

白炭黑在 SBR/TPI 并用胶中的应用

孟凡良,黄宝琛,姚 薇,刘争男,段恒范,王付胜

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:研究白炭黑和硅烷偶联剂对 SBR/反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)并用胶性能的影响。结果表明,在 SBR/TPI 并用胶中加入白炭黑可以保持或提高硫化胶的物理性能,降低生热,当白炭黑/炭黑并用比为 32/18 时,硫化胶的综合性能较好;在 SBR/TPI 并用胶中加入硅烷偶联剂可以提高硫化胶的定伸应力、拉伸强度等性能,特别是能减小磨损和降低生热,但过量加入硅烷偶联剂会降低硫化胶的撕裂强度和抗湿滑性。

关键词:反式-1,4-聚异戊二烯;SBR;白炭黑;炭黑

中图分类号:TQ330.1⁺5;TQ330.38⁺1;TQ333.3

文献标识码:B

文章编号:1000-890X(2004)07-0407-04

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)又称人工合成古塔波胶,与 NR 和 IR 具有相同的化学组成,但分子链节为反式-1,4-结构,常温下易结晶。TPI 与 NR,SBR 和 BR 等通用橡胶有很好的共混、共硫化特性,当 TPI 与其它橡胶的并用比为 20/80~40/60 时,不仅能保持或提高原橡胶的各项物理性能,而且对动态性能改善效果明显,其并用胶有望在高性能轮胎中应用^[1,2]。白炭黑能够降低轮胎滚动阻力,并且能够使轮胎保持较好的抗湿滑性,因此在低滚动阻力轮胎中应用广泛^[3]。本工作对白炭黑/炭黑补强的 SBR/TPI 并用胶的性能进行研究,以期在 TPI 在高速节能轮胎中应用打下基础。

1 实验

1.1 原材料

TPI,反式-1,4-结构摩尔分数大于 0.98,门尼粘度[ML(3+4)100℃]为 80,自制^[4];SBR,牌号 1500,中国石化齐鲁石化股份有限公司橡胶厂产品;炭黑 N330,青岛德固萨化学有限公司产品;白炭黑,牌号 175,青岛罗地亚白炭黑有限公司产品;硅烷偶联剂 RSi-B,Si69 质量分数为 0.5,南京

曙光化工厂产品;其它原材料均为市售工业品。

1.2 基本配方

SBR 75,TPI 25,氧化锌 5,硬脂酸 2,促进剂 NS 1,防老剂 4010NA 2,硫黄 3,芳烃油 5,白炭黑/炭黑 50,硅烷偶联剂 0~12。

1.3 试验设备与仪器

Φ160×320 型开炼机,上海轻工业机械技术研究所产品;25 t 平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;EK-2000P 型硫化仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;CJ-6 型冲击弹性试验机,上海化工机械四厂产品;T-10 电子拉力试验机,美国孟山都公司产品;YS-25 型压缩试验机,上海化工机械厂产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊温调至 70℃,加入 TPI,塑化后加入塑炼好的 SBR,待胶料包辊后,加入白炭黑和硅烷偶联剂,混合均匀后依次加入硬脂酸、防老剂、促进剂、氧化锌等小料,然后加入炭黑、芳烃油,最后加入硫黄,混炼均匀后将辊距调至 1 mm,薄通 6 次下片,下片时间约 1 min。混炼胶停放 8 h 后返炼,下片。试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150℃× t_{90} 。

1.5 性能测试

70℃回弹值是将试样在 70℃老化试验箱中恒温 1 h,取出后迅速按 GB/T 1681—1991 测定;其它各项性能均按相应国家标准测定。

基金项目:国家“863”计划新材料领域“九五”资助项目(863-715-007-0040)

作者简介:孟凡良(1974-),男,山东泰安人,现上海交通大学在读博士研究生,主要从事高分子材料合成、结构与性能的研究工作。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑/炭黑并用比对 SBR/TPI 并用胶性能的影响

2.1.1 硫化特性

白炭黑/炭黑对 SBR/TPI 并用胶硫化特性的影响见表 1。

从表 1 可以看出,与未加白炭黑的混炼胶相比,添加白炭黑的混炼胶 t_{s1} 和 t_{90} 延长, M_H-M_L 减小。分析原因,白炭黑的比表面积远大于炭黑,更容易吸附混炼胶中的硫黄、促进剂等小分子物质,且其表面呈酸性,使混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 延长^[5], M_H-M_L 减小。

从表 1 还可以看出,随着白炭黑/炭黑并用比的增大,混炼胶的 t_{s1} 先延长后缩短(并用比为 50/0 时除外), t_{90} 变化不规律, M_H-M_L 先减小后增大。分析原因,白炭黑虽然会吸附体系中的硫黄和促进剂,但白炭黑中残存的金属离子对硫化反应起加速作用^[6],两种因素共同作用使混炼胶的 t_{90} 随白炭黑/炭黑并用比增大变化不规律,当白炭黑/炭黑并用比小于 24/26 时,随着白炭黑用量的增大,体系中硫化剂被吸附的量增大,使胶料的交联密度减小,但并用比大于 24/26 以后,白炭黑可以形成比较完整的网络,即发生 Payne 效应^[7],使胶料的交联密度增大。

表 1 白炭黑/炭黑并用比对 SBR/TPI 并用胶硫化特性(150 ℃)的影响

项 目	白炭黑/炭黑并用比						
	0/50	8/42	16/34	24/26	32/18	40/10	50/0
t_{s1}/min	4.57	4.60	4.82	5.28	4.95	4.72	5.01
t_{90}/min	11.98	14.02	16.87	19.60	17.88	18.33	19.22
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.06	7.68	7.34	7.03	11.21	10.94	9.53
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	33.33	32.71	31.59	28.73	34.59	35.46	34.96
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	26.27	25.03	24.25	21.70	23.38	24.52	25.43

注:硅烷偶联剂用量为白炭黑用量的 1/8。

2.1.2 物理性能

白炭黑/炭黑并用比对 SBR/TPI 并用胶物理性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出,与未添加白炭黑的硫化胶相比,添加白炭黑的硫化胶硬度增大;总体来说,硫化胶的 100%定伸应力提高,300%定伸应力下降。这是由于在 100%定伸应力测试中,胶料中白炭黑聚集体间还存在聚集作用,而在 300%定伸应力测试中,白炭黑聚集体间距离较大,聚集作用不明显,橡胶分子在白炭黑表面产生滑动或脱

离润湿作用,使应力降低。

从表 2 还可以看出,随着白炭黑/炭黑并用比的增大,硫化胶的硬度、拉伸强度和拉断永久变形变化不大,拉断伸长率增大(并用比为 32/18 时除外),撕裂强度先减小后增大。拉断伸长率增大是由于白炭黑吸附小分子助剂,使胶料硫化程度降低。撕裂强度先减小后增大是由于白炭黑-炭黑网络的形成破坏了原有炭黑网络,但白炭黑网络对提高胶料的抗撕裂性能和耐割口增长性能效果明显^[8]。

表 2 白炭黑/炭黑并用比对 SBR/TPI 并用胶物理性能的影响

项 目	白炭黑/炭黑并用比						
	0/50	8/42	16/34	24/26	32/18	40/10	50/0
邵尔 A 型硬度/度	76	77	77	78	79	79	79
100%定伸应力/MPa	2.88	2.90	2.85	3.04	3.47	2.99	2.68
300%定伸应力/MPa	11.42	12.06	10.36	9.01	9.26	8.33	7.68
拉伸强度/MPa	19.23	18.21	17.87	19.70	20.83	18.70	21.46
拉断伸长率/%	460	470	500	620	550	650	680
拉断永久变形/%	20	20	20	20	25	35	35
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49.26	45.92	38.66	42.55	51.85	59.43	60.19

注:同表 1。

总体来说,白炭黑/炭黑并用的补强效果与炭黑接近,当白炭黑/炭黑并用比为 32/18 时,SBR/TPI 并用胶的综合物理性能较好。

2.1.3 动态性能

白炭黑/炭黑并用比对 SBR/TPI 并用胶动态性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出,白炭黑/炭黑并用比小于 32/18 时,随着并用比的增大,硫化胶的 23 ℃回弹值基本不变,70 ℃回弹值增大;当并用比大于 32/18 后,硫化胶的 23 ℃回弹值明显增大,70 ℃

回弹值基本不变。23 和 70 ℃回弹值分别与硫化胶的抗湿滑性和滚动阻力存在良好的相关性:23 ℃回弹值越小,硫化胶抗湿滑性能越好;70 ℃回弹值越大,硫化胶的滚动阻力越小。采用白炭黑/炭黑补强 SBR/TPI 并用胶,可以降低硫化胶滚动阻力,且能够保持其抗湿滑性能,但并用比大于 32/18 以后,硫化胶滚动阻力降低幅度不大,抗湿滑性能下降,且胶料混炼困难。因此,白炭黑/炭黑并用比不应超过 32/18。

表 3 白炭黑/炭黑并用比对 SBR/TPI 并用胶动态性能的影响

项 目	白炭黑/炭黑并用比						
	0/50	8/42	16/34	24/26	32/18	40/10	50/0
回弹值/%							
23 ℃	44	43	43	43	43	47	45
70 ℃	54	58	58	59	60	61	61
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	6.0	6.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.0

注:1)试验条件为负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55 ℃。硅烷偶联剂用量为白炭黑用量的 1/8。

2.2 硅烷偶联剂对 SBR/TPI 并用胶性能的影响

白炭黑在实际应用过程中,需经过改性才能达到改善胶料性能的目的^[9],硅烷偶联剂能够提高白炭黑与橡胶的相容性,改善硫化胶的性能。

2.2.1 硫化特性

硅烷偶联剂用量对 SBR/TPI 并用胶硫化特性的影响见表 4。

从表 4 可以看出,添加硅烷偶联剂后,混炼胶的 t_{s1} 增大, t_{90} 减小,硅烷偶联剂用量较大时,胶料的 M_H-M_L 较大。

2.2.2 物理性能

硅烷偶联剂用量对 SBR/TPI 并用胶物理性能的影响见表 5。

从表 5 可以看出,与未加硅烷偶联剂的硫化胶相比,加入硅烷偶联剂的硫化胶的硬度、定伸应

力和拉伸强度均增大,拉断伸长率、撕裂强度和阿克隆磨耗量减小,拉断永久变形变化不大。分析原因,硅烷偶联剂的一个硅原子上既含有能与白炭黑发生反应的官能团,又含有能与聚合物发生反应的官能团,能够使白炭黑与聚合物产生化学偶联,同时,硅烷偶联剂还能够对白炭黑表面改性,提高白炭黑的浸润性和分散性,并减弱白炭黑吸收硫化体系配合剂的作用,从而提高胶料硫化程度,提高胶料的定伸应力和拉伸强度,改善胶料的耐磨性能。但过多的偶联剂会破坏 TPI 分子的微观有序结构,使胶料的撕裂强度降低。

2.2.3 动态性能

硅烷偶联剂用量对 SBR/TPI 硫化胶动态性能的影响见表 6。

从表 6 可以看出,与未加硅烷偶联剂的硫化

表 4 硅烷偶联剂用量对 SBR/TPI 并用胶硫化特性(150 ℃)的影响

项 目	硅烷偶联剂用量/份						
	0	2	4	6	8	10	12
t_{s1}/min	4.97	5.37	5.32	5.27	5.12	5.12	5.12
t_{90}/min	17.07	14.18	13.72	13.38	12.80	13.65	13.18
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	6.94	6.94	7.37	7.10	7.19	7.21	7.56
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	32.50	32.35	32.83	32.80	33.50	34.24	34.73
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	25.56	25.41	25.46	25.70	26.31	27.03	27.17

注:白炭黑/炭黑并用比为 25/25。

表 5 硅烷偶联剂用量对 SBR/TPI 并用胶物理性能的影响

项 目	硅烷偶联剂用量/份						
	0	2	4	6	8	10	12
邵尔 A 型硬度/度	72	74	74	74	74	74	75
100%定伸应力/MPa	1.87	2.10	2.74	2.76	2.97	3.20	3.14
300%定伸应力/MPa	5.00	6.64	8.95	8.72	10.73	11.24	11.67
拉伸强度/MPa	16.70	19.50	18.75	20.50	19.62	17.38	19.94
拉断伸长率/%	700	590	540	592	460	440	460
拉断永久变形/%	20	20	15	20	20	15	15
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48.5	48.5	46.5	46.2	45.5	38.0	38.3
阿克隆磨耗量/cm ³	0.052	0.041	0.021	0.020	0.020	0.025	0.025

注:同表 4。

表 6 硅烷偶联剂用量对 SBR/TPI 并用胶动态性能的影响

项 目	硅烷偶联剂用量/份						
	0	2	4	6	8	10	12
回弹值/%							
23 ℃	43	43	43	44	44	46	45
70 ℃	55	56	58	60	60	61	61
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	7.0	6.5	6.0	5.5	5.5	5.0	5.0

注:1)试验条件为负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55 ℃。白炭黑/炭黑并用比为 25/25。

胶相比,加入硅烷偶联剂的硫化胶的 70 ℃回弹值增大,压缩疲劳温升降低。硅烷偶联剂用量大于 6 份以后,胶料的 23 ℃回弹值增大,70 ℃回弹值增大幅度变小。这说明硅烷偶联剂用量过大对降低硫化胶滚动阻力作用不明显,且会降低硫化胶的抗湿滑性。

综合成本和性能等各种因素,在白炭黑/炭黑并用比为 25/25 时,硅烷偶联剂的用量不宜超过 6 份。

3 结论

(1)在 SBR/TPI 并用胶中加入白炭黑不仅可以保持或提高胶料原有的物理性能,且对胶料动态性能提高效果明显,当白炭黑/炭黑并用比为 32/18 时,胶料的综合性能较好。

(2)在白炭黑补强的 SBR/TPI 并用胶中加入硅烷偶联剂,硫化胶的拉伸强度、定伸应力和耐磨性等提高,动态性能也有一定程度的改善,但是过量加入硅烷偶联剂会降低胶料的抗湿滑性,在本试验条件下,硅烷偶联剂的用量不宜超过 6 份。

参考文献:

[1] 宋景社,黄宝琛,范汝良,等. 反式-1,4-聚异戊二烯硫化胶及其共混硫化胶的研究[J]. 橡胶工业,1997,44(4): 209-213.

[2] Song J S,Huang B C,Yu D S. Progress of synthesis and application of trans-1,4-polyisoprene[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,82(1):81-89.

[3] David S. Niche in the industry for silica[J]. European Rubber Journal,1996,178(5):28.

[4] 黄宝琛,贺继东,徐 玲,等. 反式-1,4-聚异戊二烯合成的新方法[J]. 高分子学报,1992(60):106.

[5] 朱玉俊. 弹性体的力学改性——填充补强及共混[M]. 北京:科学技术出版社,1991. 94-131.

[6] Cotten G R. Influence of carbon black on process——ability of rubber stocks. I . bound rubber formation [J]. Rubber Chemistry and Technology,1975,48(4):548.

[7] 段永欣,赵素合,林 勇. 炭黑-白炭黑双相纳米填料及其增强 SSBR 性能[J]. 合成橡胶工业,2002,25(6):350-353.

[8] Waddel W H,Evans L R. Use of non-black fillers in tire compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology,1996,69(3): 377.

[9] 曹 齐,崔 蔚,贾红兵,等. 白炭黑表面改性对 NR/BR 硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2001,48(7):389-391.

收稿日期:2004-01-11