白炭黑/炭黑复合填料对天然橡胶补强性能的研究

Rattanasom N[1,2]，Saowapark T[3]，Deeprasertkul C[1,2]
（1. 玛希隆大学萨拉亚校区研发科技学院，泰国 佛统府 73170；2. 玛希隆大学萨拉亚校区橡胶研究和技术中心，泰国 佛统府 73170；3. 玛希隆大学理学院化学系，泰国 曼谷 10400）

摘要：炭黑和白炭黑是橡胶主要的补强填料，可以显著提升橡胶的性能。虽然炭黑和白炭黑有各自的优势，但白炭黑/炭黑共用可以更好地提高天然橡胶（NR）的物理性能和动态性能。本工作用不同用量比的白炭黑/炭黑复合填料（用量50份）补强NR，考察胶料的拉伸强度、撕裂强度、耐磨性能、抗裂口增长性能、生热性能和滚动阻力等。结果表明，复合填料的白炭黑用量为20份和30份时NR胶料综合性能较好。

关键词：天然橡胶；补强填料；白炭黑；炭黑；复合填料

尽管天然橡胶（NR）具有许多突出的性能，但在大多数情况下必须添加补强填料才能使用。在橡胶工业中，针对不同的用途，采用不同的填料。填料的作用是补强、降低原材料成本和改善胶料加工性能。补强填料主要提高胶料强度和与强度相关的性能，如耐磨性能、硬度和定伸应力。在大多数情况下，炭黑和白炭黑作为橡胶的主要填料，可以显著提升橡胶的性能。当炭黑与橡胶混合时，胶料的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力和耐磨性能都会提高。

因此，炭黑被广泛、大量地用于橡胶制品中。总的来说，与白炭黑相比，炭黑更有利于提高胶料的模量，但是白炭黑可以更好地改善胶料的撕裂强度、耐磨性能、耐老化性能和粘合性能。添加白炭黑的胎面胶滚动阻力、耐磨性能和抗湿滑性能的平衡优于添加炭黑的胎面胶。炭黑和白炭黑具有各自的优势，白炭黑和炭黑共用比其单独使用效果更好。炭黑和沉淀法白炭黑可以用于轮胎胎面胶、钢丝和织物覆胶、输送带、胶管、胶带、汽车引擎支架、保险杠和电缆护套。白炭黑/炭黑复合填料最重要的商品是炭黑–白炭黑双相填料（CSDPF），该产品已经由卡博特公司用石油和硅基材料通过共热解法生产。CSDPF具有炭黑的高表面活性和白炭黑的大比表面积双重特性。与传统炭黑和白炭黑相比，CSDPF具有更好的综合性能。例如添加CSDPF的卡车轮胎胎面胶耐磨性能和滚动阻力比单独添加炭黑N110的胎面胶更好，这是由于橡胶–填料相互作用更强，填料–填料相互作用更弱。与白炭黑相比，添加CSDPF的胶料耐磨性能和抗撕裂性能更好。尽管有研究阐述过复合填料体系的特点，但是在复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料性能的影响方面还鲜有系统、科学的研究。本工作采用不同用量比的白炭黑（牌号Hisil 233）和炭黑（牌号N330）制备复合填料，研究复合填料中2种填料用量比对NR硫化胶物理性能的影响，总结胶料综合性能最佳时复合填料白炭黑/炭黑用量比。

1 实验

1.1 填充白炭黑/炭黑复合填料的NR胶料的制备

除了复合填料中白炭黑Hisil 233和炭黑N330用量比不同以外，胶料其他组分都一样。复合填料中白炭黑和炭黑总用量50份。复合填料中白炭

黑用量从0~50份变化，对应胶料分别命名为S0，S10，S20，S30，S40和S50（S后面的数字表示白炭黑用量）。胶料其他组分为：NR，100；硬脂酸，2；氧化锌，4；偶联剂Si69，3；聚乙二醇，2；防老剂6PPD，2；防护蜡，2；促进剂TBBS，1.6；硫黄，1.4。除硫化剂以外的配合剂与生胶在实验室密炼机中混合，密炼室温度50 ℃，转子转速50 r·min^{-1}，填充因数0.7，密炼总时间8 min。排胶后，胶料送入两辊开炼机，在开炼机上混炼1 min，然后添加硫化剂，混炼均匀后下片。

1.2 硫化特性的测定

用振动盘式流变仪测定胶料硫化特性，包括焦烧时间、正硫化时间和最小转矩等，试样约10 g，测试温度150 ℃，振幅1°，正硫化时间t_{90}。

1.3 硫化胶平衡溶胀率测定

将厚度1.2 mm的硫化胶片剪成质量约0.7 g的矩形试样，用丙酮抽提12 h。试样在室温下的真空箱中干燥，然后在100 mL甲苯中浸泡7 d。溶胀后的试样从甲苯中取出，用纸巾吸干试样上残余的甲苯。然后，将溶胀后的试样置入1个干净的称量瓶中并进行准确称量。溶胀率（Q）用式（1）计算。每个硫化胶溶胀率取3个试样测试值的平均值。

$$Q=(W_S-W_U)/W_U \quad (1)$$

式中，W_S为溶胀后试样的质量，W_U为溶胀前经抽提和干燥后试样的质量。

1.4 物理性能测试

撕裂性能和拉伸性能试样厚1.2 mm。撕裂性能和拉伸性能分别按照ISO 34-1和ISO 37进行测试。撕裂试样为月牙形。测试仪器为4301型英斯特朗万能材料试验机，拉伸速度500 mm·min^{-1}，初始夹持距离65 mm。每个硫化胶撕裂强度和拉伸强度取4~5个试样测试值的平均值。

老化后拉伸性能测试方法为：将5个哑铃形试样置于空气循环老化箱中在100 ℃下老化22 h。然后冷却至室温，至少放置16 h后再测试。老化后试样拉伸性能测试方法与未老化试样相同。拉伸强度保持率用式（2）计算。

$$\text{拉伸强度保持率}(\%)=[(T_U-T_A)/T_U]\times 100\% \quad (2)$$

式中，T_U和T_A分别为老化前和老化后的拉伸强度。

磨耗、生热和抗裂口增长性能分别按照ISO 4649，ISO 4666（采用固特里奇屈挠试验机）和ISO 132进行测试。动态压缩变形与生热测试采用相同的试样。测试生热后的试样在25 ℃下放置1 h，然后测量其最终的高度，动态压缩率用式（3）计算。

$$\text{动态压缩率}(\%)=[(H_O-H_F)/H_O]\times 100\% \quad (3)$$

式中，H_O和H_F分别为试样初始高度（mm）和最终高度（mm）。

损耗因子（tanδ）用带有拉伸形变模式的动态力学热分析仪（DMA）（Explexor™ 25 N型，Gabo公司产品）测试，测试频率5 Hz，动态形变0.5%。测试温度范围30~90 ℃，升温速率2 ℃·min^{-1}。用70 ℃时tanδ表征硫化胶滚动阻力[12]。

用RPA2000橡胶加工分析仪测定胶料储能模量（G'）与剪切应变的对应关系。试样质量5.2 g，测试频率100 r·s^{-1}，测试温度100 ℃，应变范围0.28%~200%。G'与剪切应变的依赖性越强，表明填料与填料的相互作用受到的破坏越严重。

1.5 扫描电子显微镜（SEM）观察

从胶料的低温破碎表面观察填料分散性。试样喷涂Pt-Pd，用日立S-2500型SEM观察。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料的焦烧时间、正硫化时间和最小转矩的影响分别见图1~3。复合填料中炭黑和白炭黑总用量为50份，白炭黑用量从0~50份变化。

从图1~3可以看出，当复合填料中白炭黑用量小于30份时，随着白炭黑用量增大，胶料的焦烧时间和正硫化时间延长，当白炭黑用量再增大时，胶料的焦烧时间和正硫化时间略有缩短。这个结果与前期工作一致，表明白炭黑用量增大使复合填料比表面积增大，胶料的加工安全性能提高。这是由于白炭黑表面的硅羟基会加速促进剂的吸收，尽管偶联剂Si69可以降低白炭黑表面对促进剂的吸收，但白炭黑用量较大时，偶联剂Si69不够用。此外，当复合填料中白炭黑用量超过30份时，胶料的焦烧时

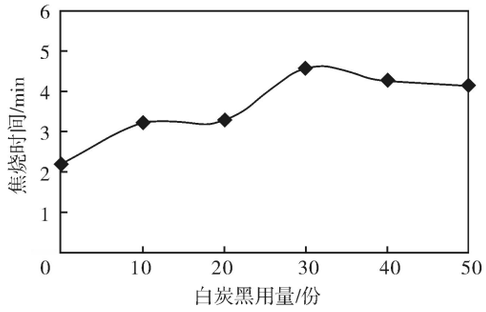

图1 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料焦烧时间的影响

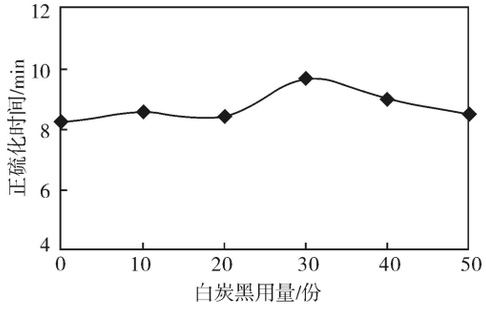

图2 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料正硫化时间的影响

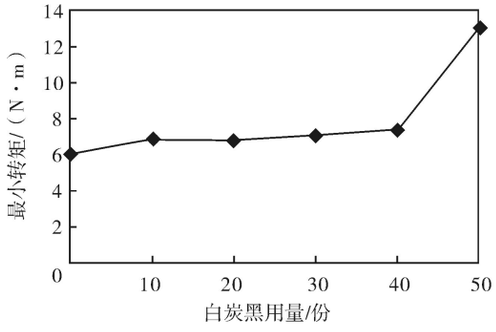

图3 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料最小转矩的影响

间和正硫化时间缩短，可能是因为胶料粘度较大，混炼时积聚了更多的热量。另外，当复合填料中白炭黑用量增大时，胶料的粘度增大，混炼时剪切热量也随之增大，这从硫化曲线中的最小转矩也得到印证。从图3还可以看出，复合填料中白炭黑用量大的胶料最小转矩大，表明其粘度增大。

2.2 耐溶胀性和物理性能

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料耐溶胀性能的影响见图4。

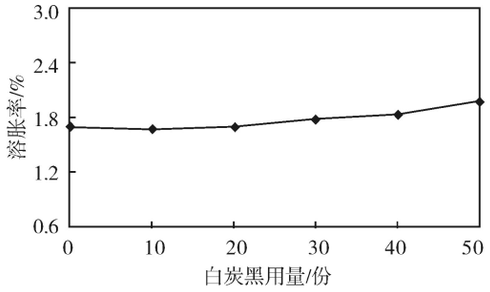

图4 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料耐溶胀性能的影响

从图4可以看出，胶料的溶胀率与复合填料中白炭黑用量成反比，当复合填料中白炭黑用量大于20份时，胶料的溶胀率增大，耐溶胀性能降低，表明胶料的交联密度降低。如上所述，当白炭黑用量大时，偶联剂Si69不足以减少白炭黑表面对促进剂的吸收。此外，填料–橡胶相互作用降低可以认为是当复合填料中白炭黑用量增大时胶料耐溶胀性能降低的另一个原因。众所周知，白炭黑之间具有很强相互作用力，随着白炭黑用量增大，白炭黑–白炭黑相互作用增强，填料–橡胶相互作用减弱。

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料老化前后100%定伸应力和拉断伸长率的影响见图5和6。

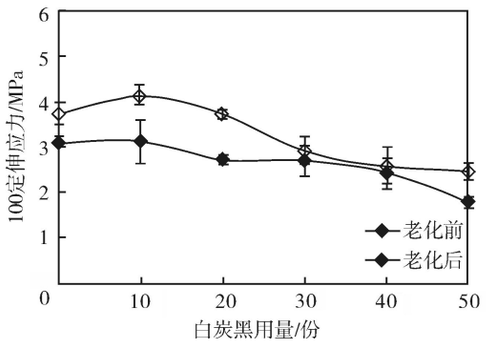

图5 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料100%定伸应力的影响

从图5和6可以看出，随着复合填料中白炭黑用量增大，胶料老化前和老化后的定伸应力减小，拉断伸长率增大。这是由于白炭黑用量大时，胶料的交联密度降低。与老化前胶料相比，老化后胶料的定伸应力更大、拉断伸长率更小，表明热老化时胶

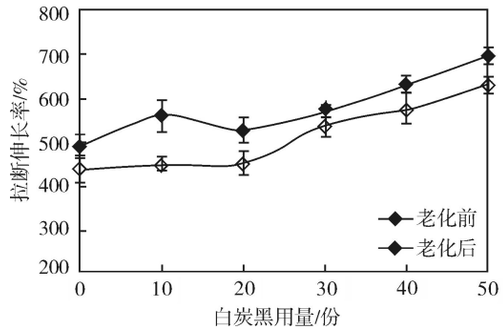

图6 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料拉断伸长率的影响

料如过硫硫化，交联密度增大，橡胶分子链的流动性降低。

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料拉伸强度的影响见图7。

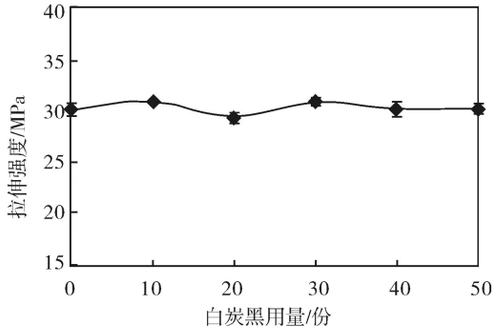

图7 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料拉伸强度的影响

从图7可以看出，随着复合填料中白炭黑用量增大，胶料老化前的拉伸强度在29~31 MPa之间，无明显变化。

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料老化后拉伸强度保持率的影响见图8。

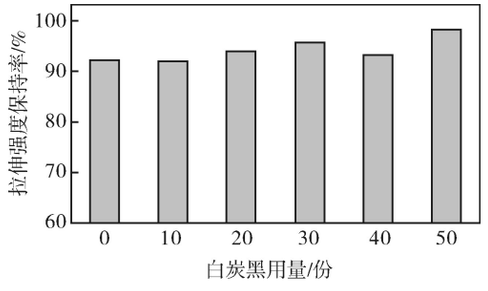

图8 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料老化后拉伸强度保持率的影响

从图8可以看出，随着复合填料中白炭黑用量增大，胶料老化后拉伸强度保持率提高。

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料撕裂强度的影响见图9。

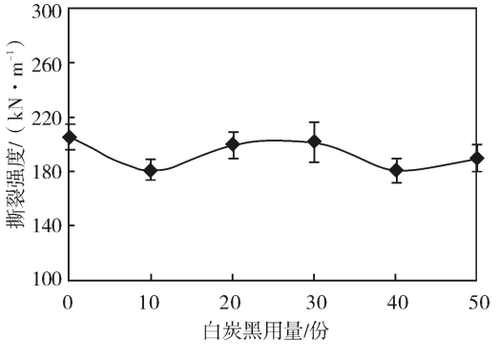

图9 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料撕裂强度的影响

从图9可以看出，胶料的撕裂强度随复合填料中白炭黑用量增大变化不明显，但是应该注意到白炭黑用量为20~30份的胶料撕裂强度略大。

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料耐磨性能的影响见图10。

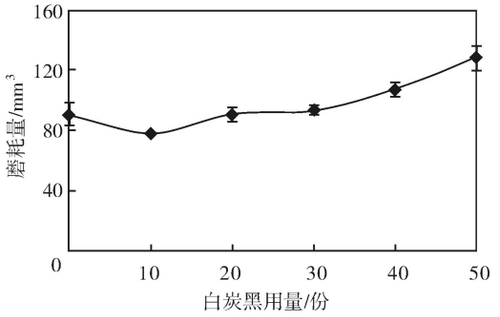

图10 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料磨耗量的影响

从图10可以看出，当复合填料中白炭黑用量大于10份时，胶料的磨耗量增大，耐磨性能降低。耐磨性能主要由模量和摩擦因数决定。高模量和低摩擦因数赋予硫化胶更好的耐磨性能。尽管本工作未测摩擦因数，但胶料的耐磨性能与定伸应力吻合较好。此外，填料分散性好的胶料比填料分散性差的胶料耐磨性能更好。因此，白炭黑分散性差，或者白炭黑之间作用力大可以认为是白炭黑用量大时胶料耐磨性能显著降低的另一个原因。

RPA2000橡胶加工分析仪测试的复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料G'与剪切应变关系的影响见图11。

据报道，白炭黑胶料的G'与剪切应变的关系与多种因素都有关，如填料间相互作用和填料–橡胶相互作用、橡胶网络特性和流体力学效应。本工作考察的G'与剪切应变的关系是为了研究填料的分散性。从图11可以看出，在小应变下，随着白炭黑用量增大，胶料G'增大，这主要是缘于填料–填料相互作用增强。复合填料中白炭黑用量越大，胶料的G'对剪切应变的依赖性越强，应变增大会使填料–填料相互作用受到破坏（即培恩效应）。复合填料中白炭黑/炭黑用量比越大，填料–填料相互作用越强。与添加50份炭黑的胶料相比，添加50份白炭黑的胶料G'对剪切应变的依赖性更强，说明添加白炭黑的胶料比仅添加炭黑的胶料填料–填料相互作用强。这个结果也说明添加50份白炭黑的胶料分散性不好，因此其耐磨性能也较差。

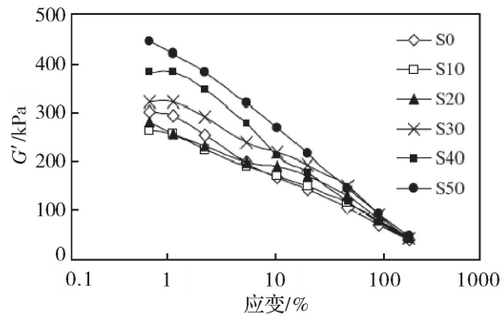

图11 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料G'与剪切应变关系的影响

复合填料中白炭黑/炭黑用量比不同的NR胶料SEM照片见图12。

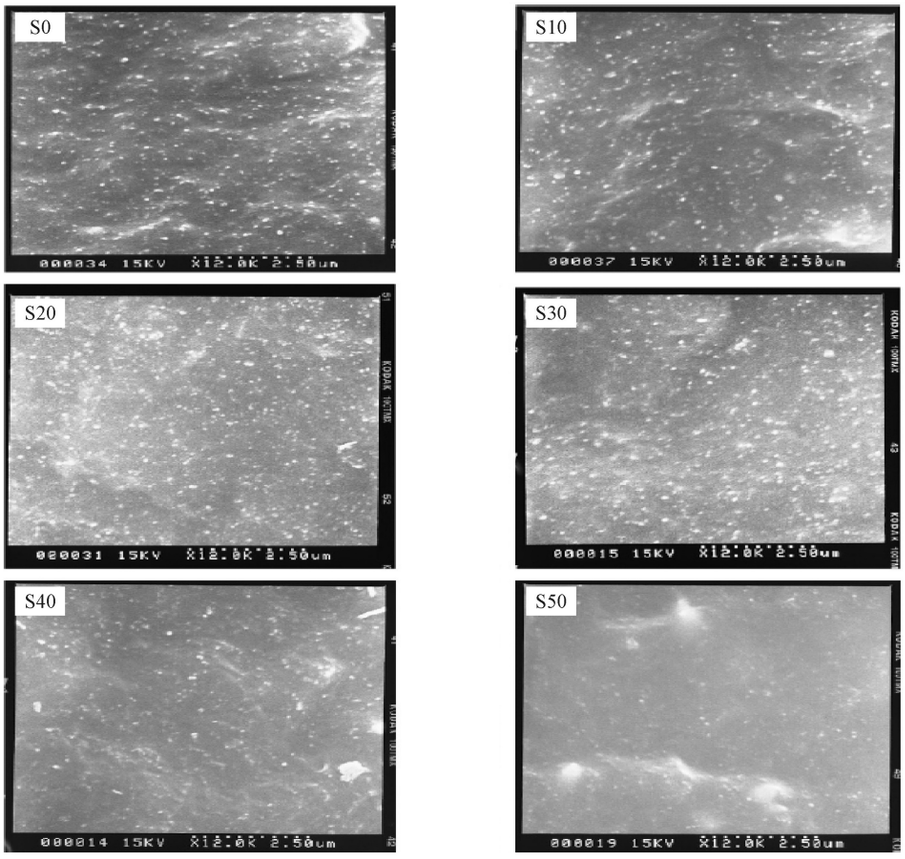

图12 复合填料中白炭黑/炭黑用量比不同的NR胶料SEM照片

从图12可以看出，复合填料中白炭黑用量为20份和30份的胶料分散性相当且略优，但不能分辨出填料中的炭黑和白炭黑。与添加50份白炭黑的胶料相比，添加白炭黑0份、10份和40份的复合填料的胶料分散性更好。这个结果与前述添加50份白炭黑的胶料G'对剪切应力的依赖性强、填料之间相互作用强、填料分散性较差的结果相符。

复合材料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料抗裂口增长性能的影响见图13。

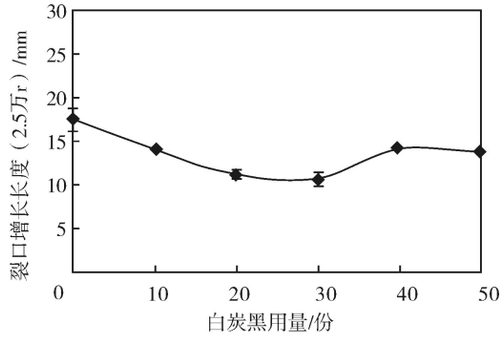

图13 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料抗裂口增长性能的影响

从图13可以看出，当复合填料中白炭黑用量小于30份时，随着白炭黑用量增大，胶料抗裂口增长性能提高。这可以解释为随着定伸应力减小，胶料裂缝尖端的应力集中减少。然而，当复合填料中白炭黑用量大于30份时，胶料的定伸应力减小，抗裂口增长性能降低。白炭黑分散性降低也可以看作是导致胶料抗裂口增长性能降低的原因，此时胶料的分散性效应已超过模量效应。

复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料动态压缩率和生热的影响分别见图14和15。

从图14和15可以看出：复合填料中白炭黑用量小时胶料的动态压缩率小；当白炭黑用量大于30份时，由于胶料的交联密度降低以及填料–橡胶相互作用减弱，胶料的动态压缩率增大；添加复合填料的胶料生热变化不大，而单一填料体系胶料的生热更大。理论上，生热是周期形变时能量损失或者模量损耗的体现。

DMA测试的复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料G'和tanδ的影响分别见图16和17。

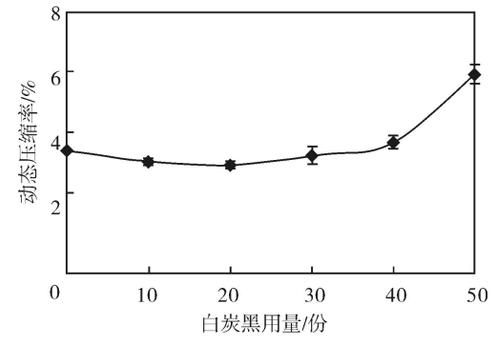

图14 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料动态压缩率的影响

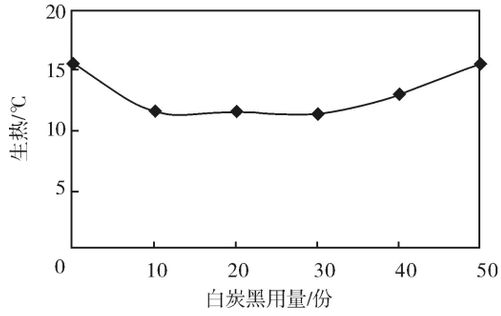

图15 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料生热的影响

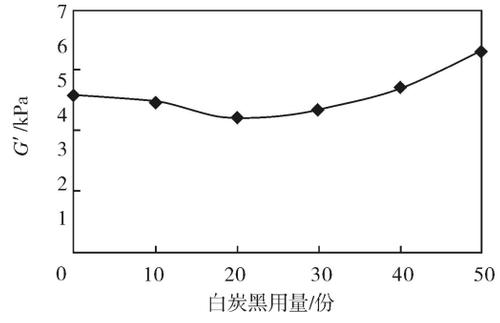

图16 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料G'的影响

从图16可以看出，与添加复合填料的胶料相比，添加单一填料的胶料G'和tanδ更大。据报道，胶料滚动阻力与50~80 ℃的tanδ相关，滚动阻力低、能耗小的胶料tanδ小。

从图17可以看出，当复合填料中白炭黑用量大于10份时，胶料70 ℃时tanδ减小，当白炭黑用量大于30份时，胶料70 ℃时tanδ增大。这个结果表明，复合填料中白炭黑用量为20份和30份的胶料滚动阻

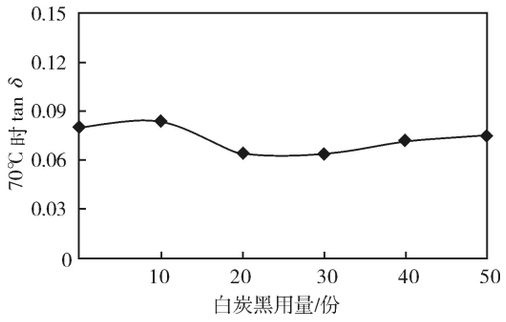

图17 复合填料中白炭黑/炭黑用量比对NR胶料70 ℃时tanδ的影响

力最低。

3 结论

总的来看，在50份白炭黑/炭黑复合填料中，白炭黑用量为20份和30份的NR胶料物理性能较好，这是因为填料分散性较好，填料网络结构低。相比而言，复合填料中白炭黑用量20份的胶料比30份的胶料混炼更容易，这是由于在初始混炼阶段，复合填料中炭黑用量大的胶料比白炭黑用量大的胶料更容易与NR混合。

（北京橡胶工业研究设计院 胡 浩译，黄家明校

摘译自 *Polymer Testing*，2007，26：369-377）

参考文献（略）

联合国将对全球性轮胎法规进行表决

日前，在世界车辆法规协调论坛（WP-29）上，美国国家公路交通安全管理局（NHTSA）表示，如果与会者能就最终文本达成一致协议的话，由联合国发起的一个小组将于2014年11月对有关轻型汽车轮胎的一项全球性车辆技术法规（GTR）进行表决。

WP-29是由联合国欧洲经济委员会（UNECE）举办的，法国和英国为这一活动的发起国。轻型汽车轮胎GTR是WP-29正在制定的6个法规之一。另外5个法规为行人交通安全、头部保护装置、静音电动及混合动力汽车、电动汽车、假人侧面柱碰撞保护。

NHTSA称，自2006年9月以来，轻型汽车轮胎GTR非正式工作小组一直定期开会制定法规，而确定轻型汽车轮胎GTR将需要花费更长的时间，故决定分2个阶段来完成这一工作。轻型汽车轮胎GTR适用于乘用子午线轮胎和轻型载重轮胎，车辆总质量为1万磅（4.54 t）或以下，其相关法规包括若干项有关性能和等级的强制性要求：轮胎侧壁标记、轮胎尺寸、高速性能、低压性能和耐久性能以及湿牵引性能。GTR还有2个最优化模块：轮胎强度和轮胎脱圈阻力测试，轮胎滚动噪声排放测试。

美国橡胶制造商协会（RMA）于2013年11月曾敦促就GTR进行表决，但NHTSA称因基于拖车湿牵引性能评价方法验证的问题突出，决定推迟这一表决。目前有关该问题的研究即将结束，WP-29在2014年11月对GTR进行表决在情理之中。

NHTSA邀请公众对WP-29的所有活动（包括轻型汽车轮胎GTR）发表意见。依照美国法律，NHTSA采用的基于WP-29的任何GTR最终规则，都必须在仔细考虑公众的意见后才能实施。

朱永康