

顺丁橡胶和白炭黑对炭黑/天然橡胶 复合材料性能的影响

项璞玉¹, 于晓波², 何子峰², 刘豫皖³, 吴友平^{1,2*}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 3. 风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

摘要: 试验研究顺丁橡胶(BR)和白炭黑对炭黑/天然橡胶(NR)复合材料性能的影响。结果表明: 与炭黑/NR 复合材料相比, 炭黑/NR/BR 胶料的焦烧时间略有缩短, 交联程度增大, 硫化胶的 300% 定伸应力增大, 压缩生热降低, 抗切割性能下降, 耐磨性能提高, 滚动阻力减小; 炭黑/白炭黑/NR 胶料的交联程度减小, 硫化胶的拉伸伸长率和撕裂强度明显增大, 压缩生热略有升高, 抗切割性能和耐磨性能提高, 滚动阻力增大(须通过加入偶联剂予以改善)。

关键词: 天然橡胶; 顺丁橡胶; 炭黑; 白炭黑; 复合材料; 综合性能

中图分类号: TQ332; TQ333. 2; TQ330. 38 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)05-0261-05

顺丁橡胶(BR)虽然具有弹性好、滞后损失小、生热低、填充性好以及成本低等优点, 但其拉伸强度低、抗湿滑性能和加工性能较差, 不宜单独使用, 必须与其他橡胶并用并添加填料补强后才能使用, 这在一定程度上限制了它的应用^[1-2]。

在天然橡胶(NR)制品中加入少量 BR, 可以使制品具有更好的柔顺性、耐寒性、弹性及抗疲劳性能, 因此在橡胶制品中 NR 与 BR 并用也是比较普遍的现象^[3]。目前载重轮胎胎面胶多采用全 NR 并填充炭黑的配方^[4], 但胶料的耐磨性能较差, 滚动阻力较高^[5-6]。因此如何降低载重轮胎胎面胶的磨耗及滚动阻力成为广泛研究的课题。与炭黑填充胶相比, 白炭黑填充胶的物理性能、生热性能及耐磨性能较差, 但滚动阻力较低, 抗湿滑性能较好^[7-9]。研究表明, 在 NR 中直接加入白炭黑等量替代炭黑后, 当白炭黑填充量小于 5 份时, 硫化胶的物理性能变化不大。

本工作研究在炭黑填充 NR 体系中并用 BR 和以少量白炭黑等量替代炭黑后硫化胶的各项性能变化, 以期高耐磨低滚动阻力载重轮胎胎面

胶配方设计提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 泰国产品; BR, 牌号 9000, 中国石化北京燕山石化公司产品; 沉淀法白炭黑, 牌号 VN3, 青岛德固赛化学有限公司产品; 炭黑 N234, 卡博特化工(天津)有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

组 分	表 1 试验配方			份
	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
NR	100	70	100	
BR	0	30	0	
炭黑 N234	45	45	35	
白炭黑	0	0	10	

注: 其余组分及用量为氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 3, 石蜡 1, 软化剂 6, 硫黄 1.5, 促进剂 2。

1.3 试样制备

混炼工艺: 生胶薄通→氧化锌、硬脂酸、防老剂、石蜡、促进剂→炭黑、白炭黑→软化剂→硫黄→混匀出片。

混炼胶在 XLB-D 350×350 型平板硫化机(湖州东方机械有限公司产品)上进行硫化, 硫化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073009); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0202)

作者简介: 项璞玉(1988—), 男, 河北昌黎人, 北京化工大学在读硕士研究生, 从事轮胎胎面胶配方设计及性能研究。

* 通信联系人

条件为 151 ℃× t_{90} 。

1.4 性能测试

1.4.1 硫化特性

采用 P3555B₂ 型盘式硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)进行测试,硫化温度为 151 ℃,测试时间为 60 min。

1.4.2 物理性能

邵尔 A 型硬度采用 XY-1 型邵氏 A 型硬度计(上海化工机械四厂产品)按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测试;拉伸性能和撕裂强度采用微控电子万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司产品)分别按 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》和 GB/T 529—2008《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)》进行测试,撕裂强度测试采用直角形试样。

1.4.3 压缩生热

采用 YS-Ⅲ型橡胶压缩生热试验机(北京万汇一方科技发展有限公司产品)进行测试,测试条件:冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,恒温室温度 55 ℃。

1.4.4 加工性能分析

采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA,美国阿尔法科技有限公司产品)对硫化胶进行应变扫描,测试条件:温度 60 ℃,频率 10 Hz,应变范围 0.28%~40%。

1.4.5 抗切割性能

采用 RCC-I 型橡胶动态切割试验机(北京万汇一方科技发展有限公司产品)进行测试,测试条件:转速 720 r·min⁻¹,打击速度 120 次·min⁻¹,试验时间 15 min。

1.4.6 耐磨性能

采用 MZ-4061 型磨耗试验机(江苏明珠试验机械有限公司产品)按 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

1.4.7 动态力学性能

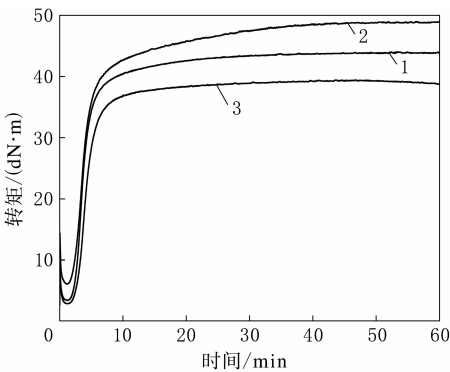
采用 VA3000 型动态力学分析仪(法国 01dB-Metravib 公司产品)对硫化胶进行温度扫

描,测试条件:拉伸模式,应变 0.25%,频率 10 Hz,温度范围 -80~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

3 种配方胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如图 1 和表 2 所示。



1—1[#] 配方;2—2[#] 配方;3—3[#] 配方。

图 1 3 种配方胶料的硫化曲线

表 2 3 种配方胶料的硫化特性参数

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$M_L/(dN \cdot m)$	3.43	6.10	2.88
$M_H/(dN \cdot m)$	44.05	49.00	39.46
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	40.62	42.90	36.58
t_{10}/min	2.55	2.45	2.81
t_{90}/min	8.93	15.70	8.01

从图 1 可以看出:与 1[#] 配方相比,并用 BR 的 2[#] 配方胶料的硫化过程明显延长,但对比表 2 数据可以看出,2[#] 配方胶料的焦烧时间略有缩短;而并用 10 份白炭黑的 3[#] 配方胶料的硫化过程无明显变化。

从表 2 可以看出,与 1[#] 配方相比,2[#] 配方胶料的 M_L 和 M_H 增大, $M_H - M_L$ 也增大。一般胶料的 $M_H - M_L$ 可以反映交联程度, $M_H - M_L$ 越大,胶料的交联程度越大,因此并用 BR 的胶料交联程度增大。而并用少量白炭黑的 3[#] 配方胶料的转矩略有减小,交联程度下降,这可能是由于白炭黑为亲水性基团,在橡胶中难以分散,因此对胶料的交联产生一定的影响。

2.2 物理性能

3 种配方硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 3 种配方硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
邵尔 A 型硬度/度	68	69	68
100%定伸应力/MPa	2.5	2.7	2.2
300%定伸应力/MPa	12.7	13.2	11.3
拉伸强度/MPa	26.4	23.1	25.6
拉断伸长率/%	516	472	551
拉断永久变形/%	20	16	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	91	84	109

从表 3 可以看出:与 1# 配方相比,并用 BR 的 2# 配方硫化胶的 300%定伸应力增大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度减小;而并用少量白炭黑的 3# 配方硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度明显增大,300%定伸应力和拉伸强度变化不大。

2.3 压缩生热

1#、2# 和 3# 配方胶料的压缩疲劳温升分别为 11.1、10.7 和 11.4 ℃。测试结果表明:并用 BR 可以降低胶料的生热,并用少量白炭黑后,胶料的压缩生热有所升高。

2.4 RPA 分析

3 种配方硫化胶的损耗因子(tanδ)-应变(ε)曲线如图 2 所示。

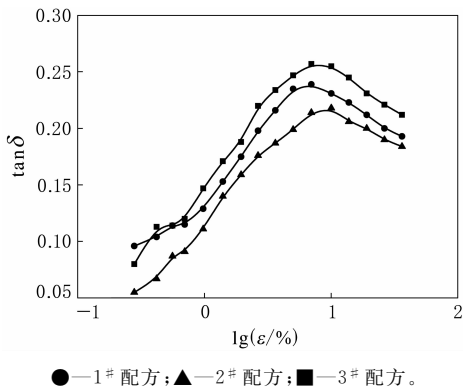


图 2 3 种配方硫化胶的 tanδ-lgε 曲线

胶料的 tanδ 与压缩生热有一定关系,tanδ 值越大,压缩生热越高。从图 2 可以看出:与炭黑/NR 胶料相比,并用 BR 后,由于 BR 的柔顺性较好,使胶料的分子间内耗降低,tanδ 值减小,生热降低;而并用白炭黑后,由于未加入偶联剂,使白炭黑在橡胶基体中的分散较差,同时也增大了分子间的内耗,使胶料的 tanδ 值增大,生热升高,这与压缩生热的测试结果相一致。

2.5 抗切割性能

1#、2# 和 3# 配方胶料的切割量分别为 2.591、3.360 和 2.300 g。测试结果表明:与炭黑/NR 胶料相比,并用 BR 后,胶料的切割量明显增大,说明 BR 的加入使胶料的抗切割性能下降;而并用少量白炭黑后,胶料的切割量略有减小,说明适当加入白炭黑可以提高胶料的抗切割性能。

2.6 耐磨性能

1#、2# 和 3# 配方胶料的阿克隆磨耗量分别为 0.229、0.099 和 0.209 cm³。测试结果表明:与炭黑/NR 胶料相比,并用 BR 后,胶料的阿克隆磨耗量明显减小,说明 BR 的加入可以明显提高胶料的耐磨性能;而并用少量白炭黑一定程度上也可以提高胶料的耐磨性能。

3 种配方胶料磨耗表面的光学显微镜照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出,3 种配方胶料的磨耗表面均呈平行山脊条纹,条纹的宽度和磨耗表面凹凸痕迹的大小代表着胶料的磨耗量。条纹越宽,表面凹凸痕迹越明显,则胶料的磨耗量越大。

对比 3 种配方胶料可以看出:并用 BR 的胶料条纹宽度最窄,表明其磨耗最小;而并用白炭黑的胶料条纹宽度比纯炭黑填充胶料的条纹宽度小,因此其磨耗也略小,这与阿克隆磨耗量测试结果相符。

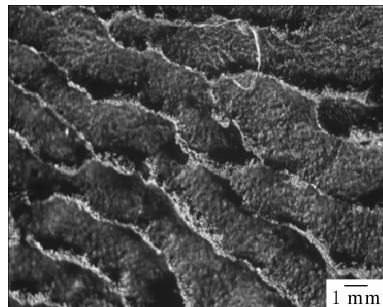
2.7 动态力学性能

3 种配方胶料的 tanδ-温度曲线如图 4 所示。

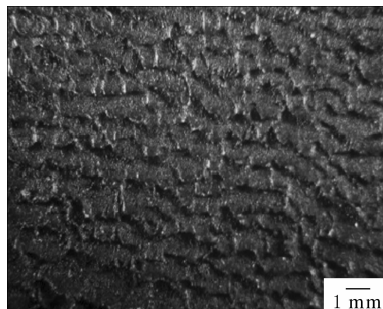
从图 4 可以看出,并用 BR 的胶料 tanδ 值小于全 NR 胶料。通常以胶料 60 ℃下的 tanδ 值表征滚动阻力的大小,而滚动阻力同时又与胶料的生热有密切关系,低生热的胶料一般都具有低滚动阻力。对比压缩生热数据同样可以看出并用 BR 的胶料压缩生热较低,因此,在 NR 中并用 BR 可以得到一种低滚动阻力的材料。并用少量白炭黑的 NR 胶料 tanδ 值变化并不如 RPA 分析结果那样明显,但是考虑到加入白炭黑后胶料的生热升高,因此并用白炭黑后会使胶料的滚动阻力增大(须通过加入偶联剂予以改善)。

3 结论

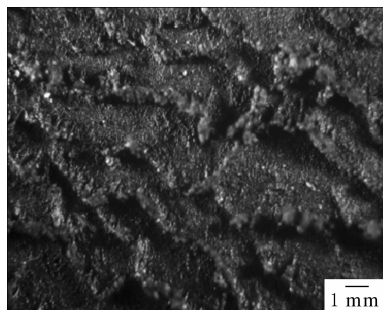
(1)在炭黑/NR 复合材料中并用 BR,胶料的



(a) 1# 配方



(b) 2# 配方



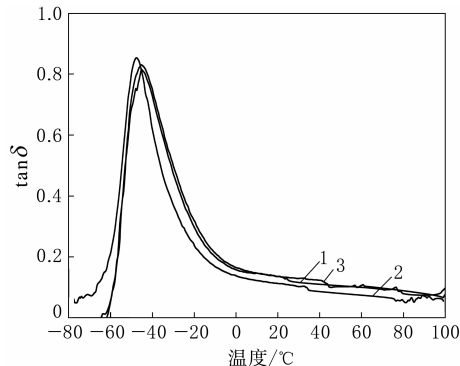
(c) 3# 配方

放大 40 倍。

图 3 3 种配方胶料磨损表面的光学显微镜照片

焦烧时间缩短,硫化时间延长;硫化胶的 300% 定伸应力增大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度减小,压缩生热降低,抗切割性能下降,耐磨性能提高,滚动阻力减小。

(2) 在炭黑/NR 复合材料中并用白炭黑,胶料的硫化过程无明显变化;硫化胶的拉断伸长率



注同图 1。

图 4 3 种胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线对比

和撕裂强度明显增大,压缩生热略有升高,抗切割性能和耐磨性能提高,滚动阻力增大(须通过加入偶联剂予以改善)。

参考文献:

- [1] 王冰,宗成中. NR/共沉型聚丁二烯橡胶并用胶性能研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(1): 36-37.
- [2] 谷正,宋国君,王宝金,等. 顺丁橡胶/天然橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(2): 13-16.
- [3] 谭亮红,周淑华,王进,等. 天然橡胶中并用少量顺丁橡胶的表征[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(2): 48-49.
- [4] 张宣志. 全钢载重子午胎胶料性能及特点[J]. 中国橡胶, 2002, 18(15): 18-22.
- [5] 张波,施红影,张宏文. 高耐磨全钢载重子午线轮胎胎面胶配方的研究和应用[J]. 轮胎工业, 2010, 30(4): 210-213.
- [6] 佚名. 降低轮胎滚动阻力的材料和技术[J]. 那洪东, 编译. 世界橡胶工业, 2006, 33(7): 22-26.
- [7] 宋传江,王雪飞,周志诚,等. 原位接枝改性对白炭黑补强 NR 橡胶结构与性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(1): 11-14.
- [8] 吴荣懿,施利毅,朱惟德,等. 偶联剂/白炭黑补强体系对天然橡胶硫化和力学性能的影响[J]. 上海大学学报, 2010, 16(4): 423-428.
- [9] 彭华龙,刘岚,罗远芳,等. 含硫硅烷偶联剂对天然橡胶/白炭黑复合材料力学性能及动态力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(6): 88-91.

收稿日期: 2013-11-19

Effects of BR and Silica on Properties of Carbon Black/NR Composite

XIANG Pu-yu¹, YU Xiao-bo¹, HE Zi-feng¹, LIU Yu-wan², WU You-ping¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Aeolus Tire Co., Ltd, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The effects of BR and silica on the properties of carbon black/NR composite were experimentally investigated. The results showed that, compared to carbon black/NR composite, the

scorch time of carbon black/NR/BR compound was reduced slightly, the crosslink degree increased, the modulus at 300% elongation of the vulcanizate increased, the compression heat build-up and cut resistance was decreased, the abrasion resistance was improved and rolling resistance decreased. When silica was added to carbon black/NR compound, the crosslink degree of the compound decreased, the elongation at break and tear strength of the vulcanizate increased significantly, the compression heat build-up increased slightly, the cut resistance and abrasion resistance were improved, but the rolling resistance increased (thus coupling agent must be used).

Key words: NR; BR; carbon black; silica; composite; comprehensive property

星形杂臂集成橡胶研发成功

中图分类号: TQ333 文献标志码: D

2014 年 3 月 9 日, 从中国石油石油化工研究院传出消息, 由该院完成的锂系引发剂制备星形杂臂橡胶中试技术开发课题通过了中国石油科技管理部组织的专家验收。专家认为, 其中试工艺稳定, 产品具有偶联效率高、门尼粘度易于控制、滚动阻力低和抗湿滑性能高的特点。

该课题为中国石油石油化工研究院和独山子石化公司共同承担的“聚丁二烯橡胶生产技术与新产品开发”课题的子课题, 中试规模为 $100 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。研究人员采用双官能度的二乙烯基苯作为偶联剂, 开发出异戊二烯与无规化丁苯橡胶 (SBR) 的杂臂共聚技术, 合成出一种星形异戊二烯与星形无规 SBR 的杂臂共聚橡胶。课题组通过对高偶联效率和偶联度以及聚合物序列结构控制的研究, 实现了对二乙烯基苯偶联工艺及聚合物质量的稳定控制, 得到了一个高偶联的星形杂臂集成橡胶 (SIBR) 新牌号 SIBR sm-4020, 并对其加工配方进行了系统研究。

SIBR sm-4020 中试产品经轮胎生产企业使用效果良好。相对于传统的 NR/SBR 并用胶, 其滚动阻力降低 10%~15%, 相应油耗减少 2%~3%, 耐磨性能提高 5%~7%, 抗湿滑性能提高 5%。应用结果表明, 星形杂臂橡胶是一种兼具优良力学性能、低温性能、高抗湿滑性能和低滚动阻力的 SIBR。同时, 中国石油石油化工研究院兰州中心自主开发了星形杂臂橡胶的中试聚合、后处理、后加工的成套技术, 为下一步工业试验打下了良好的基础。此外, 该技术申请发明专利 5 项。

国外轮胎燃油标签法规的实施及国内轮胎产业升级, 为 SIBR 的快速发展提供了机遇。而掌

握了 SIBR 的合成技术, 在某种意义上也就掌握了高端合成橡胶的竞争力。星形杂臂橡胶的研制成功, 标志着中国石油 SIBR 成套技术的自主开发进入了新阶段。

(摘自《中国化工报》, 2014-03-10)

首个绿色橡胶弹性体中心组建

中图分类号: F27; TQ334 文献标志码: D

日前, 北京化工大学与河北精信化工集团(以下简称精信化工)成立新材料联合研究中心, 共同开展绿色弹性体深度合作。这是国内橡胶领域首个绿色弹性体材料研究中心。

研究中心将由北京化工大学材料科学与工程学院先进弹性体材料研究中心张立群教授领衔。精信化工与北京化工大学将在新材料研发与应用、绿色橡胶弹性体研发与应用、科技合作交流、人才培养与招聘、行业产业研究和教学实践等领域展开战略合作。

作为战略合作的一方面, 精信化工将在北京化工大学设立北京化工大学精信化工专项奖学金, 同时组建联合实验室, 致力于为学生提供更加丰富的产品体验与实践体验。

精信化工一直以来以“清洁生产、循环利用、品质创新”的环保责任严格自律, 立足自主研发, 坚持校企联合, 产品遍及三大产业链, 从助剂到聚氯乙烯(PVC), 从氯化聚乙烯到橡胶制品, 从门窗制造到房地产服务, 对于产业整合、产业升级、产业进步有着直接的推动作用。其中, 精信化工自主研发的稀土复合稳定剂极大地降低了稳定剂的铅含量, 被评为绿色助剂, 首创了 PVC 型材的回收利用, 将制品使用寿命延长了 1 倍。

(摘自《中国化工报》, 2014-03-13)