

白炭黑分散剂对集成橡胶性能的影响

栗磊,丁乃秀*,周海妮,李勤

(青岛科技大学 高性能聚合物研究院,山东 青岛 266042)

摘要:研究白炭黑分散剂对集成橡胶(SIBR)性能的影响。结果表明:与未加白炭黑分散剂相比,加入白炭黑分散剂的 SIBR 胶料门尼粘度减小, t_{10} 延长, t_{90} 缩短,剪切储能模量和剪切损耗模量减小,损耗因子增大;硫化胶的拉伸强度和撕裂强度增大,白炭黑分散性提高;当白炭黑分散剂用量为4份时,SIBR胶料的综合性能最优。

关键词:白炭黑分散剂;集成橡胶;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)06-0341-05

集成橡胶(SIBR)是以苯乙烯、丁二烯和异戊二烯为原料合成的新型橡胶,具有良好的物理性能和优异的动态力学性能,是目前公认的综合性能最好的合成橡胶^[1]。SIBR分子链上的聚二烯烃链段对于改善橡胶材料的耐磨性能、耐低温性能以及降低滚动阻力具有重要作用。另外,橡胶分子链上的聚苯乙烯链能够较大程度地提高胶料的湿抓着力,改善轮胎在湿滑路面上的行驶安全性。

近年来白炭黑的应用仅次于炭黑,白炭黑填充 SIBR 已成为研究重点。然而白炭黑的表面含有硅烷-羟基团(Si—OH),这种基团很容易相互形成氢键,导致白炭黑以团聚的二氧化硅聚集体形态存在,使分散性下降,给橡胶的加工性能、物理性能以及动态性能造成一定影响^[2-3]。加工过程中较大的剪切力虽然有助于填料的分散,但其分散效果并不理想,要实现高分散的填充就须改善填料之间的吸附与团聚。目前可以通过对分子端基进行改性和添加助剂等方式来改善填料的分散性,前者对工艺要求较高,而后者则比较便捷。因此本工作选择添加分散剂来改善白炭黑在 SIBR 中的分散性。

1 实验

1.1 主要原材料

SIBR,牌号 2505,中国石化北京燕山石化公

司产品;白炭黑分散剂,牌号 AT-BT,外观为圆柱体颗粒,主要成分为单硬脂酸甘油酯和硬脂酸锌,江苏卡欧化工有限公司产品。

1.2 试验配方

SIBR 100,白炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 RD 1,偶联剂 Si69 5,三乙醇胺 2.5,硫黄 1.75,促进剂 CZ 1.5,白炭黑分散剂变量。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175BL型两辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;Rheocord 90型哈克转矩流变仪,德国哈克公司产品;GT-7080S2型门尼粘度计、M2000型无转子硫化仪和 TCS-2000型通用拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;XLB-D 400×400型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;MZ-4060型滚筒式磨耗机和 MZ-4020型橡胶压缩永久变形试验器,江都市明珠试验机械厂产品;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺进行混炼,一段混炼在哈克转矩流变仪中进行,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,辊温为 80°C ,加料顺序为:生胶 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 小料 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 白炭黑分散剂、1/2 白炭黑、1/2 偶联剂 Si69 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 剩余 1/2 白炭黑、1/2 偶联剂 Si69、三乙

作者简介:栗磊(1987—),男,山东高密人,硕士,主要从事集成橡胶性能的研究,现在青岛耐克森轮胎有限公司工作。

* 通信联系人

醇胺 $\xrightarrow{6\text{ min}}$ 排胶;二段混炼在开炼机上进行,加促进剂和硫黄,薄通 6 次。

试样在平板硫化机上进行模压硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

1.5.2 RPA 分析

采用 RPA 对混炼胶进行应变扫描和频率扫描。应变扫描测试条件:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0.1\%\sim 140\%$;频率扫描测试条件:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变 7% ,频率范围 $0.1\sim 30\text{ Hz}$ 。

1.5.3 SEM 分析

采用 SEM 对硫化胶断面形貌进行分析,液氮淬断,断面经真空镀膜机喷镀金膜。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

白炭黑分散剂对胶料加工性能的影响如表 1 所示。

表 1 白炭黑分散剂对胶料加工性能的影响

项 目	白炭黑分散剂用量/份				
	0	2	3	4	5
门尼粘度 ¹⁾	72.9	65.0	58.6	53.0	51.5
门尼松弛 ²⁾					
k	25.31	17.35	17.99	13.95	19.31
A	302.92	209.85	203.24	161.68	218.2
a	-0.651	-0.642	-0.711	-0.679	-0.796

注:1)ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$;2)试验温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,门尼松弛时间 120 s , k 为截距, A 为应力松弛面积, a 为斜率。

从表 1 可以看出,随着白炭黑分散剂用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐减小,可塑性提高。与未加白炭黑分散剂胶料相比,加入白炭黑分散剂的胶料应力松弛面积减小,说明橡胶的可加工性提高,当白炭黑分散剂用量为 4 份时,胶料的应力松弛面积最小,即加工性能最好^[4],这可能是由于加入的白炭黑分散剂起到了增塑、软化的作用,因此改善了胶料的加工性能。

2.2 硫化特性

白炭黑分散剂对胶料硫化特性的影响如表 2

所示。

从表 2 可以看出,随着白炭黑分散剂用量的增大,胶料的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,这可能是由于白炭黑分散剂所含的硬脂酸锌可以作为硫化活性剂,从而加快了胶料的硫化速度。

表 2 白炭黑分散剂对胶料硫化特性(160 $^{\circ}\text{C}$)的影响

项 目	白炭黑分散剂用量/份				
	0	2	3	4	5
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.65	2.41	2.42	1.92	1.88
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	32.63	32.20	32.89	29.27	26.50
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	29.98	29.79	30.47	27.35	24.62
t_{10}/min	1.90	2.53	2.77	3.23	3.28
t_{90}/min	12.25	12.02	11.93	10.45	8.30

一般情况下, M_L 能够反映混炼胶中填料网络结构的强弱, M_L 越小,填料网络结构越弱; M_H-M_L 可以反映胶料的相对硫化程度^[5]。随着白炭黑分散剂用量的增大,填料网络结构减弱,胶料的硫化程度在白炭黑分散剂用量为 3 份时达到最大,之后随白炭黑分散剂用量的增大反而减小。可以认为,加入分散剂提高了白炭黑的分散,网络结构减弱,但过量的分散剂反而会降低硫化程度。

2.3 物理性能

白炭黑分散剂对 SIBR 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 白炭黑分散剂对 SIBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	白炭黑分散剂用量/份				
	0	2	3	4	5
邵尔 A 型硬度/度	73	72	72	72	70
100%定伸应力/MPa	4.22	3.52	3.48	3.15	2.93
300%定伸应力/MPa	16.9	13.95	15.39	13.31	11.33
拉伸强度/MPa	18.85	19.57	19.93	20.52	20.04
拉断伸长率/%	334	403	367	399	491
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	40	41	42	43	41
压缩永久变形 ¹⁾ /%	28	32	34	47	56
体积磨耗量/ cm^3	0.334	0.346	0.344	0.355	0.340

注:1)70 $^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$,压缩率为 25%。

从表 3 可以看出,与未加白炭黑分散剂硫化胶相比,加入白炭黑分散剂硫化胶的拉伸强度和撕裂强度有所增大,说明填料与聚合物之间的作用增强。加入 5 份白炭黑分散剂,硫化胶的 300%定伸应力最小,拉断伸长率最大,这可能是由于白炭黑分散剂起到了软化剂的作用,降低了

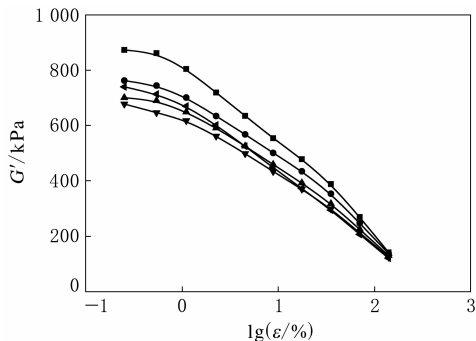
填料的网络结构。随着白炭黑分散剂用量的增大,硫化胶的压缩永久变形逐渐增大。这可能是由于白炭黑分散剂的存在提高了分子链的移动性,在应力、高温、长时间的条件下,分子链发生了相对滑移和应力松弛,产生永久变形。断裂的交联键在不受力的地方重新发生交联。当应力去掉时,由于分子链的滑移和新交联键的阻碍双重作用,使压缩永久变形增大。加入白炭黑分散剂,硫化胶的体积磨耗量增大,这可能是由于白炭黑分散剂起到了一定的软化作用,从而降低了胶料的耐磨性能。因此,要得到较高的拉伸强度和撕裂强度,添加 4 份白炭黑分散剂比较合适;若要得到较佳的综合性能,则添加 3 份白炭黑分散剂较好。

2.4 RPA 分析

2.4.1 应变扫描

对混炼胶进行应变扫描可以考察橡胶动态性能随剪切速率的变化。在较大的应变振幅下,胶料内部会发生永久性变化,这种破坏主要发生在填料-填料聚集网络和填料与橡胶分子的界面。

SIBR 混炼胶的剪切储能模量(G')与应变(ϵ)关系曲线如图 1 所示。



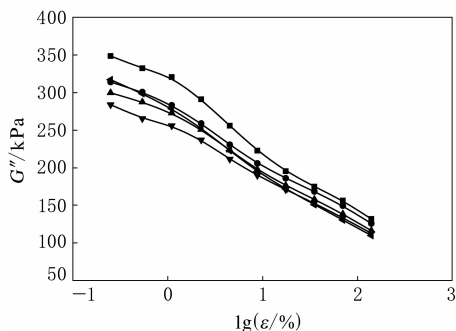
白炭黑分散剂用量/份: ■—0; ●—2; ▲—3; ▼—4; ◀—5。

图 1 SIBR 混炼胶的 G' - $\lg \epsilon$ 曲线

从图 1 可以看出,胶料的 G' 随应变的增大而呈非线性下降。在小应变下, G' 的下降速度相对较慢,当应变超过 1% 时,曲线呈近似线性下降, G' 迅速衰减。一般认为,初始 G' 与趋于稳定的 G' 之差($\Delta G'$)可以用来表征填料聚集网络结构,即 Payne 效应。 $\Delta G'$ 越大,Payne 效应越强。由于橡胶内填料和聚合物之间的关系种类较多,若聚合物被填料网络结构包覆在其中,则可以认为里面的橡胶是“死掉”的,从应力-应变的角度分析,它

们已失去作为弹性体的作用,而起到的是填料的作用,这样填料的有效体积就会增大。通过大振幅应变进而打破填料的网络结构,释放包覆的橡胶,减小填料有效体积,从而降低模量。同时,大的应变也就破坏了填料-填料之间的作用力。从图 1 可以看出,未加白炭黑分散剂的胶料 $\Delta G'$ 最大,即 Payne 效应最强,随着白炭黑分散剂用量的增大,Payne 效应先减弱后增强,在白炭黑分散剂用量为 4 份时最弱。

SIBR 混炼胶的剪切损耗模量(G'')- $\lg \epsilon$ 曲线如图 2 所示。



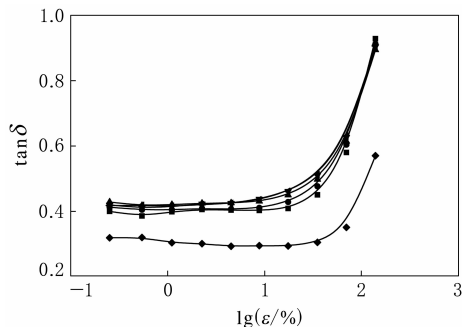
注同图 1。

图 2 SIBR 混炼胶的 G'' - $\lg \epsilon$ 曲线

橡胶在动态应变下产生能量损耗,导致模量下降,这主要受填料网络的打破与重建的影响。填料网络的打破速度因振幅的增大而加快,一旦达到足够高的振幅,填料网络的重建速度跟不上破坏程度,填料网络对 G'' 的影响就会消失^[6]。从图 2 可以看出, G'' - $\lg \epsilon$ 曲线整体呈下降趋势,也就是说在整个扫描过程中,填料网络的破坏速度大于重建速度,而且在前段和后段部分趋势较缓。加入白炭黑分散剂后, G'' 的下降程度减弱,且加入 4 份白炭黑分散剂时 G'' 最小。可以认为加入白炭黑分散剂后,填料网络减少,填料所引起的能量损耗减小。

SIBR 混炼胶的损耗因子($\tan \delta$)- $\lg \epsilon$ 曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出,在小应变下 $\tan \delta$ 基本保持不变。加入白炭黑分散剂的胶料 $\tan \delta$ 比未加白炭黑分散剂的胶料均有所增大。而在大应变下, $\tan \delta$ 明显增大,这与填料网络的极大破坏有关。SIBR 纯胶在大应变下的 $\tan \delta$ 也明显增大,这可



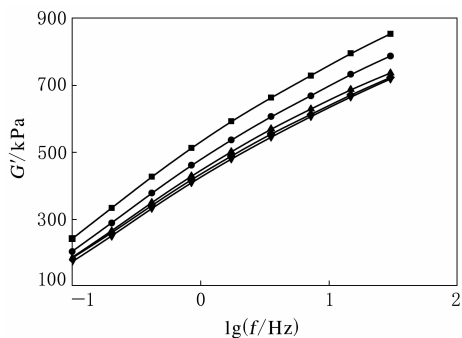
◆—SIBR 纯胶;其他注同图 1。

图 3 SIBR 混炼胶的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线

能是因为分子链之间发生滑移而造成了能量损耗。因此,在混炼胶应变扫描后期出现较大的能量损耗是由于填料和聚合物的共同作用造成的。

2.4.2 频率扫描

胶料对频率的依赖性可用粘弹性理论来解释。当施加的振动频率越来越快时,材料在外力下得到的响应松弛时间越来越短,可用于重排的时间缩短,应变随频率的增大而减小,弹性分子链的运动在高频下受阻,在高频下的模量较大,显现出非弹性体的特点。SIBR 混炼胶的 G' -频率(f)曲线如图 4 所示。



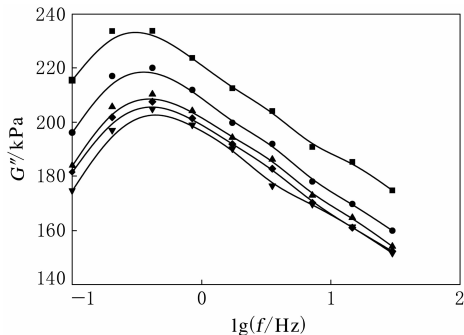
白炭黑分散剂用量/份:■—0;●—2;▲—3;▼—4;◆—5。

图 4 SIBR 混炼胶的 G' - $\lg f$ 曲线

从图 4 可以看出,随着频率的增大,胶料的 G' 逐渐增大,加入白炭黑分散剂的胶料 G' 比未加白炭黑分散剂的胶料低,并且与混炼胶的门尼粘度具有较好的相关性,在分散剂用量增大时, G' 降低,添加 4 份白炭黑分散剂时 G' 最小。

SIBR 混炼胶的 G'' - $\lg f$ 曲线如图 5 所示。

从图 5 可以看出,随着频率的增大,胶料的 G'' 先增大后减小。当频率约为 0.4 Hz 时 G'' 出现



注同图 4。

图 5 SIBR 混炼胶的 G'' - $\lg f$ 曲线

最大值,加入白炭黑分散剂的胶料 G'' 比未加白炭黑分散剂的胶料偏低,尤其是在白炭黑分散剂用量为 4 份时 G'' 最小。

2.5 SEM 分析

SIBR 硫化胶淬断断面的 SEM 照片如图 6 所示。

从图 6 可以看出,未加白炭黑分散剂的硫化胶中填料聚集比较严重,填料结构团聚较多,粒径较大,填料分散性较差。添加白炭黑分散剂后,分散性变好,随着白炭黑分散剂用量的增大,填料团聚粒径减小,团聚减少。当白炭黑分散剂用量为 4 份时,填料分散较均匀,团聚少;继续增大白炭黑分散剂用量至 5 份时,填料分散性反而开始下降,又出现了团聚,这与 RPA 分析结果基本一致。

3 结论

(1)加入白炭黑分散剂可降低胶料的门尼粘度,延长焦烧时间,缩短硫化时间,改善加工性能,并能提高硫化胶的拉伸强度和撕裂强度。

(2)随着应变的增大,胶料的 G' 和 G'' 均呈下降趋势,加入白炭黑分散剂的胶料 G' 和 G'' 低于、 $\tan\delta$ 高于未加白炭黑分散剂的胶料。当白炭黑分散剂用量为 4 份时,胶料的 Payne 效应最弱。

(3)随着频率的增大,胶料的 G' 逐渐增大, G'' 先增大后减小,当频率约为 0.4 Hz 时 G'' 出现最大值。加入白炭黑分散剂的胶料 G' 和 G'' 均低于未加白炭黑分散剂的胶料。

(4)加入白炭黑分散剂可改善填料的分散性,当其用量为 4 份时,填料的分散性最优。

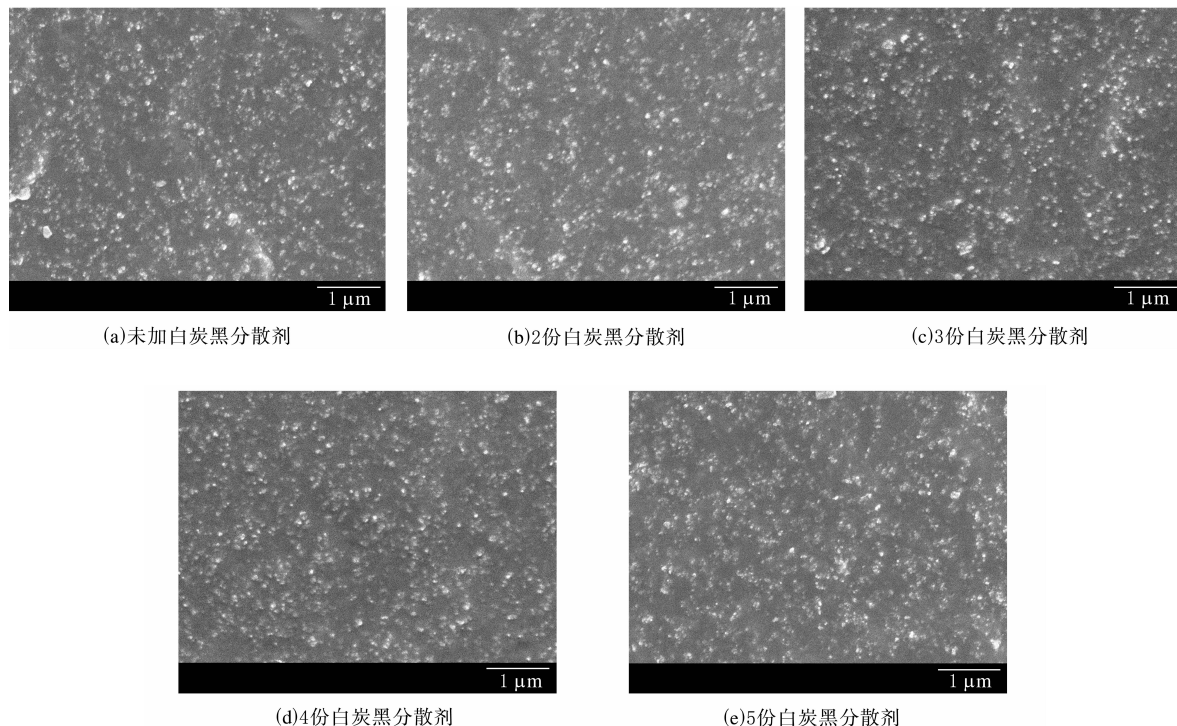


图6 SIBR硫化胶淬断断面的SEM照片(放大2万倍)

参考文献:

- [1] Halasa A F, Gross B. SIBR for High Performance Tyre[J]. European Rubber Journal, 1990, 172(6): 35.
- [2] 孙红涛. 苯乙烯含量对丁苯橡胶热性能及动态力学性能的影响[J]. 橡胶工业, 1989, 36(6): 324.
- [3] 张士齐. 纳米材料——橡胶的补强剂[J]. 中国橡胶, 2001, 17(2): 24.
- [4] 陈宏, 陈丽, 李花婷, 等. SSBR2535 基本性能的研究[J]. 橡胶工业, 2006, 53(9): 540.
- [5] 崔蔚, 曹奇, 贾红兵. 纳米 Al_2O_3 /炭黑并用增强天然橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 300-303.
- [6] 王梦蛟. 填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续1)[J]. 轮胎工业, 2000, 20(11): 671.

收稿日期: 2013-12-21

Effects of Silica Dispersing Agent on Properties of SIBR Compound

LI Lei, DING Nai-xiu, ZHOU Hai-ni, LI-Qin

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

Abstract: The effects of silica dispersing agent on the properties of SIBR compound were investigated. The results showed that, compared to the compound without silica dispersing agent, the Mooney viscosity of SIBR compound with silica dispersing agent decreased, t_{10} extended, t_{90} shortened, the shear storage modulus and shear loss modulus decreased, and the loss factor increased. With the dispersing agent, the tensile strength and tear strength of the vulcanizate increased, and the dispersity of silica was improved. When the addition level of silica dispersing agent was 4 phr, the best comprehensive properties of SIBR compound were obtained.

Key words: silica dispersing agent; SIBR; dispersity