

炭黑在氯化丁基橡胶/天然橡胶并用胶中的分布及相互作用

吕康辉, 范玉超, 陈小霞, 孙艳飞, 孙学杰, 陈雪梅

(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

摘要:采用氯化丁基橡胶(CIIR)/天然橡胶(NR)并用比为70/30的生胶体系,通过调整混炼工艺改变炭黑在两种不同橡胶相中的分布,研究炭黑分布对CIIR/NR并用胶性能的影响。结果表明:当炭黑更多地分布到NR相中,胶料的门尼粘度、 F_1 和 F_{max} 较大,Payne效应较强,硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度较大,胶料在低温区的损耗因子($\tan\delta$)较大,在常温及高温区的 $\tan\delta$ 较小;而当炭黑更多地分布到CIIR相中,胶料的气密性较好。

关键词:炭黑;天然橡胶;氯化丁基橡胶;并用胶;分布;硫化特性;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ332;TQ333.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)02-0092-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.02.0092



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自20世纪初期,多种合成橡胶相继实现工业化生产,且不同橡胶具备不同的性质,这极大拓宽了橡胶的使用范围^[1-2]。丁基橡胶(IIR)为第四大合成橡胶,是由少量的异戊二烯与异丁烯共聚制备的高聚物^[3]。而将其进行卤化改性制备的卤化丁基橡胶(HIIR)除保持了IIR气密性好的特性,还拥有硫化速度快、可与其他橡胶并用的优点,这使得HIIR在轮胎气密层中的应用极为广泛^[4]。

在橡胶加工中,常使用不同橡胶进行并用来取长补短,通过调整并用比达到所需的加工性能和制品性能要求。橡胶并用虽在一定程度上可以达到人们所需的性能要求,但采取此方式必须考虑相容性、分散性和共硫化性^[5-6]。如两种聚合物的相容性极差,通过机械力强行将二者捏合到一起所得的并用胶性能只会更差。由于卤原子的极性,使得HIIR具有一定的极性,因而提高了其与天然橡胶(NR)及填料的相容性^[7]。采用一定比例的氯化丁基橡胶(CIIR)与NR并用,可以改善CIIR的加工性能及力学性能^[8]。

对于橡胶并用体系,填料在不同橡胶相中的

分散程度是不同的。橡胶基体的理化性质、填料的性质以及混炼工艺都是影响填料在不同橡胶相中分布的重要因素。通常来讲,大分子链中的双键与炭黑具有强烈的亲和作用,即橡胶的不饱和度越高,对炭黑的亲和能力越强,越利于炭黑在其中的分散^[9]。研究表明,常见橡胶与炭黑的亲和能力由高到低依次为:丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、NR、三元乙丙橡胶、IIR^[10]。CIIR虽然经过卤化作用,具有一定的极性,但与NR相比,结合炭黑的能力还是相对较弱。

本工作采用CIIR/NR并用比为70/30的生胶体系,通过调整混炼工艺改变炭黑在两种不同橡胶相中的分布,研究炭黑分布对CIIR/NR并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国产品;CIIR,牌号1240,阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品;炭黑N660,龙星化工股份有限公司产品;环保芳烃油RAE,壳牌(中国)有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

GK1.5N型密炼机,德国KRUPP公司产品;

作者简介:吕康辉(1995—),男,山东青岛人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事半钢子午线轮胎混炼工艺研究。

E-mail:kanghui_lv@linglong.cn

Φ160 mm×320 mm开炼机,烟台橡胶机械厂产品;P-200-2PCD型平板硫化机,中国台湾磐石油压工业股份有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;DKD-K-16801型硬度计,德国Bareiss公司产品;CMT-4503型电子拉力机,深圳新三思材料检测有限公司产品;5109型弹性试验仪,德国Zwick公司产品;EPLEXOR500N型动态粘弹谱分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.3 试样制备

胶料采用3段工艺混炼,一段和二段混炼在密炼机中进行,三段混炼在开炼机上进行。采用相同的配方体系,设定4种不同混炼工艺方案。

方案1:一段先加两种生胶塑炼,然后加炭黑、辅料、油共混;二段进行返炼;三段加硫黄下片。

方案2:一段先加两种生胶、炭黑、辅料共混,然后加油共混;二段进行返炼;三段加硫黄下片。

方案3:一段加30份NR、30份炭黑、4份油;二段加一段混炼胶、70份CIIR、剩余炭黑、辅料、油;三段加硫黄下片。

方案4:一段加30份CIIR、30份炭黑、4份油;二段加一段混炼胶、40份CIIR、30份NR,剩余炭黑、辅料、油;三段加硫黄下片。

终炼胶停放8 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 ℃×60 min。

方案1—4胶料的编号分别为1[#],2[#],3[#],4[#]。

1.4 测试分析

(1)RPA。混炼胶的应变扫描条件为:温度100 ℃,频率 0.83 Hz,应变范围 1%~500%。

(2)DMA。测试条件为:频率 10 Hz,应变 0.2%,升温速率 2 ℃·min⁻¹,温度范围-60~80 ℃。

(3)胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

由于填料在多相的混炼胶中,从某一相再移到另一相中是非常困难的,因此理论上,对于本研究的4种胶料,炭黑在NR相中的含量由大到小的胶

料编号依次应为3[#],2[#],1[#],4[#]。

2.1 硫化特性

混炼工艺对CIIR/NR并用胶硫化特性的影响如表1所示。

表1 混炼工艺对CIIR/NR并用胶硫化特性的影响

项 目	胶料编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	59	58	62	58
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	13.93	13.58	12.44	12.40
硫化仪数据(151 ℃)				
F_L /(dN·m)	2.04	1.98	2.22	2.01
F_{max} /(dN·m)	11.05	11.09	11.97	10.42
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	9.01	9.11	9.75	8.41
t_{10} /min	2.92	2.93	2.82	2.75
t_{25} /min	4.57	4.62	4.53	4.23
t_{60} /min	12.60	12.82	13.52	12.78
t_{90} /min	32.80	32.88	34.33	35.63

从表1可以看出:在4种胶料中,3[#]和4[#]胶料具有更短的门尼焦烧时间和更长的硫化时间,这表明胶料的硫化速率相对较小;3[#]胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 最大,而4[#]胶料的门尼粘度和 F_L 相对较小, F_{max} 最小,这表明当炭黑更多地分布到NR相中,NR与炭黑的结合力更强,形成的结合胶更多,导致胶料模量增大,加工性能变差;而当炭黑更多地分布到CIIR相中,胶料与炭黑的结合力较弱,形成的结合胶较少,胶料模量减小。

2.2 RPA

不同混炼工艺下CIIR/NR并用胶的储能模量(G')-应变关系曲线如图1所示。

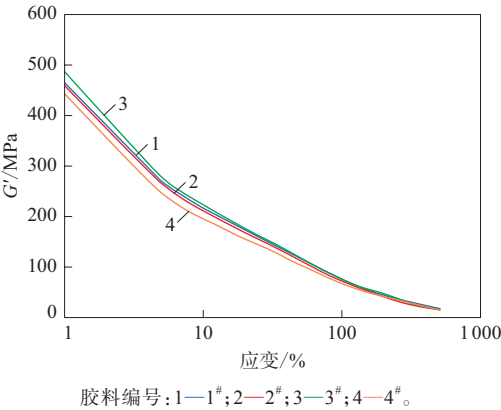


图1 不同混炼工艺下CIIR/NR并用胶的 G' -应变关系曲线

在混炼胶的RPA应变扫描中,随着应变的增大,胶料的 G' 呈现下降趋势。分析认为,在混炼胶中填料网络对胶料的模量贡献起到决定性作用,随着应变增大,填料网络逐渐被破坏, G' 也随之减小,应变继续增大后,橡胶基体与填料之间的结合也将被破坏, G' 最后趋于稳定。一般用应变1%与应变40%的 G' 差值($\Delta G'$)表征胶料的Payne效应, $\Delta G'$ 越大,Payne效应越强,填料网络化越严重,分散性越差,加工性能也越差。

从图1可以看出,3[#]胶料的Payne效应最强,4[#]胶料的Payne效应最弱。在方案3中,由于炭黑基本分布在NR相中,NR用量相对较小,填料与NR形成的结合胶较多,因此3[#]胶料的 G' 最大。在方案4中,炭黑更多地分布在CIIR相中,CIIR用量相对较大,且炭黑与CIIR之间的结合能力较差,因此4[#]胶料的 G' 最小。在方案2中,炭黑在NR中的含量大于方案1中的炭黑含量,NR与炭黑的结合胶较多,使得模量增大,2[#]胶料的 G' 与3[#]胶料相差不大。这表明填料网络化严重,以及炭黑与橡胶的结合力增强,生成了更多的结合胶,导致混炼胶的模量增大。随着应变的增大,先是填料网络被破坏,然后是填料与胶料的部分结合被破坏,形成流体力学效应, G' 逐渐减小,Payne效应也更加明显。

2.3 物理性能

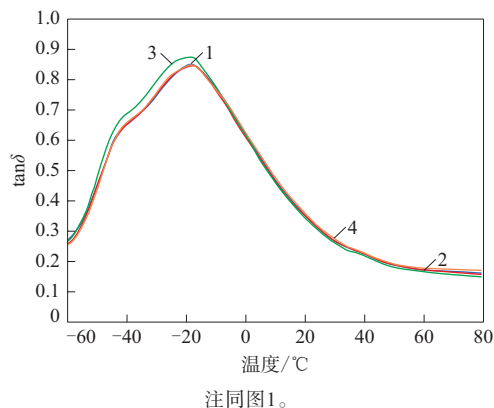
混炼工艺对CIIR/NR并用胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:3[#]胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度和透气量最大,拉断伸长率最小;4[#]胶料的300%定伸应力、拉伸强度和透气量最小,拉断伸长

率较大。这表明当炭黑更多地分布到某一相橡胶基体中,并用胶就更加凸显这一橡胶相的性能优势。即炭黑对NR具有更好的补强性,导致3[#]胶料的硬度、定伸应力和拉伸强度最大,但同时由于炭黑基本分布在NR相中,NR相对比例又较小,填料与NR形成的结合胶较多,且网络化作用较强,致使应力集中效应更加显著,因此3[#]胶料的拉断伸长率最小;炭黑分布到CIIR相中,4[#]胶料的透气量最小,气密性最好,可以更好地发挥IIR用于内衬层的优势。

2.4 DMA

不同混炼工艺下CIIR/NR并用胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度关系曲线如图2所示。



注同图1。

图2 不同混炼工艺下CIIR/NR并用胶的
 $\tan\delta$ -温度关系曲线

从图2可以看出,4条曲线在低温区均出现两个损耗峰,表明NR与CIIR存在一定的相界面,并不能完全相容,导致占比较小的NR极易在CIIR的主基体中体现出“海-岛结构”。3[#]胶料在低温区的 $\tan\delta$ 最大,而在常温及高温区的 $\tan\delta$ 又最小;4[#]胶料在低温区的 $\tan\delta$ 较小,而在常温及高温区的 $\tan\delta$ 又较大。RPA显示,在常温下,3[#]胶料由于炭黑更多地分布到NR相中,炭黑与NR之间的相互作用更大,且填料网络也更强,导致胶料的 G' 最大;而4[#]胶料中由于炭黑与CIIR的相互作用较小,且填料网络也更弱,胶料的 G' 最小,并且高聚物在靠近粘流态时,其损耗模量处于一个较低的水平,由此, G' 的高低导致了在常温及高温区3[#]胶料的 $\tan\delta$ 最小,而4[#]胶料的 $\tan\delta$ 较大。分析认为,3[#]胶料中NR占比

表2 混炼工艺对CIIR/NR并用胶物理性能的影响

项 目	胶料编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	60	60	61	59
100%定伸应力/MPa	2.3	2.5	2.7	2.4
300%定伸应力/MPa	8.3	8.2	9.3	8.0
拉伸强度/MPa	11.7	11.4	12.1	11.1
拉断伸长率/%	505	486	463	499
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	46	47	44
回弹值/%	55	55	54	53
透气量×10 ⁴ / [cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	3.63	3.56	3.80	3.34

较小,更易于与炭黑形成结合胶,导致NR与炭黑的结合胶在CIIR基体中呈现“海-岛”结构,在玻璃化转变区域,橡胶大分子链具有一定的运动能力,但不强,滞后性严重,因此具有损耗峰,而3[#]胶料由于NR与炭黑结合胶的岛相结构,在大分子链运动时,产生的损耗较大,胶料的损耗模量高,并且在玻璃化转变区域,胶料的能量损耗主要由聚合物基体所体现,因此3[#]胶料在玻璃化转变区域的高损耗模量导致其 $\tan\delta$ 较大。

3 结论

(1) 当炭黑更多地分布到NR相中,胶料的门尼粘度、 F_L 和 $F_{\max}$ 较大,表明NR与炭黑的结合力更强,形成的结合胶更多。

(2) 由于填料在NR相中的网络化作用大于其在CIIR相中的作用,导致当炭黑更多地分布到NR相中,胶料的Payne效应更强。

(3) 当炭黑更倾向于分散到NR基体中,硫化胶就愈加突出NR的优势,硬度、定伸应力和拉伸强度更大;而当炭黑更倾向于分散到CIIR基体中,则更加突出CIIR的优势,硫化胶的气密性更好。

(4) 当炭黑更多地分布到NR相中,胶料在低温区的 $\tan\delta$ 较大,在常温及高温区的 $\tan\delta$ 较小,高

温时的损耗又相对较小;而当炭黑更多地分布到CIIR相中,胶料在低温区的 $\tan\delta$ 较小,在常温及高温区的 $\tan\delta$ 较大。

参考文献:

- [1] 王京通,张新军. 橡胶助剂在合成橡胶中的应用概况[J]. 橡胶科技,2015,13(3):11-14.
- [2] 徐林,曾本忠,王超,等. 我国高性能合成橡胶材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学,2020,22(5):128-136.
- [3] 魏林瑞,余黎明,张磊. 丁基橡胶市场发展前景分析[J]. 新材料产业,2017(3):45-50.
- [4] 杨文强. 丁基再生橡胶和改性氯磺化聚乙烯橡胶在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(6):370-373.
- [5] 代振楠. 填料在(溴化)丁基橡胶和溶聚丁苯橡胶并用胶中的分配[D]. 青岛:青岛科技大学,2015.
- [6] 纪玲慧,李京超,金振涣,等. 溴化丁基橡胶/丁腈橡胶并用胶微观结构和性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(9):971-974.
- [7] 张兆红,周苏慧,邢立华,等. 轮胎气密层胶用原材料研究[J]. 橡胶科技,2019,17(7):372-375.
- [8] 张宏生. 丁基橡胶/天然橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2016.
- [9] 富有斌,吴晓辉,张立群,等. 炭黑在橡胶中分散技术的研究进展[J]. 橡胶工业,2022,69(3):228-233.
- [10] MASSIE J M, HIRST R C, HALASA A F. Carbon black distribution in NR/polybutadiene blends[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993,66(2):276-285.

收稿日期:2022-12-25

Distribution and Interaction of Carbon Black in CIIR/NR Blend

LYU Kanghui, FAN Yuchao, CHEN Xiaoxia, SUN Yanfei, SUN Xuejie, CHEN Xuemei

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The effect of carbon black distribution in different rubber phases on the properties of CIIR/NR blend was studied by adjusting the mixing process of a butyl chlorinated rubber (CIIR)/NR blend with a blending ratio of 70/30. The results showed that when more carbon black was distributed in the NR phase, the Mooney viscosity, F_L and $F_{\max}$ of the compound were larger, the Payne effect was stronger, and the hardness, modulus and tensile strength of the vulcanizate were higher. Moreover, the loss factor ($\tan\delta$) of the compound at low temperatures was bigger, the $\tan\delta$ at normal temperatures and high temperatures was smaller. When more carbon black was distributed in the CIIR phase, the air tightness was better.

Key words: carbon black; NR; CIIR; blend; distribution; vulcanization characteristics; physical property; dynamic mechanical property