

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在天然橡胶中的分散效果,研究其对胶料硫化特性、加工性能、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明:白炭黑的比表面积越大,其补强效果越好,硫化胶的拉伸性能和撕裂性能越好;1165MP在NR中具有良好的分散性,其补强硫化胶的物理性能优于普通白炭黑,滚动阻力较低,适合低滚动阻力轮胎的开发应用。

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(2018)00-00-04

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。特别是绿色轮胎的研发应用中,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。

高分散性白炭黑的应用有效地改善了白炭黑的分散性,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;硅烷偶联剂Si69,山东文兴科技有限公司产品。

作者简介:付友健(年份—),男,籍贯,三角轮胎股份有限公司,职称,学位,主要从事的工作。

E-mail:fuyoujian@triangle.com.cn

1.2 试验配方

NR 100,氧化锌 3,白炭黑(1[#],2[#]和3[#]配方分别为975[#],1115MP和1165MP) 45,硅烷偶联剂Si69 6,硬脂酸 1,防老剂NS 1.5,硫黄 1.75,促进剂DPG 1。

1.3 主要设备和仪器

SBEN160/120-2×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SEM,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zwich公司产品;EPLEXOR 500N型动态粘弹谱仪(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)→白炭黑和硅烷偶联剂(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)→调整转子转速保持温度为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 °C的硫化数据、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 °C×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淬断,淬断面喷金后进行SEM测试。

1.5.2 硫化特性和加工性能

按照GB/T 9869—1997《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》测定150 °C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,测试条件为ML(1+4)100 °C;按照GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切黏度计进行测定》测定125 °C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—2009《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和频率扫描。测试条件为:温度 -60~80 °C,频率 10 Hz,升温速率 3 K·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑

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、

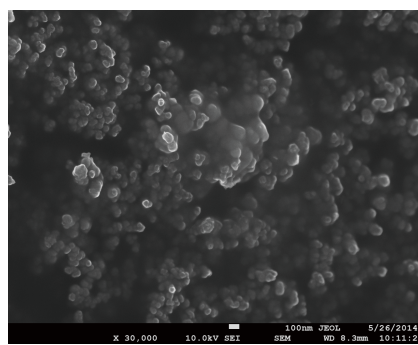
表1 3种白炭黑的理化性能

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 °C×2 h)/%	5.2	6.0	6.1
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	167	103	154

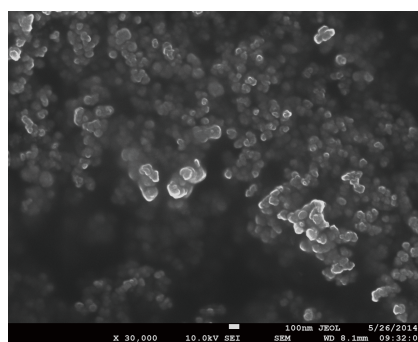
二氧化硅含量、加热减量略大于普通白炭黑,1115MP的BET比表面积相对最小,975[#]的BET比表面积较大。

2.1.2 微观结构

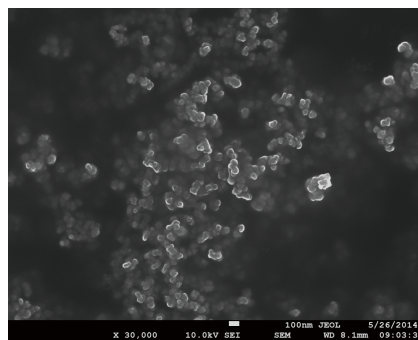
3种白炭黑超声分散后的SEM照片如图1所示。



(a) 975[#]



(b) 1115MP



(c) 1165MP

图1 3种白炭黑超声分散后的SEM照片

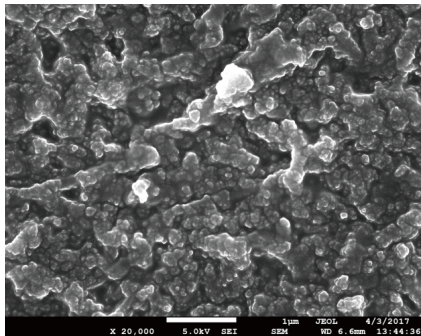
从图1可以看出:3种白炭黑微观结构均为粒子状,形貌较规则,为圆球状颗粒;975[#]在乙醇中的分散性较差,高分散性白炭黑的分散较均匀。

2.2 胶料

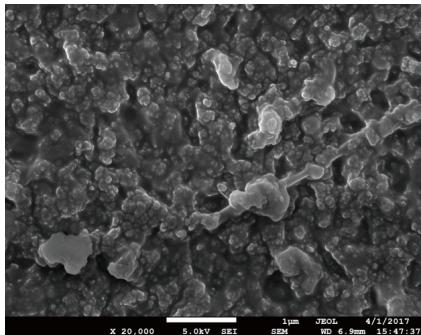
2.2.1 SEM分析

3种硫化胶的SEM照片如图2所示。

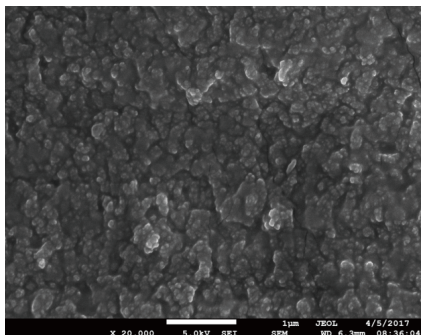
从图2可以看出:1[#]配方硫化胶中白炭黑明显聚集,粒径较大,且胶料与胶料分散明显;2[#]配方硫化胶中白炭黑适量聚集,粒径较大,分散效果好于1[#]配方硫化胶;3[#]配方硫化胶中白炭黑分散较好,



(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方



(c) 3[#]配方

图2 3种硫化胶的SEM照片

无明显聚集现象,且胶料与胶料粘合较好。这说明1165MP的分散效果最好,1115MP次之,975[#]较差。

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。

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	1.72	1.33	1.62
$F_{max}/(dN \cdot m)$	13.14	13.26	13.48
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	11.42	11.93	11.86
t_{10}/min	4.56	4.18	4.66
t_{90}/min	10.40	8.94	10.73
$t_{90}-t_{10}/min$	5.84	4.76	6.07
门尼粘度[(1+4) 100 ℃]	48.6	45.0	48.0
焦烧时间(125 ℃)/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,比表面积越大,其吸附作用越大,硫化速度越慢;比表面积越大的白炭黑,其补强混炼胶的门尼粘度越大,焦烧时间越长。

2.2.3 物理性能

3种硫化胶的物理性能如表3所示。

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/(kN · m ⁻¹)	73	55	101
回弹值/%	56	60	57

从表3可以看出,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[#],定伸应力由大到小的硫化胶配方依次为2[#],3[#]和1[#],撕裂强度由大到小的硫化胶配方依次为3[#],1[#]和2[#];综合各项性能可知,添加1165MP的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的比表面积最小,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;高分散性白炭黑的综合物理性能优于普通白

炭黑,且比表面积越大,补强效果越好。

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($\tan\delta$)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 $\tan\delta$ 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 $\tan\delta$ 值如表4所示。

表4 3种硫化胶0和60℃时的 $\tan\delta$ 值

项 目	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 $\tan\delta$ 值相差不大,均具有较低的滚动阻力,较差的抗湿滑性能,适合低滚动阻力轮胎的开发应用。

3 结论

白炭黑的比表面积越大,其补强效果越好,硫化胶的拉伸性能和撕裂性能越好;1165MP在NR中具有良好的分散性,其补强硫化胶的物理性能较好、滚动阻力较低,适合低滚动阻力轮胎的开发应用。

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(SiO_2)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] 王雁冰,黄志雄,张联盟. DMA在高分子材料研究中的应用[J]. 国外建材科技,2004,25(2):25-27.

收稿日期:2018-08-16

Dispersibility of Different Silicas and Properties of Its Reinforced Natural Rubber

FU Youjian, MA Xiuju, XU Qiuhan

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract:

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