

硫化对炭黑填充丁苯橡胶体系中 多重相互作用的影响

孙 翀, 赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:综合运用硫化仪分析、橡胶加工分析及动态力学分析等表征手段,考察硫化对炭黑填充丁苯橡胶体系中多重相互作用的影响。结果表明:炭黑聚集体的絮凝在硫化初期完成;当炭黑含量达到一定值时,炭黑对混炼胶的补强效果优于相应的硫化胶,且应变扫描对混炼胶的补强效果影响较大;Payne 效应与炭黑的体积含量间存在一定的对应关系;混炼胶的玻璃化温度(T_g)随炭黑含量增大而升高的幅度大于硫化胶;未填充体系硫化前后的 T_g 之差大于填充体系; T_g 及结合橡胶含量均随炭黑含量增大而线性增大。

关键词:丁苯橡胶;炭黑;硫化;填充;多重相互作用;絮凝

中图分类号:TQ 332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)10-0581-06

众所周知,炭黑粒子填充橡胶复合材料须经过硫化才具有使用价值。该复合体系在常规硫化过程中同时受热和交联的作用,硫化胶中存在分子链缠结/交联、橡胶-填料以及填料-填料相互作用,从而赋予硫化胶优异的综合性能。数十年来,国内外研究者从多方面研究了多重相互作用对硫化胶性能的影响,得到了许多很有价值的结论^[1-7]。但由于多重相互作用之间彼此关联,相互影响,难以分离,因此难以分别考察其对相关性能的影响。对炭黑填充体系而言,一方面由于炭黑在弹性体补强材料中具有其他填料不可比拟的性能优势,使其应用范围较广;而另一方面由于炭黑本身的性质,使常用的考察填料-橡胶相互作用的表征方法失效^[8-9],在一定程度上加大了研究的难度。近年来,随着新材料的不断出现以及改性方法的增多,对此类基本问题的研究显得尤为重要。

本工作通过系统地改变炭黑用量,对比考察混炼胶及其相应硫化胶的转矩、Payne 效应、补强因子以及玻璃化温度(T_g)的变化,研究硫化对炭黑填充丁苯橡胶(SBR)体系中多重相互作用的影响,以期通过对这一基本问题的研究,建立相关物

理量之间的定量关系,为新材料研制及对现有材料进行改性提供相应的理论依据和实验支持。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号 1502,中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司产品;炭黑 N330,卡博特公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂 NS 1,硫黄 变量(0,2),炭黑 N330 变量(0,20,40,60,80)。

1.3 试样制备

橡胶与炭黑以及除硫黄外的硫化体系在 Rheomix R3000 型 Haake 密炼机内混合制备混炼胶。先将 SBR 加入密炼机,2 min 后加入小料(不含硫黄),混炼 2 min 后加入炭黑,再混炼 5 min。然后将其在两辊开炼机上下片(此时将样品分为 2 份,其中一份直接下片,另一份混入 2 份硫黄后下片)。不含硫黄的混炼胶记为 C,含有硫黄的混炼胶则记为 V。

1.4 测试分析

1.4.1 硫化曲线测定

采用美国阿尔法科技有限公司的 MDR2000 型无转子硫化仪于 150 °C 下分别测定体系 C 与 V 的硫化曲线;根据所得体系 V 的正硫化时间

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51073084)

作者简介:孙翀(1984—),男,山东青岛人,青岛科技大学讲师,博士,主要从事橡胶材料填充与硫化的研究。

* 通信联系人

(t_{90})对该体系样品进行硫化,制得硫化胶。

1.4.2 橡胶加工分析(RPA)仪应变扫描

采用美国阿尔法科技有限公司的 RPA 2000 型橡胶加工分析仪对混炼胶和硫化胶进行应变扫描,条件:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.25%~0.70%。

1.4.3 动态力学分析(DMA)仪温度扫描

采用德国耐驰公司的 DMA 242 型动态力学分析仪对混炼胶和硫化胶进行温度扫描测试,条件:升温速率 3 ℃·min⁻¹,频率 1 Hz,温度范围 -80~+80 ℃,采用双悬臂梁模式,振幅为 120 μm。

1.4.4 结合橡胶含量测定

精确称取 0.5 g 炭黑填充混炼胶的质量(m_1),封包于已知质量(m_2)的清洁镍网中,浸于 100 mL 甲苯中室温下浸泡 48 h,然后更换溶剂浸泡 24 h,取出镍网真空干燥至恒质量(m_3),则结合橡胶含量(w)为

$$w = (m_3 - m_2 - m_1 w_f) / m_1 w_f \quad (1)$$

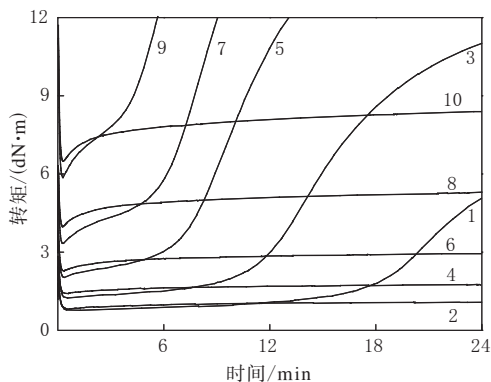
式中, w_f 为混炼胶中填料的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 硫化对炭黑聚集体絮凝的影响

不同炭黑用量[(图注中以 CB 表示炭黑,其后数字为用量(份),下同)]胶料的硫化曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出,对于未加硫黄胶料,在炭黑用量较低(0,20份)的情况下,转矩随硫化时间的



1—CB0-V; 2—CB0-C; 3—CB20-V; 4—CB20-C; 5—CB40-V; 6—CB40-C; 7—CB60-V; 8—CB60-C; 9—CB80-V; 10—CB80-C。

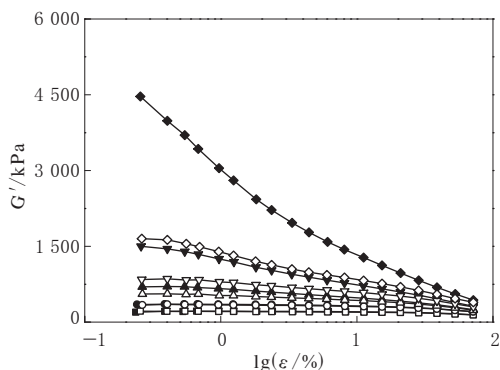
图 1 不同炭黑用量胶料的硫化曲线

延长无明显变化;而在炭黑用量较高(60,80份)的情况下,在受热初期,转矩显著增大,随着受热时间的延长,转矩趋于恒定。该现象表明,炭黑用量增大至一定值时,硫化热效应导致炭黑聚集体絮凝,使转矩值上升。

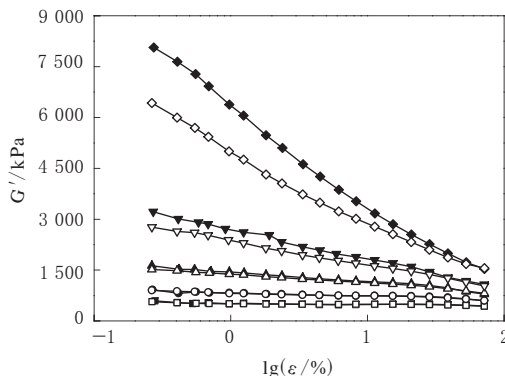
对于添加硫黄胶料,炭黑用量较低(0,20份)时,硫化平坦期转矩较为平稳;而炭黑用量较高(60,80份)时,受热初期转矩的变化趋势与未加硫黄胶料相似。该现象意味着在含有硫黄的胶料体系中,炭黑聚集体的絮凝在硫化初期完成。此外,对于加硫黄胶料,随着炭黑用量的增大,焦烧时间显著缩短。根据普通硫黄硫化机理,硫化过程中释放出硫化氢气体,而炭黑 N330 呈碱性,因此,炭黑用量的增大有利于交联反应的进行^[10]。

2.2 填料-填料相互作用——炭黑聚集体的构成

不同炭黑用量的混炼胶和硫化胶两次应变扫描曲线如图 2 所示。



(a) 混炼胶



(b) 硫化胶

■—CB0-1; □—CB0-2; ●—CB20-1; ○—CB20-2; ▲—CB40-1; △—CB40-2; ▼—CB60-1; ▽—CB60-2; ◆—CB80-1; ◇—CB80-2。

图 2 不同炭黑用量的混炼胶和硫化胶两次应变扫描曲线

从图 2 可以看出,随着炭黑用量的增大,两者的储能模量均随形变量的增大而降低,即呈现出 Payne 效应。较第 1 次应变扫描而言,第 2 次应变扫描时的初始模量均有不同程度的下降。这是由于在第 1 次应变扫描过程中填料网络以及部分填料-橡胶相互作用已受到破坏造成的。

众所周知,低应变下的储能模量是体系中多重相互作用的总贡献,对混炼胶而言,包含分子链缠结、填料-橡胶相互作用以及填料-填料相互作用,而对硫化胶而言,则包含分子链交联/缠结、填料-橡胶相互作用以及填料-填料相互作用。为去除分子链缠结/交联因素,考察硫化前后填料-橡胶以及填料-填料相互作用对储能模量的影响,将低应变(0.25%)下填充胶储能模量与未填充胶储能模量的比值(G'_f/G'_{uf})定义为补强因子,分别考察了混炼胶和硫化胶两次应变扫描得到的补强因子随炭黑含量的变化。

$$G'_f/G'_{uf} = 1 + 2.5\phi + a\phi \quad (2)$$

式中, a 为指前因子, ϕ 为炭黑的体积分数。

补强因子与炭黑含量的关系如图 3 所示。

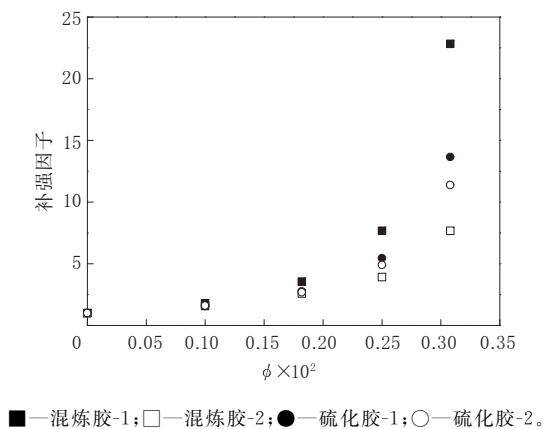


图 3 补强因子与炭黑含量的关系

从图 3 可以看出,混炼胶和硫化胶的补强因子均随着炭黑含量的增多而增大。对于炭黑含量较高的试样,第 1 次应变扫描时,混炼胶的补强效果高于相应的硫化胶;而第 2 次应变扫描时,硫化胶的补强效果要高于相应的混炼胶。该现象表明,当炭黑含量达到一定值时,对混炼胶的补强效果高于相应的硫化胶;且应变扫描对混炼胶的补强效果影响较大。对于混炼胶体系,炭黑-橡胶和炭黑-炭黑相互作用对补强有贡献;对于硫化胶体

系则加入了大分子交联对补强的影响。这可能是由于炭黑在吸附分子链的同时,对硫化体系也具有一定的吸附作用,理论上而言,靠近炭黑表面的橡胶分子链更易形成交联键。而由于在交联键形成之前,炭黑-橡胶相互作用对体系的补强已经具有了一定的贡献,如果在此处形成大分子交联键,两者产生叠加,在去除大分子交联对补强的影响时,会抵消一部分炭黑-橡胶相互作用的贡献,使补强效果受到一定程度的削弱。因此,第 1 次应变扫描时,混炼胶的补强效果高于相应的硫化胶。

结合前述对硫化曲线的分析可知,硫化过程中炭黑聚集体产生絮凝,形成炭黑团聚体。形成的炭黑团聚体很可能存在两种结构:一种是由于分子链无法完全从填料表面解吸附而形成两个或多个炭黑聚集体间的玻璃桥,从而使炭黑聚集体通过玻璃桥形成炭黑团聚体;另一种则是由于分子链能从填料表面完全解吸附而形成的填料聚集体间的直接接触。这两种炭黑团聚体在随后的应变扫描中会起到不同的作用。起桥接作用的分子链之间在硫化过程中形成硫化交联键,这类炭黑团聚体内部存在大分子交联网络。随着形变量的增大,形成硫化交联键的分子链产生有限的伸长。因此,此类炭黑团聚体在应变扫描中只能受到有限的破坏,在去除外力的情况下,由于交联分子链的存在使此类炭黑团聚体在一定程度上能够得以重建;而另一类炭黑团聚体在受到破坏后会吸附分子链,在进行第 2 次应变扫描时,部分填料-橡胶相互作用替代了原来的填料-填料相互作用。因此,第 2 次应变扫描时的初始模量降低。硫化胶中存在第一类炭黑团聚体(见图 4),而混炼胶中则不存在此类炭黑团聚体,因此应变扫描对混炼胶的补强效果影响较大。



图 4 炭黑团聚体结构示意图

自从 Payne 于 1962 年发现填充体系的储能模量随着形变量的增大而呈现非线性下降这一现象以来,许多研究者采用不同方法对 Payne 效应的本质进行研究,并提出了相应的理论模型。研究表明,Payne 效应的大小主要受填料的含量、比表面积、表面性质及其在聚合物基体中分散程度的影响^[11-12]。由于 Payne 效应的提出主要是基于高低应变下储能模量差值($\Delta G'$)与填料含量的关系,被视为填料网络化程度的度量,而硫化和大应变扫描会对填料网络造成一定的影响。因此,本工作基于不同含量炭黑填充的 SBR 体系,考察了硫化和扫描次数对 Payne 效应(以 $\Delta G'$ 表示, $\Delta G' = G_0' - G_\infty'$)的影响,建立了 Payne 效应与炭黑体积分数的数量关系,并提出与 Payne 效应有关的两个参数 k 和 b (见表 1)。

$$\lg(G_0' - G_\infty') = k\phi + b \tag{3}$$

表 1 Payne 效应与炭黑含量相互关系的拟合参数

胶料	k	b	R^2
混炼胶			
1	8	1.8	0.97
2	6	1.8	0.99
硫化胶			
1	9	1.8	0.99
2	8	1.8	0.99

Payne 效应与炭黑体积分数的关系如图 5 所示。

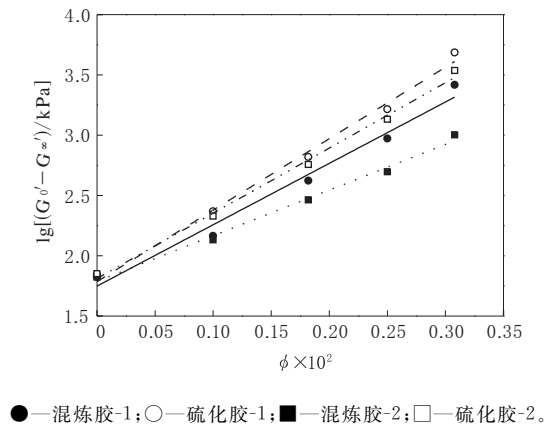


图 5 Payne 效应与炭黑体积分数的关系

从图 5 可以看出,硫化胶的 Payne 效应大于相应炭黑含量时的混炼胶。这是由于在硫化过程中形成了炭黑絮凝体,炭黑-炭黑相互作用增大。

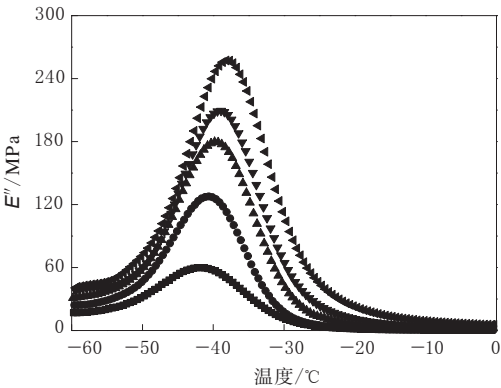
第 2 次扫描时的 Payne 效应低于第 1 次扫描,则是由于炭黑-炭黑相互作用在扫描过程中受到一定程度的破坏所致。

从表 1 可以看出: k 受硫化和形变的双重影响,硫化胶的 k 值高于相应的混炼胶,且第 1 次扫描的 k 值高于第 2 次扫描;而 b 值则不受硫化和形变的影响。由于硫化增大了填料-填料相互作用而形变则降低了填料-填料相互作用,而 k 值的变化恰好与之相对应,故可用 k 值表征填料-填料相互作用的强度。

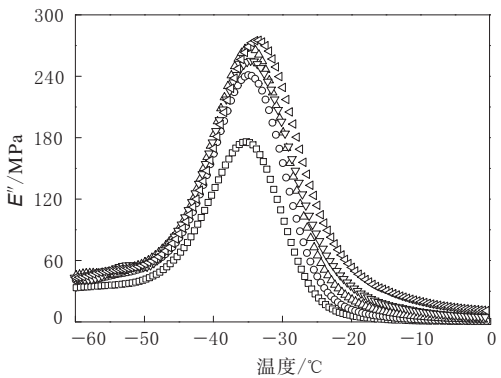
2.3 填料-橡胶相互作用

DMA 是考察填充胶料中多重相互作用的一个有力手段。 T_g 的不同可以反映出体系中填料-橡胶相互作用的变化。本工作采用 DMA 考察硫化前后胶料损耗模量与温度的关系,如图 6 所示。

将损耗模量(E'')最大值对应的温度定义为



(a) 混炼胶



(b) 硫化胶

图 6 混炼胶和硫化胶损耗模量的温度依赖性

T_g , 通过 T_g 的变化考察炭黑含量以及硫化对炭黑-橡胶相互作用的影响, 如图 7 所示。

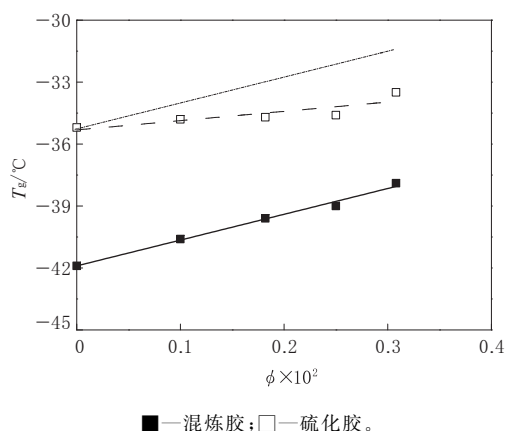


图 7 T_g 与炭黑体积分数的关系

从图 7 可以看出, 混炼胶和硫化胶的 T_g 均随着炭黑含量的增大而略有升高, 混炼胶升高的幅度大于硫化胶。未填充体系硫化前后的 T_g 之差大于填充体系。该现象表明, 炭黑的加入降低了橡胶分子链段的运动性, 并使大分子交联对链段运动性的影响程度降低; 大分子交联对链段运动性的影响高于炭黑含量变化对链段运动性的影响。这是由于随着炭黑含量的增大, 分子链在炭黑表面的吸附点增多, 使链段的运动性受到一定的影响。而在硫化时, 由于炭黑对硫化体系也具有一定的吸附作用, 理论上而言, 靠近炭黑表面的橡胶分子链更易形成交联键, 而此时由于炭黑的吸附作用已经使该处链段的运动性有所降低, 因此交联对其运动性的影响程度降低。

结合橡胶含量被视为评价填料-橡胶相互作用的重要指标, 结合橡胶含量与炭黑用量的关系如图 8 所示。将 T_g 与结合橡胶含量相联系, 从图 7 和 8 还可以看出一个有趣的现象, 即 T_g 和结合橡胶含量均随着炭黑用量的增大而线性增大。该现象意味着 T_g 与炭黑用量的线性相关性可能与结合橡胶含量随炭黑用量的变化有关, 即随着炭黑用量的增大, 形成了更多的结合橡胶, 结合橡胶的链段运动性受到限制, 从而导致胶料的 T_g 增大。

3 结论

(1) 硫化热效应导致炭黑聚集体絮凝, 且炭黑聚集体的絮凝在硫化初期完成。

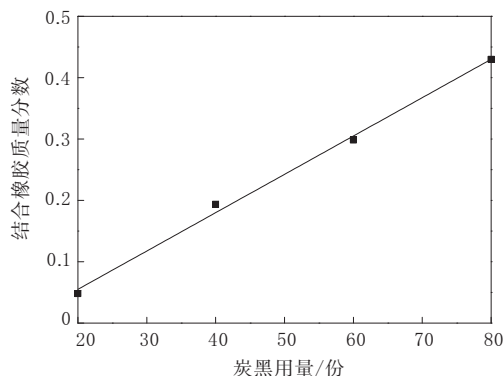


图 8 结合橡胶含量与炭黑用量的关系

(2) 混炼胶和硫化胶的补强因子均随着炭黑含量的增多而增大。当炭黑含量达到一定值时, 其对混炼胶的补强效果优于相应的硫化胶; 且应变扫描对混炼胶的补强效果影响较大。若只考虑炭黑含量、硫化以及扫描次数的影响, 以 $\Delta G'$ 表示 Payne 效应, 则其与炭黑体积分数间存在一定的数量关系, 即 $\lg(G_0' - G_\infty') = k\phi + b$, 其中 k 受硫化和形变的双重影响, 可将 k 视为表征填料-填料相互作用强度的参数。

(3) 混炼胶和硫化胶的 T_g 均随着炭黑含量的增大而略有升高, 且混炼胶升幅大于硫化胶。未填充体系硫化前后的 T_g 之差大于填充体系。 T_g 及结合橡胶含量均随炭黑含量增大而线性增大。

参考文献:

- [1] Masayuki K, Hatsuo I. Verification of Selective Adsorption of Polymer on Filler Surface in a Binary Immiscible Polymer Solution Blend Based on Nanoconfinement: Changing the Aggregate Structure and the Surface Character of Carbon Black [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(16): 6175-6180.
- [2] Omnes B, Thuillier S, Pilvin P. Effective Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber: Experiments and Modeling [J]. *Composites, Part A*, 2008, 39: 1141-1149.
- [3] Yang S, Sun K, Risen W M. Preparation and Thermal Characterization of the Glass Transition Temperatures of Sulfonated Polystyrene-Metal Ionomers [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1990, 28(10): 1685-1697.
- [4] Yano S, Tadano K, Jerome R. Dielectric Properties of a Model Cationic Ionomer [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(24): 6439-6442.
- [5] Gao Z, Zhong X F, Eisenberg A. Chain Dynamics in Coronas of Ionomer Aggregates [J]. *Macromolecules*, 1994, 27(3): 794-802.

- [6] Vanhoorne P, Jerome R, Teyssie P, et al. Filler and Percolation Behavior of Ionic Aggregates in Styrene-Sodium Methacrylate Ionomers[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(10): 2789-2803.
- [7] Kraus G, Gruver J T. Thermal Expansion, Free Volume, and Molecular Mobility in a Carbon Black-filled Elastomer[J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1970, 8(4): 571-581.
- [8] Brown A, Marcadon V, Mele P, et al. Effect of Filler Particle Size on the Properties of Model Nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1499-1511.
- [9] Leu G, Liu Y, Werstler D D, et al. NMR Characterization of

- Elastomer-Carbon Black Interactions[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(18): 6883-6891.
- [10] Cotten G R. The Effect of Carbon Black Surface Properties and Structure on Rheometer Cure Behavior[J]. *Rubber Chem. and Technol.*, 1972, 45(1): 129-144.
- [11] Payne A R. Strainwork Dependence of Filler-loaded Vulcanizates[J]. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1964, 8(6): 2661-2686.
- [12] Kraus G. Mechanical Losses in Carbon Black-filled Rubbers[J]. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 1984, 39(3): 51-53.

收稿日期: 2015-04-10

Effect of Vulcanization on Multiple Interactions of Carbon Black Filled SBR

SUN Chong, ZHAO Shu-gao

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

Abstract: The effect of vulcanization on multiple interactions in carbon black (CB) filled SBR was investigated by means of MDR, RPA and DMA. The results showed that the CB aggregates agglomerated at the initial stage of vulcanization. It was found that when the addition level of CB reached a certain value, the reinforcement effect of CB on the compounds was better than the vulcanizates, and the reinforcement effect was significantly affected by strain sweep. Payne effect was related to the CB volume concentration. The increase of glass transition temperature (T_g) of the compounds with increase of CB volume concentration was larger than that of the vulcanizates. The difference of T_g of unfilled system before and after vulcanization was larger than that of filled system. The T_g and bound rubber content increased linearly with the increase of CB content.

Key words: SBR; carbon black; vulcanization; filling; multiple interactions; agglomerate

朗盛新加坡钕系顺丁橡胶工厂正式投产

中图分类号: F276.7; TQ333.2 文献标志码: D

2015年9月7日,朗盛位于新加坡的钕系顺丁橡胶(NdBR)生产厂正式投产。这座世界级生产基地坐落于裕廊岛上,毗邻朗盛的顺丁橡胶(IIR)工厂,总投资额达2亿欧元,年产能力达14万t,新增了约100个高技术工作岗位。新工厂将逐步释放产能,主要供应不断增长的亚洲NdBR市场,并服务于全球市场。

“新加坡是我们面向亚洲市场的合成橡胶生产中心,这座新落成的顺丁橡胶(BR)工厂与毗邻的IIR工厂巩固了新加坡基地的这一战略地位。”朗盛集团管理董事会主席常牧天(Matthias Zachert)表示。

新加坡的新工厂是朗盛在亚洲的首个NdBR生产基地。朗盛轮胎与特种橡胶业务部(TSR)在美洲与欧洲另外还设有9座生产厂。除了NdBR,该业务部还生产其他品种的BR、溶聚丁苯橡

胶和IIR等。“这座新工厂汇聚了我们其他生产厂的最佳技术与实践经验。现在,我们已经完善了全球生产网络,可以很好地为全球的轮胎行业以及其他行业客户提供服务。”轮胎与特种橡胶业务部全球负责人Jorge Nogueira表示。

NdBR是最为先进的BR,是轮胎胎侧与胎面的关键材料,可提升燃油效率,使绿色轮胎成为可能。这种材料还能降低轮胎磨损,从而提高汽车的安全性与经济性。NdBR可用于制造滚动阻力低、耐用性与安全性俱佳的轮胎。

朗盛与一家全球化工物流服务供应商合作进行的公路测试已经证明,绿色轮胎可将载重汽车的燃油消耗降低8.5%。与德国能源供应商RheinEnergie联合进行的测试表明,绿色轮胎最多可将乘用车在城市交通中的燃油消耗降低7%。

NdBR除了用于制造高性能轮胎之外,还可用于改善高尔夫球、跑鞋与输送带的性能。

(本刊编辑部 黄丽萍)