

# 炭黑/白炭黑并用补强天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能

李 旭,李遇春,吴友平\*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室,北京 100029)

**摘要:**研究炭黑/白炭黑并用对天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用胶结构与性能的影响。结果表明:与不添加白炭黑的NR/SSBR并用胶相比,添加5~10份白炭黑的NR/SSBR并用胶定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度变化不大;添加15份白炭黑的NR/SSBR并用胶结合胶质量分数最大,交联密度增大,硬度减小,300%定伸应力提高,拉断伸长率降低,储能模量最低,Payne效应最弱,填料分散最好,滚动阻力最小,压缩疲劳温升最小,耐磨性能和压缩疲劳温升的平衡性最好。

**关键词:**炭黑;白炭黑;天然橡胶;溶聚丁苯橡胶;滚动阻力;耐磨性能;压缩疲劳温升

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>1/<sup>+</sup>3;TQ332;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

绿色轮胎的特点是同时具有低滚动阻力、高耐磨性能和高抗湿滑性能。轮胎在行驶过程中的滚动阻力直接影响汽车的燃油经济性,耐磨性能决定轮胎的使用寿命,而抗湿滑性能则影响轮胎对湿路面的安全性能。由于提高这3个性能的条件相互制约,同时提高这3个性能对胎面胶的要求是一个重大的挑战,人们形象地将这3个性能称为魔三角<sup>[1-2]</sup>。通常认为,损耗因子( $\tan\delta$ )是表征胎面胶滞后损失的重要参数,高低温下的 $\tan\delta$ 分别与其滚动阻力和抗湿滑性能的相关性较大。

由于具有较大的相对分子质量、较窄的相对分子质量分布和优异的分子链特性,溶聚丁苯橡胶(SSBR)的耐磨性能和抗湿滑性能良好。白炭黑对绿色轮胎的发展至关重要,白炭黑填充SSBR复合材料可以明显降低SSBR的滞后损失,因此SSBR/白炭黑复合材料替代乳聚丁苯橡胶/炭黑复合材料应用于轮胎胎面胶已成为研究热点之一<sup>[3-5]</sup>。

本工作研究炭黑/白炭黑并用对天然橡胶(NR)/SSBR复合材料结构与性能的影响,为高性能胎面胶的开发提供参考。

**作者简介:**李旭(1993—),男,安徽阜阳人,北京化工大学硕士研究生,主要从事橡胶纳米复合材料研究。

\*通信联系人(wuyup@mail.buct.edu.cn)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,一级1<sup>#</sup>烟胶片,印度尼西亚产品;SSBR,牌号2557S,苯乙烯质量分数为0.25,乙烯基质量分数为0.57,数均相对分子质量为350 000,多分散指数为1.91,中国石油独山子石化公司产品;炭黑N234和N330,卡博特化工(天津)有限公司产品;沉淀法白炭黑,牌号Ultrasil VN3,青岛德固赛化学有限公司产品;偶联剂Si69,南京曙光化工集团有限公司产品。

### 1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方 份

| 组 分    | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 | 3 <sup>#</sup> 配方 | 4 <sup>#</sup> 配方 |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 炭黑N234 | 25                | 25                | 25                | 25                |
| 炭黑N330 | 25                | 20                | 15                | 10                |
| 白炭黑    | 0                 | 5                 | 10                | 15                |

注:其他组分与用量为NR 60,SSBR 40,氧化锌 4.5,硬脂酸 1.5,偶联剂Si69 5,防老剂4020 1.5,防老剂RD 1.5,石蜡 1,硫黄 1.4,促进剂DM 1.8。

### 1.3 试样制备

将生胶加入瑞安日新橡塑机械有限公司生产的XSM-500型Haake流变仪中,混炼1 min后依次加入炭黑、与偶联剂Si69预混合的白炭黑、氧化锌、

硬脂酸、防老剂和石蜡,并在145~150℃下保温5 min,再在广东湛江机械制造厂生产的160型双辊开炼机上加入硫黄和促进剂,混炼均匀后下片。

混炼胶停放16 h后,采用北京瑞达宇辰仪器有限公司生产的MR-C3型无转子硫化仪测试 $t_{90}$ ,混炼胶在东方机械有限公司生产的XLB-350×350型平板硫化机上硫化,硫化条件为151℃× $t_{90}$ 。

#### 1.4 测试分析

##### 1.4.1 结合胶含量

混炼胶在室温下停放15 d后,取1 g剪碎并准确称质量( $m_1$ ),将其包裹在孔径为75 μm的铜网中,然后在甲苯中浸泡72 h(每24 h更换一次溶剂),再在丙酮中浸泡24 h,最后在60℃真空烘箱中烘干至恒质量,准确称质量( $m_2$ )。结合胶质量分数( $w$ )按下式计算。

$$w = [m_0 - (m_1 - m_2)] / m_0 \times 100\%$$

式中, $m_0$ 为 $m_1$ 中的橡胶质量。

##### 1.4.2 物理性能

采用深圳新三思计量技术有限公司生产的CMT-4104型电子拉力试验机按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试硫化胶的物理性能。

##### 1.4.3 耐磨性能

采用江苏江都市明珠试验机械有限公司生产的MZ-4061型磨损试验机按照GB/T 1689—2014测试耐磨性能。

##### 1.4.4 压缩疲劳升温

采用上海橡胶机械厂生产的YS-25型压缩疲劳试验机,按照GB/T 1687—2016测试压缩疲劳性能,环境温度 55℃,负荷 1.01 MPa,冲程 4.45 mm,试验时间 25 min,压缩频率 30 Hz。

##### 1.4.5 微观结构分析

采用美国FEI公司生产的G2 20S-TWIN型透射电子显微镜(TEM)观察填料在胶料中的微观分散状态,加速电压为200 kV。

##### 1.4.6 动态力学性能

采用美国阿尔法科技有限公司生产的RPA2000型橡胶加工分析仪(RPA)进行应变( $\epsilon$ )扫描,混炼胶测试条件为:频率 1 Hz,温度 100℃,应变范围 0.28%~400%;硫化胶测试条件为:频率 10 Hz,温度 60℃,应变范围0.28%~40%。采用法国01dB-Metravib公司生产的VA3000型

动态热机械分析仪(DMA)对硫化胶进行温度扫描,采用拉伸模式,测试条件为:应变 0.3%,频率 10 Hz,温度 -80~80℃,升温速率 3℃·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混炼胶性能

NR/SSBR并用混炼胶的硫化曲线见图1,硫化特性和 $w$ 见表2。

从图1和表2可以看出,与不添加白炭黑的胶料相比,添加5份白炭黑的胶料硫化曲线和硫化特性相近,添加15份白炭黑的胶料 $t_{90}$ 延长, $F_{\max} - F_L$ 提高,交联密度增大。

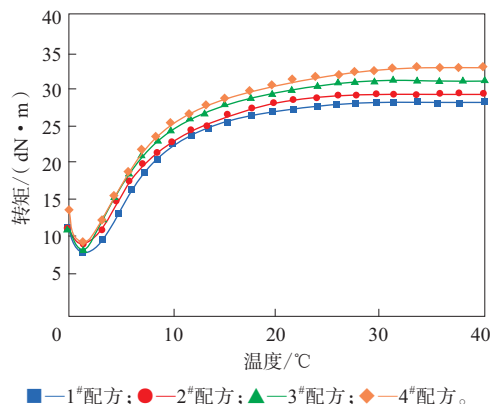


图1 NR/SSBR并用混炼胶的硫化曲线

表2 NR/SSBR并用混炼胶的硫化特性和 $w$

| 项 目                                           | 1#配方  | 2#配方  | 3#配方  | 4#配方  |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$            | 8.34  | 9.32  | 9.97  | 10.38 |
| $F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$       | 28.42 | 29.28 | 31.47 | 33.07 |
| $F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$ | 20.08 | 19.96 | 21.50 | 22.69 |
| $t_{10} / \text{min}$                         | 2.80  | 3.00  | 3.05  | 2.83  |
| $t_{90} / \text{min}$                         | 16.68 | 17.30 | 17.62 | 20.38 |
| $w$                                           | 0.304 | 0.297 | 0.325 | 0.368 |

从表2还可以看出:白炭黑用量从5份增大到15份, $w$ 逐渐增大;与不添加白炭黑的胶料相比,添加5份白炭黑的胶料 $w$ 相近,添加15份白炭黑的胶料 $w$ 提高21%,表明白炭黑用量达到15份时,原位改性白炭黑与橡胶分子之间的相互作用对 $w$ 的贡献明显<sup>[6]</sup>。

### 2.2 物理性能

NR/SSBR并用硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出:与不添加白炭黑的胶料相

表3 NR/SSBR并用硫化胶的物理性能

| 项 目                        | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 | 3 <sup>#</sup> 配方 | 4 <sup>#</sup> 配方 |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 邵尔A型硬度/度                   | 62                | 60                | 61                | 59                |
| 100%定伸应力/MPa               | 1.4               | 1.3               | 1.3               | 1.3               |
| 300%定伸应力/MPa               | 6.8               | 6.5               | 6.8               | 7.4               |
| 拉伸强度/MPa                   | 21.9              | 21.5              | 22.4              | 22.1              |
| 拉断伸长率/%                    | 683               | 687               | 651               | 617               |
| 拉断永久变形/%                   | 36                | 32                | 32                | 36                |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 37                | 40                | 37                | 38                |

比,添加5~10份白炭黑的胶料定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度变化不大;添加15份白炭黑的胶料硬度减小,300%定伸应力明显提高,拉断伸长率明显降低,这与其 $F_{\max}-F_L$ 提高一致。

### 2.3 耐磨性能和压缩疲劳温升

NR/SSBR并用硫化胶的耐磨性能和压缩疲劳温升见表4。

表4 NR/SSBR并用硫化胶的耐磨性能和压缩疲劳温升

| 项 目                    | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 | 3 <sup>#</sup> 配方 | 4 <sup>#</sup> 配方 |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup> | 0.187             | 0.199             | 0.176             | 0.194             |
| 压缩疲劳温升/℃               | 27.9              | 25.8              | 25.1              | 22.7              |

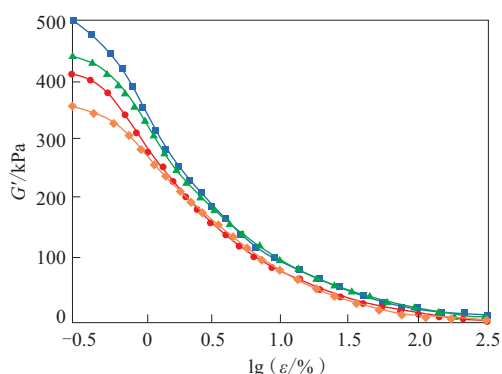
从表4可以看出:4种胶料阿克隆磨耗量相差不大,添加5和15份白炭黑的胶料阿克隆磨耗量接近;随着白炭黑用量增大,胶料的压缩疲劳温升降低;添加15份白炭黑的胶料压缩疲劳温升最小,耐磨性能和压缩疲劳温升的平衡性最好。

### 2.4 动态力学性能

#### 2.4.1 RPA分析

用RPA测试的NR/SSBR并用混炼胶的应变扫描曲线如图2所示。

从图2可以看出,与不添加白炭黑的胶料相

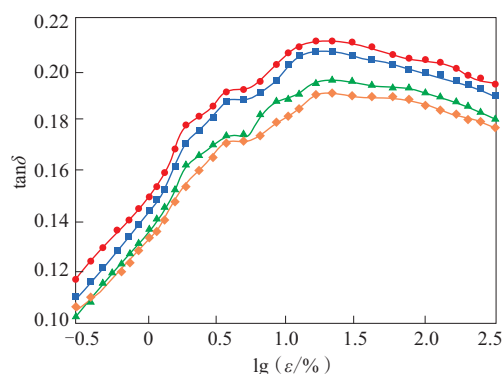


注同图1。

图2 NR/SSBR并用混炼胶的 $G'$ -应变曲线

比,添加白炭黑的胶料储能模量( $G'$ )降低,添加15份白炭黑的胶料 $G'$ 最低;不添加白炭黑的胶料Payne效应最强,说明填料网络化程度最高;添加白炭黑的胶料Payne效应减弱,说明填料网络化程度降低。这主要是由于白炭黑与炭黑的表面特性不同,具有相互隔离效应,降低了相同填料之间的聚集,使填料分散更加均匀<sup>[7]</sup>。

用RPA测试的NR/SSBR并用硫化胶的应变扫描曲线如图3所示。



注同图1。

图3 NR/SSBR并用硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

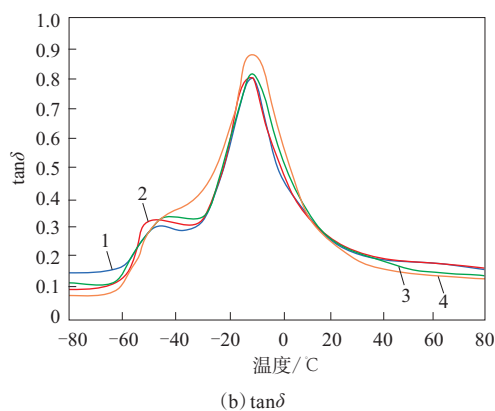
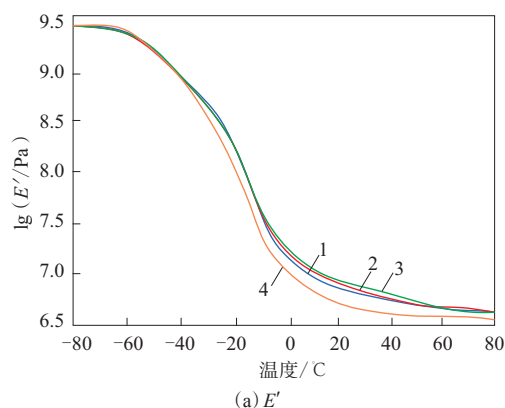
从图3可以看出,在整个应变扫描范围内,添加15份白炭黑的胶料 $\tan\delta$ 最小,与图2的结果是一致的。

#### 2.4.2 DMA分析

用DMA测试的NR/SSBR并用硫化胶的温度扫描曲线见图4。

从图4(a)可以看出,随着温度升高,NR/SSBR硫化胶的弹性模量( $E'$ )分两个阶段下降,低温段( $-60\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ )代表NR组分,高温段( $-40\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )代表SSBR组分,说明NR和SSBR的相容性并不好,在微观上是分相的。当温度高于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,添加15份白炭黑的胶料 $E'$ 最低,这与其硬度最小是一致的。

从图4(b)可以看出:随着温度升高, $\tan\delta$ -温度曲线呈双峰分布,低温段为NR的玻璃化转变峰( $\tan\delta$ 峰),高温段为SSBR的 $\tan\delta$ 峰;添加15份白炭黑胶料的NR相的 $\tan\delta$ 峰向高温方向移动,两峰更加靠近,表明添加15份白炭黑的胶料微观结构更加均匀;添加10~15份白炭黑的胶料SSBR相的 $\tan\delta$ 峰较高,表明在SSBR相中填料的网络结构较



1—1<sup>#</sup>配方; 2—2<sup>#</sup>配方; 3—3<sup>#</sup>配方; 4—4<sup>#</sup>配方。

图4 NR/SSBR并用硫化胶的温度扫描曲线

弱。10 Hz/60 °C下的 $\tan\delta$ 值通常作为胎面滚动阻力的评判标准<sup>[8-12]</sup>。添加15份白炭黑的胶料在60 °C时的 $\tan\delta$ 值最小,滚动阻力最小。

## 2.5 TEM分析

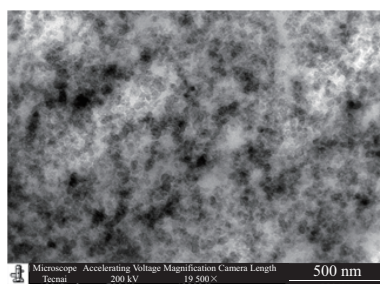
NR/SSBR并用硫化胶的TEM照片见图5。

从图5可以看出,与不添加白炭黑的胶料相比,添加5~10份白炭黑的胶料填料分散性改善,添加15份白炭黑的胶料填料分散最好,这与动态力学性能测试结果相一致。

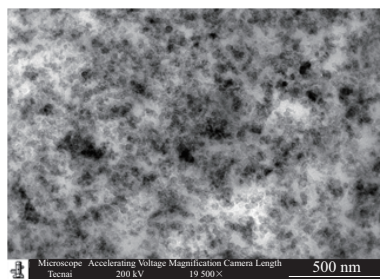
## 3 结论

(1) 与不添加白炭黑的NR/SSBR并用胶相比,添加5~10份白炭黑的NR/SSBR并用胶的定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度变化不大。

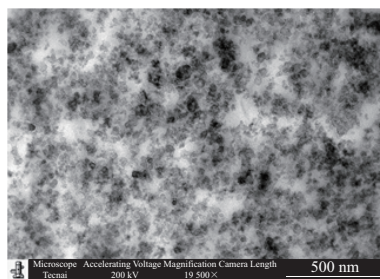
(2) 与不添加白炭黑的NR/SSBR并用胶相比,添加15份白炭黑的NR/SSBR并用胶的结合胶含量最大, $t_{90}$ 延长, $F_{\max} - F_L$ 提高,交联密度增大,



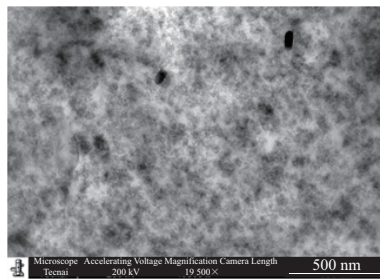
(a) 1<sup>#</sup>配方



(b) 2<sup>#</sup>配方



(c) 3<sup>#</sup>配方



(d) 4<sup>#</sup>配方

图5 NR/SSBR并用硫化胶的TEM照片

硬度减小,300%定伸应力明显提高,拉伸伸长率明显降低。

(3) 随着白炭黑用量增大,NR/SSBR并用胶的压缩疲劳温升降低。

(4) 与不添加白炭黑的NR/SSBR并用胶相比,添加15份白炭黑的NR/SSBR并用胶 $G'$ 最低,Payne效应最弱,填料分散最好,滚动阻力最小,压

缩疲劳温升最小,耐磨性能和压缩疲劳温升的平衡性最好。

### 参考文献:

- [1] Gal A L, Guy L, Orange G, et al. Modelling of Sliding Friction for Carbon Black and Silica Filled Elastomers on Road Tracks[J]. Wear, 2008, 264 (7-8) : 606-615.
- [2] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72 (2) : 430-448.
- [3] 梁爱民. 绿色轮胎用溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系的研究技术进展[J]. 轮胎工业, 2016, 36 (5) : 267-272.
- [4] Li Y, Han B Y, Wen S P, et al. Effect of the Temperature on Surface Modification of Silica and Properties of Modified Silica Filled Rubber Composites[J]. Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing, 2014, 62 (17) : 52-59.
- [5] Stöckelhuber K W, Svistkov A S, Pelevin A G, et al. Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites[J]. Macromolecules, 2011, 44 (11) : 4366-4381.
- [6] Hasse A, Klockmann O, Wehmeier A, et al. Influence of the Amount of Di- and Polysulfane Silanes on the Crosslinking Density of Silica Filled Rubber Compounds[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002, 55 (5) : 236-243.
- [7] 姜其斌, 贾德民. 炭黑和白炭黑与偶联剂Si69相互作用的分析[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26 (6) : 362-364.
- [8] Taikun O, Luginsland H D. Silane-Rubber Coupling in Sulfur, Peroxide and Metal Oxide Curing Systems[J]. Rubber World, 2004, 230 (5) : 30-39.
- [9] 周阳, 邹华, 冯予星, 等. 硅烷偶联剂原位改性白炭黑填充氢化丁腈橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (7) : 389-393.
- [10] 时青云, 赵瑞青, 陈建军, 等. 国产溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2016, 36 (6) : 335-339.
- [11] 宁朝晖, 张建国, 张新军. 充油溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的性能研究[J]. 轮胎工业, 2016, 36 (6) : 340-344.
- [12] 陶燕春, 孙征, 吴友平, 等. 白炭黑补强高乙烯基溶聚丁苯橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (1) : 20-24.

收稿日期: 2018-03-16

## Structure and Property of NR/SSBR Composite Reinforced by Carbon Black/Silica

LI Xu, LI Yuchun, WU Youping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The effect of carbon black/silica on the structure and properties of natural rubber (NR) /solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) blends was studied. The results showed that, compared with NR/SSBR blend without silica, the modulus, tensile strength, elongation at break and tear strength of NR/SSBR blends filled with 5 to 10 phr silica had little change. The mass fraction of bound rubber of the NR/SSBR blend filled with 15 phr silica was the highest, crosslink density increased, hardness decreased, modulus at 300% increased, elongation at break decreased, storage modulus was the lowest and Payne effect was the weakest, filler dispersion was best, rolling resistance and compression fatigue temperature rise was the lowest, the balance between wear resistance and compression fatigue temperature rise was best.

**Key words:** carbon black; silica; NR; SSBR; rolling resistance; wear resistance; compression fatigue temperature rise