白炭黑分散剂在甲基乙烯基硅橡胶/丁苯橡胶并用胶中的应用

杨 林[1],陈勇前[1],王有治[1],罗晓锋[1],黄 强[1],吴友平[2]

(1.成都硅宝科技股份有限公司,四川 成都 610041;2.北京化工大学 先进弹性体材料研究中心,北京 100029)

摘要:研究白炭黑分散剂HST和H60EF对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)/丁苯橡胶(SBR)并用胶性能的影响。结果表明:在MVQ/SBR并用胶中加入白炭黑分散剂HST和H60EF,可加快胶料的硫化速度,改善分散性和加工性能,提高混炼效率;白炭黑分散剂HST对MVQ/SBR并用胶的动态力学性能无明显影响,可提高撕裂强度和耐老化性能,可用作MVQ/SBR并用胶的功能性助剂。

关键词:白炭黑分散剂;甲基乙烯基硅橡胶;丁苯橡胶;并用胶;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38^{+}7;TQ333.1/.93 **文章编号**:1000-890X(2019)08-0592-04

文献标志码:A **DOI**:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0592

白炭黑用于轮胎胶料中可以降低轮胎的生热、滚动阻力和油耗,同时还能提高轮胎的抗湿滑性能,是制造绿色轮胎的主要原材料[1]。随着绿色轮胎的广泛应用,白炭黑的用量大幅增大。但白炭黑的粒径极小且比表面积较大,具有很大的表面能和表面极性;同时其主要成分为与普通橡胶相容性不佳的二氧化硅,且表面含有硅羟基,呈现亲水性,因此白炭黑易发生团聚,在胶料中很难均匀分散,增大了混炼难度[2]。

为了解决上述问题,需要对白炭黑表面进行改性,以降低其吸附和团聚倾向。目前使用最广泛的改性剂为硅烷偶联剂,其作用机理主要是通过偶联剂中的水解基团水解而生成与白炭黑表面反应的硅羟基,从而降低白炭黑表面的亲水性[3]。为获得较好的综合性能,轮胎胶料中使用的偶联剂多为含硫硅烷偶联剂,但其对白炭黑表面的改性工艺通常较复杂,胶料需多段混炼,停放过程中门尼粘度容易反弹[4-5]。为此,轮胎行业有针对性地开发出一系列分散剂。目前常用的白炭黑分散剂主要由锌皂、酯类化合物和表面活性剂等制成,特殊结构的锌皂与橡胶有较好的相容性,而酯类化合物可以提升白炭黑的分散性,同时改善胶料流动性[4]。研究[6-8]显示,在白炭黑填充胎面胶中添加少量白炭黑分散剂是改善胶料加工性能和综合性能的有效方法。

本工作主要研究两种常用白炭黑分散剂HST和H60EF在甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)/丁苯橡胶(SBR)并用胶中的应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,牌号110-9,宁波道若有机硅有限公司产品;SBR,牌号2550,韩国LG化学公司产品;白炭黑,牌号VN3,德国赢创德固赛公司产品;白炭黑分散剂HST(多元醇酯/锌皂混合物)和H60EF(以锌皂为主的脂肪酸衍生物混合物),山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

1#配方:MVQ/SBR 20/80,白炭黑 70,偶联剂Si69 6,硬脂酸 1,防老剂RD 1.5,双25 1。

2#和3#配方是在1#配方基础上分别加入3份白炭黑分散剂HST和H60EF。

1.3 试样制备

胶料在开炼机上混炼:将部分白炭黑和偶联

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0307002);省院省校科技合作研发项目(2017JZ0018)

作者简介:杨林(1988—),男,四川内江人,成都硅宝科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶的开发应用研究。

E-mail:474322295@qq.com

剂Si69混入MVQ中，得到MVQ母炼胶；将MVQ母炼胶与SBR以及剩余的白炭黑、偶联剂Si69、白炭黑分散剂等混炼均匀，将辊温升至150 ℃剪切处理5 min后降至室温，加入防老剂、硫化剂混炼均匀，出片，得到VMQ/SBR并用胶。

胶料硫化在平板硫化机上进行，除耐磨性能和压缩生热性能测试试样的硫化条件为170 ℃/10 MPa×(1.5t_{90}+2 min)外，其他性能测试试样的硫化条件为170 ℃/10 MPa×(t_{90}+2 min)。

1.4　性能测试

(1) 分散性。采用RPA2000橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)分析混炼胶的分散状态，测试条件为：温度　60 ℃，频率　1 Hz，应变范围　0～400%。

(2) 压缩生热性能。采用25 kg定负荷模式，测试条件为：压缩频率　30 Hz，温度　55 ℃，预热时间　30 min。

(3) 动态力学性能：采用VA3000动态力学分析仪(法国Metravib公司产品)对硫化胶进行温度扫描。采用拉伸模式，振幅　0.3%，温度范围　−50～100 ℃，升温速率　3 ℃·min^{-1}。

(4) 其他性能均按相应的国家标准测试。

2　结果与讨论

2.1　硫化特性

在硫黄硫化体系配方中，白炭黑分散剂的使用通常会促进硫化，缩短硫化时间，因为白炭黑分散剂可有效减少白炭黑对促进剂等小分子物质的吸附，提高胶料的硫化活性[5,9]。而在过氧化物硫化体系中白炭黑分散剂对胶料硫化特性的影响尚不明确。

白炭黑分散剂对MVQ/SBR并用胶硫化特性(170 ℃)的影响如表1所示。

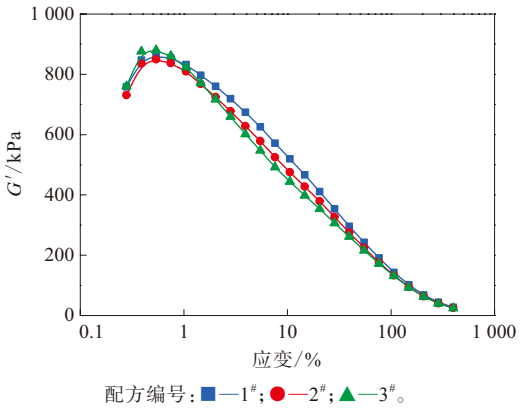
表1　白炭黑分散剂对MVQ/SBR并用胶硫化特性的影响

项　目	配方编号		
	1#	2#	3#
F_L/(dN·m)	4.07	3.63	3.45
F_{max}/(dN·m)	20.68	18.72	18.31
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	16.61	15.09	14.86
t_{10}/min	0.35	0.37	0.45
t_{50}/min	4.40	3.65	3.75
t_{90}/min	15.70	13.48	13.78

从表1可以看出：与1#配方胶料相比，2#和3#配方胶料的F_L减小，表明胶料的加工性能改善；2#和3#配方胶料的F_{max}也减小，可能是白炭黑分散剂降低了偶联剂与白炭黑的硅烷化反应程度，从而在一定程度上弱化了白炭黑与橡胶的相互作用[10]；2#和3#配方胶料的t_{50}和t_{90}缩短，这是由于白炭黑呈酸性，降低了双25的硫化活性，甚至对双25有吸附作用，白炭黑分散剂的加入可对白炭黑表面进行覆盖，削弱酸性白炭黑对双25性能的影响和吸附效果，从而提高硫化活性[11]。

2.2　分散性

图1示出不同白炭黑分散剂的MVQ/SBR并用胶的储能模量(G')-应变曲线。



配方编号：■—1#；●—2#；▲—3#。

图1　不同白炭黑分散剂的MVQ/SBR并用胶的G'-应变曲线

从图1可以看出，白炭黑分散剂种类对胶料在低应变(1%)下的G'影响不大，说明3种配方胶料中白炭黑间相互作用强度接近。但是随着应变的增大，3种配方胶料的G'衰减幅度出现差异，衰减程度由大到小依次为：3#配方，2#配方，1#配方，说明3种配方胶料的填料网络结构稳定性不同。分析认为，白炭黑分散剂的加入减弱了橡胶对白炭黑表面的浸润程度，从而削弱了白炭黑-橡胶的相互作用。对于白炭黑分散剂H60EF，由于含有与白炭黑表面亲和力较大的钾皂，因此对白炭黑-橡胶的相互作用削弱程度更大[5]。

总之，白炭黑分散剂的加入可以弱化填料网络结构强度，从宏观上改善了胶料的分散性和加工性能，提高了混炼效率。

2.3　物理性能

白炭黑分散剂对MVQ/SBR并用胶物理性能

的影响如表2所示。

表2 白炭黑分散剂对MVQ/SBR并用胶物理性能的影响

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
密度/(Mg·m^{-3})	1.15	1.16	1.16
邵尔A型硬度/度	58	56	58
100%定伸应力/MPa	1.5	1.4	1.5
300%定伸应力MPa	7.5	7.2	7.3
拉伸强度/MPa	14.3	14.0	14.2
拉断伸长率/%	482	506	498
撕裂强度/(kN·m^{-1})	22	25	24
阿克隆磨耗量/cm^3	0.089	0.094	0.096
120 ℃×96 h老化后			
邵尔A型硬度/度	70	70	72
拉伸强度/MPa	10.6	11.4	9.7
拉断伸长率/%	230	266	226

从表2可以看出：与1#配方硫化胶相比，2#和3#配方硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度变化不大；密度略有增大，撕裂强度有所增大，说明分散剂进一步改善了胶料的均匀分散度，增加了硫化胶的致密性；2#和3#配方硫化胶的阿克隆磨耗量略有增大。

从表2还可以看出，经老化后3种配方硫化胶的老化衰减程度不同，其中2#配方硫化胶的拉伸强度下降率最小，1#配方硫化胶居中，3#配方硫化胶最大，这与文献报道[5]相符。

2.4 压缩生热性能

白炭黑分散剂对MVQ/SBR并用硫化胶压缩生热性能的影响如表3所示。

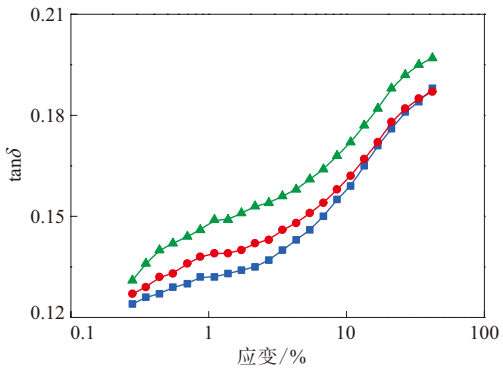
表3 白炭黑分散剂对MVQ/SBR并用胶压缩生热性能的影响

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
压缩温升/℃	25.5	26.1	29.5
压缩永久变形/%	3.84	4.24	5.20

从表3可以看出，与1#配方硫化胶相比，2#和3#配方硫化胶的压缩温升和压缩永久变形增大，特别是3#配方硫化胶的压缩温升和压缩永久变形明显增大。

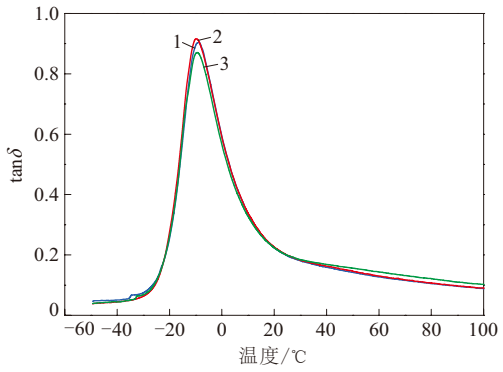
2.5 动态力学性能

图2示出不同白炭黑分散剂的MVQ/SBR并用胶的损耗因子(tanδ)-应变和tanδ-温度曲线，表4示出不同条件下的tanδ。



注同图1。

(a) tanδ-应变曲线



配方编号：1—1#；2—2#；3—3#。

(b) tanδ-温度曲线

图2 不同白炭黑分散剂的MVQ/SBR并用胶的tanδ-应变和tanδ-温度曲线

表4 不同白炭黑分散剂的MVQ/SBR并用胶不同条件下的tanδ

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
应变7%	0.150	0.154	0.164
0 ℃	0.594	0.590	0.566
60 ℃	0.127	0.130	0.143

从图2(a)可以看出，3#配方硫化胶在应变扫描下呈现出较高的tanδ，说明生热较高，这与表3的压缩温升测试结果相符。从图2(b)可以看出，2#配方硫化胶与1#配方硫化胶具有相近的tanδ变化趋势，3#配方硫化胶在高温下的tanδ明显大于其他两个配方硫化胶。

从表4可以看出：1#和2#配方硫化胶0和60 ℃时的tanδ相近，说明白炭黑分散剂HST的加入并未影响硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力；3#配方硫化胶0 ℃时的tanδ减小，60 ℃时的tanδ明显增大，说

明白炭黑分散剂H60EF的加入会导致硫化胶的抗湿滑性能下降，同时滚动阻力增大。

3　结论

（1）白炭黑分散剂HST和H60EF的加入可在一定程度上加快MVQ/SBR并用胶的硫化速度，改善分散性和加工性能，提高混炼效率。

（2）白炭黑分散剂HST和H60EF对MVQ/SBR并用胶的物理性能和耐磨性能无明显影响，能一定程度提高撕裂强度。

（3）白炭黑分散剂HST对MVQ/SBR并用胶的动态力学性能无显著影响，可提高耐老化性能，可用作MVQ/SBR并用胶中的功能性助剂。

参考文献：

[1] 李剑波，李云峰，王才朋，等. 白炭黑分散剂HST在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业，2014，34（7）：423-426.
[2] 君轩. 白炭黑分散剂[J]. 世界橡胶工业，2011，38（3）：44.
[3] 付文，苏绍昌，王丽. 改性白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业，2018，65（1）：9-13.
[4] 杜孟成，陈宝喜，李剑波，等. 白炭黑分散性的改善及白炭黑分散剂的应用 [J]. 橡胶科技市场，2011，9（6）：18-23.
[5] 李剑波，李云峰，郭庆飞，等. 不同类型白炭黑分散剂在轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶科技，2016，14（4）：19-23.
[6] 戴近禹. 白炭黑高效活性分散剂好优达BH68在丁苯橡胶和天然橡胶胶料中的应用研究[J]. 橡胶科技，2015，13（2）：18-25.
[7] David Jividen，Harvey Kaufman. 橡胶用白炭黑填料的分散剂[J]. 王宇翔，译. 轮胎工业，2001，21（6）：361-363.
[8] 张洁，张成. 白炭黑分散剂TYC0546的结构及其在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技，2014，12（9）：25-29.
[9] 张立，王礼，王廷山，等. 白炭黑及其分散剂的发展及在轮胎中的应用[J]. 橡胶工业，2015，62（9）：571-574.
[10] 钱燕超. 纳米二氧化硅（SiO_2）在丁苯橡胶（SBR）基体中的分散和聚集研究 [D]. 北京：北京化工大学，2006.
[11] 刘海洪，蒋峰，王瑞红. 填料对药用聚异戊二烯橡胶胶料及制品性能影响的研究[J]. 橡胶科技，2015，13（10）：19-23.

收稿日期：2019-02-11

Application of Silica Dispersing Agents in MVQ/SBR Blend

YANG Lin[1]，*CHEN Yongqian*[1]，*WANG Youzhi*[1]，*LUO Xiaofeng*[1]，*HUANG Qiang*[1]，*WU Youping*[2]

（1. Chengdu Guibao Science and Technology Co. ，Ltd，Chengdu　610041，China；2. Beijing University of Chemical Technology，Beijing　100029，China）

Abstract：The effects of silica dispersing agent HST and H60EF on the properties of methyl vinyl silicone rubber（MVQ）/styrene butadiene rubber（SBR） blend were studied. The results showed that，by adding silica dispersing agent HST and H60EF in the MVQ/SBR blend，the curing rate of the compound increased，and the dispersion，processability and mixing efficiency were improved. Silica dispersing agent HST had no obvious influence on the dynamic mechanical properties of MVQ/SBR blend，and could improve the tear strength and aging resistance. It could be used as a functional agent for MVQ/SBR blend.

Key words：silica dispersing agent；MVQ；SBR；blend；dynamic mechanical property

一种橡胶密封圈硫化装置　由重庆市鑫勇灯饰厂申请的专利（公开号　CN 107538654A，公开日期　2018-01-05）“一种橡胶密封圈硫化装置”，涉及一种带底座的自开模平板硫化装置。自开模平板硫化装置外部设有外罩，将其封闭起来，外罩底部设有鼓风装置，外罩上部设有吸收除尘处理装置，外罩上设有自动料门和报警装置，自动料门设在开模口侧边位置；感应控制装置包括感应器和感应控制器，感应器设在硫化装置上，感应控制器设在外罩上。该发明通过鼓风装置和吸收除尘处理装置，实现了有效吸收和处理橡胶密封圈硫化过程中产生的有毒有害气体和烟尘，并减少取放物料时操作工被高温烫伤的隐患；通过感应控制装置、自动料门和报警装置使取放物料更加方便和安全，提高了橡胶密封圈硫化效率和安全性。

（本刊编辑部　赵　敏）