

炭黑在不同产地天然橡胶中的分散性对比

逢见光,史新妍*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:用橡胶加工分析仪(RPA)和动态热机械分析仪(DMA)等研究炭黑在不同产地NR中的分散性。结果表明:4种NR相对分子质量从大到小顺序为SMR,SCR,SIR,STR,加工性能从好到坏顺序为SIR,STR,SMR,SCR;在填充50份炭黑N220的4种不同产地NR中,SMR中的炭黑分散性最好,STR和SIR次之,SCR最差;4种NR的自补强性能从高到低的顺序为:SCR,SMR,SIR,STR;炭黑N220与4种NR的相互作用从强到弱的顺序为:STR,SIR,SMR,SCR;填充50份炭黑N220的SMR硫化胶的综合性能最好,SIR和STR硫化胶次之,SCR硫化胶最差;SMR胶料兼具较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。

关键词:天然橡胶;炭黑;分散性;产地;橡胶加工分析仪;动态热机械分析仪

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺1

文章编号:2095-5448(2019)00-0000-07

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.00.0000

20世纪70年代出现了新工艺炭黑,这种炭黑是在炉法炭黑的基础上通过改进生产工艺制备而成的,进一步满足了子午线轮胎的要求^[1]。目前,如何在保证优良耐磨性能的同时降低滚动阻力和提高干湿路面抓着力是全球轮胎行业面临的主要课题。因此,聚合物基体中炭黑的分布和分散状态是当前国内外科研人员关注的重点。

目前我国对于提高炭黑在天然橡胶(NR)中的分散性的主要方式是从炭黑角度出发,研究炭黑表面改性方法;而很少从材料复合机理出发,研究炭黑在不同产地NR中的分散性。

本工作采用橡胶加工分析仪和动态热机械分析仪测定NR混炼胶的加工性能、动态力学性能和硫化胶的物理性能,研究炭黑在不同产地NR中的分散性,为制备高性能轮胎和橡胶制品提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,马来西亚20[#]标准胶(简称SMR),印度尼西亚20[#]标准胶(简称SIR),泰国20[#]标准胶(简称为STR),我国20[#]标准胶(简称SCR)。炭黑N220,卡博特公司产品。

作者简介:逢见光(1992—),男,山东潍坊人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事橡胶纳米复合材料性能的研究。

*通信联系人(lindashi88@hotmail.com)

1.2 试验配方

NR(变产地) 100,炭黑N220 0或50,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.5,促进剂CZ 1。

1.3 主要设备与仪器

XSM-500型橡塑实验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;DL-b175BL型双辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;XLB型平板硫化机,青岛亚东机械集团有限公司产品;Z005型万能电子拉力机,德国Zwick公司产品;GT-GS-MB型硬度计、GT-313-A1型厚度计和GT-RH-200型橡胶压缩生热试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;DMA 242型动态力学分析仪(DMA),德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

(1)塑炼。NR烘胶(60℃×4h)后,将开炼机辊距调为0.2mm,生胶薄通7次后下片。

(2)密炼。密炼室初始温度为60℃,转子转速为60r·min⁻¹,依次加入NR、氧化锌、硬脂酸和炭黑。混炼工艺为:提压砣→加入NR,压压砣(1min)→提压砣→加入氧化锌和硬脂酸→压压砣(2min)→提压砣→加入1/2炭黑(3.5min)→提

压砣→加入剩余的1/2炭黑,压压砣(4.5 min)→提压砣,清扫炭黑→压压砣(6 min)→排胶。

(3)开炼。将开炼机辊距调为1 mm,一段混炼胶包辊→加入硫黄和促进剂,左右割胶各3次→将辊距调为0.2 mm,打三角包5次→将辊距调为1.6 mm→下片,停放。

(4)硫化。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 °C/10 MPa×25 min。

1.5 性能测试

(1)RPA应变扫描。温度为60 °C,应变扫描范围为0.28%~200%,频率为1 Hz。

(2)DMA温度扫描。温度扫描范围为-90~100 °C,频率为1 Hz,升温速率为3 °C·min⁻¹,氮气氛围。

(3)胶料其他性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

聚合物的门尼粘度与平均相对分子质量相关,而与相对分子质量分布、支化度和聚合物的微观结构无关^[2],因此可以用门尼粘度来反映生胶的相对分子质量。门尼粘度也是衡量橡胶加工性能的重要指标之一,门尼粘度越高,橡胶加工越困难^[1]。不同产地NR生胶(塑炼后)和混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 °C]见表1。

表1 不同产地NR生胶和混炼胶的门尼粘度

项 目	SMR	SIR	STR	SCR
生胶	62	59	53	61
混炼胶	61	57	58	62

从表1可以看出:4种NR生胶门尼粘度从大到小顺序为:SMR,SCR,SIR,STR,由此可以初步判断塑炼后NR的相对分子质量从大到小也为此顺序;4种NR混炼胶的门尼粘度从大到小顺序为:SCR,SMR,STR,SIR,这也可以反映4种NR混炼胶的加工性能从好到坏顺序为:SIR,STR,SMR,SCR。

2.2 硫化特性

150 °C下不同产地NR混炼胶的硫化特性见表2,硫化曲线见图1。

从表2和图1可以看出:SIR胶料的 t_{10} 和 t_{90} 都略长,说明其加工安全性能较好,硫化速率略慢^[3-4];STR胶料的硫化平坦期明显较短,更易硫化返原,

表2 不同产地NR混炼胶的硫化特性

项 目	SMR	SIR	STR	SCR
$F_L/(dN \cdot m)$	1.91	2.22	2.29	2.33
$F_{max}/(dN \cdot m)$	23.87	24.38	24.14	24.82
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	21.96	22.16	21.85	22.49
t_{10}/min	3.16	3.35	3.25	2.95
t_{90}/min	8.81	9.09	8.40	9.00

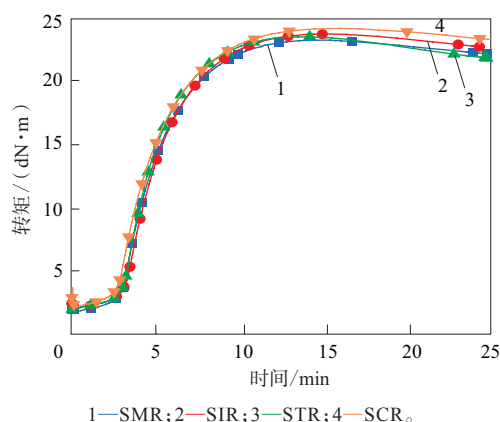


图1 不同产地NR混炼胶的硫化曲线

加工安全性能较差。

2.3 硬度

不同产地NR硫化胶的邵尔A型硬度见表3。

表3 不同产地NR硫化胶的邵尔A型硬度

项 目	SMR	SIR	STR	SCR
填充炭黑硫化胶	66	68	66	68
未填充炭黑硫化胶	43	42	43	42

从表3可以看出:未填充炭黑时,SIR和SCR硫化胶的硬度较小;填充炭黑后,SIR和SCR硫化胶的硬度反而较大。分析认为,这可能与填料分散有关,填料网络在小应变下承载的外力越大,表现为硫化胶硬度越大。与未填充炭黑硫化胶相比,填充炭黑的SIR和SCR硫化胶硬度增幅较大,说明炭黑在其中难以分散;SMR和STR胶料的硬度增幅相对较小,表明炭黑在其中分散相对较容易。

2.4 动态力学性能

2.4.1 RPA测试

Payne效应主要与填料在聚合物基体中形成的填料网络有关,就应力-应变性能而言,被包裹在填料网络中的橡胶已失去其作为弹性体的特性而起填料的作用。通过提高应变振幅而打破填料网络会释放包裹橡胶,导致填料的有效体积分数减小,模量降低。对混炼胶而言,Payne效应可作为衡量填料-填料相互作用和填料-橡胶相互作用

的填料网络化程度的指标。为了更明确地分析填料-填料相互作用和填料-橡胶相互作用,用RPA对不同产地NR混炼胶进行连续3次应变扫描,得到NR混炼胶的储能模量(G')-应变(ε)曲线(见图2)。

从图2可以看出,随着应变增大,4种NR胶料的 G' 呈现典型的非线性下降,这就是Payne效应^[5]。在进行连续3次应变扫描后,4种填充炭黑的NR胶料应变扫描曲线发生规律相同的明显变化:第1次应变扫描曲线明显高于第2和第3次应变扫描曲线,且后两次扫描曲线基本重合^[6]。

据此可以推测体系中有填料网络的存在,在第1次应变扫描时填料网络遭到破坏,且不能瞬时恢复,而后两次扫描为填料网络破坏之后的应变扫描,随应变增大发生可逆的填料-橡胶相互作用的破坏与恢复。因此,可用第1次应变扫描与第3次应变扫描初始 G' 之差 $G'_1 - G'_3$ 来表征填料-填料的相互作用,用第3次应变扫描与未填充炭黑胶料的初始 G' 之差 $G'_3 - G'_0$ 来表征填料-橡胶的相互作

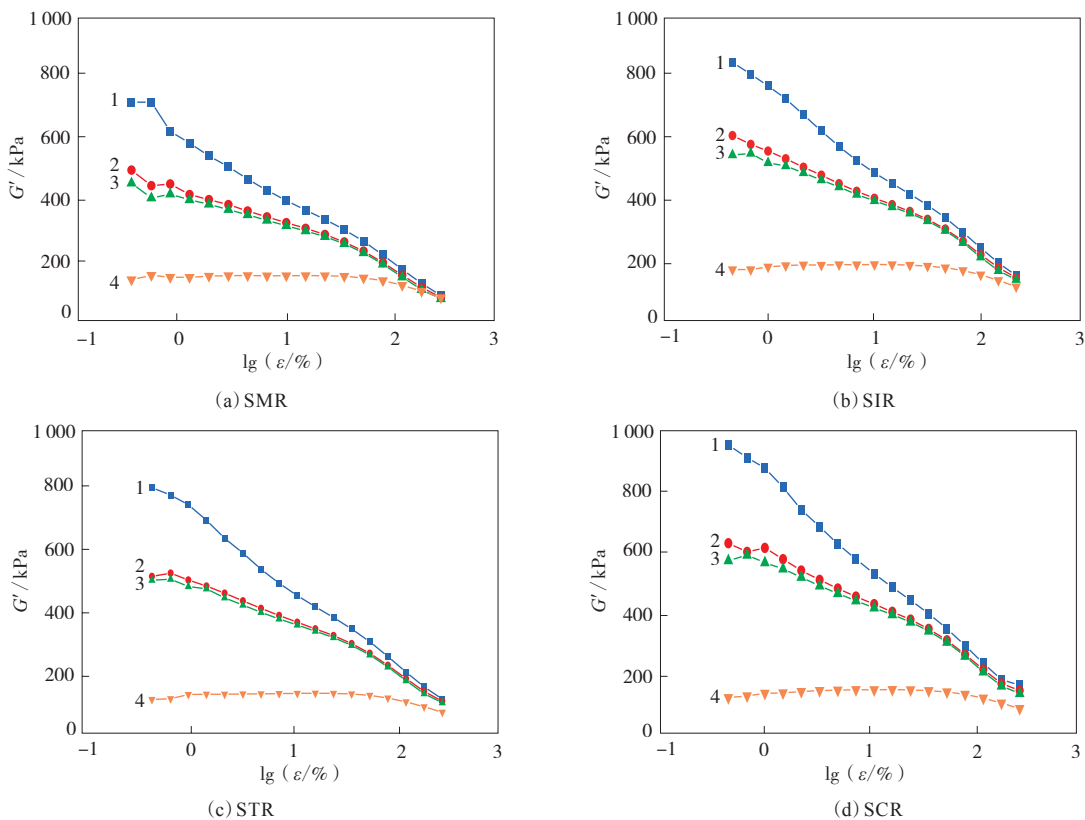
用。4种NR混炼胶的 $G'_1 - G'_3$ 见图3, $G'_3 - G'_0$ 见图4(应变为1.93%)。

从图3可以看出,4种NR混炼胶的 $G'_1 - G'_3$ 从大到小顺序为:SCR,SIR,STR,SMR。填料-填料的相互作用越强,说明填料分散性越差。分析认为,4种NR混炼胶中炭黑的分散性从好到差的顺序为:SMR,STR,SIR,SCR,这与硬度分析结果基本一致。

从图4可以看出,4种NR混炼胶的 $G'_3 - G'_0$ 从大到小顺序为:SCR,SIR,STR,SMR,与 $G'_1 - G'_3$ 大小顺序一致。但由于只进行了3次扫描,不能保证填料网络完全被打破,所以不能确认填料-橡胶的相互作用。

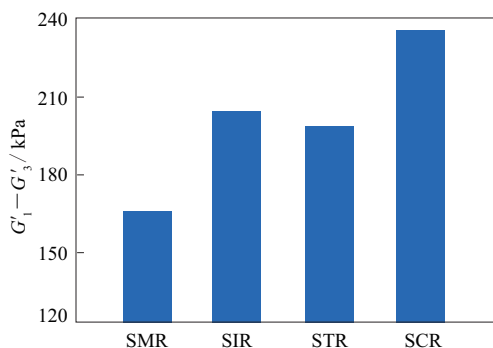
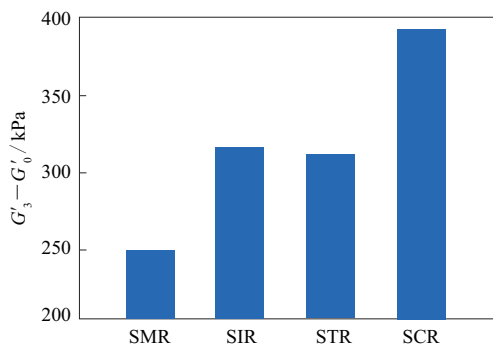
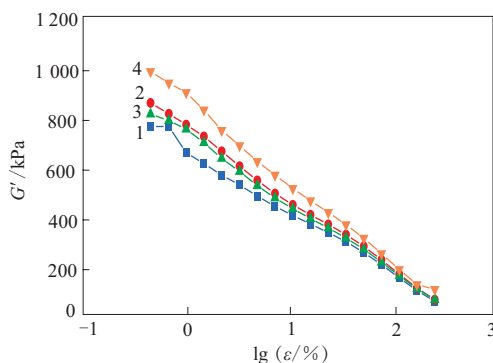
不同产地填充炭黑NR混炼胶的 $G' - \varepsilon$ 曲线见图5。为考察NR/炭黑复合材料中炭黑分散性对Payne效应的影响,分析不同产地NR在低应变下 G' 与高应变下 G' 的差值 $\Delta G'$,如图6所示。

从图6可以看出,4种NR混炼胶的 $\Delta G'$ 从大到小顺序为:SCR,SIR,STR,SMR。 $\Delta G'$ 越小,胶

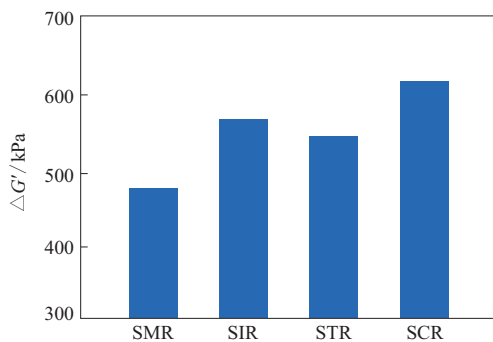


填充炭黑胶料:1—第1次扫描;2—第2次扫描;3—第3次扫描。4—未填充炭黑胶料。

图2 不同产地NR混炼胶的连续3次应变扫描曲线

图3 不同产地NR混炼胶的 $G'_1 - G'_3$ 图4 不同产地NR混炼胶的 $G'_3 - G'_0$ 

同图1。

图5 不同产地填充炭黑NR混炼胶的 $G' - \varepsilon$ 曲线图6 不同产地NR混炼胶的 $\Delta G'$

料的Payne效应越弱,炭黑的分散性越好。因此,SMR中炭黑的分散性最好,STR和SIR次之,SCR中炭黑的分散性最差。这与连续3次应变扫描分析的结果一致。

2.4.2 DMA测试

炭黑等填料填充到橡胶中,会导致橡胶的动态性能发生很大的变化。由于炭黑补强橡胶后,其动态形变过程中的能量损耗变化极大。不同产地NR硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图7所示。

从图7可以看出,填充炭黑后,4种NR胶料的 $\tan\delta$ 峰值明显降低。可用 R 定量描述填料-橡胶的相互作用^[7]。

$$R = (\tan\delta_{\text{umax}} - \tan\delta_{\text{fmax}}) / \tan\delta_{\text{umax}}$$

式中, $\tan\delta_{\text{umax}}$ 为未填充炭黑NR硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值, $\tan\delta_{\text{fmax}}$ 为填充炭黑NR硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值。

根据图7计算得出的不同产地NR硫化胶的 R 值如图8所示。

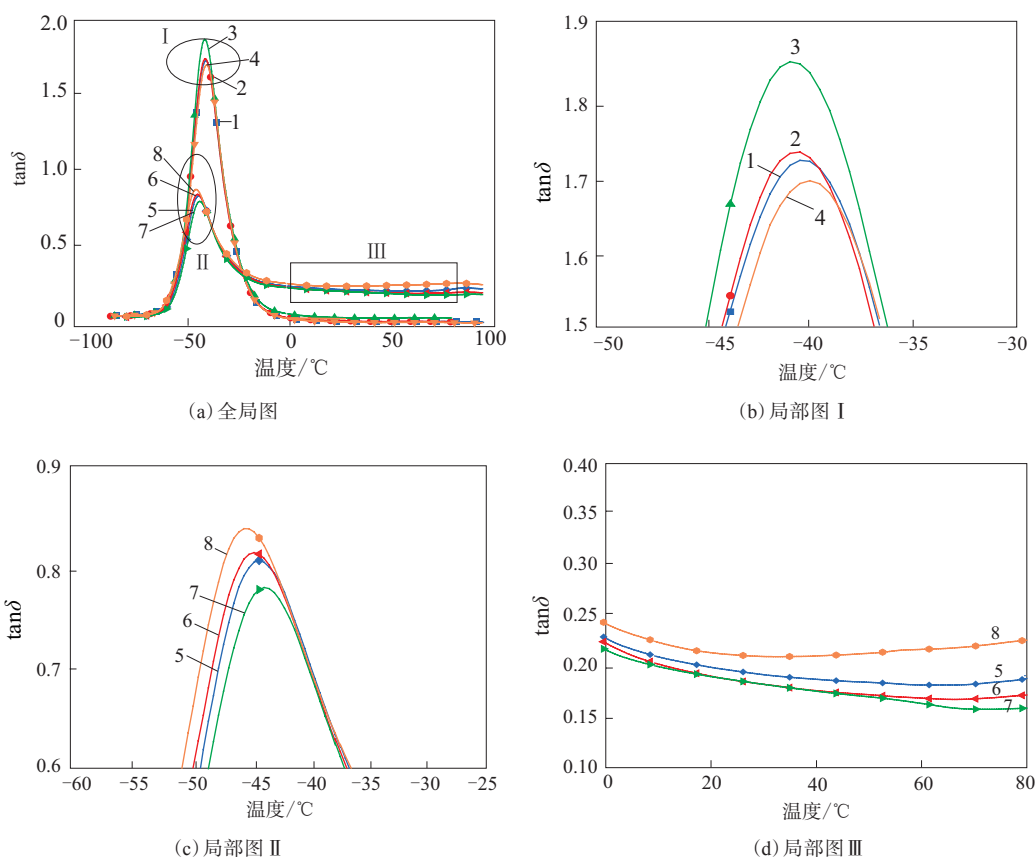
从图8可以看出,4种NR硫化胶的 R 值从大到小顺序为:STR,SMR,SIR,SCR。这说明炭黑与SCR的相互作用最弱,与SIR和SMR的相互作用次之,与STR的相互作用最强。这可能与NR的相对分子质量大小有关。STR的相对分子质量较小,端基含量较大,与炭黑的相互作用较强;而SCR相对分子质量较大,端基含量较小,与炭黑的相互作用较弱^[8]。

不同产地NR硫化胶的玻璃化温度(T_g)如图9所示。

从图9可以看出,4种NR硫化胶 T_g 从高到低的顺序为:SCR,SMR,SIR,STR。分析认为,SCR相对分子质量较大,端基含量较小,体系自由体积相应较小,抗氧化断链能力较强, T_g 较高。STR相对分子质量较小,端基含量较大,体系自由体积相应较大,抗氧化断链能力较弱, T_g 较低。这与 R 值的分析结果一致。

理想的轮胎胶料要获得较好的抗湿滑抓着性能,应在0℃下具有较高的 $\tan\delta$;要获得较低的滚动阻力,应该在60℃下具有较低的 $\tan\delta$ ^[9]。不同产地填充炭黑NR硫化胶在不同温度下的 $\tan\delta$ 见表4。

从表4可以看出,SMR硫化胶在0℃下具有相对较高的 $\tan\delta$,在60℃下又具有相对较低的 $\tan\delta$ 。总的来看,SMR兼具较好的抗湿滑性能和较低的滚动



未填充炭黑胶料:1—SMR;2—SIR;3—STR;4—SCR。填充炭黑胶料:5—SMR;6—SIR;7—STR;8—SCR。

图7 不同产地NR硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

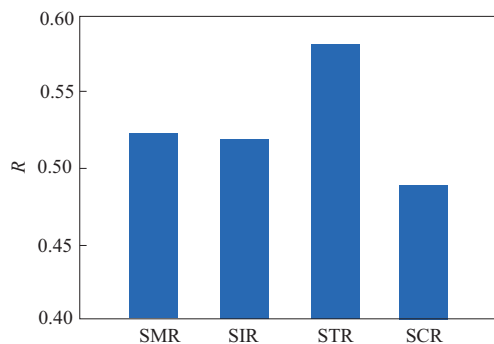


图8 不同产地NR硫化胶的 R

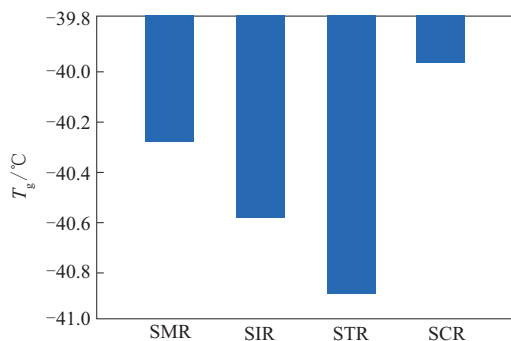


图9 不同产地NR硫化胶的 T_g

表4 不同产地NR硫化胶在不同温度下的 $\tan \delta$

项 目	SMR	SIR	STR	SCR
0 °C	0.222 71	0.214 82	0.211 64	0.239 01
60 °C	0.189 63	0.174 43	0.167 44	0.229 66

阻力。

2.5 拉伸模式下的物理性能

2.5.1 常温

不同产地NR混炼胶的应力-应变曲线见图10。

从图10(a)可以看出:4种NR混炼胶的应力-应变曲线在低应变(<100%)下非常接近;在高应变下SCR混炼胶的应力最高,SMR和SIR混炼胶次之,STR混炼胶最低,且SCR混炼胶的拉伸伸长率最高。高应变下应力大小主要与胶料本身的自补强性有关,SCR的拉伸诱导结晶最突出。从图10(b)可以看出,4种NR的自补强性从高到低顺序为:SCR, SMR, SIR, STR。NR的自补强性越高,炭黑与NR的作用越弱。

不同产地NR硫化胶的应力-应变曲线见图11。

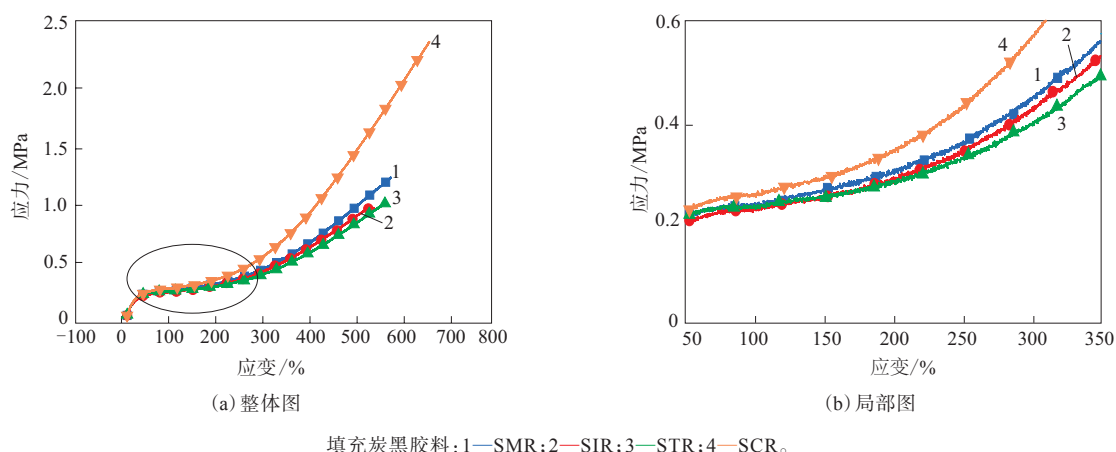
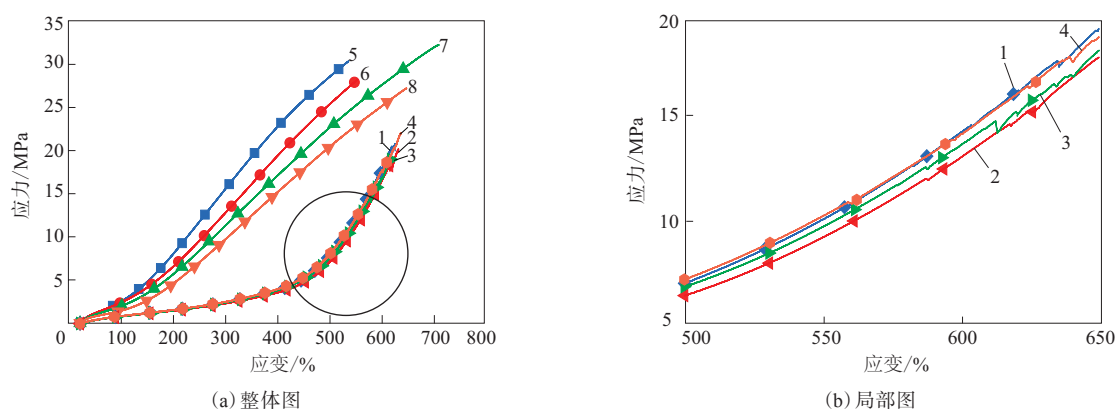


图10 不同产地NR混炼胶的应力-应变曲线



同图7。

图11 不同产地NR硫化胶的应力-应变曲线

从图11可以看出:未填充炭黑的NR硫化胶的应力从大到小顺序为SMR, SCR, STR, SIR;填充炭黑的NR硫化胶的应力从大到小顺序为SMR, SIR, STR, SCR;STR硫化胶的拉断伸长率最高。分析认为,这可能与炭黑在4种NR中的分散性不同有关^[10],炭黑分散性差将导致硫化胶的应力降低。

2.5.2 高温

不同产地NR硫化胶在高温下的物理性能见表5。

从表5可以看出:随着温度升高,4种NR硫化胶的定伸应力和拉伸强度降低,拉断伸长率提高;SCR硫化胶在高温下的物理性能较差,拉断伸长率最高。

从表5还可以看出,4种NR硫化胶撕裂强度从高到低和压缩疲劳温升从低到高的顺序为:SMR, STR, SIR, SCR,这与炭黑分散性相对应。

表5 不同产地NR硫化胶在高温下的物理性能

项 目	SMR	SIR	STR	SCR
60 ℃				
20%定伸应力/MPa	0.99	1.05	0.88	0.85
50%定伸应力/MPa	1.52	1.60	1.34	1.15
100%定伸应力/MPa	2.44	2.80	2.29	1.73
拉伸强度/MPa	25.46	24.98	26.18	22.66
拉断伸长率/%	613	584	639	674
80 ℃				
20%定伸应力/MPa	0.89	0.97	0.79	0.58
50%定伸应力/MPa	1.38	1.51	1.25	0.98
100%定伸应力/MPa	2.17	2.70	2.26	1.40
拉伸强度/MPa	22.69	23.76	23.45	20.75
拉断伸长率/%	645	647	686	697
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	120	117	117	109
压缩疲劳温升/℃	23.0	24.3	24.2	24.6

3 结论

(1) 4种NR相对分子质量从大到小顺序为: SMR, SCR, SIR, STR; 4种NR混炼胶的加工性能从好到坏顺序为: SIR, STR, SMR, SCR。

(2) 在填充50份炭黑N220的4种不同产地NR中, SMR中的炭黑分散性最好, STR和SIR次之, SCR最差。

(3) 4种NR的自补强性能从高到低的顺序为: SCR, SMR, SIR, STR; 炭黑与4种NR的相互作用从强到弱的顺序为: STR, SIR, SMR, SCR。

(4) 填充50份炭黑N220的SMR硫化胶的综合物理性能最好, SIR和STR硫化胶次之, SCR硫化胶最差。

(5) SMR硫化胶在0℃下具有相对较高的 $\tan\delta$, 在60℃下又具有相对较低的 $\tan\delta$, 兼具较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。

参考文献:

[1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 4.

- [2] 王小萍, 蒋智杰, 贾德民. RPA2000橡胶加工分析仪简介及其应用[A]. 全国橡胶产品性能评价技术研讨会论文集[C]. 广州: 中国化工学会, 2002.
- [3] 陈新中. 炭黑性质对胶料焦烧性能的影响[J]. 中国橡胶, 2006, 22(21): 33-34.
- [4] 冷静. 炭黑RCF30与N326的性能对比[J]. 橡胶工业, 2003, 50(11): 669-670.
- [5] Choi, Sung-Seen. Filler-Polymer Interactions in Both Silica and Carbon Black-filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2001, 39(4): 439-445.
- [6] 傅国娟, 曲明, 史新妍. 炭黑在溶聚丁苯橡胶和丁基橡胶中的分散与相互作用[J]. 橡胶工业, 2016, 63(2): 74-78.
- [7] 欧阳星. 补强性促进剂GBS的制备及其在橡胶复合材料中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.
- [8] 单领弟, 孙翀, 庞龙, 等. HNBR胶料结构对复合网络结构的影响[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(1): 5-11.
- [9] 颜晋钧, 陈宏. 胎面胶对轮胎滚动阻力的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27(1): 11-14.
- [10] 吴明生, 陈文星, 陈新中. 炭黑造粒对天然橡胶加工和物理机械性能的影响[J]. 中国橡胶, 2008, 24(23): 38-40.

收稿日期: 2018-08-20

Dispersion Comparison of Carbon Black in NR from Different Producing Areas

PANG Jianguang, SHI Xinyan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Rubber processing analyzer (RPA) and dynamic thermomechanical analyzer (DMA) were used to study the dispersion of carbon black in NR from different producing areas. The results showed that the order of the relative molecular weight of the four NR from large to small was SMR, SCR, SIR, STR, and the processability from good to bad was SIR, STR, SMR, SCR. Among the four NR from different producing areas filled with 50 carbon black N220, the dispersion of carbon black in SMR was the best, followed by STR and SIR, and SCR was the worst. The order of self-reinforcing performance of the four NR from high to low was SCR, SMR, SIR, STR, and the interaction between carbon black N220 and four NR from strong to weak was STR, SIR, SMR, SCR. The comprehensive properties of SMR vulcanizates filled with 50 phr carbon black N220 were the best, followed by SIR and STR vulcanizates, and SCR vulcanizates were the worst. SMR has both better wet-slip resistance and lower rolling resistance.

Key words: NR; carbon black; dispersion; producing area; rubber processing analyzer; dynamic thermomechanical analyzer