

核磁共振法研究炭黑/白炭黑并用比对胶料交联密度的影响

朱舒东, 冯 鸣, 花曙太, 周 兵, 张丽杰
(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

摘要: 用核磁共振(NMR)法(仪器为NMR法交联密度测试仪)研究炭黑/白炭黑并用比对胶料交联密度的影响。结果表明: NMR法测试胶料交联密度, 可反映炭黑和白炭黑与橡胶的作用; 采用NMR法测试的胶料交联密度对炭黑/白炭黑并用比变化敏感; 炭黑用量增大, 硫化胶的交联密度增大; 偶联剂Si75能减少白炭黑与炭黑之间的作用, 促进白炭黑分散, 消除或减轻白炭黑用量较大导致的胶料硫化延迟。

关键词: 核磁共振法; 交联密度; 测试仪; 炭黑; 白炭黑

交联密度作为胶料交联程度的定量度量, 是胶料重要的性能表征参数之一, 其与胶料的定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率、滞后损失等相关^[1-3]。因此, 探讨胶料交联密度的变化规律, 有助于深入了解胶料交联网络结构和研究胶料性能。

填料与橡胶界面间存在物理作用(范德华力、氢键、酸碱作用和机械咬合等)和化学作用(化学反应), 这些界面作用影响胶料的物理和化学交联密度, 也影响填料的补强效果^[4]。

对胶料的交联网络结构及交联密度研究表明, 核磁共振(NMR)法(仪器为NMR法交联密度测试仪)测定的胶料交联密度与传统的平衡溶胀法测定的胶料交联密度有极好的相关性。与其他方法相比, NMR法可以提供更多与胶料性能相关的交联网络结构信息, 具有测试时间短、误差小、结果重现性好的优点^[5]。因此, 本工作采用NMR法研究炭黑/白炭黑并用比对胶料交联密度的影响。

1 测试原理

NMR法是基于对磁活性原子核, 如氢核(^1H)、碳-13核(^{13}C)的磁性能测试。利用NMR法测试的交联密度通过分析氢质子磁化强度衰减的形状和时间常数确定^[5]。

磁化强度衰减主要是由于分子内碳链上氢质子间的相互偶极作用引起的。自旋-晶格弛豫(纵向弛豫)是2个能级核自旋跃迁(受射频脉冲摄动后, 分子环境自旋系统的能级分裂)使磁化强度向平衡状态恢复的过程, t_1 为自旋-晶格弛豫时间。自旋体系内部、核与核之间能量平均及消散的弛豫过程为自旋-自旋弛豫(横向弛豫), t_2 为自旋-自旋弛豫时间。

交联网络运动可以分成两端连在交联键上各向异性的网链运动与悬挂的链末端和网络结构中存在的小分子运动叠加。根据这一模型, 橡胶的横向磁化衰减可以看成这2个部分叠加的结果, 交联密度仪对测试的磁化衰减结果进行非线性拟合可得到交联密度。

采用NMR法交联密度仪, 通过测试混炼胶的磁化强度衰减可得到其物理交联密度(物理缠结), 测试硫化胶磁化强度衰减可以得到总交联密度及化学交联密度。

2 实验

2.1 主要原材料

天然橡胶(NR, 牌号SMR-20), 马来西亚产

品；炭黑N330、白炭黑（牌号Rhodia Z1165MP）和偶联剂Si75等均为市售品。

2.2 主要设备与仪器

P-200-2PCD型平板硫化机，磐石科技有限公司产品；GK 1.5型密炼机，德国克虏伯公司产品；569-010型开炼机（辊筒规格 $\Phi 160 \times 320$ mm），烟台橡塑机械厂产品；IIC XLDS-15HT型NMR法交联密度测试仪，德国库恩创新科技产品；MDR-2000型硫化仪，美国阿尔法科技有限公司产品。

2.3 试样制备

按照表1和表2配方分别制得1-U和2-U系列混炼胶。

表1 1-U系列试验配方（不加偶联剂） 份

填料	1-1 U	1-2 U	1-3 ^U	1-4 U	1-5 U
炭黑N330	0	35	40	45	55
白炭黑	55	20	15	10	0

注：配方中其他组分为NR，100；氧化锌，5；硬脂酸，2；防老剂4020，2；防老剂RD，2；莱茵蜡，2；硫黄，2；促进剂NS，1。

表2 2-U系列试验配方（添加偶联剂Si75） 份

填料	2-1 U	2-2 U	2-3 U	2-4 U	2-5 U
炭黑N330	0	35	40	45	55
白炭黑	55	20	15	10	0
偶联剂Si75	4.4	1.6	1.2	0.8	0

注：同表1。

胶料混炼采用2段混炼工艺，一段混炼在密炼机中进行，二段混炼在开炼机上进行。不加偶联剂的1-U系列胶料混炼工艺为：NR（转子转速 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，压压砣40 s后提压砣）→炭黑和白炭黑等配合剂（压压砣）→升温至 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ （1 min）→排胶至开炼机（辊速比1:1.2）→促进剂和硫黄。加偶联剂Si75的2-U系列胶料混炼工艺为：NR（转子转速 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，压压砣40 s后提压砣）→炭黑、白炭黑和偶联剂Si75等配合剂（压压砣）→升温至 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ （1 min）→排胶至开炼机（辊速比1:1.2）→促进剂、硫黄和氧化锌。

将1-U和2-U系列混炼胶在平板硫化机上硫

化（ $151 \text{ }^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ ），制得相应的1-C和2-C系列硫化胶。

2.4 交联密度测试

2.4.1 测试温度确定

测试温度是影响交联密度测试的重要因素。不同测试温度下橡胶分子链具有不同的运动状态，交联密度及相关参数测试结果也有所不同。为确定NMR法交联密度测试仪适宜的测试温度，考察测试温度对交联密度的影响。设定测试仪测试试样种类为NR，在 $0 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试温度范围内以 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 为间隔，分别对1-U和2-U系列混炼胶及1-C和2-C系列硫化胶进行测试。

2.4.2 交联密度测试

采用NMR法交联密度测试仪，在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对1-U和2-U系列混炼胶进行交联密度测试，得到其物理交联密度（物理缠结）；在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对1-C和2-C系列硫化胶进行测试，得到其总交联密度及化学交联密度。

3 结果与讨论

3.1 测试温度对交联密度的影响

胶料 t_1 随测试温度变化的曲线如图1所示。从图1可以看出：所有胶料的 t_1 随温度升高显著延长。这是由于提高测试温度能加快橡胶内分子的运动速率；温度每升高 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ，混炼胶的 t_1 延长约 30 ms ；硫化胶的 t_1 较未硫化胶短，随温度升高延长幅度也较

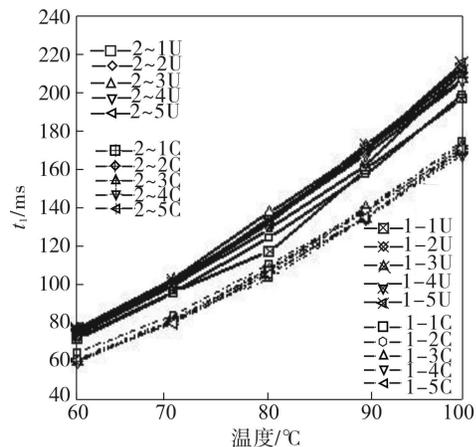
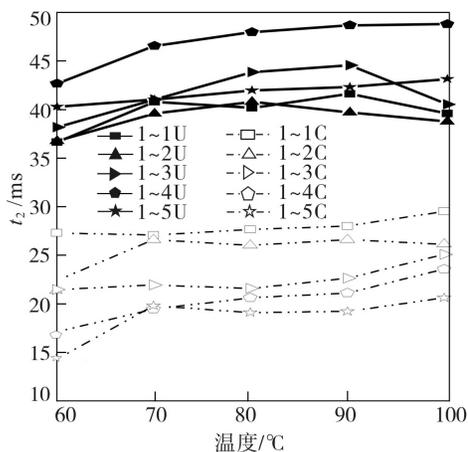


图1 胶料 t_1 -测试温度曲线

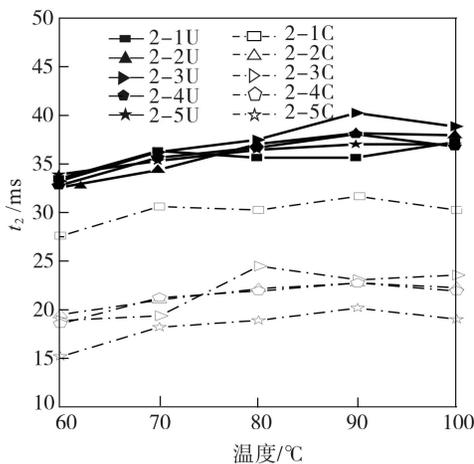
小，这是交联形成的三维网状结构限制了分子运动所致；对于同系列胶料， t_1 分布较集中，表明 t_1 对胶料配方改变不够敏感。

胶料 t_2 随测试温度变化的曲线如图2所示。从图2可以看出：随温度升高，试样的 t_2 均呈延长趋势，与 t_1 的变化趋势一致，这是由于高温使分子链运动性增强，衰减速度降低；不同的是由于 t_2 反映的是未交联分子、小分子及自由链末端等部分的高频、快速运动，因此对于胶料的填料用量变化较为敏感。

与温度对 t_1 和 t_2 影响不同的是，胶料总交联密度随测试温度升高呈减小的趋势，如图3所示。这是由于高温使橡胶分子链原有的物理缠结打开，分

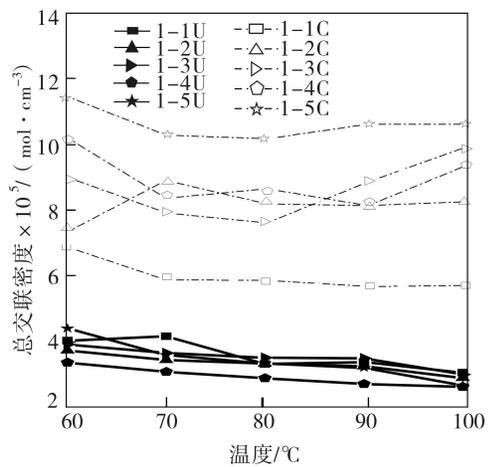


(a) 1-U和1-C系列胶料

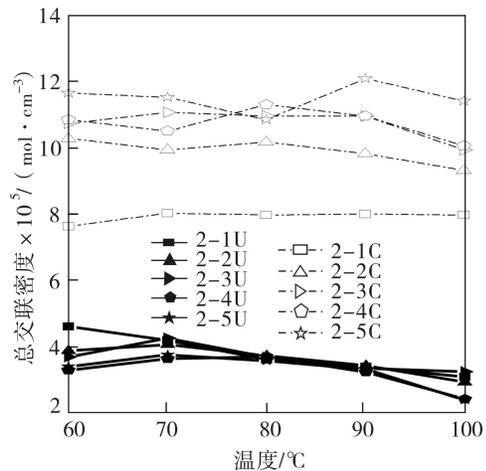


(b) 2-U和2-C系列胶料

图2 胶料 t_2 -测试温度曲线



(a) 1-U和1-C系列胶料



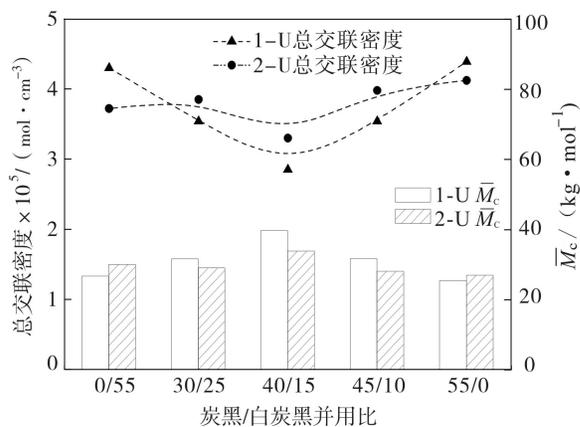
(b) 2-U和2-C系列胶料

图3 胶料总交联密度-测试温度曲线

子链运动加速导致。不同配方胶料在硫化过程中发生的交联反应不同，交联密度也有显著的差别。在60℃时，混炼胶和硫化胶的交联密度均能很好的区分，故确定交联密度测试温度为60℃（仅针对本试验胶料）。

3.2 炭黑/白炭黑并用比对测试结果的影响

炭黑/白炭黑并用比对混炼胶总交联密度及交联点间平均相对分子质量(\bar{M}_c)的影响如图4所示。从图4可以看出：在单独添加白炭黑或炭黑的混炼胶中，白炭黑或炭黑与橡胶作用形成结合胶，使其具有较大的物理交联密度，同时交联点间平均相对分子质量较小；在不加偶联剂的炭黑/白炭黑并用混炼胶中，由于炭黑与白炭黑发生团聚，填料



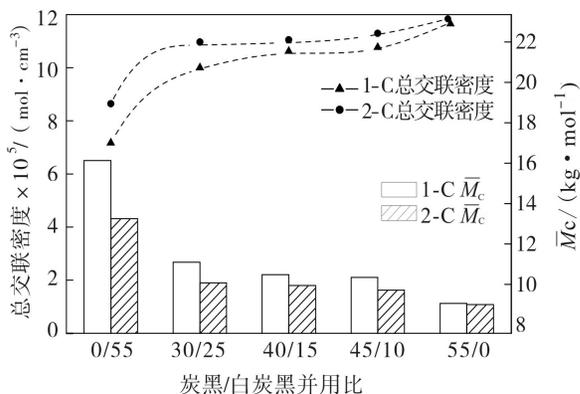
总交联密度坐标点用虚线连接是因为
炭黑/白炭黑并用比间隔不等。

图4 炭黑/白炭黑并用比对混炼胶总交联密度

及交联点间平均相对分子质量的影响

与填料之间作用增强，导致交联点间平均相对分子质量增大，总交联密度减小；添加偶联剂Si75的炭黑/白炭黑并用混炼胶中，白炭黑与橡胶作用增强，减少了炭黑与白炭黑的团聚，有利于白炭黑的分散，故交联点间平均相对分子质量相对偏小，总交联密度略大。

与混炼胶相比，硫化胶总交联密度表现出了不同的趋势，如图5所示。从图5可以看出：随着炭黑用量增大、白炭黑用量减小，硫化胶的总交联密度呈递增趋势；添加偶联剂Si75的硫化胶总交联密度明显高于不加偶联剂Si75的硫化胶，这表明偶联剂Si75参与了交联反应，使白炭黑与橡胶更好地结合。

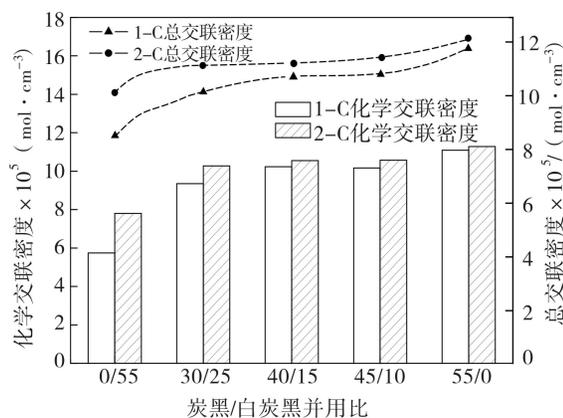


注同图4。

图5 炭黑/白炭黑并用比对硫化胶交联密度及交联点间平均相对分子质量的影响

从如图5还看出：随炭黑用量增大、白炭黑用量减小，交联点间平均相对相对分子质量呈递减趋势，交联点间平均相对分子质量可表示交联程度，交联点间平均相对分子质量越小，硫化程度越大；添加偶联剂Si75的硫化胶交联点间平均相对分子质量小于不加偶联剂的硫化胶，这表明添加偶联剂Si75的硫化胶硫化程度较高，与总交联密度表现一致。

硫化胶化学交联密度与总交联密度表现出同样的趋势，如图6所示。同时，添加偶联剂Si75的硫化胶化学交联密度较大，表明偶联剂Si75直接参与交联反应。

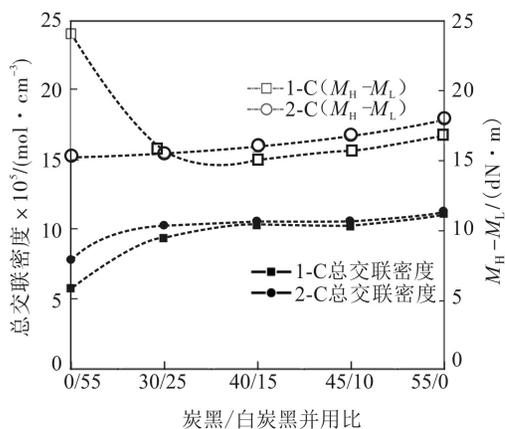


注同图4。

图6 炭黑/白炭黑并用比对硫化胶化学交联密度及总交联密度的影响

胶料的硫化条件可根据硫化曲线确定， M_H-M_L 能反映交联程度。混炼胶在151℃下的 M_H-M_L 测试结果如图7所示。从图7可以看出：随炭黑用量增大、白炭黑用量减小，添加偶联剂Si75的胶料 M_H-M_L 呈递增趋势，与交联密度变化趋势一致；未加偶联剂的胶料 M_H-M_L 与交联密度变化趋势不符，这是由于无硅烷偶联剂存在时，白炭黑在橡胶中难分散、易团聚所致。

同时，白炭黑对硫黄和促进剂造成吸附，导致胶料硫化延迟，降低了硫化程度。胶料的硫化曲线与交联密度曲线对比如图8所示。从图8可以看出，在151℃×30min条件下硫化，1-1胶料不能完全硫化，与图5中相应硫化胶（1-1C）的交联点间平均

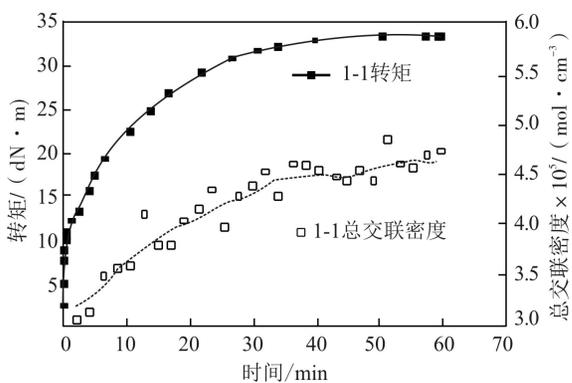


总交联密度和 $M_H - M_L$ 坐标点用虚线连接是因为
炭黑/白炭黑并用比间隔不等。

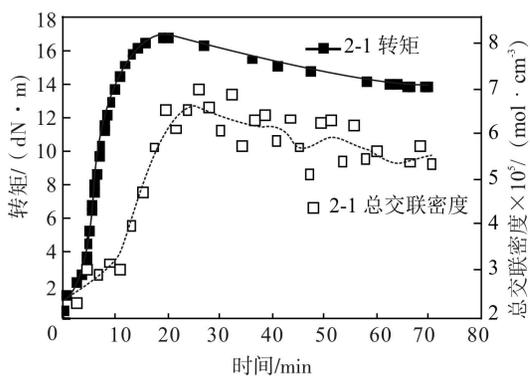
图7 胶料的 $M_H - M_L$ 与交联密度的关系

相对分子质量的结果表现一致，这也是该硫化胶交联密度较小的主要原因。

从图8还可以看出，胶料的交联密度曲线与硫



(a) 1-1胶料



(b) 2-1胶料

图8 胶料硫化曲线和交联密度曲线

化曲线变化趋势一致，有很好的相关性。但由于交联密度曲线测试在常压下进行，且测试频率与硫化曲线测试频率有所不同，因此两曲线的形状略有差异。

4 结论

(1) 在一定温度下，NMR法测试的交联密度对胶料中填料的变化非常敏感。NMR法可用于填料对胶料交联密度影响的相关测试。

(2) 炭黑/白炭黑并用比显著影响胶料交联密度；炭黑用量增大，硫化胶的交联密度呈增大趋势；偶联剂Si75能减小白炭黑与炭黑之间的作用，促进白炭黑分散，消除或减轻白炭黑用量较大导致的胶料硫化延迟。

总之，采用NMR法交联密度仪测试胶料的交联密度，可为填料在橡胶中的作用、填料对橡胶性能的影响等研究提供数据支持，具有重要的实际意义。

参考文献:

[1] Kucherskii A M. Effect of Chemical and Physical Crosslinks on Cold-resistance of Rubbers [J]. Polymer Testing, 2000, 19 (4) : 445-457.

[2] Mathew A P, Packirisamy S. Effect of Initiating System, Lend Ratio and Crosslink Density on the Mechanical Properties and Failure to Pography of Nano-structured Full-interpenet Rating Polymer Net Works from Natural Rubber and Polystyrene[J]. European Polymer Journal, 2001, 37 (9) : 1921-1934.

[3] 王作龄. 橡胶的交联密度与测定方法[J]. 世界橡胶工业, 1998, 25 (4) : 41-46.

[4] George Wypych. 填料手册第二版[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 244.

[5] 赵菲, 张萍, 赵树高, 等. 核磁共振法表征硫黄用量对天然橡胶交联密度及结构的影响[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31 (2) : 113-117.

Study on Effect of Carbon Black/Silica Ratio on the Rubber Cross-linking Degree Using NMR

Zhu Shudong, Feng Ming, Hua Shutai, Zhou Bing, Zhang Lijie
(Shandong Linglong Tire Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The influence of the ratio of carbon black and silica on the cross-linking degree of rubber compound was studied using nuclear magnetic resonance (NMR) method with a NMR based cross-linking degree tester. The results of NMR based cross-linking degree test could reflect the interactions between of silica, carbon black and rubber. It was found that the cross-linking degree was highly dependent on the ratio of carbon black and silica. The cross-linking degree increased with the increase of carbon black content. The addition of silane coupling agent Si75 could reduce the interaction between silica and carbon black, improve the dispersion of silica, and minimize the delay of vulcanization due to the large amount of silica.

Keywords: nuclear magnetic resonance; cross-linking density; tester; carbon black; silica



信息·资讯

康迪泰克在中国的首个混炼胶中心投入使用

日前,康迪泰克(ContiTech)公司在中国的首个混炼胶中心投入使用,这是康迪泰克在中国市场发展的一个历史性里程碑。通过位于江苏常熟的新混炼胶中心,康迪泰克在材料领域的特殊专业技术将直接应用于中国这个重要市场,以保证康迪泰克在中国业务的稳定增长。

该混炼胶中心投资总额为1000万欧元,是康迪泰克混炼胶业务部有史以来最大的一笔投资,也是该业务部第1次在欧洲之外设立的工厂。目前公司在德国和匈牙利的3个混炼胶工厂生产用于输送带、胶管和汽车轮胎等的混炼胶。常熟混炼胶中心运行的第1条混炼胶生产线使用了康迪泰克最高效的机械设备,混炼胶年产能可达1万t,产品将首先满足康迪泰克中国业务的需求。该混炼胶中心计划未来产能翻番。

作为全球混炼胶技术领先的专业团队,康

迪泰克混炼胶业务部研发出可应用于汽车、火车、采矿和食品等不同行业的复合件和胶片。先进的技术以及严格的生产检验保证了康迪泰克混炼胶产品的质量优异和质量稳定。康迪泰克十分关注工艺过程对操作人员健康和环境的影响,采用环保工艺生产环保的混炼胶。另外,2015年初,康迪泰克收购了固恩治技术公司,包括固恩治在中国的混炼胶生产中心。固恩治独有的技术更加强了康迪泰克在混炼胶领域的实力。康迪泰克可以针对本地市场需求,更快、更有针对性地提供混炼胶产品,提高本地原材料的应用份额,缩短生产周期和降低运输成本。

胶料混炼技术是橡胶制品创新的基础。康迪泰克的长期目标是将所有的服务本地化,包括在常熟形成研发能力,开发更多混炼胶产品。

余雯