

天然橡胶中蛋白质含量对其白炭黑填充胶料性能的影响

白浩¹, 陈生¹, 王丹灵^{1,2}, 任福君¹

(1. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江工业大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究天然橡胶(NR)中蛋白质含量对其白炭黑填充胶料性能的影响。结果表明: 在未加硅烷偶联剂Si69的胶料中, 随着NR中蛋白质含量的增大, 胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 增大; 与未加硅烷偶联剂Si69的胶料相比, 加入硅烷偶联剂Si69的胶料的白炭黑分散性提高, 门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 减小, t_{10} 和 t_{90} 明显延长; 硫化胶的物理性能提高, 滚动阻力降低。

关键词: 天然橡胶; 蛋白质含量; 白炭黑; 硅烷偶联剂; 分散性; 加工性能; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ332; TQ330.38⁺3/⁺7

文章编号: 1006-8171(2020)05-0282-04

文献标志码: A

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.05.0282



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着绿色轮胎的发展, 轮胎的滚动阻力和抗湿滑性能越来越受到人们的关注^[1-3]。一般认为, 在胎面胶配方中随着白炭黑用量的增大, 轮胎的滚动阻力降低, 抗湿滑性能提高^[4-6]。研究表明, 天然橡胶(NR)中的非橡胶组分阻碍了白炭黑与硅烷偶联剂之间的反应, 从而影响了白炭黑的补强作用, 非橡胶组分中的蛋白质可能起到了关键作用^[7]。

本工作研究NR中蛋白质含量对其白炭黑填充胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号分别为SVR 20, SVR 3L和SVR RSS1, 越南产品; 白炭黑, 牌号I165MP, 索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品; 环保油, 牌号V700, 宁波汉圣化工有限公司产品; 液体硅烷偶联剂Si69, 江西宏柏新材料股份有限公司产品; 10%充油硫黄, 潍坊嘉鸿化工有限公司产品; 氧化锌, 石家庄志亿锌业有限公司产品; 硬脂酸, 杭州油脂化工有限公司产品。

1.2 试验配方

选用白炭黑补强体系, 为了验证NR中蛋白质

含量对白炭黑与硅烷偶联剂硅烷化反应的影响, 试验方案分为添加硅烷偶联剂和未添加硅烷偶联剂两组, 具体配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号					
	S1	S2	S3	WS1	WS2	WS3
SVR 20	100	0	0	100	0	0
SVR 3L	0	100	0	0	100	0
SVR RSS1	0	0	100	0	0	100
白炭黑	55	55	55	55	55	55
硅烷偶联剂Si69	5	5	5	0	0	0

注: 配方其余组分和用量为氧化锌 2.5, 硬脂酸 1, 环保油 8, 其他 7.7。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型1.8 L密炼机, 璧宏机械工业股份有限公司产品; SK-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; M200E型门尼粘度仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; GT-2000A型无转子硫化仪, 上海诺甲仪器仪表有限公司产品; TS-2000M型拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪, 日本UESHIMA公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行, 转子转速为50 r·min⁻¹, 初始温度为60

作者简介: 白浩(1989—), 男, 山东泰安人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 学士, 主要从事半钢子午线轮胎配方设计及新材料的研发工作。

E-mail: baihao_1127@163.com

℃, 填充因数为0.7, 混炼工艺为: 加入NR, 压压砣, 混炼20 s→提压砣, 加小料、白炭黑、环保油→压压砣, 混炼升温至130 ℃→提压砣, 清扫→压压砣, 混炼升温至145 ℃, 调整转速使温度保持在145 ℃, 恒温80 s进行硅烷化反应→排胶; 二段混炼在开炼机上进行, 将一段混炼胶在辊筒上混炼均匀, 加入硫黄和促进剂, 左右切割各3次, 手动交替打卷5次、三角包5次后薄通出片。

1.5 性能测试

- (1) RPA分析。采用RPA仪测试胶料的剪切储能模量(G'), 测试条件为: 温度 160 ℃; 频率 1.67 Hz; 应变范围 0.28%~42%。
- (2) 动态力学性能。采用DMA仪测试胶料的损耗因子($\tan\delta$), 测试条件为: 频率 12 Hz; 应变

7%±0.25%; 温度范围 -50~80 ℃; 升温速率 2 ℃·min⁻¹。
(3) 其他性能均按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 NR中蛋白质含量测定

3种NR的蛋白质含量测定结果如表2所示。

表2 3种NR的蛋白质含量测定结果			
项 目	SVR 20	SVR 3L	SVR RSS1
氮质量分数×10 ²	0.28	0.37	0.49
蛋白质质量分数×10 ²	1.75	2.31	3.06

2.2 胶料外观

各配方一段混炼胶外观如图1所示。

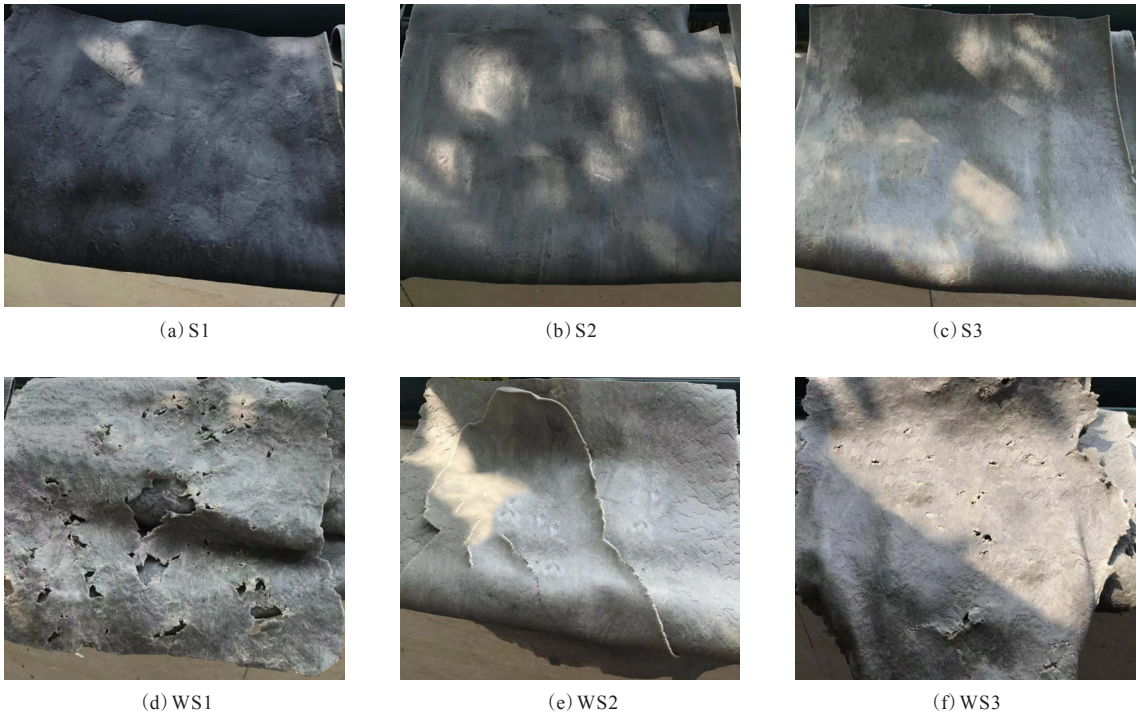


图1 各配方一段混炼胶外观

从图1可以看出, S系列配方之间和WS系列配方之间的一段混炼胶表面光滑度基本一致, 即在相同的配方和混炼工艺条件下, NR中蛋白质质量分数在0.017 5~0.030 6之间时, NR中蛋白质含量对一段混炼胶表面光滑度的影响不大。
从图1还可以看出, S系列配方一段混炼胶表面光滑度优于WS系列配方一段混炼胶, 即在相同

的混炼工艺条件下, 加入硅烷偶联剂Si69可使一段混炼胶的表面更加光滑, 这是因为硅烷偶联剂Si69的存在使白炭黑分散得更加均匀。

2.3 加工性能

各配方胶料的加工性能如表3所示, 表中 $\Delta G'$ 为应变0.28%下的 G' 与应变42%下的 G' 之差。
从表3可以看出, S系列配方一段混炼胶的门

表3 各配方胶料的加工性能

项 目	配方编号					
	S1	S2	S3	WS1	WS2	WS3
门尼粘度[ML(1+ 4)100℃]	52	69	64	88	105	108
$\Delta G'/\text{kPa}$	1 608	2 400	1 688	2 312	2 962	2 518

尼粘度和Panye效应均小于WS系列配方一段混炼胶。分析认为,S系列配方一段混炼胶的白炭黑分散性优于WS系列配方一段混炼胶,这是由于硅烷偶联剂Si69与白炭黑发生反应,降低了白炭黑的亲水性及白炭黑粒子间的相互作用力,从而提高了白炭黑的分散性^[8]。

从表3还可以看出,在未加硅烷偶联剂Si69的WS系列配方胶料中,随着NR中蛋白质含量的增大,胶料的门尼粘度增大。这与NR的相对分子质量有关,相对分子质量越大,胶料的门尼粘度越高,而蛋白质对NR的相对分子质量有明显影响^[9]。

2.4 硫化特性

各配方胶料的硫化特性(160℃)如表4所示。

表4 各配方胶料的硫化特性

项 目	配方编号					
	S1	S2	S3	WS1	WS2	WS3
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.3	3.7	3.0	4.6	6.1	7.5
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.6	25.9	24.3	26.1	26.7	28.3
t_{10}/min	1.38	0.65	0.50	0.15	0.13	0.13
t_{90}/min	5.00	4.13	4.35	3.02	1.63	2.20

从表4可以看出:在未加硅烷偶联剂Si69的WS系列配方胶料中,随着NR中蛋白质含量的增大,胶料的 F_L 和 F_{max} 增大;与未加硅烷偶联剂Si69的胶料相比,加入硅烷偶联剂Si69的胶料的 F_L 和 F_{max} 有所减小, t_{10} 和 t_{90} 明显延长。

2.5 物理性能

各配方硫化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出,与未加硅烷偶联剂Si69的胶料相比,加入硅烷偶联剂Si69的胶料的硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,拉断伸长率减小。理论上蛋白质含有氨基和酰胺基,对NR硫黄硫化体系的硫化交联有很好的促进作用。NR中蛋白质的质量分数为0.01时胶料的综合物理性能最好^[10]。本次试验未对蛋白质质量分数小于0.01的NR胶料进行测试。

2.6 动态力学性能

各配方胶料的 $\tan\delta$ 如表6所示。

表5 各配方硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	S1	S2	S3	WS1	WS2	WS3
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.136	1.156	1.147	1.140	1.150	1.135
邵尔A型硬度/度	70	77	72	63	64	65
100%定伸应力/MPa	3.1	3.4	3.1	1.3	1.5	1.4
300%定伸应力/MPa	13.2	12.8	12.3	3.6	4.3	3.4
拉伸强度/MPa	23.7	24.9	25.1	20.9	20.0	18.7
拉断伸长率/%	469	479	530	741	683	707
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	121	130	138	112	102	101
100℃×48 h老化后 邵尔A型硬度/度	75	80	77	62	67	66
100%定伸应力/ MPa	3.9	4.8	4.0	1.7	2.1	2.0
300%定伸应力/ MPa	14.9	17.4	15.0	7.1	7.2	6.9
拉伸强度/MPa	21.1	24.8	23.3	19.1	21.9	19.8
拉断伸长率/%	389	419	443	600	666	663

注:硫化条件为160℃×15 min。

表6 各配方胶料的 $\tan\delta$

温度/℃	配方编号					
	S1	S2	S3	WS1	WS2	WS3
0	0.097	0.072	0.096	0.137	0.132	0.105
60	0.081	0.068	0.080	0.103	0.118	0.087

通常以0℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;以60℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低^[11-12]。从表6可以看出:与未加硅烷偶联剂Si69的胶料相比,加入硅烷偶联剂Si69的胶料在0和60℃时的 $\tan\delta$ 均减小,其中S1和S3配方胶料在0和60℃时的 $\tan\delta$ 相当,表明其抗湿滑性能和生热相近;S2配方胶料在0和60℃时的 $\tan\delta$ 最小,表明其抗湿滑性能最差,生热最低。

3 结论

(1)在未加硅烷偶联剂Si69的WS系列配方胶料中,随着NR中的蛋白质含量的增大,胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 增大。

(2)与未加硅烷偶联剂Si69的胶料相比,加入硅烷偶联剂Si69的胶料的白炭黑分散性提高,门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 减小, t_{10} 和 t_{90} 明显延长;硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,拉断伸长率减小,0和60℃时的 $\tan\delta$ 均减小。

参考文献:

[1] Zhang P, Morris M, Doshi D. Materials Development for Lowering

- Rolling Resistance of Tires[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2016, 89(1): 79–116.
- [2] Wang M J, Kutsovsky Y. Effect of Fillers on Wet Skid Resistance of Tires. Part I. Water Lubrication Vs. Filler–Elastomer Interactions[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 81(4): 552–575.
- [3] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 105–112.
- [4] 龙飞飞, 郑涛, 刘加强, 等. 白炭黑比表面积对轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2018, 38(4): 225–228.
- [5] 马秀菊, 付友键, 闫福江. 白炭黑补强不同结构溶聚丁苯橡胶的性能研究[J]. 轮胎工业, 2018, 38(8): 485–487.
- [6] 王丹灵, 陈生, 沈国利, 等. Effcium白炭黑在高性能绿色轮胎中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(12): 21–26.
- [7] Sarkawi S S, Dierkes W K, Noordermeer J W M. The Influence of Non-Rubber Constituents on Performance of Silica Reinforced Natural Rubber Compounds[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(10): 3199–3209.
- [8] 贾红兵, 金志刚, 吉庆敏, 等. 不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑填充胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46(10): 590–593.
- [9] 高天明, 黄红海, 王永周, 等. 蛋白质对天然橡胶结构与性能的影响[C]. 第七届全国高聚物分子与结构表征学术讨论会论文集. 上海: 中国化学会高分子学科委员会, 2010: 162–163.
- [10] 蔡克平, 李普旺, 刘元, 等. 蛋白质含量对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2014, 12(2): 18–22.
- [11] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/NR共混物的性能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(1): 5–8.
- [12] 刘大晨, 吴新亮, 汤琦, 等. 稻壳源白炭黑/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(8): 458–463.

收稿日期: 2019-11-12

Effect of Protein Content in Natural Rubber on Properties of Silica Filled NR Compound

BAI Hao¹, CHEN Sheng¹, WANG Danling^{1,2}, REN Fujun¹

(1. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of protein content in natural rubber (NR) on the properties of its silica filled compound was studied. The results showed that in the compound without silane coupling agent Si69, the Mooney viscosity, F_L and F_{max} increased with the increase of protein content. With addition of silane coupling agent Si69, the silica dispersion of the compound was improved, the Mooney viscosity, F_L and F_{max} decreased, t_{10} and t_{90} were significantly prolonged, the physical properties of the vulcanizate were improved, and the rolling resistance decreased.

Key words: NR; protein content; silica; silane coupling agent; dispersion; processability; physical property; dynamic mechanic property

圣奥化学全球化布局首选泰国

全球领先的聚合物添加剂综合服务商圣奥化学科技有限公司(以下简称圣奥化学)宣布其泰国子公司圣奥化学泰国有限公司(以下简称圣奥泰国)在泰国春武里府洛加纳工业园正式开工建设,这是圣奥化学旗下第6个生产基地,也是圣奥化学投建的首个海外生产基地,建成后将为全球客户提供卓越的产品和服务解决方案以及崭新的品牌体验。圣奥泰国的开工建设标志着圣奥化学迈出了全球化战略布局的重要一步。

据了解,圣奥泰国是圣奥化学于2019年9月在

泰国春武里府设立的全资子公司,占地面积约6.4万m²,总投资约2.9亿元人民币。圣奥化学计划以Smart Sennics数字化战略为指引,结合国内工厂数字化转型经验,将圣奥泰国打造成为新一代智慧、智能工厂。圣奥泰国预计2020年年内投产运营,建成后具备年产2.5万吨橡胶防老剂的生产能力,将填补东南亚国家橡胶防老剂生产的空白,为下游客户的东南亚生产基地提供本地化供应,同时通过泰国的地缘和商务优势,将市场辐射到整个东南亚乃至全球。

(摘自《中国化工报》,2020-03-10)