

不同填料填充集成橡胶对复合材料动态粘弹性能的影响

张 帅¹, 赵素合^{1,2*}, 吴友平^{1,2}, 任月庆¹, 马建华¹

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究炭黑、双相填料和白炭黑对集成橡胶(SIBR)动态粘弹性能的影响。结果表明:SIBR 胶料的门尼粘度, 结合胶质量分数与低场核磁共振曲线均能表征填料与橡胶基体间的相互作用程度, 且三者之间存在着一致的相关性; 与白炭黑和双相填料相比, 炭黑与橡胶基体之间具有最强的相互作用; 3 种填料中, 双相填料在橡胶中具有最弱的填料网络结构, 白炭黑具有最强的填料网络结构。

关键词:集成橡胶; 炭黑; 双相填料; 相互作用; 动态性能

中图分类号: TQ333. 1; TQ330. 38 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)05-0261-06

在对不同填料补强橡胶基体的研究中, 学者们^[1-2]普遍认为填料-橡胶相互作用和填料-填料网络结构在影响填料填充橡胶动态粘弹性能诸多因素中占有很重要的地位。除了补强性能之外, 填料填充橡胶复合材料的玻璃化温度与不同温度下的损耗因子也同样受到填料与橡胶基体之间相互作用的影响。在过去的几十年中, 研究人员^[3-6]通过结合胶测试、动态力学性能分析与核磁共振等测试手段对填料-填料与填料-橡胶相互作用进行了表征。但是, 对于不同的填料(炭黑、白炭黑与双相填料)填充的橡胶复合材料, 目前并没有一个统一的测试手段来描述不同填料填充橡胶中填料-橡胶基体相互作用的强弱。

除了填料-橡胶相互作用, 填料-填料网络结构也是影响橡胶复合材料性能的一个很重要的因素。众所周知, 通过透射电镜扫描可以很容易地看出填料在橡胶基体中的分散情况^[7]; 然而当填料填充量增加到一定值后, 通过直接观察并不能很好地得出填料的分散情况, 而需要借助于其他

非直接手段, 比如橡胶加工分析仪。

本工作研究不同填料(炭黑、白炭黑与双相填料)补强集成橡胶(SIBR)的填料-橡胶相互作用强度、填料-填料网络结构、动态力学性能和物理性能, 以期为研究填料-橡胶相互作用强度与填料-填料网络结构对橡胶性能的影响提供更深层次的见解。

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股份有限公司产品; 炭黑, 牌号 N234, 天津海陆炭黑有限公司产品; 沉淀法白炭黑 VN3, 德固赛(青岛)白炭黑有限公司产品; 双相填料 CSD-PF4210, 美国卡博特化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方组分及用量如表 1 所示。

1.3 设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; M3810C 型门尼粘度计, 北京环峰化工机械实验厂产品; XLD-15 型低场核磁交联密度测试仪, 德国 IIC 创新科技公司产品; RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; VA3000 型动态力学分析仪(DMA), 法国

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50573005); 国家“十五”科技攻关计划项目(2004BA310A41)

作者简介:张帅(1989—), 男, 安徽亳州人, 现就职于京东方科技集团股份有限公司, 博士, 主要从事绿色轮胎胎面胶料结构与性能的研究。

* 通信联系人

表 1 试验配方组分及用量 份

组 分	空白	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
SIBR	100	100	100	100
炭黑	0	65	0	0
双相填料	0	0	65	0
白炭黑	0	0	0	80
偶联剂 Si69	0	0	2.5	6.4

注:配方其余组分和用量为氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,防老剂 D 1,固体石蜡 1.5,硫黄 1.5,促进剂 CZ 2。

01dB-Metravib 公司产品;Hitachi 800-1 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司产品。

1.4 试样制备

白炭黑和双相填料填充橡胶混炼工艺:在室温下,将橡胶、填料与硅烷偶联剂在开炼机上塑炼包辊,在 150 ℃ 的电加热开炼机上混炼 6~10 min,停放 2 h,常温下在开炼机上依次加入剩余小料,混匀后薄通 8 次出片。

炭黑填充橡胶混炼中不需要热辊开炼机,其余步骤同白炭黑和双相填料填充橡胶混炼工艺。

胶料停放 24 h 后采用硫化仪于 150 ℃ 下测定硫化性能,硫化在平板硫化机上进行,条件为 150 ℃ × t_{90} 。硫化胶在室温下停放 12 h 后备用。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度

采用门尼粘度计测试胶料粘度,测试条件为:预热时间 1 min,测试时间 4 min,温度 100 ℃,转子转速 $(2\pm0.02) \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.2 结合胶质量分数

混炼均匀的填料-橡胶混炼胶(不含其他小料)在室温下停放 15 d 后,准确称量 1 g 混炼胶,剪成小块放入平均孔径为 75 μm 的铜网中,并将铜网放入 100 mL 甲苯溶剂中。室温下连续浸泡 72 h,每 24 h 更换一次溶剂,最后将溶剂换为丙酮,连续浸泡 24 h 以便除去甲苯溶剂。最后将浸泡后的铜网与混炼胶放入 60 ℃ 的真空烘箱中干燥至恒质量。混炼胶中结合胶质量分数(w)的计算公式如下:

$$w = \frac{m_0 - (m_1 - m_2)}{m_0}$$

式中, m_0 为浸泡前混炼胶中橡胶的质量, m_1 与 m_2 分别为浸泡前后混炼胶的质量。

1.5.3 弛豫性能

采用核磁交联密度测试仪对生胶与混炼胶的横向弛豫性能进行测试,测试条件为:温度 $(80\pm1) \text{ }^\circ\text{C}$,时间 5 min。

1.5.4 动态力学性能

采用 RPA 对复合材料进行应变扫描,测试条件为:频率 10 Hz,应变范围 0.28%~42%,温度 60 ℃。

采用 DMA 对复合材料进行温度扫描,测试条件为:拉伸模式,温度范围 $-80\sim+100 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 10 Hz,应变 0.1%。

1.5.5 微观结构

采用 TEM 观察填料在硫化胶中的形态结构,测试条件为:加速电压 200 kV,放大 1.95 万倍。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

未填充混炼胶及炭黑、双相填料和白炭黑填充混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]分别为 19.5,54.4,46.9 和 43.4。加入填料后混炼胶的门尼粘度明显提升,这是由于加入填料后,橡胶与填料之间存在着物理相互作用的缘故。对比不同填料填充的混炼胶可知,炭黑填充混炼胶的门尼粘度值最高,白炭黑填充混炼胶最低,双相填料填充混炼胶居中,这是由于 3 种填料表面结构的不同所致。炭黑表面存在的石墨化微结构导致其表面具有较高的结构度^[8],白炭黑表面存在的大量羟基使得白炭黑表面结构度较低,而表面结构度较高的填料与橡胶基体之间存在着更强的结合,因此门尼粘度值高。

2.2 硫化特性

不同填料填充橡胶的硫化特性如表 2 所示。从表 2 可以看出,炭黑填充橡胶的 t_{90} 明显缩

表 2 不同填料填充橡胶的硫化特性

项 目	空白	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.18	9.67	11.46	9.64
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	24.02	38.18	37.61	43.34
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.84	28.51	26.15	33.70
t_{10}/min	4.3	1.4	3.2	4.6
t_{90}/min	7.1	4.6	7.0	7.2

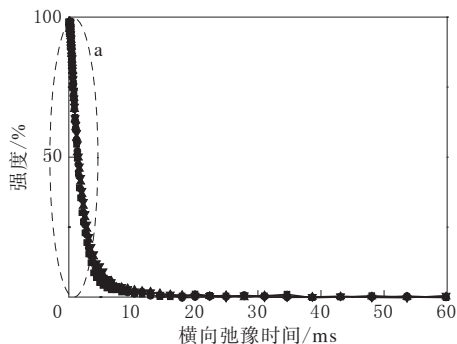
短,而双相填料与白炭黑填充橡胶的 t_{90} 无明显变化,这是由于炭黑呈碱性,有促进硫化的作用。白炭黑填充橡胶的 M_H 最大,这是由于白炭黑的自聚作用形成坚硬的结构所致。白炭黑填充橡胶的 ΔM 最大,双相填料填充橡胶的 ΔM 最小。

2.3 结合胶质量分数

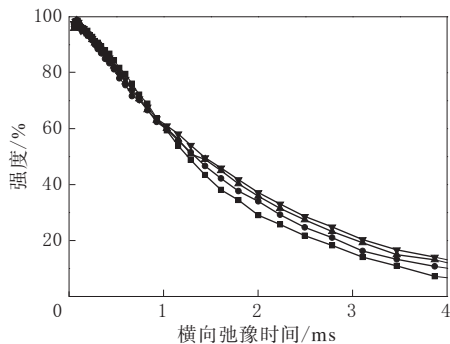
炭黑、双相填料和白炭黑填充橡胶的结合胶质量分数分别为 0.117, 0.106 和 0.068。炭黑填充橡胶的结合胶质量分数最大,其次是双相填料填充橡胶,白炭黑填充橡胶最小。该结果与门尼粘度的测试结果一致,进一步验证了不同填料与橡胶基体之间相互作用的差别。

2.4 弛豫性能

横向弛豫时间曲线能够表征填料表面橡胶分子运动情况,而核磁信号衰减速率越快,表明填料对橡胶分子运动的限制作用越强。未填充与不同填料填充橡胶的横向弛豫时间测试结果如图 1 所示。



(a)原图



(b)局部放大图

▲—未填充。配方编号:■—1[#];▼—2[#];●—3[#]。

图 1 未填充与不同填料填充橡胶的横向弛豫时间测试结果

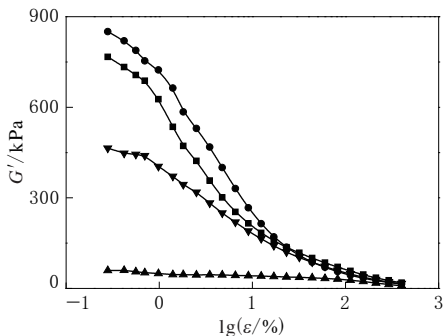
从图 1 可以看出,在开始前 5 ms 的信号快速衰减区域内,3 种填料填充混炼胶的信号衰减速率均快于未填充橡胶,这说明 3 种填料对生胶分子均有一定的束缚作用。炭黑填充混炼胶的信号衰减速率快于双相填料或白炭黑填充混炼胶,这说明炭黑对橡胶分子的束缚作用最强,其次是双相填料,而白炭黑对橡胶分子的束缚作用最弱,即便是白炭黑填充混炼胶中加入了硅烷偶联剂以增强填料与橡胶间的化学偶联作用。

2.5 动态力学性能

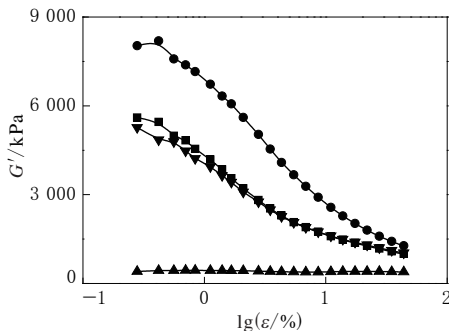
2.5.1 应变扫描

采用混炼胶和硫化胶的储能模量(G')与应变(ϵ)关系曲线来表征复合材料中填料-填料相互作用。随着 ϵ 的增大,未填充橡胶的 G' 无变化。对于加入填料的胶料, G' 随着 ϵ 的增大而减小,Payne 效应受到填料性质的影响。较高的 Payne 效应意味着橡胶复合材料具有较高的填料网络结构,反之亦然。未填充与不同填料填充橡胶的 G' - $\lg \epsilon$ 关系曲线如图 2 所示。

从图 2(a)可以看出,白炭黑填充混炼胶表现



(a)混炼胶



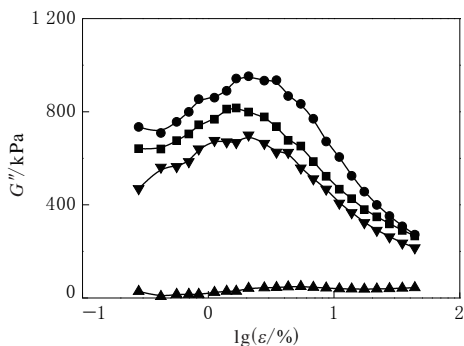
(b)硫化胶

注同图 1。

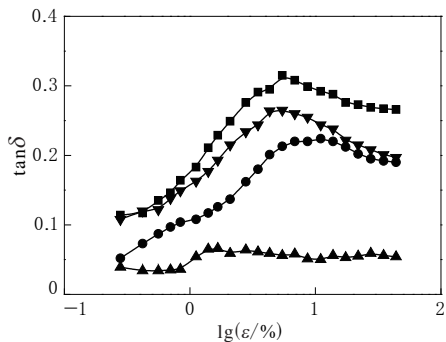
图 2 未填充与不同填料填充橡胶的 G' - $\lg \epsilon$ 关系曲线

出了最高的 Payne 效应,其次是炭黑填充混炼胶,双相填料填充混炼胶具有最低的 Payne 效应。这表明虽然白炭黑填充混炼胶中加入了硅烷偶联剂,但是白炭黑的自聚作用使得填料网络结构较强,因而 Payne 效应更明显。双相填料具有最低的 Payne 效应是因为其表面具有不同表面能,硅原子和炭黑之间的相互阻碍会大大降低其自身的自聚作用;在双相填料配方中加入硅烷偶联剂会进一步降低填料的聚集。从图 2(b)可以看出,不同填料填充硫化胶的 G' 随着 ϵ 增大的变化趋势与混炼胶的变化趋势保持一致。

不同填料填充硫化胶的损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)与 ϵ 的关系曲线如图 3 所示。



(a) G'' - $\lg\epsilon$ 关系曲线



(b) $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 关系曲线

注同图 1。

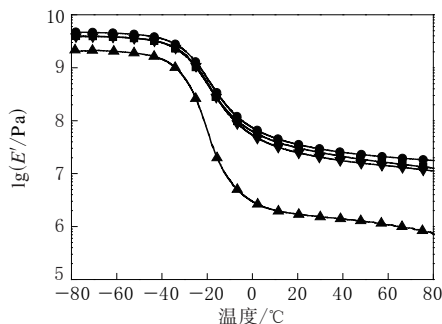
图 3 不同填料填充硫化胶的 G'' - $\lg\epsilon$ 和 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 关系曲线

从图 3(a)可以看出,加入填料的硫化胶的 G'' 均在 2% 应变下存在一个极值。具有最强填料网络结构的白炭黑填充硫化胶的 G'' 最大,而具有最弱填料网络结构的双相填料填充硫化胶的 G'' 最小。从图 3(b)可以看出,炭黑填充硫化胶的 $\tan\delta$ 最大,其次是双相填料填充硫化胶,白炭黑填充硫

化胶最小。这是由于 $\tan\delta$ 是 G'' 与 G' 的比值,其与动态条件下无变化的填料网络结构以及填料网络结构的破坏重建有关,而白炭黑填充硫化胶的 G' 较大,因此 $\tan\delta$ 值较小。

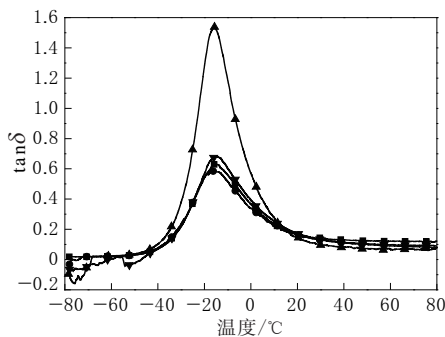
2.5.2 温度扫描

不同填料填充硫化胶的储能模量(E')-温度和 $\tan\delta$ -温度曲线分别如图 4 和 5 所示。



注同图 1。

图 4 不同填料填充硫化胶的 E' -温度关系曲线



注同图 1。

图 5 不同填料填充硫化胶的 $\tan\delta$ -温度关系曲线

从图 4 可以看出,3 种不同填料填充硫化胶的 E' 均高于未填充硫化胶,特别是在高温区(橡胶态区域)。DMA 温度扫描结果与 RPA 应变扫描测试结果基本一致,即白炭黑填充硫化胶的 E' 最大,填料网络结构最强,而双相填料填充硫化胶的 E' 最小,填料网络结构最弱。

从图 5 可以看出,未填充硫化胶和 3 种不同填料填充硫化胶的玻璃化温度(T_g)均无明显变化,但 $\tan\delta$ 峰值存在明显差异。加入填料后的硫化胶 $\tan\delta$ 峰值远远低于未填充硫化胶。

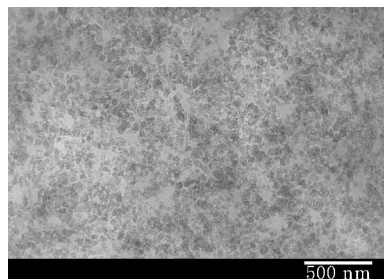
不同填料填充硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值中,双相填料最高,其次为炭黑,白炭黑最低。该顺序与填料

网络结构的强弱保持一致,即硫化胶中填料网络结构越强, $\tan\delta$ 越小。这是由于当胶料处于玻璃化转变区域时,部分橡胶分子链仍被冻结而导致填料网络结构不易被破坏,此时能量损耗主要由分子链间的内摩擦所造成,较强的填料网络结构会使得更多的橡胶分子链被限制在填料网络结构中,明显地减少了分子链运动所导致的内摩擦损耗,从而 $\tan\delta$ 峰值最小。

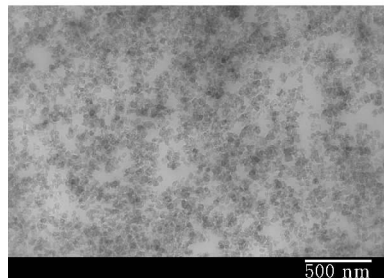
2.6 微观结构

不同填料填充 SIBR 硫化胶的 TEM 照片如图 6 所示。

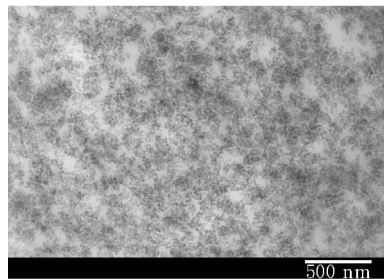
从图 6 可以看出,炭黑或双相填料填充硫化胶中的炭黑聚集体明显少于白炭黑填充硫化胶,即白炭黑分散性最差,双相填料与炭黑的分散情况相差不大,其中双相填料分散性稍好。



(a) 炭黑填充胶



(b) 双相填料填充胶



(c) 白炭黑填充胶

3 结论

(1) 炭黑填充混炼胶的门尼粘度最高,其次为双相填料填充混炼胶,白炭黑填充混炼胶最低;结合胶质量分数测试结果规律与门尼粘度测试结果相同;炭黑填充混炼胶的低场核磁共振信号衰减速率最快,其次是双相填料填充混炼胶,而白炭黑填充混炼胶的信号衰减速率最慢。这表明门尼粘度、结合胶质量分数与低场核磁共振均能表征填料与橡胶基体间的相互作用强度,且三者间存在着一致相关性;炭黑与橡胶基体之间的相互作用最强,其次为双相填料,白炭黑最弱。

(2) 白炭黑填充橡胶的填料网络结构最强,其次为双相填料填充橡胶,炭黑填充橡胶最弱。白炭黑在胶料中的分散性最差,聚集体较多,双相填料与炭黑的分散情况相差不大,其中双相填料分散性稍好。

参考文献:

- [1] Wolff S. Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69 (3): 325-346.
- [2] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Filler-Elastomer Interactions. X. The Effect of Filler-Elastomer and Filler Network Structure on Rubber Reinforcement[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1994, 47(2): 102-107.
- [3] Wu Y P, Zhao Q S, Zhao S H, et al. The Influence of in Situ Modification of Silica on Filler Network and Dynamic Mechanical Properties of Silica-filled Solution Styrene-Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108 (1): 112-118.
- [4] Leopoldes J, Barres C, Leblanc J L, et al. Influence of Filler-Rubber Interactions on the Viscoelastic Properties of Carbon Black-filled Rubber Compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(1): 577-588.
- [5] 马建华, 吴友平. 炭黑与白炭黑补强溶聚丁苯橡胶和乳聚丁苯橡胶胎面胶性能的对比研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(2): 84-90.
- [6] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响(续一)[J]. 轮胎工业, 2007, 27 (11): 648-656.
- [7] Wu Y P, Zhang L Q, Wang Y Q, et al. Structure of Carboxylated Acrylonitrile-Butadiene Rubber (CNBR)-Clay Nanocomposites by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(11): 2842-2848.

图 6 不同填料填充 SIBR 硫化胶的 TEM 照片

[8] Jean L L. A Molecular Explanation for the Origin of Bound Rubber in Carbon Black Filled Rubber Compounds[J]. Jour-

nal of Applied Polymer Science,1997,66(12):2257-2268.

收稿日期:2014-11-02

Influence of Different Fillers on Dynamic Viscoelasticity of SIBR Composite

ZHANG Shuai, ZHAO Su-he, WU You-ping, REN Yue-qing, MA Jian-hua

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The influence of carbon black, carbon-silica dual phase filler (CSDPF) and silica on the dynamic viscoelasticity of SIBR composite was investigated. The results showed that, the filler-rubber interaction could be characterized by Mooney viscosity, content of bonding rubber and low field nuclear magnetic resonance test, and the results from those three tests could be correlated. Compared with silica and CSDPF, carbon black possessed the strongest filler-rubber interaction. It was also found that CSDPF had the weakest filler network structure and silica had the strongest filler network structure in the SIBR composite.

Key words: SIBR; carbon black; carbon-silica dual phase filler; interaction; dynamic property

调整政策助轮胎业渡过难关

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

中国轮胎行业正面临美国“双反”调查,同时国家2015年调高天然橡胶(NR)进口暂定税率,再加上复合橡胶标准对生胶含量的调整,三大压力从原料、成本到市场共同压迫,给轮胎业带来了巨大灾难,可能影响100万相关产业工人的就业。两会期间,多位橡胶界人大代表对此表示了忧虑,甚至提出“中国轮胎行业已到了生死存亡的紧要关头”,并提交建议,希望国家调整有关政策,助轮胎行业渡过难关。

2015年1月1日起,我国NR进口关税暂定税率提高。全国人大代表、软控股份有限公司董事长袁仲雪表示, NR属于战略物资,我国NR自给率只有20%左右,远不能满足国内需要。对战略物资征重税不利于国家产业安全,又严重削弱了我国轮胎企业的国际竞争力。建议国家降低、取消NR进口关税。全国人大代表、中国尚舜化工控股有限公司董事局执行主席徐承秋在向全国人大会议提交的建议中写道, NR进口高关税意味着用胶企业成本大幅提高,不利于其向高端发展。建议国家建立商业收储机制和NR稳定基金,应对NR价格的大幅波动。

美国“双反”对轮胎行业是重大打击。近半年来,我国轮胎企业库存激增,开工率已从立案前的90%下降到55%左右,已有涉案企业破产。35万

轮胎产业工人就业受到直接影响,算上众多配套行业,影响范围将超过100万人。袁仲雪表示,对美国这种严重违反WTO规则的做法,国家应及时出面进行反制,否则将在其他行业、在全世界形成恶劣的示范效应。

风神轮胎股份有限公司董事长王锋认为,美国“双反”或将开启对国有企业采取歧视性措施的先例,对其他行业国企的出口造成潜在影响。建议商务部立即启动产业损害预警机制,在7月10日“双反”终裁前,与美国商务部谈判交涉,以期改变终裁结果。如裁定结果无法逆转,至少要解决对我国国企的不公平待遇问题。

《复合橡胶通用技术规范》拟于2015年7月1日实施,多位代表建议国家暂缓执行。徐承秋表示,《规范》中对生胶含量的设计缺乏科学依据。在没有相应技术支撑的情况下,人为降低复合橡胶中的生胶含量,将在复合橡胶生产、供应、技术、质量、使用等方面造成极大混乱,给轮胎行业的使用带来很大困难。同时,该标准一旦实施,意味着国家将关闭复合橡胶进口的大门,这不仅会大大提高轮胎企业的成本,还会引发国际贸易纠纷。

轮胎界代表还表示,希望国家提高轮胎出口退税率,实行全额退税,以减轻出口企业的负担,也避免被美国商务部在计算我国轮胎倾销幅度时恶意利用。

(摘自《中国化工报》,2015-03-16)