

白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 在丁苯橡胶和天然橡胶胶料中的应用研究

戴近禹

(大连厚德橡胶科技有限公司, 辽宁 大连 122000)

摘要: 采用丁苯橡胶(SBR)胎面胶配方和天然橡胶(NR)胎面胶配方, 考察白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 的性能。结果表明: 白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 可以显著降低白炭黑填充 SBR 胶料和 NR 胶料的门尼粘度, 提高交联密度、定伸应力、撕裂强度、耐磨性能和抗湿滑性能, 降低滚动阻力; 白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 用量为白炭黑用量的 6%~10% 为宜, 其与偶联剂 Si69 共同使用效果更佳。

关键词: 白炭黑; 高效活性分散剂; 丁苯橡胶; 天然橡胶; 胎面胶; 门尼粘度; 动态力学性能

白炭黑是一种小粒径、大比表面积的橡胶补强材料, 其表面的硅羟基具有较强的电负性, 使得白炭黑在胶料混炼时极易形成氢键而自聚结团, 导致胶料加工困难和分散不均。此外, 硅羟基的活泼氢极易吸附氧化锌和促进剂, 导致胶料硫化延迟。

我公司开发的白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 是一种富含羟基吸收体的有机长链化合物, 与醇胺类的活性剂、锌皂类的分散剂等不同, 其与白炭黑表面的硅羟基具有很强的化学反应能力, 同时能与橡胶基体反应形成一种新型交联网络, 从而促进橡胶与白炭黑形成牢固的结合胶。白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 可以降低白炭黑胶料的门尼粘度, 提高胶料的交联密度和耐磨性能。

本工作采用丁苯橡胶(SBR)胎面胶配方和天然橡胶(NR)胎面胶配方考察白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR), 牌号 1502, 中国石油齐鲁石化公司产品; 天然橡胶(NR), 牌号 SMR20, 马来西亚产品; 白炭黑, 牌号 975(二氧化硅质量

分数 91.8%, 比表面积 $173.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 山东联科新材料股份有限公司产品; 偶联剂 Si69, 硫质量分数 22.3%, 南京奥诚化工有限公司产品; 白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68(黑褐色片状, 软化点不低于 90°C , 灰分含量 10%~15%), 大连厚德橡胶科技有限公司产品。

1.2 配方

SBR 胶料配方见表 1, NR 胶料配方见表 2。所有配方补强剂总量为 60 份。

1.3 主要设备与仪器

$\phi 160$ 型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 25 t 液压平板硫化机, 青岛双星橡塑机械有限公司产品; MR-C3 型无转子硫化仪, 北京环峰化工仪器有限公司产品; WDW-5 型微控电子万能拉力机, 长春科新试验仪器有限公司产品; RPA2000 橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上分 2 段进行。

一段混炼工艺为: 将炭黑、白炭黑、小料一起加入生胶中混炼均匀, 辊距调至 1.0 mm, 打卷 5 次, 然后薄通 2 次, 下片。

二段混炼工艺为: 在一段混炼胶中加入硫黄和

表1 SBR 胶料配方

份

组 分	配方编号				
	S1	S2	S3	S4	S5
SBR	100	100	100	100	100
炭黑 N115	50	10	10	10	10
白炭黑	10	50	50	50	50
偶联剂 Si69	0.7	5	3.5	5	5
白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68	0	0	3	3	5
氧化锌	4	4	4	4	4
硬脂酸	3	3	3	3	3
硫黄	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
促进剂 NS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 4020	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 RD	1	1	1	1	1
合计	173.05	177.35	178.85	180.35	172.35

表2 NR 胶料配方

份

组 分	配方编号						
	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7
NR	100	100	100	100	100	100	100
炭黑 N115	10	10	10	10	10	10	10
白炭黑	50	50	50	50	50	50	50
偶联剂 Si69	5	5	3.5	5	5	5	5
白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68	0	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
氧化锌	4	4	4	4	4	4	4
硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 NS	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
防老剂 4020	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 RD	1	1	1	1	1	1	1
合计	177.3	177.8	177.3	179.8	180.8	181.8	182.8

促进剂混炼均匀, 辊距调至 1.0 mm, 打卷 5 次, 然后薄通 5 次, 辊距调至 2.0 mm, 下片。

胶料在 25 t 液压平板硫化机上硫化, 硫化温度 150 ℃。

1.5 性能测试

(1) 胶料性能均按照相应国家标准进行测试。

(2) 采用溶胀指数的倒数表征交联密度。取直径 16 mm、厚度 2 mm 的试样, 称取质量 (M_0 , 精确到 0.0001 g), 然后放入装有苯的称量瓶中, 置于 30 ℃ 的恒温箱中; 溶胀 48 h 后用镊子取出试样, 用滤纸迅速吸干试样表面附着的溶剂并称质量, 再把试样放回装有苯的称量瓶中, 每隔 6 h 称 1 次

试样质量, 试样前后 2 次质量之差不大于 0.01 g, 即认为试样溶胀达到平衡, 称取溶胀平衡试样质量 (M_1)。

$$\text{溶胀指数}(S)=M_1/M_0$$

$$\text{相对交联密度}(D)=1/S$$

(3) 采用 RPA2000 橡胶加工分析仪测试动态力学性能。先将试样在 165 °C 下硫化 15 min, 然后在频率 10 Hz、应变 2.5% 条件下, 在温度 -20~100 °C 时扫描储能模量 (G')、损耗模量 (G'')、复合模量 (G^*) 和损耗因子 ($\tan\delta$)。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

SBR 胶料的硫化特性见表 3。从表 3 可以看出: 与炭黑用量大的 S1 配方胶料相比, 白炭黑用量大且未添加白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 的 S2 配方胶料尽管添加了偶联剂 Si69, 但因白炭黑吸附氧化锌和胺类促进剂导致 M_H 减小, 硫化速度 $V_c[100/(t_{90}-t_{s1})]$ 减慢; 添加白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 的 S3~S5 配方胶料 V_c 明显加快, 其中添加 5 份白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 的 S4 和 S5 配方胶料 M_H 明显增大。

表 3 SBR 胶料的硫化特性 (150 °C)

项 目	配方编号				
	S1	S2	S3	S4	S5
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.59	12.81	12.07	12.92	13.67
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	38.86	35.28	35.30	40.81	44.15
t_{s1}/min	5.80	7.17	7.20	5.75	5.35
t_{c2}/min	6.55	8.38	8.05	6.53	6.00
t_{10}/min	6.85	8.60	8.23	6.98	6.48
t_{50}/min	10.55	15.73	12.80	11.47	10.27
t_{90}/min	34.08	36.75	24.37	28.83	26.12
V_c/min^{-1}	3.53	3.38	5.82	4.33	4.81

2.2 门尼粘度

白炭黑表面硅羟基中的氢原子极易与邻近的羟基形成氢键, 聚结成白炭黑网络。这种白炭黑网络的形成, 导致胶料门尼粘度大, 混炼困难。白炭黑

胶料门尼粘度大是制约白炭黑在胶料中大量应用的一个重要原因。

胶料的门尼粘度见图 1。从图 1 可以看出: 在 SBR 胶料中, 白炭黑用量大的 S2 配方胶料的门尼

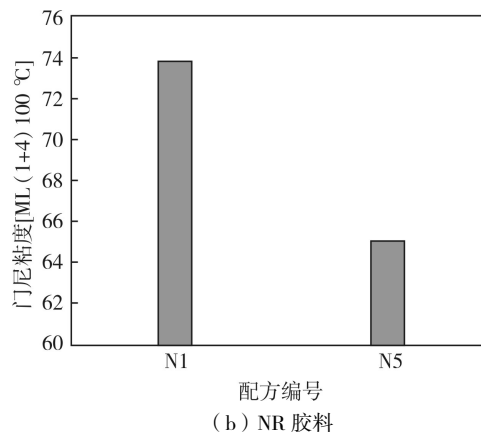
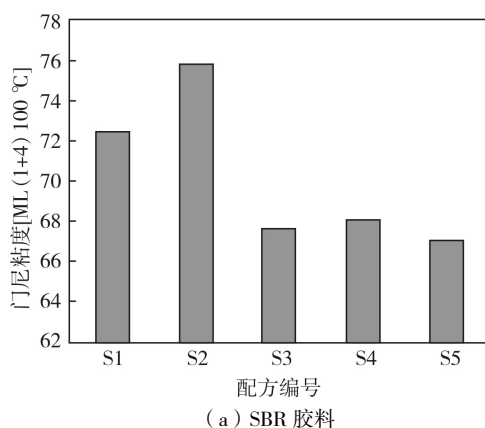


图 1 胶料的门尼粘度

粘度大于炭黑用量大的S1配方胶料；添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68以后，S3~S5配方胶料的门尼粘度明显降低；在NR胶料中，添加3.5份白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N5配方胶料门尼粘度明显低于未添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N1配方胶料。

2.3 物理性能

SBR和NR胶料的硬度见图2。从图2可以看出，与未添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的S1配方胶料和N1配方胶料分别相比，添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的S2~S5配方胶料、N2~N7配方胶料硬度都有所提高，且均随着白炭黑高效活性分散剂好优达BH68用量的增大而提高。

SBR和NR胶料的300%定伸应力见图3。从图3可以看出：对于SBR胶料，与炭黑用量大的S1配方胶料相比，白炭黑用量大的S2配方胶料300%定伸应力有所降低；与S2配方胶料相比，添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的S3~S5配方胶料300%定伸应力提高；添加5份白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的S5配方胶料的300%定伸应力比S2配方胶料提高50%左右。对于NR胶料，随着白炭黑高效活性分散剂好优达BH68用量增大，胶料300%定伸应力增大，添加5.5份白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N7配方胶料300%定伸应力比不添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N1配方胶料提高70%左右。

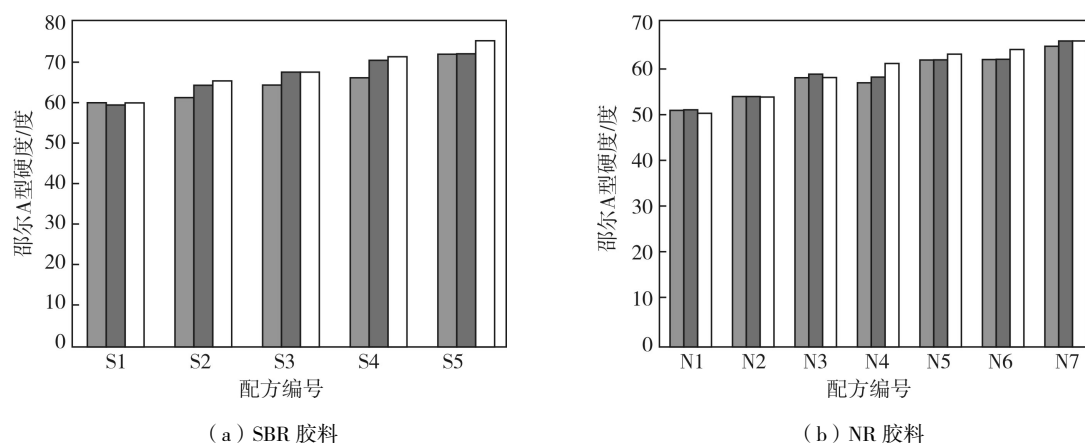
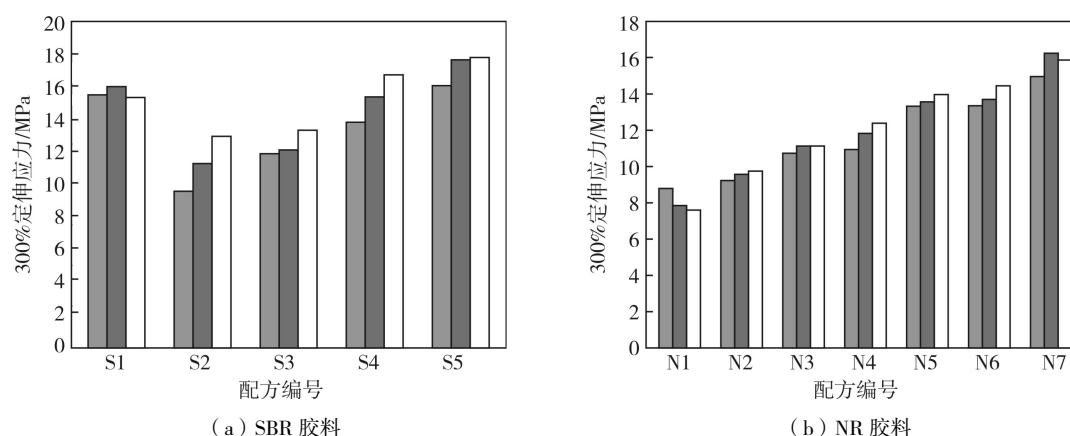


图2 胶料的硬度



注同图2。

图3 胶料的300%定伸应力

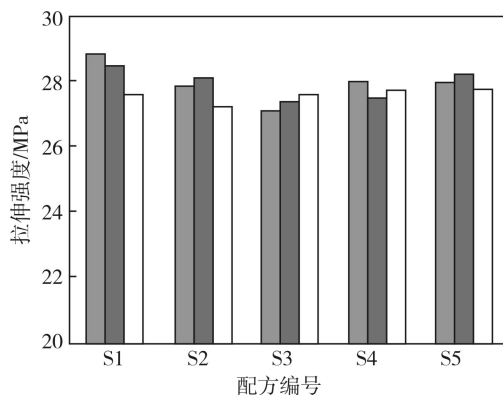
SBR 胶料和 NR 胶料的拉伸强度见图 4。从图 4 可以看出, 白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 对 NR 胶料拉伸强度的改善效果明显优于 SBR 胶料。在 NR 胶料中, 与 N1 配方胶料相比, N2~N7 配方胶料的拉伸强度明显提高, 且随着白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 用量增大而提高。在 SBR 胶料中, 添加白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 的胶料拉伸强度并没有提高。NR 与 SBR 的这种差异也许是橡胶分子结构不同所致。

SBR 和 NR 胶料的拉断伸长率见图 5。从图 5 可以看出: 在 SBR 胶料中, 与炭黑用量大的 S1 配方胶料相比, 白炭黑用量大的 S2~S5 配方胶料拉断

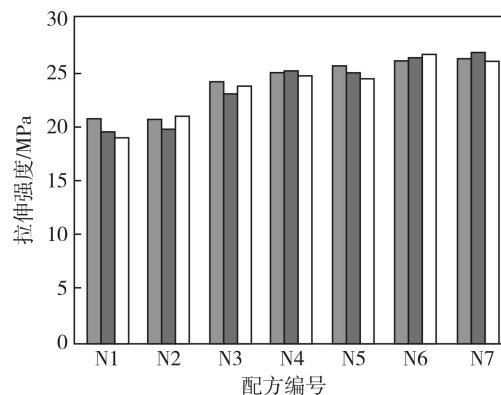
伸长率有所提高; 随着白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 用量增大, SBR 胶料的拉断伸长率降低, NR 胶料的拉断伸长率也出现相似的规律。

SBR 和 NR 胶料的撕裂强度见图 6。从图 6 可以看出: 在 SBR 胶料中, 与炭黑用量大的 S1 配方胶料相比, 白炭黑用量大的 S2~S5 配方胶料撕裂强度明显提高, 体现了白炭黑作为补强材料的优势; 随着白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 用量增大, SBR 胶料撕裂强度呈增大趋势; 白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 用量为 1.5~2.5 份时, NR 胶料的撕裂强度较大。

SBR 和 NR 胶料的相对交联密度见图 7。从图



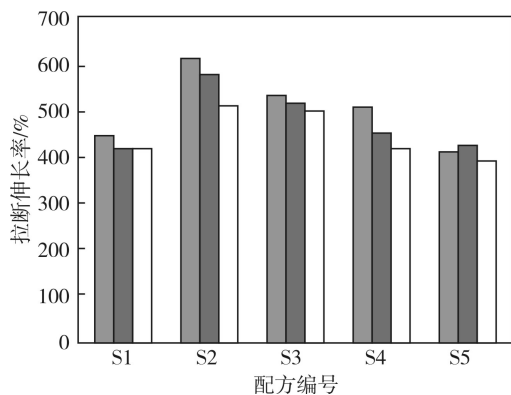
(a) SBR 胶料



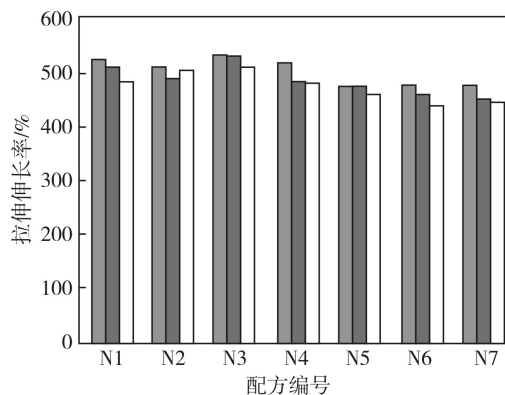
(b) NR 胶料

注同图 2。

图 4 胶料的拉伸强度



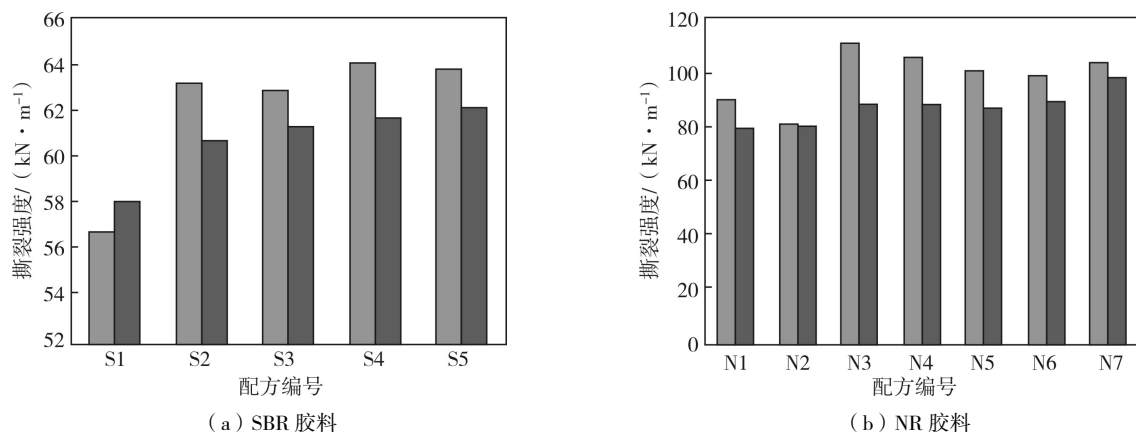
(a) SBR 胶料



(b) NR 胶料

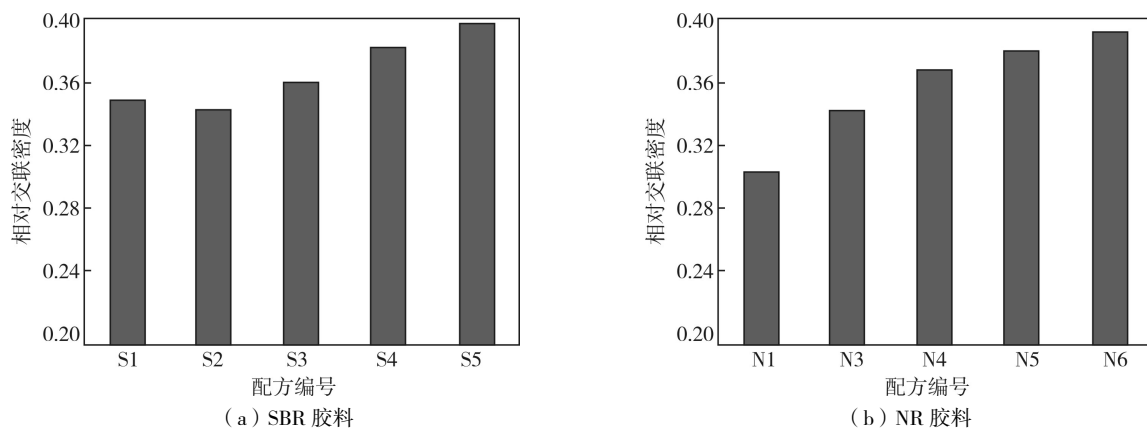
注同图 2。

图 5 胶料的拉断伸长率



硫化时间：浅色框—30 min；深色框—40 min。

图6 胶料的撕裂强度



硫化时间 30 min。

图7 胶料的相对交联密度

7可以看出：对于SBR胶料，与炭黑用量大的S1配方胶料相比，白炭黑用量大的S2配方胶料交联密度有所降低；与S2配方胶料相比，添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的S3~S5配方胶料交联密度提高。对于NR胶料，与不添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N1配方胶料相比，添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N3~N6配方胶料的交联密度均有所提高；随着白炭黑高效活性分散剂好优达BH68用量增大，胶料的交联密度提高。SBR和NR胶料的交联密度与300%定伸应力显示出相同的趋势。

白炭黑高效活性分散剂好优达BH68不仅与白炭黑表面的硅羟基具有很强的化学反应能力，同时还能与橡胶基体反应，形成一种新型交联网络，这

种新型交联网络提高了胶料的交联密度，从而提高了胶料的定伸应力。

2.4 耐磨性能

一般来说，白炭黑胶料的耐磨性能不如炭黑胶料，这也是通常白炭黑不能替代炭黑在胎面胶中大量使用的主要原因之一。白炭黑高效活性分散剂好优达BH68不仅由于富含羟基吸收体改善了白炭黑表面的化学特性，同时也更有利于促进橡胶与白炭黑的结合。

SBR和NR胶料的阿克隆磨耗量见图8。从图8可以看出：与炭黑用量大的S1配方胶料相比，白炭黑用量大的S2配方胶料磨耗量明显增大；与S2配方胶料相比，添加3份和5份白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的S4和S5配方胶料磨耗量

明显减小。在NR胶料中,与N1配方胶料相比,添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N2~N7配方胶料的磨耗量均减小;随着白炭黑高效活性分散剂好优达BH68用量增大,NR胶料的磨耗量呈减小趋势。

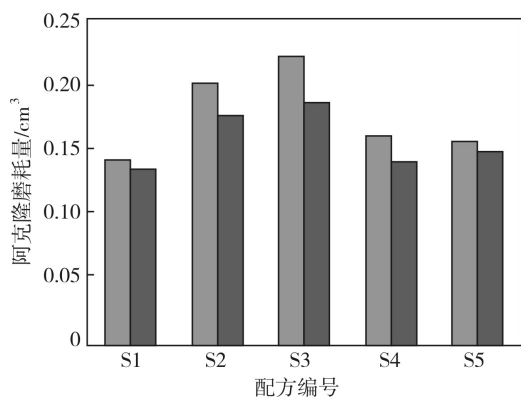
2.5 动态力学性能

RPA2000橡胶加工分析仪测得的白炭黑高效活性分散剂好优达BH68在SBR胶料中的损耗因子($\tan\delta$)见图9。从图9可以看出:在SBR胶料中,与炭黑用量大的S1配方胶料相比,白炭黑用量大的S2~S5配方胶料60℃时的 $\tan\delta$ 较小;随着白炭黑高效活性分散剂好优达BH68用量增大,SBR胶料的 $\tan\delta$ 呈减小趋势,说明白炭黑高效活性分散

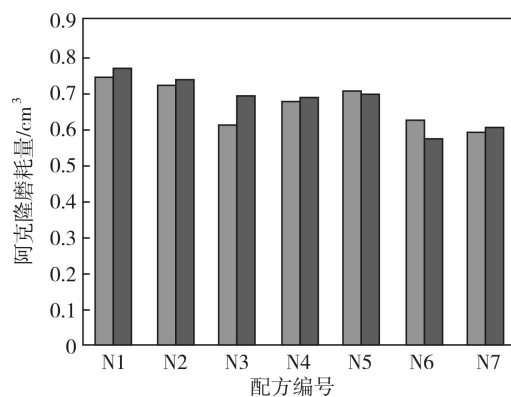
剂好优达BH68有利于降低SBR胶料的滚动阻力。

在NR胶料中,与未添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N1配方胶料相比,添加3.5份白炭黑高效活性分散剂好优达BH68的N5配方胶料0℃时的 $\tan\delta$ 明显增大,60℃时的 $\tan\delta$ 明显减小。说明添加白炭黑高效活性分散剂好优达BH68有利于提高NR胶料的抗湿滑性能,降低滚动阻力。

动态力学分析仪(DMTA)测试的SBR胶料的 G' 、 G'' 和 G^* (G'/G'')见图10~12。从图10~12可以看出:在SBR胶料中,与S1配方胶料相比,S2~S5配方胶料60℃时的 G' 和 G^* 增大;随着白炭黑高效活性分散剂好优达BH68用量增大,SBR胶料60℃时的 G' 和 G^* 呈增大趋势,这与其胶料



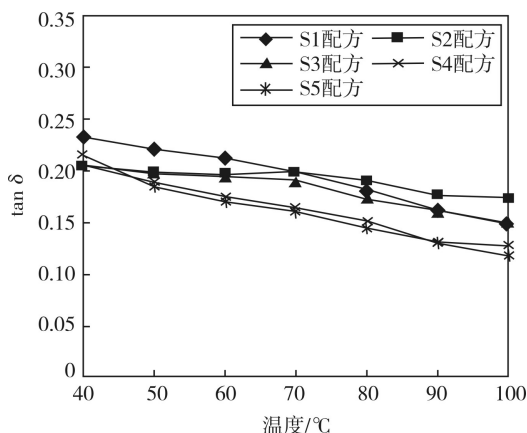
(a) SBR 胶料



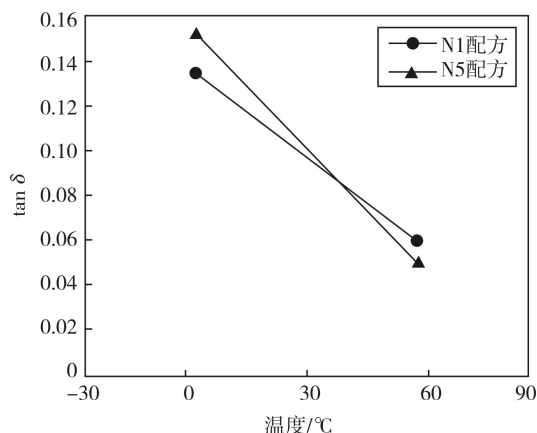
(b) NR 胶料

注同图6。

图8 胶料的阿克隆磨耗量

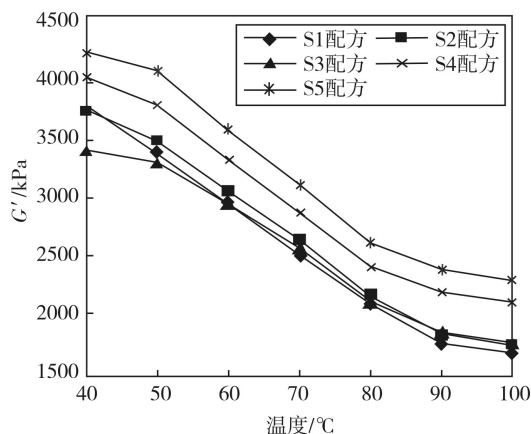
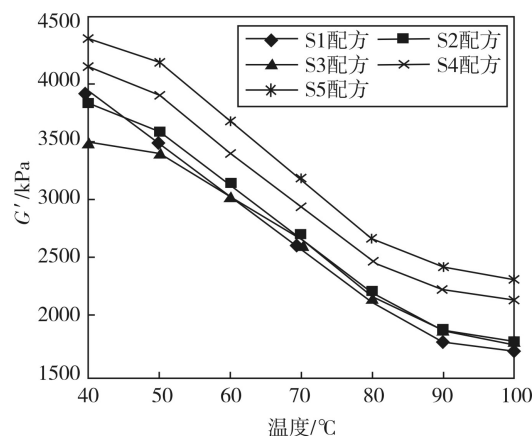
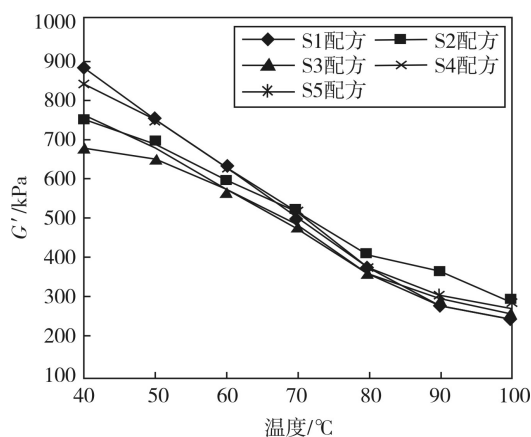


(a) SBR 胶料



(b) NR 胶料

图9 胶料的 $\tan\delta$

图 10 胶料的 G' 图 12 胶料的 G'' 图 11 胶料的 G'

的 M_H 、交联密度和 300% 定伸应力的变化趋势一致。

3 结论

白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 对白炭黑具有优异的活化与分散作用, 对白炭黑胶料的工艺性能、物理性能和动态力学性能均有较大的改善。添加白炭黑高效活性分散剂 BH68 可以显著降低白炭黑填充 SBR 胶料和 NR 胶料的门尼粘度, 提高交联密度、定伸应力、撕裂强度、耐磨性能和抗湿滑性能, 降低滚动阻力; 白炭黑高效活性分散剂好优达 BH68 用量为白炭黑用量的 6%~10% 为宜, 其与偶联剂 Si69 具有良好的交互作用, 二者共同使用效果更佳。

Application of Silica High-efficient Active Dispersant Haoyouda BH68 in SBR and NR Compounds

Dai Jinyu

(Dalian Houde Rubber Technology Co., Ltd., Dalian 122000, China)

Abstract: In this study, application of high-efficient silica active dispersant Haoyouda BH68 in tire tread compound was investigated using SBR tread formula and NR tread formula. The experimental testing results showed that the Mooney viscosity of the silica filled compound was significantly reduced, the crosslinking degree, tensile modulus, tear strength and abrasion resistance of the vulcanizates increased, the rolling resistance decreased and wet skid resistance was improved. The optimum addition amount of BH68 was 6%~10% based on the weight of silica, and better effect was achieved by combining BH68 with silane coupling agent Si69.

Keywords: silica; high-efficient active dispersant; SBR; NR; tread compound; Mooney viscosity; dynamic mechanical properties