

红外光谱法研究炭黑N234与橡胶的相互作用

丁文丽¹, 曹翠玲¹, 王小菊², 王超¹, 吴爱芹¹, 刘爱芹¹

(1. 思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045; 2. 怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要: 利用红外光谱法测试添加不同用量炭黑N234的橡胶基团特征峰红移(向低波数方向移动)情况, 研究炭黑N234与橡胶的相互作用。结果表明: 添加炭黑N234后, 天然橡胶(NR)、溶聚丁苯橡胶(SSBR)、乳聚丁苯橡胶(ESBR)和顺丁橡胶(BR)红外光谱特征峰均发生不同程度的红移现象, NR的亚甲基特征峰红移程度最大, 炭黑N234与NR的作用最强; 随着炭黑N234用量增大, 各橡胶不同基团的特征峰红移程度不同, 不同基团与炭黑N234的相互作用不同; 橡胶并用时基团特征峰红移程度基本不受影响; 添加炭黑N234的硫化并用胶的基团特征峰红移规律与混炼并用胶相同。

关键词: 红外光谱; 炭黑N234; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 相互作用; 红移; 特征峰

中图分类号: O657.61; TQ330.38⁺1; TQ332/3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)01-46-04

在橡胶中加入填料可以改善胶料的加工性能, 提高成品性能, 延长成品使用寿命, 降低生产成本。炭黑是橡胶工业的主要补强剂, 其通过与橡胶形成结合胶来提高胶料的物理性能^[1]。炭黑与橡胶的相互作用对轮胎的滚动阻力、生热、耐磨性能和抗湿滑性能等有一定的影响^[2]。目前广泛接受的橡胶补强理论有结合胶理论、分子链滑动理论、填料网络理论、炭黑表面结构理论及范德华网络理论^[3]。

现在表征炭黑与橡胶相互作用的测试方法有结合胶法、溶胀指数法、核磁共振光谱法等。结合胶法测试未硫化填充胶中不能被橡胶良溶剂抽提出来的橡胶(结合胶)含量, 作为与填料-聚合物相互作用有关的填料表面活性度的度量^[3]; 溶胀指数法反映硫化胶的交联密度^[4]; 核磁共振光谱法利用H-NMR弛豫表征胶料的交联密度^[5]。红外光谱法作为实验室常用的测试方法, 在炭黑与橡胶相互作用研究中的应用较少。刘莉等^[6]用红外光谱法研究天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)与炭黑之间的作用, 利用加入炭黑后橡胶基团特征峰红移(向低波数方向移动)表征炭黑与橡胶的相互作用, 红移程度越大, 炭黑与橡胶的相互作用越强。

本工作通过分析加入不同用量炭黑N234的

NR, BR, SBR及其并用胶的红外光谱红移情况, 探讨炭黑N234与橡胶的相互作用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, BR, 溶聚SBR(SSBR)、乳聚SBR(ESBR)和炭黑N234均为市售产品。

1.2 主要仪器

TENSOR 27型红外光谱仪, 德国布鲁克公司产品。

1.3 试样制备

将不同用量炭黑N234与橡胶制成混炼胶和硫化胶试样系列(如表1所示)。

表1 试样主要组分

配方系列	主体材料(100份)	炭黑N234用量/份	胶料类型
A1	NR	0~70	混炼胶
A2	SSBR	0~70	混炼胶
A3	ESBR	0~70	混炼胶
A4	BR	0~70	混炼胶
B1	SSBR/NR	0~60	混炼胶
B2	SSBR/BR	0~60	混炼胶
B2V	SSBR/BR	0~60	硫化胶
B3	NR/BR	0~60	混炼胶

1.4 测试方法

红外光谱采用红外光谱仪测试, 每个试样重复测试2次, 试验条件为: 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32, 波数范围 $650\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描模式

作者简介: 丁文丽(1986—), 女, 山东聊城人, 思通检测技术有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶原材料性能测试的研究工作。

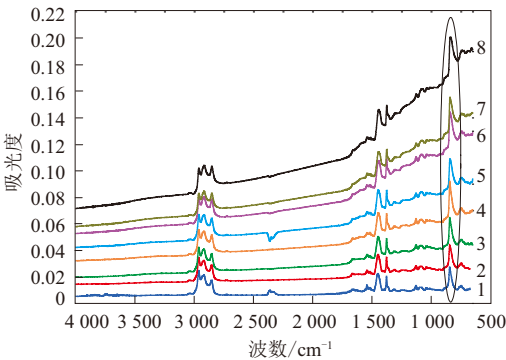
衰减全反射模式。

2 结果与讨论

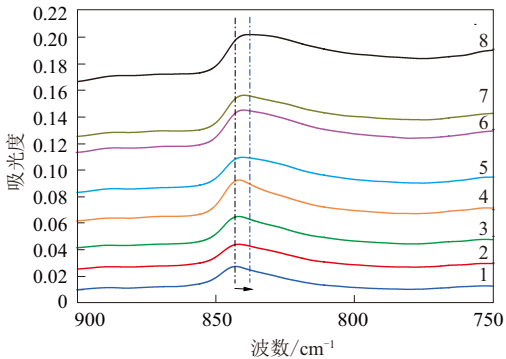
2.1 炭黑N234与单一橡胶的相互作用

2.1.1 炭黑N234用量对橡胶红外光谱的影响

NR/炭黑N234混炼胶的红外光谱如图1所示。从图1可以看出,随着炭黑N234用量增大,橡胶基团特征峰发生红移现象,谱线向上漂移程度增大。这是因为炭黑N234中含有吸电子的大 π 键,炭黑N234用量增大导致橡胶基团的电子云密度降低,键力常数减小,特征峰发生红移。



(a)完整谱线



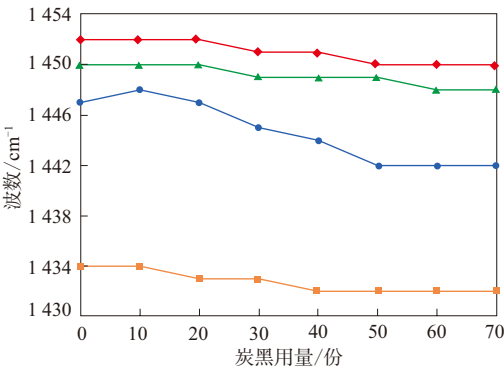
(b)局部放大谱线

炭黑用量(份):1—0;2—10;3—20;4—30;5—40;
6—50;7—60;8—70。

图1 NR/炭黑N234混炼胶的红外光谱

因NR,SBR和BR中均含有亚甲基($-\text{CH}_2-$)官能团,官能团按照ISO 4650—2012进行指认。炭黑N234用量对NR红外光谱中亚甲基特征峰波数的影响如图2所示。

从图2可以看出,在4种混炼胶系列中,NR/炭黑N234混炼胶红外光谱的亚甲基特征峰波数红移



配方编号:●—A1;◆—A2;▲—A3;■—A4。

图2 炭黑N234用量对NR亚甲基特征峰波数的影响

程度最大。这可能是炭黑N234与NR的物理作用强导致的^[7],即炭黑N234与富电子分子链亲和力大,一方面炭黑N234极性基团与NR分子链电子云作用,容易发生极化;另一方面NR分子链电子云与炭黑N234的大 π 键体系容易发生共轭效应。

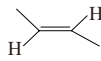
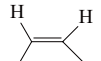
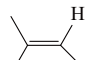
从图2还可以看出,随着炭黑N234用量增大,各混炼胶亚甲基特征峰波数红移程度逐渐增大并趋于平稳。这说明随着炭黑N234用量增大,橡胶与炭黑N234之间的作用力增强,炭黑N234用量达到一定值时体系状态趋于稳定。

2.1.2 炭黑N234对橡胶不同基团特征峰红移的影响

添加70份炭黑N234的橡胶不同基团红外光谱特征峰变化如表2所示。

从表2可以看出:与未添加炭黑N234的橡胶

表2 炭黑N234对橡胶不同基团红外光谱特征峰的影响

基 团	特征峰波数参 比值 ¹⁾ /cm ⁻¹	特征峰红移量/cm ⁻¹			
		A1	A2	A3	A4
$-\text{CH}_2-$	1 430~1 450	5	2	2	2
$-\text{CH}_3$	1 375	1	—	—	—
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	910	—	2	2	4
	968	—	2	3	3
	741	—	—	—	14
$-\text{C}_6\text{H}_5$	700	—	2	2	—
	842	4	—	—	—

注:1)生胶相应基团特征峰波数值。

相比,添加70份炭黑N234的橡胶不同基团特征峰红移程度不同,NR的亚甲基特征峰红移程度大于SSBR,ESBR和BR;SSBR和ESBR基团特征峰红移程度基本相同;BR的顺式结构基团($\text{CH}=\text{CH}$)特征峰红移程度较大。不同基团特征峰红移程度的差异说明同一种橡胶的不同基团与炭黑的相互作用不同。

2.2 炭黑N234与并用胶的相互作用

2.2.1 添加炭黑N234对并用胶不同基团特征峰红移的影响

在并用胶中添加60份炭黑N234,并用胶不同

基团红外光谱特征峰变化如表3所示。

从表3可以看出,与未添加炭黑N234的并用胶相比,添加60份炭黑N234的并用胶的不同基团特征峰也发生红移现象,变化规律与单一橡胶相同,这说明橡胶特征基团红移程度基本不受并用的影响。

2.2.2 混炼并用胶与硫化并用胶基团特征峰红移程度对比

在并用胶中添加60份炭黑N234,对比混炼并用胶与硫化并用胶基团红外光谱特征峰红移程度,结果如表4所示。

表3 炭黑N234对并用胶不同基团红外光谱特征峰的影响

基 团	特征峰波数参 比值 ¹⁾ /cm ⁻¹	特征峰红移量/cm ⁻¹					
		B1 (NR)	B1 (SSBR)	B2 (BR)	B2 (SSBR)	B3 (NR)	B3 (BR)
	842	2	—	—	—	3	—
	741	—	—	16	—	—	15
—C ₆ H ₅	700	—	2	—	2	—	—
—CH=CH ₂	910	—	2	—	3	—	3
	968	—	2	—	3	—	3

注:1)同表2。括号内为基团对应的橡胶。

表4 炭黑N234对混炼并用胶和硫化并用胶特征峰的影响

基 团	特征峰波数参 比值 ¹⁾ /cm ⁻¹	特征峰红移量/cm ⁻¹			
		B2 (BR)	B2 (SSBR)	B2V (BR)	B2V (SSBR)
	842	—	—	—	—
	741	16	—	17	—
—C ₆ H ₅	700	—	2	—	2
—CH=CH ₂	910	—	3	—	2
	968	—	3	—	3

注:同表3。

从表4可以看出,与未添加炭黑N234的并用胶相比,添加60份炭黑N234的硫化并用胶的基团特征峰红移规律与混炼并用胶相同。

3 结论

(1)加入炭黑N234后,NR,ESBR,SSBR和BR的红外光谱特征峰均发生不同程度的红移现象,

其中NR的特征峰红移程度最大,说明炭黑N234与NR的作用最强。

(2)随着炭黑N234用量增大,各橡胶不同基团的红外光谱特征峰红移程度不同,即不同基团与炭黑N234的相互作用不同。

(3)橡胶基团红外光谱特征峰红移程度基本不受并用的影响。

(4)添加炭黑N234的硫化并用胶的基团红外光谱特征峰红移规律与混炼并用胶相同。

红外光谱能够在一定程度上反映炭黑与橡胶的相互作用。该方法简单快捷,成本低,可作为实验室表征炭黑与橡胶相互作用的一种手段。

参考文献:

- [1] 王世伟,赵菲,赵树高. 交联网络和填料网络的相互作用对SSBR/BR并用胶性能的影响[J]. 弹性体,2012,22(1):11-14.
- [2] 王梦蛟,张平,Khaled M, et al. 轮胎用新补强材料的发展[J]. 轮胎工业,2004,24(8):482-488.
- [3] 孟春财,陈建,张敬雨,等. 炭黑对橡胶增强机理的研究现状[J]. 合成橡胶工业,2012,35(2):158-161.

[4] HG/T 3870—2006,硫化橡胶溶胀指数测定方法[S].

[5] 孙文. 炭黑与溶聚丁苯橡胶的相互作用[D]. 青岛科技大学, 2011.

[6] 刘莉, 张士奇, 张保岗, 等. 用红外光谱法研究橡胶/炭黑的界面相互作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 117-120.

[7] Kravovich M L, Koenig J L. FTIR Analysis of Silica-filled Natural Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(2): 300-309.

收稿日期: 2017-09-26

Study on Interaction between Carbon Black N234 and Rubber by Infrared Spectroscopy

DING Wenli¹, CAO Cuiling¹, WANG Xiaoju², WANG Chao¹, WU Aiqin¹, LIU Aiqin¹

(1. Stone Testing Technology Co., Ltd., Qingdao 266045, China; 2. EVE Rubber Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266045, China)

Abstract: The interaction between carbon black N234 and the rubber was studied by infrared spectroscopy (IR). The red shift (shift to low wavenumber) of group characteristic peak of the rubber with different dosages of carbon black N234 was observed. The results showed that with the addition of carbon black N234, the IR characteristic peaks of natural rubber (NR), solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR), emulsion polymerized styrene butadiene rubber (ESBR) and butadiene rubber (BR) all presented a red shift in different degrees. Due to the strong interaction between carbon black N234 and NR, the red shift degree of methylene group characteristic peak of NR was the largest. With the increase of carbon black N234 amount, the red shift degrees of different group characteristic peaks of rubber were different, and the interaction between different groups of rubber and carbon black N234 was different. The red shift degree was not affected by the blending of rubbers. With the addition of carbon black N234, the red shift results of group characteristic peaks of the vulcanized blends were the same as the unvulcanized ones.

Key words: Infrared spectroscopy; carbon black N234; natural rubber; styrene butadiene rubber; butadiene rubber; interaction; red shift; characteristic peak

万吨级氢化苯乙烯/异戊二烯共聚物 成套技术通过验收

中图分类号: TQ334.3 文献标志码: D

2017年12月5日,由中国石油化工集团公司巴陵石化公司和北京化工研究院联合承担的“万吨级氢化苯乙烯/异戊二烯共聚物(SEPS)成套技术开发”项目通过中国石化科技部组织的技术鉴定。专家组认为,该项目整体技术与产品质量达到国际先进水平,生产技术和产品填补了国内空白,具有显著的经济效益和社会效益。SEPS主要用作光纤光缆油膏和润滑油粘度指数改进剂以及运动器械、防护用品、线材等的弹性体。

该项目开发了万吨级SEPS成套技术并完成了工业应用试验。已投产的3个牌号SEPS产品中,SEPSYH-4010和YH-4020主要用作光纤光缆油膏,具有优良的触变性以及适宜的粘度和耐高、低

温性能;SEP-4051主要用作高性能弹性体,具有拉伸强度大、弹性好、透明度高等特点。该项目的SEPS产品性能与国外同类产品相当,部分指标甚至优于国外同类产品。该项目已获得发明专利授权7项,形成专有技术7项。

2017年8月,年产2万t的SEPS工业化装置在巴陵石化合成橡胶事业部建成投产,结束了我国不能生产SEPS的历史,巴陵石化也由此成为全球第3家SEPS生产商。目前,该装置运行平稳,能耗、工艺指标和安全环保性能均符合要求,产品质量合格。

我国光纤光缆油膏对SEPS的年需求量超过8 000 t,SEPS类润滑油粘度指数改进剂需求量超过1万t,SEPS用作弹性体的年需求量超过2万t,而此前SEPS全部依赖进口。2016年我国SEPS消费量已超过2万t,预计5年内我国SEPS的年消费量可达到5万t,SEPS市场前景良好。

(钱伯章)