

不同白炭黑的分散性及其补强天然橡胶的性能研究

付友健,马秀菊,许秋焕

(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

摘要:利用场发射扫描电镜分析普通白炭黑(牌号975[#])和高分散性白炭黑1115MP和1165MP在天然橡胶(NR)中的分散性,研究其对胶料性能的影响。结果表明:高分散性白炭黑在NR中的分散性较好,对NR的补强效果优于普通白炭黑;1165MP在NR中的分散性优于1115MP,其补强硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较大,滚动阻力低,适合低滚动阻力轮胎的开发。

关键词:白炭黑;天然橡胶;分散性;物理性能

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)01-0030-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.01.0030

白炭黑是橡胶制品中重要的补强填料,可以明显改善橡胶复合材料的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能等。特别是在绿色轮胎研发应用中,将纳米白炭黑用于轮胎胎面胶中,不仅可以提高胎面胶的力学性能,还可以降低轮胎的滚动阻力,提高轮胎的抗湿滑性能^[1-2]。由于白炭黑表面具有大量的羟基和硅氧基等,导致其与天然橡胶(NR)和丁苯橡胶等非极性橡胶的相容性很差,在胶料中容易聚集成团,影响胶料的性能和使用。

高分散性白炭黑的分散性有效改善,促进了白炭黑在轮胎中的应用。本工作利用场发射扫描电镜(SEM)分析普通白炭黑和高分散性白炭黑在NR中的分散性,研究其对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,泰国美莱橡胶有限公司产品;普通白炭黑,牌号975[#],山东联科新材料有限公司产品;高分散性白炭黑1115MP和1165MP,比利时索尔维公司产品;偶联剂Si69,山东文兴科技有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,白炭黑(1[#],2[#]和3[#]配方分别为975[#],

作者简介:付友健(1988—),男,山东潍坊人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事材料理化性能研究工作。

E-mail:fuyoujian@triangle.com.cn

1115MP和1165MP) 45,偶联剂Si69 6,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂NS 1.5,促进剂DPG 1。

1.3 主要设备和仪器

SBEN160/120-2X型密炼机,德国克虏伯公司产品;LOH-9000型开炼机,泰国Labtech公司产品;GT-7014H型电热平板硫化机和GT-AI-7000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;JSM-7610F型扫描电镜,日本电子株式会社产品;TIME5420型邵尔A硬度计,北京时代集团公司产品;Roell5019型回弹仪,德国Zwisch公司产品;EPLEXOR 500N型动态热力学分析仪(DMA),德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分3段进行。一段和二段混炼在密炼机中进行。一段混炼转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶(30 s)→白炭黑和偶联剂(60 s)→氧化锌和硬脂酸(100 s)→调整转速,升温至155~165℃(90 s)→排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距为4 mm)45 s,下片,停放24 h。二段混炼转子转速为70 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶(120 s)→调整转速,保持温度为160℃(60 s)→排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距为4 mm)45 s,下片,停放24 h。三段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:二段

混炼胶→硫黄和促进剂→混炼均匀→下片。

采用无转子硫化仪测定混炼胶在150℃的硫化特性、门尼粘度和焦烧时间。混炼胶停放24 h后,在平板硫化机上硫化,硫化条件为145℃×35 min。

1.5 测试分析

1.5.1 SEM分析

白炭黑在乙醇中超声分散后进行SEM测试;取硫化胶试样于液氮中脆断,断面喷金后进行SEM测试。

1.5.2 硫化特性和加工性能

按照GB/T 9869—2014《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》测定150℃下胶料的硫化特性;按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》测定生胶和混炼胶的门尼粘度;按照GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》测定125℃下混炼胶的焦烧时间。

1.5.3 物理性能

按照GB/T 23651—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 硬度测试 介绍与指南》测定硫化胶的硬度;按照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》测定硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率;按照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)》测定硫化胶的撕裂强度。按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》测定硫化胶的回弹值。

1.5.4 动态力学性能

利用DMA并采用双悬臂模式对硫化胶进行温度扫描。测试条件为:温度 -60~80℃,频率 10 Hz,升温速率 3℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑分析

2.1.1 理化性能

3种白炭黑的理化性能如表1所示。

从表1可以看出,高分散性白炭黑的pH值、二氧化硅含量、加热减量略大于普通白炭黑,1115MP的BET比表面积相对最小,975#的BET比表面积较大。

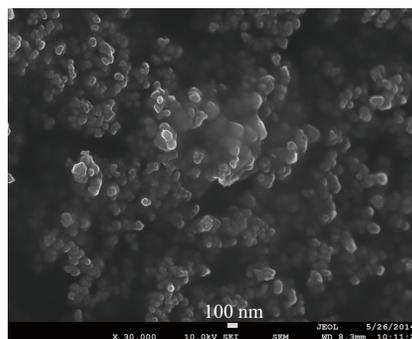
表1 3种白炭黑的理化性能

项 目	975 [#]	1115MP	1165MP
pH值	6.7	7.0	7.4
二氧化硅质量分数	0.90	0.91	0.93
加热减量(105℃×2 h)/%	5.2	6.0	6.1
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	167	103	154

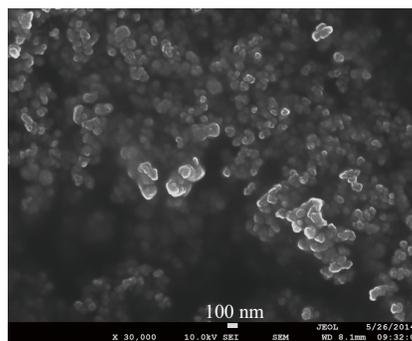
2.1.2 微观结构

3种白炭黑在乙醇中超声分散后的SEM照片如图1所示。

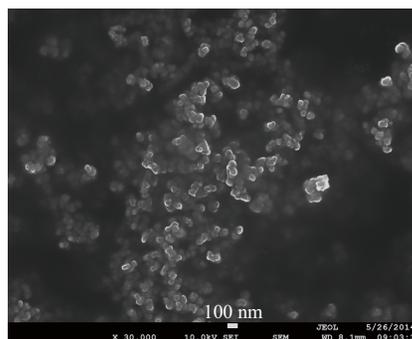
从图1可以看出:3种白炭黑微观结构均为粒子状,形貌较规则,为圆球状颗粒;975[#]在乙醇中的



(a) 975[#]



(b) 1115MP



(c) 1165MP

图1 3种白炭黑在乙醇中超声分散后的SEM照片

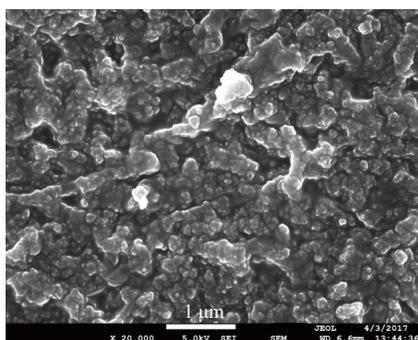
分散性较差,高分散性白炭黑的分散较均匀。

2.2 胶料性能分析

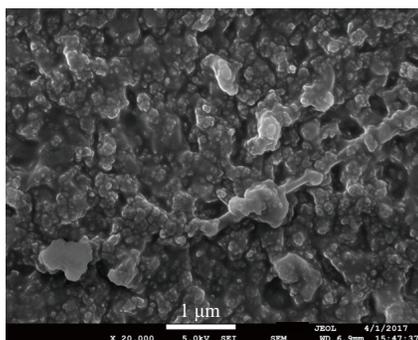
2.2.1 SEM分析

3种硫化胶的SEM照片如图2所示。

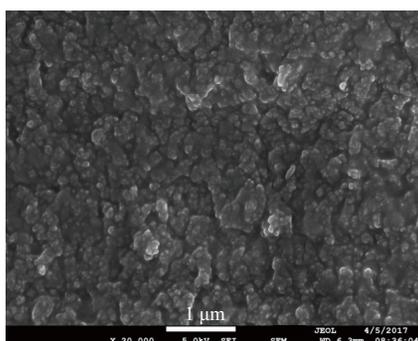
从图2可以看出:1[#]配方硫化胶中白炭黑明显聚集,粒径较大,且分散效果较差;2[#]配方硫化胶中白炭黑适量聚集,粒径较大,分散效果好于1[#]配方硫化胶;3[#]配方硫化胶中白炭黑分散较好,无明显聚集现象。这说明1165MP的分散效果最好,1115MP次之,975[#]较差。



(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方



(c) 3[#]配方

图2 3种硫化胶断面的SEM照片

2.2.2 硫化特性和加工性能

3种混炼胶的硫化特性和加工性能如表2所示。

表2 3种混炼胶的硫化特性和加工性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.72	1.33	1.62
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	13.14	13.26	13.48
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	11.42	11.93	11.86
t_{10} / min	4.56	4.18	4.66
t_{90} / min	10.40	8.94	10.73
$t_{90} - t_{10} / \text{min}$	5.84	4.76	6.07
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	49	45	48
门尼焦烧时间 $t_5(125\text{ °C}) / \text{min}$	20.63	20.28	20.55

从表2可以看出:2[#]配方混炼胶的 F_L 最小,3[#]配方次之,1[#]配方最大,这与白炭黑的比表面积有关;2[#]配方混炼胶的硫化速度最快,这与1115MP的比表面积小有关,白炭黑表面对促进剂具有一定吸附性,比表面积越小,其吸附作用越小,胶料硫化速度越快;两种高分散性白炭黑中,1165MP比表面积较大,其补强混炼胶的门尼粘度较大,焦烧时间较长。

2.2.3 物理性能

3种硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 3种硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	58	59	58
100%定伸应力/MPa	1.9	2.3	2.0
300%定伸应力/MPa	9.3	10.8	9.4
拉伸强度/MPa	22.5	26.7	27.3
拉断伸长率/%	526	570	596
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	73	55	101
回弹值/%	56	60	57

从表3可以看出:定伸应力由大到小的硫化胶配方依次为2[#],3[#]和1[#]配方,拉伸强度和拉断伸长率由大到小的硫化胶配方依次为3[#],2[#]和1[#]配方,撕裂强度由大到小的硫化胶配方依次为3[#],1[#]和2[#]配方;综合各项性能可知,添加1165MP的3[#]配方硫化胶具有良好的物理性能,这与1165MP的分散效果好、比表面积大有关;1115MP的比表面积较小,补强效果略差,其补强硫化胶的撕裂强度小、定伸应力略大、回弹性能较好;高分散性白炭黑胶料的综合物理性能优于普通白炭黑胶料,且1165MP的补

强效果更好。

2.2.4 动态力学性能

在一定频率范围内,可用0℃时的损耗因子(tanδ)值表征硫化胶的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;60℃时的tanδ值表征硫化胶的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低^[3]。3种硫化胶0和60℃时的tanδ值如表4所示。

表4 3种硫化胶0和60℃时的tanδ值

温 度	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
0℃	0.11	0.11	0.11
60℃	0.07	0.06	0.07

从表4可知,3种白炭黑补强硫化胶0和60℃时的tanδ值相差不大,均具有较低的滚动阻力,适合低滚动阻力轮胎的开发应用。

3 结论

高分散性白炭黑在NR中的分散性较好,对NR的补强效果优于普通白炭黑,1165MP在NR中的分散性优于1115MP,其补强硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较大,滚动阻力低,适合低滚动阻力轮胎的开发。

参考文献:

- [1] Pan X-D. Wet Sliding Friction of Elastomer Compounds on a Rough Surface under Varied Lubrication Conditions[J]. Wear, 2007, 262 (5-6):707-717.
- [2] 钱燕超. 1. 纳米二氧化硅(SiO₂) 在丁苯橡胶(SBR) 基体中的分散和聚集研究;2. 溴化酚醛树脂对EPDM胶料硫化特性的影响[D]. 北京:北京化工大学,2006.
- [3] 刘大晨,吴新亮,汤琦,等. 稻壳源白炭黑/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2016,63(8):458-463.

收稿日期:2018-08-16

Study on Silica Dispersion and Properties of Silica Reinforced Natural Rubber

FU Youjian, MA Xiuju, XU Qihuan
(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The field emission scanning electron microscopy was used to analyze the dispersion of ordinary silica (brand 975[#]) and high-dispersion silica 1115MP and 1165MP in natural rubber (NR), and the effect of silica on the properties of the compound was investigated. The results showed that, the dispersion of high-dispersion silica in NR was better, and their reinforcing effect on NR was better than that of ordinary silica. The dispersion of 1165MP in NR was better than that of 1115MP, and the tensile strength and tear strength of 1165MP reinforced vulcanizate were higher, and the rolling resistance was low, which was suitable for the development of low rolling resistance tires.

Key words: silica; natural rubber; dispersion; physical property

三角轮胎入选2018年国家技术创新示范企业

2018年12月3日,工业和信息化部公布了2018年国家技术创新示范企业名单,共有68家企业入选,三角轮胎股份有限公司成为2018年度轮胎行业唯一一家上榜的企业。

该名单是工业和信息化部与财政部共同认定、联合发布的,是国家对获选企业创新能力的肯

定。入选国家技术创新示范企业在创新机制、技术与人才建设和技术创新产出与效益方面均有突出表现,具有核心竞争能力和行业领先地位、较强的盈利能力和较高的管理水平。

国家技术创新示范企业实行动态管理,每三年复核评价一次。

(本刊编辑部)