的绝对磨损质量;屈挠性能按照GB/T 13934—2006进行测试;热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试;DMA测试条件为温度扫描范围 $-80 \sim 80^\circ\text{C}$,频率 10 Hz,拉伸模式;SEM分析观察面为脆断面,试样断面喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 分散剂B-52的FTIR分析

分散剂B-52的FTIR谱如图1所示。

从图1可以看出,3 431和1 102 cm^{-1} 处分别出现N—H和C—N的伸缩振动峰;2 918,2 848和1 463,1 398 cm^{-1} 处分别出现甲基、亚甲基的伸缩振动峰和甲基、亚甲基的弯曲振动峰;1 712和1 284 cm^{-1} 处分别出现C=O的伸缩振动峰和—OH的弯曲振动峰。综上所述,分散剂B-52可能是一种含羧基(—COOH)和铵根(— NH_3^+)的脂肪酸铵盐^[9]。

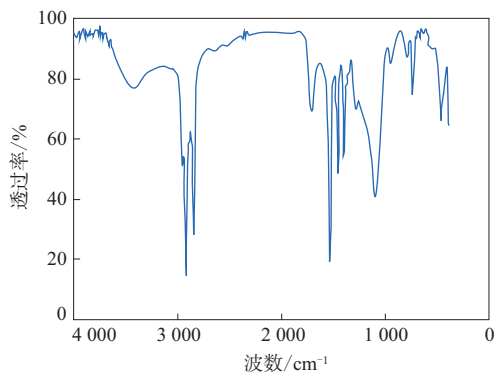
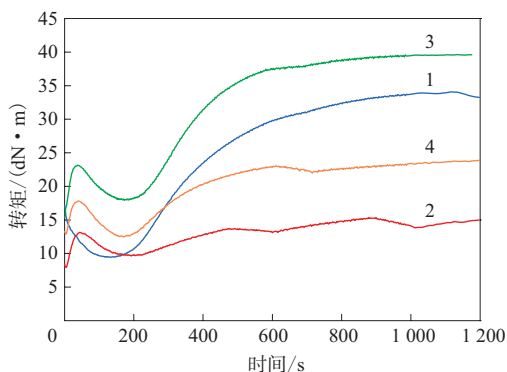


图1 分散剂B-52的FTIR谱

2.2 分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料性能的影响

2.2.1 硫化特性

分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材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。



分散剂B-52用量/份:1—0;2—1;3—2;4—4。

图2 分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料硫化曲线(150 °C)的影响

表1 分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料硫化特性参数(150 °C)的影响

项 目	分散剂B-52用量/份			
	0	1	2	4
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	9.3	8.4	15.4	12.2
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	33.4	15.1	38.9	23.4
t_{10} / s	222	244	248	218
t_{90} / s	733	780	595	579

从图2可以看出,加入分散剂B-52后,复合材料的硫化曲线出现了很明显的变化。

从表1可以看出,随着分散剂B-52用量的增大,复合材料的 t_{10} 和 t_{90} 均呈现出先延长后缩短的趋

势。加入1份分散剂B-52后,复合材料的 F_L 由9.3 dN·m减小至8.4 dN·m;加入2份分散剂B-52后,复合材料的 F_L 增大至15.4 dN·m;继续增大分散剂B-52的用量, F_L 减小。复合材料的 F_{max} 也呈现出与 F_L 一样的变化趋势。特别值得注意的是,一般胶料的硫化曲线总是呈现出未添加分散剂胶料的变化趋势,即转矩先下降再上升。转矩先下降的原因是由于胶料受热软化。但本研究加入分散剂B-52后,复合材料的硫化曲线在早期先出现一个明显的上升,这应归因于分散剂B-52在高温过程中与白炭黑或橡胶分子链产生了某种化学反应,引起了局部交联。推测这种化学反应是分散剂B-52的铵根与白炭黑表面的硅羟基基团($-SiOH$)产生氢键相互作用,或分散剂B-52的羧基基团与白炭黑表面的硅羟基基团产生了缩合反应。

2.2.2 物理性能

分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料物理性能的影响如表2所示。

表2 分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料物理性能的影响

项 目	分散剂B-52用量/份			
	0	1	2	4
结合胶质量分数	0.219	0.249	0.248	0.263
表观交联密度 $\times 10^{-4}/$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.722 6	0.722 8	0.788 6	1.025 9
拉伸强度/MPa	14.7	15.7	19.8	15.9
拉断伸长率/%	604	650	676	655
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	31	33	81	71
绝对磨耗质量/g	0.746 2	0.642 8	0.543 0	0.593 6
耐屈挠性能				
2级龟裂屈挠次数 $\times 10^{-4}$	10.0	11.0	11.9	20.0
6级龟裂屈挠次数 $\times 10^{-4}$	16.5	32.0	32.5	32.5
75℃ $\times$ 72 h热空气老化后				
拉伸强度/MPa	10.7	15.5	18.4	13.7
拉断伸长率/%	501	603	652	627
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	34	69	70	65

从表2可以看出:未添加分散剂B-52的复合材料的结合胶质量分数仅为0.219;添加1,2和4份分散剂B-52之后,复合材料的结合胶质量分数分别提高至0.249,0.248和0.263。这表明分散剂B-52的加入有助于提升复合材料的结合胶含量。这主要是因为分散剂B-52的加入改善了白炭黑在橡胶

基体中的分散性,因此有更大表面积的黑炭黑与橡胶分子链接触,从而增加了白炭黑吸附橡胶分子链的可能。此外,加入1份分散剂B-52对复合材料的表观交联密度基本无影响;之后随着分散剂B-52用量的增大,复合材料的表观交联密度显著增大。

随着分散剂B-52用量的增大,复合材料的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和耐磨性能均出现先提高后降低的趋势;当分散剂B-52用量为2份时,复合材料的这4种性能达到最佳,分别比未添加分散剂B-52的复合材料提高了34.7%,11.9%,161.9%和27.2%。这是因为适量地添加分散剂B-52有利于白炭黑的有效分散。分散剂B-52兼具增塑剂的作用,过量添加反而使胶料的主要性能下降。

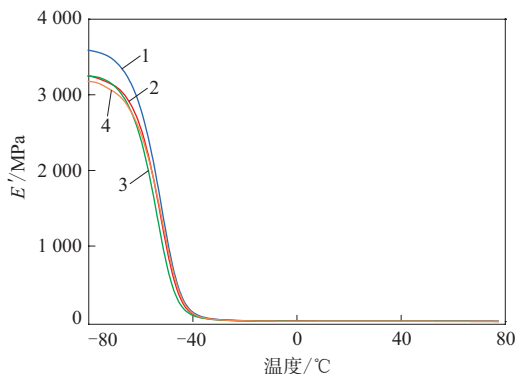
随着分散剂B-52用量的增大,复合材料的2级龟裂屈挠次数增加,当分散剂用量为4份时,复合材料的2级龟裂屈挠次数增加100%;未添加分散剂B-52的复合材料的6级龟裂屈挠次数为16.5万次,而加入1份分散剂B-52就可使复合材料的6级龟裂屈挠次数增加至32万次,此后继续加大分散剂B-52用量,复合材料的6级龟裂屈挠次数不再增加,复合材料屈挠性能提高的原因为分散剂B-52的加入提高了白炭黑在橡胶基体中的分散性,使橡胶-填料相互作用增强,从而有效阻碍了复合材料屈挠过程中微裂纹的产生与扩展^[10]。

经热空气老化后,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率均有所下降。其中,未添加分散剂B-52的复合材料老化后拉伸强度和拉断伸长率保持率分别为72.8%和82.9%,而添加1份分散剂B-52的复合材料分别为98.7%和92.8%。由此可见,分散剂B-52能在一定程度上抑制胶料的老化。此外,老化后,未添加和加入1份分散剂B-52的复合材料撕裂强度提高,而添加2和4份分散剂B-52的复合材料撕裂强度下降,其中分散剂B-52用量为2份时,复合材料老化后的撕裂强度最大,为70 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2.2.3 动态力学性能

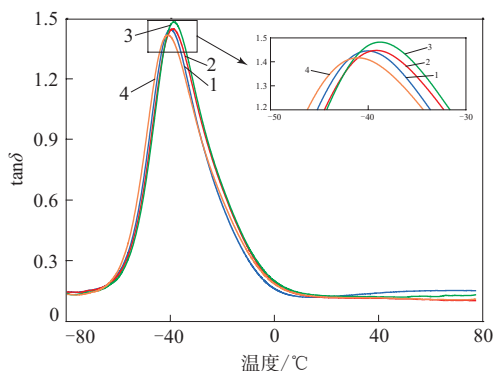
分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料储能模量(E')-温度曲线和损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线

的影响分别如图3和4所示,对动态力学性能参数的影响如表3所示, T_g 为玻璃化温度。



注同图2。

图3 分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料 E' -温度曲线的影响



注同图2。

图4 分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料 $\tan \delta$ -温度曲线的影响

表3 分散剂B-52用量对白炭黑/NR复合材料 动态力学性能参数的影响

项 目	分散剂B-52用量/份			
	0	1	2	4
$T_g/^\circ\text{C}$	-39.7	-38.7	-38.6	-40.7
$\tan \delta$				
0 $^\circ\text{C}$	0.163	0.193	0.210	0.189
60 $^\circ\text{C}$	0.150	0.107	0.122	0.107
80 $^\circ\text{C}$	0.151	0.101	0.130	0.109

从图3可以看出,随着温度的上升,不同分散剂B-52用量的复合材料的 E' 均从一个高数值平台迅速下降至一个低数值平台。这是由于加热过程中复合材料由玻璃态向高弹态转变的缘故。此外,未添加分散剂B-52的复合材料的初始储能模

量(E'_0)为3 589 MPa;加入1份分散剂B-52后,复合材料的 E'_0 下降至3 251 MPa。这是因为分散剂的加入改善了白炭黑在橡胶基体中的分散性,缓解了填料-填料三维网络结构的生成。橡胶体系中填料-填料三维网络结构的存在会使胶料的 E'_0 升高^[10]。当分散剂B-52用量达4份后,胶料的 E'_0 继续下降至3 176 MPa。

从图4和表3可以看出:未添加分散剂B-52的复合材料的 T_g 为-39.7 $^\circ\text{C}$;加入1~2份分散剂B-52后,复合材料的 T_g 提高1 $^\circ\text{C}$ 左右。这是由于分散剂的加入使白炭黑在橡胶基体中分散更均匀,产生了更多的橡胶-填料相互作用,这种相互作用使得橡胶分子链的活动性下降,从而使复合材料的 T_g 向高温方向偏移。当分散剂B-52的用量达4份时,复合材料的 T_g 下降到-40.7 $^\circ\text{C}$ 。这是因为过量的分散剂B-52在橡胶体系中起到了增塑剂的作用,改善了橡胶分子链的柔顺性,从而使复合材料的 T_g 向低温方向偏移。

通常利用胶料在0、60和80 $^\circ\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值来间接评价胶料的抗湿滑性能、滚动阻力和动态生热性能。一般来讲,0 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值越大、60和80 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值越小,表明胶料的抗湿滑性能、滚动阻力和动态生热性能越好^[11]。从表3可以看出,加入分散剂B-52后,复合材料的抗湿滑性能、滚动阻力和动态生热性能均改善。

2.2.4 SEM分析

不同分散剂B-52用量的白炭黑/NR复合材料的SEM照片如图5所示。

从图5可以看出:未添加分散剂B-52时,白炭黑在橡胶基体中分散性不佳,白炭黑团聚导致其在橡胶基体中的粒径较大;加入1份分散剂B-52后,白炭黑的粒径明显变小,在橡胶基体中的分散性明显改善;继续增大分散剂B-52的用量,白炭黑的粒径变得更小,在橡胶基体中分散性更好;当分散剂B-52用量为4份时,在相同放大倍数下,已看不到明显的白炭黑颗粒。

3 结论

(1)随着分散剂B-52用量的增大,复合材料的 t_{10} 和 t_{90} 呈现出先延长后缩短的趋势。

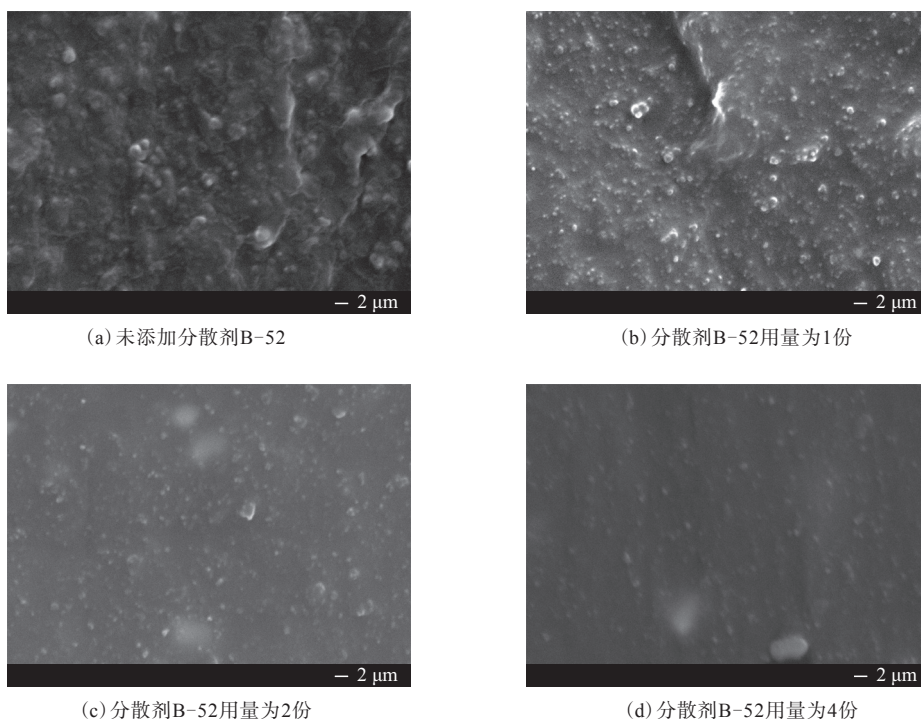


图5 不同分散剂B-52用量的白炭黑/NR复合材料的SEM照片

(2) 分散剂B-52的加入会提高复合材料的结合胶含量和表观交联密度。

(3) 随着分散剂B-52用量的增大,复合材料的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和耐磨性能均呈现先提高后降低的趋势。当分散剂B-52用量为2份时,复合材料的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和耐磨性能分别比未添加分散剂B-52的复合材料提高了34.7%, 11.9%, 161.9%和27.2%。

(4) 加入1~2份分散剂B-52可使复合材料的 T_g 上升1℃左右,但加入过量的分散剂B-52则会使复合材料的 T_g 向低温方向偏移。

(5) 加入适量的分散剂B-52可以提高白炭黑/NR复合材料综合性能的原因为分散剂B-52提高了白炭黑在橡胶基体中的分散性,改善了橡胶-填料的相互作用。

参考文献:

- [1] Omar A A, Ahmed A A, Said A F, et al. Characterization of Carbon Silica Hybrid Fillers Obtained by Pyrolysis of Waste Green Tires by the STEM-EDX Method[J]. Materials Characterization, 2015, 101: 90-96.
- [2] 刘吉文,赵树高. 环保型溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶与白炭黑的相互作用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(7): 777-782.
- [3] 姚彬彬,夏立建,阚泽. 天然虾青素辅助Si-69改性白炭黑/天然橡胶复合材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 66-72.
- [4] 张琳,王玉海,刘震. 偶联剂TESPT、钴盐和异戊橡胶/白炭黑湿法胶对天然橡胶-钢丝粘合性能的影响[J]. 轮胎工业, 2018, 38(9): 545-549.
- [5] 李福崇,王琳蕾,李旭,等. 链中环氧化溶聚丁苯橡胶的制备及性能[J]. 橡胶工业, 2018, 41(5): 331-335.
- [6] 于晓波,吴友平. 硅烷偶联剂KH-792对白炭黑/环氧化天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(4): 202-206.
- [7] 李雯,任衍峰,闫双城,等. 高分散性白炭黑的特性表征及其对胶料性能的影响[J]. 橡胶科技, 2019, 17(6): 322-328.
- [8] 林艳芬. 湿炼法NR/nSiO₂和NR/炭黑复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
- [9] 林桂. 纳米粉体在橡胶基质中的聚集和分散研究[D]. 北京:北京化工大学, 2004.
- [10] Hassan H H, Ateia E, Darwish N A, et al. Effect of Filler Concentration on the Physico-Mechanical Properties of Super Abrasion Furnace Black and Silica Loaded Styrene Butadiene Rubber[J]. Materials and Design, 2012, 34: 533-540.
- [11] 付文. 接枝改性炭黑、白炭黑应用于天然橡胶的性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.

收稿日期: 2020-03-06

Effect of Dispersant B-52 on Properties of Silica/NR Composites

WANG Li, FU Wen, LIN Lezhi, ZHAO Zhuanghong

(Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: The silica/natural rubber (NR) composites were prepared by mechanical blending, and the effect of the addition level of dispersant B-52 on the properties of silica/NR composites was studied. The results showed that, with the increase of the addition level of dispersant B-52, the t_{10} and t_{90} of the composites were extended first and then shortened, bound rubber content and apparent cross-linking density increased, and comprehensive physical properties increased first and then decreased. The composites had the best comprehensive physical properties when the addition level of dispersant B-52 was 2 phr.

Key words: silica; NR; composite; dispersant; dynamic mechanical property; microstructure

桂林橡机工程机械轮胎新型双模液压硫化机交付 桂林橡胶机械有限公司自主研发的首台1 956 mm (77英寸) 工程机械轮胎新型双模液压硫化机正式包装发运, 交付国内客户使用, 并得到客户充分肯定。

与传统的工程机械轮胎机械式硫化机相比, 在同规格双模配置下, 该工程机械轮胎新型双模液压硫化机具备六大优势。一是双模型设计, 主体结构紧凑, 占地空间可节约20%以上; 二是横梁升降采用专利技术——双导柱导向, 升降更加平稳可靠, 重复精度更高; 三是左右模完全独立, 既可单模硫化, 也能实现双模不同规格轮胎硫化; 四是采用伺服双泵液压控制系统, 节能、环保、高效、噪声低, 大大改善了硫化车间的工作环境; 五是硫化辅助时间缩短近25%, 生产效率极大提升; 六是敞开式的结构布局, 维修空间大, 更易于日常操作及维护。

(摘自《中国化工报》, 2020-06-03)

ASTM新成立分委员会, 帮助制定橡胶原材料标准 据美国媒体近日消息, 国际标准组织美国材料与试验协会 (ASTM) 计划成立一个新的橡胶分委员会, 旨在重点研究天然橡胶和天然胶乳的替代来源。

该组织欢迎聚合物专家和行业协会成员加入新分委员会 (D11. 21), 它是ASTM D11橡胶委员

会的一部分, 将制定涵盖“农业种植、原材料加工、原材料的胶体和物理测试以及原材料的在产品和制成品”的标准。

D11. 21分委员会主席Tom Marsh表示, 分委员会将致力于开发除传统巴西橡胶外的其他天然来源聚合物替代品, 所制定标准的受益者将包括所有的利益相关方——从种植者到分销商, 从制造商到配料商, 从消费者到实验室。该分委员会还将在北美和欧洲开放采购和供应, 以补充东南亚和中美洲对全球的供应。

据悉, 医疗设备和个人防护设备 (目前因新冠肺炎疫情肆虐正大量使用) 被列为制成品, 小组委员会将对其进行审查, 因为它们大都由橡胶材料制成。

(朱永康)

一种酸化石墨烯增强氯化橡胶防腐底漆

由安徽新大陆特种涂料有限责任公司申请的专利 (公布号 CN 110862720A, 公布日期 2020-03-06) “一种酸化石墨烯增强氯化橡胶防腐底漆”, 涉及的氯化橡胶防腐底漆由氯化橡胶、树脂、酸化石墨烯、颜料、填料、芳烃溶剂、增塑剂以及其他助剂制成。该氯化橡胶防腐底漆中添加了酸化石墨烯, 具有良好的防腐性能, 成膜性能好, 涂层致密, 水蒸气和氧气等对涂层的渗透率较小。

(本刊编辑部 赵敏)