

# 湿法复合技术制备白炭黑/丁苯橡胶复合材料

叶欣<sup>1</sup>, 董绪超<sup>1</sup>, 江枫丹<sup>1</sup>, 张立群<sup>1,2</sup>

(1. 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;

2. 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 通过对水相中白炭黑进行表面有机化改性, 解决了白炭黑在湿法复合工艺中沉降损失的问题, 并制得白炭黑/丁苯橡胶复合材料。该材料与干法复合制得的材料相比, 具有较高的拉伸强度、撕裂强度, 动态温升低, 压缩永久变形小。

**关键词:** 湿法复合; 有机化改性; 白炭黑; 丁苯橡胶; 复合材料

沉淀法白炭黑是橡胶工业重要的补强材料, 其微观结构和聚集体形态与炭黑类似, 在橡胶中有相近的补强性能, 主要用于鞋类、轮胎和其它浅色橡胶制品。近年来, 由于欧洲和北美对环保和节能的要求日益严格, 以及双官能团有机硅烷的成功开发, 不依赖于石油资源的白炭黑受到越来越广泛的重视和研究。将其用于轮胎胎面上, 在保持轮胎较好的抗湿滑性的基础上还能降低轮胎的滚动阻力, 节油和减少汽车废气排放效果显著。

由于白炭黑有内部聚硅氧烷和外表面的活性硅醇基及其吸附水, 所以表面能较大, 聚集体总倾向于凝聚。因此, 它与非极性橡胶的相容性差, 分散非常困难。而填料与填料、填料与橡胶基体间的相互作用所带来的填料分散状况, 以及填料与基体间的界面结合状况基本决定了填料/橡胶复合材料的所有力学性能。如填料与填料弱的相互作用有利于填料在橡胶基体中的分散, 从而真正起到纳米填料的纳米增强效果, 而填料与橡胶基体间强的化学界面结合将使复合材料具有低的滞后损失和好的耐磨性能, 一定的物理吸附界面则有利于提高材料的抗张强度和抗撕裂性能。所以, 实现填料在橡胶基体中优异的纳米级分散以及填料与基体之间可控的界面结合是实现橡胶复合材料高性能化的必由之路。

湿法复合技术是指在液相中完成填料与橡胶基体的混合过程, 包括溶液混合和乳液混合。其最大优点就是填料分散性好, 能有效避免粉体填

料的飞扬污染, 加上与其它配合材料的混合效果好, 可以节省能源, 加工非常方便, 适合单一产品大量连续化生产。

该技术已被广泛用于纳米填料/橡胶纳米复合材料的制备, 如乳液法制备丁腈橡胶/石墨纳米复合材料, 乳液插层法制备粘土/丁苯橡胶(SBR)纳米复合材料等。值得关注的是卡博特公司采用连续湿法复合技术制备得到了炭黑分散均匀、材料性能优异的炭黑/天然橡胶纳米复合材料(CEC)。

本工作采用湿法复合技术, 通过对水相中白炭黑进行表面有机化改性, 研究解决了白炭黑在湿法复合工艺中的沉降损失问题, 实现了白炭黑/SBR的湿法复合, 同时还增强了白炭黑与SBR基体之间的界面结合, 获得了压缩永久变形小的复合材料。

## 1 实验

### 1.1 原材料及配方

原材料: 丁苯胶乳和SBR1502, 吉林化学工业有限公司产品; 白炭黑 HI-sil 255N, 江西南吉化学工业有限公司产品; KH590, 南京能德化工有限公司产品; 其它配合剂均为市售品。

配方: SBR 100, 白炭黑 变量, 硬脂酸 2, 氧化锌 5, 促进剂 D 0.5, 促进剂 DM 0.5, 促进剂 TMTD 0.2, 防老剂 4010NA 1.0, 硫黄 2.0, Si69 白炭黑质量的 10%。

1 2 试样制备

60 g 白炭黑与适量去离子水在高速剪切机(21 500 r · min<sup>-1</sup>)的剪切下制备得到很稠的白炭黑浓浆,含 100 g SBR 的丁苯胶乳倒入低速搅拌的浓浆中,二者混合均匀后倒入搅拌中的氯化钙溶液絮凝,烘干得到母胶,记为 SCR。

60 g 白炭黑与适量去离子水在高速剪切机(21 500 r · min<sup>-1</sup>)的剪切下制备得到很稠的白炭黑浓浆,6 g 的 KH590 滴加到置于 80 ℃水浴中的浓浆中,二者搅拌反应,取出后在室温下加入含 100 g SBR 的胶乳,混合均匀后倒入搅拌中的氯化钙溶液絮凝,烘干得到母胶,记为 MSCR。

依照 MSCR 试样的制备方法,调整有机化处理工艺,分别制得含 30, 40, 50, 60 份白炭黑的母胶试样,分别记为 30, 40, 50, 60。

各母胶试样在开炼机上加入其它配合剂混炼均匀得相应混炼胶。

将 100 g SBR 与 40 g 白炭黑与其它配合剂在开炼机上直接混炼均匀制得混炼胶,记为 DC。

将 100 g SBR 与 40 g 白炭黑和 4 g KH590 在开炼机上混合均匀后,过 150 ℃热辊 5 min 原位处理,冷却至室温后在开炼机上加入其它配合剂,混炼均匀制得混炼胶,记为 IMDC。

40 g 白炭黑与 4 g KH590 在万能粉碎机中混合分散后于 80 ℃烘箱中预处理,得到改性白炭黑,将改性白炭黑,其它配合剂在开炼机上加入到 100 g SBR 中混炼均匀制得混炼胶,记为 PMDC。

硫化胶在平板硫化机上制备,硫化条件为 150 ℃× t<sub>90</sub>。

1 3 分析与测试

在 600 ℃下采用马弗炉烧蚀 6 h 制备的母胶,测量白炭黑的实际复合量。用甲苯测母胶的结合胶。采用美国埃迩法公司生产的 RPA 2000 橡胶加工分析仪测试母胶的 Payne 效应,考察母胶中白炭黑的网络结构(60 ℃, 1 Hz 应变扫描),同时用其测定混炼胶的硫化特性。强伸性能按 ASTM 标准进行测试。压缩生热性能采用 YS · 25型压缩疲劳试验机按照 GB 1687—1993 测试,环境温度为 55 ℃,试验负荷 1.01 MPa,冲程值 4 mm,试验时间为 25 min,压缩频率 30 Hz。耐磨性能采用江都市明珠试验机械厂生产的

MZ-4061 型阿克隆磨耗试验机进行测试。

2 结果与讨论

2 1 湿法复合技术的实现

根据马弗炉的烧蚀结果,SCR 和 MSCR 两个母胶中白炭黑分别为 38 份和 56 份,则白炭黑的复合率分别为 63 %和 93 %。由此可见,随着偶联剂的加入,白炭黑表面羟基含量减少,表面自由能降低,与橡胶亲和性提高,更易于分散在丁苯胶乳中,在絮凝瞬间,更容易与 SBR 基体共沉而不至于因为白炭黑的高密度在水中沉降。白炭黑表面的有机化改性有效解决了其沉降损失问题。偶联剂改性前后湿法复合材料的性能见表 1 和表 2。

表 1 偶联剂改性前后湿法复合材料的硫化特性

| 项 目                                       | SCR   | MSCR  |
|-------------------------------------------|-------|-------|
| t <sub>10</sub> /min                      | 17.52 | 5.40  |
| t <sub>90</sub> /min                      | 87.45 | 81.68 |
| M <sub>L</sub> /(dN · m)                  | 23.67 | 34.90 |
| M <sub>H</sub> /(dN · m)                  | 51.89 | 55.31 |
| M <sub>H</sub> — M <sub>L</sub> /(dN · m) | 28.22 | 20.41 |

表 2 偶联剂改性前后湿法复合材料的物理性能

| 项 目                          | SCR  | MSCR              |
|------------------------------|------|-------------------|
| 邵尔 A 型硬度/度                   | 68   | 74                |
| 100%定伸应力/MPa                 | 1.4  | 4.0               |
| 300%定伸应力/MPa                 | 1.9  | 9.7 <sup>1)</sup> |
| 拉伸强度/MPa                     | 17.9 | 18.5              |
| 拉伸伸长率/%                      | 937  | 295               |
| 拉伸永久变形/%                     | 26   | 6                 |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 35.0 | 34.6              |

注: 1) 200%定伸应力。

从表 1 可以看出,滴加偶联剂对白炭黑表面改性后,复合材料的焦烧时间和硫化时间都缩短。因为未改性白炭黑表面富集的硅羟基呈弱酸性,会吸附硫化活化体系中的氧化锌,降低了氧化锌对硫化体系的活化促进作用,改性后白炭黑表面羟基含量减少,硫化延迟的现象减弱。M<sub>L</sub>在一定程度上反映了胶料的门尼粘度,表面改性后的白炭黑实际复合量增大,填料的体积效应造成了 M<sub>L</sub> 的增大。从 M<sub>H</sub> 与 M<sub>L</sub> 的差值可以看出,滴加偶联剂改性的材料交联程度比较低。

SCR 和 MSCR 结合胶含量的测试结果分别为 8.1 %和 57.1 %,对白炭黑表面进行改性后,母

胶中结合胶含量显著上升,远远超过因填料含量增大带来结合胶含量增大的影响,说明白炭黑与 SBR 分子链之间存在强的相互作用。从表 2 的物理性能值亦可以看出,白炭黑表面改性后,复合材料的定伸应力显著上升。结合表 1,尽管 MSCR 的交联程度不及 SCR,但因其较高的填料/基体相互作用,其拉断伸长率因滑移链的减小而骤减,拉断永久变形减小。

2 2 不同白炭黑用量的母胶性能

调整改性工艺后,采用 MSCR 制备工艺试制不同填料用量的母胶时,絮凝液澄清,基本没有白炭黑损失,烧蚀试验结果也表明白炭黑的复合率超过 97 %。

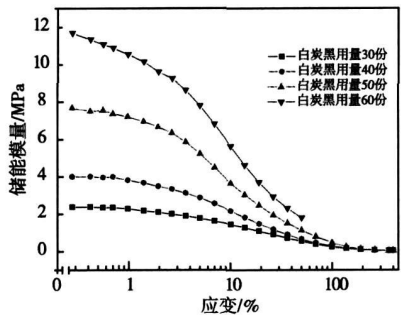
图 1 为不同填料用量母胶各种动态力学性能参数的应变依赖性。从图 1(a)中可以看出,随着填料用量的增大,填料体积效应增大,母胶在小应变振幅下的储能模量逐渐升高,填料网络结构增多。

随着应变振幅的提高,填料网络遭到破坏,储能模量下降,图 1(b)中的耗能模量在填料用量大时出现峰值。Payne 认为,填充橡胶在动态应变中损耗能量,进而导致损耗模量主要由填料网络的打破与重建控制。如图 1(b)中,填料用量达到 50 份时,母胶中的填料网络结构比较丰富,应变振幅让填料网络的打破与重建达到平衡时耗能模量最大。到达大应变振幅后,填料网络被完全破坏掉,填料只剩下流体动力学效应,储能模量和耗能模量都降为最低值。此时,填料与橡胶基体界面之间的摩擦是损耗因子的主要构成部分,填料用量大,界面面积大,则摩擦力大,所以在填料网络遭到完全破坏后,损耗因子发生逆转,填料用量大的损耗因子大。

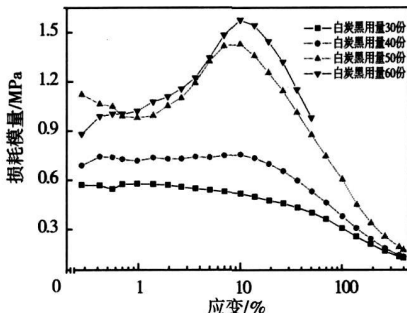
小应变振幅下,填料网络未遭到破坏,能量损耗主要来源于基体分子链的运动,所以含胶率高、填料用量小的母胶具有较大的损耗因子[如图 1(c)所示]。

60 份白炭黑母胶样品在应变为 50 % 之后超出仪器测试范围。

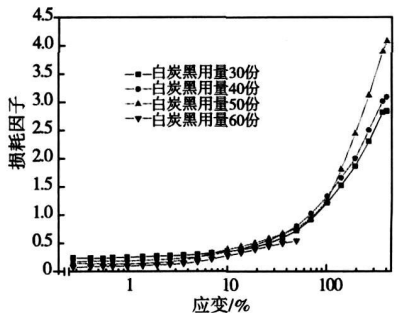
表 3 是不同填料用量湿法复合材料的物理性能。从表中可以看到,随着填料用量的增大,复合材料的硬度、定伸应力逐渐增大,表征填料与聚合



(a)



(b)



(c)

图 1 不同白炭黑用量的母胶动态力学性能的应变依赖性

表 3 不同填料用量的湿法复合材料物理性能

| 项 目                        | 30   | 40   | 50   | 60   |
|----------------------------|------|------|------|------|
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 59   | 62   | 67   | 70   |
| 100%定伸应力/MPa               | 1.4  | 1.7  | 2.3  | 2.8  |
| 300%定伸应力/MPa               | 6.4  | 10.3 | 15.8 | 20.8 |
| 拉伸强度/MPa                   | 16.0 | 23.4 | 21.1 | 22.4 |
| 拉断伸长率/%                    | 440  | 426  | 350  | 319  |
| 拉断永久变形/%                   | 4    | 4    | 10   | 6    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 41.7 | 40.9 | 42.2 | 41.5 |
| 300%定伸应力/100%定伸应力比         | 4.57 | 6.06 | 6.87 | 7.43 |

物相互作用的 300 % 定伸应力/100 % 定伸应力比也逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小。

2 3 湿法复合材料与干法复合材料的性能对比

采用湿法复合技术制备了白炭黑/SBR 复合

材料, 基于此技术能够降低能耗和粉尘污染的优点, 与干法复合技术制得的复合材料进行性能对比, 以期发掘其性能优势, 扩大其应用。表 4 列出了相同配方分别采用干法和湿法复合技术制备所得复合材料的性能。可以看出在相同的配方下, 与干法复合制得的材料相比, 湿法复合得到的材料具有基本一致的硬度、定伸应力和磨损性能, 较高的拉伸强度和撕裂强度, 较低的门尼粘度、拉断永久变形、动态温升和压缩永久变形, 说明湿法复合材料中白炭黑具有较好的分散, 并且白炭黑与橡胶基体之间有良好的界面结合作用。

3 结 论

对较稳定的白炭黑水浆进行白炭黑表面的有机化改性, 可以解决白炭黑在与丁苯胶乳湿法复合过程中沉降损失的问题, 同时提高了白炭黑与 SBR 之间的界面结合。采用该技术制备的白炭黑/SBR 复合材料与干法复合技术制备的材料相比, 定伸应力相当, 拉伸强度、撕裂强度高, 动态温

表 4 湿法复合材料与干法复合材料的性能对比

| 项 目                                      | DC    | IMDC  | PMDC   | 40    |
|------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|
| $t_{10}/\text{min}$                      | 0.42  | 2.73  | 0.65   | 0.35  |
| $t_{90}/\text{min}$                      | 62.88 | 42.18 | 51.83  | 19.98 |
| $M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$         | 6.89  | 2.59  | 4.46   | 4.40  |
| $M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$         | 30.92 | 12.19 | 15.63  | 13.38 |
| $M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$   | 24.03 | 9.6   | 11.17  | 8.98  |
| 门尼粘度 $ML_1(1+4)100^\circ\text{C}$        | 85.17 | 77.45 | 104.37 | 78.88 |
| 邵尔 A 型硬度/度                               | 70    | 59    | 63     | 62    |
| 100% 定伸应力/MPa                            | 1.4   | 1.4   | 1.9    | 1.7   |
| 300% 定伸应力/MPa                            | 2.5   | 9.5   | 11.4   | 10.3  |
| 拉伸强度/MPa                                 | 17.7  | 16.8  | 16.5   | 23.4  |
| 拉断伸长率/%                                  | 783   | 395   | 375    | 426   |
| 拉断永久变形/%                                 | 22    | 6     | 8      | 4     |
| 撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 36.1  | 29.9  | 30.8   | 40.9  |
| 动态温升/ $^\circ\text{C}$                   | 30.7  | 21.9  | 22.5   | 18.4  |
| 压缩永久变形/%                                 | 15.6  | 5.1   | 6.2    | 2.3   |
| 阿克隆磨耗量/ $\text{cm}^3$                    | 1.47  | 0.15  | 0.16   | 0.15  |

升, 压缩永久变形小。进一步改进工艺参数稳定性, 应该能够制得高分散、界面结合可控的纳米复合材料。

参考文献: 略



米其林推出新型装载机用轮胎

据美国《轮胎评论》报道, 米其林北美公司推出了一种商品名为“Michelin XHA 2”的装载机用轮胎。这种轮胎是专门为采石场、水泥厂和建筑工地用装载机而设计的, 可以大幅降低操作费用、缩短停机时间和改善工作条件。这种新型轮胎的特点是, 胎面特别耐磨蚀, 胎侧附有保护筋, 并且采用了能吸收噪声的胶料。到 2010 年将先后有 20 5R25, 23 5R25, 26 5R25 和 29 5R25 四种规格的产品投放市场。

郭 宜

韩国轮胎公司推出轻型载重汽车/  
多用途车辆高性能冬季轮胎

韩国轮胎美国公司最近推出了 26 个新规格的 I \*Pike RW11 冬季轮胎, 以满足北美市场对

冬季轮胎的需求。该款轮胎适用于轻型载重汽车/多用途车辆, 适合装配 13~20 英寸轮辋。

韩国轮胎公司称, 越来越多的轻型载重汽车和多用途车辆具有较大的负载能力, 特别要求轮胎在冬季路面条件下的牵引性能和抓着力性能好, 因此对这些轮胎的胎面花纹结构和胶料配方设计要求不断提高。

罗永浩

联邦轮胎公司推出  
低滚动阻力旅行车轮胎

联邦轮胎公司近日推出一款低滚动阻力旅行车轮胎——Xtramile XR01 轮胎, 2009 年第一季度共推出 12 种规格: 165/65R13, 165/70R13, 165/70R14, 175/70R13, 185/60R14, 185/65R15, 195/55R15, 195/60R14, 195/60R15, 195/65R15, 205/60R15, 205/65R15。该款轮胎采用独特的耐磨胎面胶和胎面花纹结构, 滚动阻力低, 行驶稳定性和抗水滑性能好, 适合装配的轮辋直径为 13~15 英寸。

罗永浩