

炭黑在低硬度天然橡胶/顺丁橡胶并用胶中的偏析

李国芹, 李培军, 赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用动态力学分析(DMA)和电子显微镜等方法研究炭黑 N550 在低硬度天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)(用量比 50/50)并用胶中的偏析行为,并考察混炼工艺对炭黑偏析的影响。结果表明,损耗因子峰高随炭黑用量的增大而线性下降,可用来定量表征炭黑在橡胶中的含量。当 NR 与 BR 的门尼粘度接近时,NR/BR 并用胶的 DMA 温度谱图中出现 2 个玻璃化温度峰,且峰温与 NR 和 BR 一致,表明 NR 与 BR 以 50/50 并用时是不相容的。炭黑 N550 更易偏析在 BR 相中,采用 NR+炭黑混炼工艺时,炭黑的分布最均匀,偏析最弱。

关键词:天然橡胶;顺丁橡胶;并用胶;炭黑偏析;损耗因子;混炼工艺

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ332.6;TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)11-0645-06

偏析行为是指化学成分分布不均匀的现象,在橡胶加工领域,偏析行为主要指补强填料(炭黑、白炭黑、碳纤维等)在胶料中的不均匀分布。

在橡胶制品中,通常会将两种性能互补的橡胶进行共混以获得更好的加工性能和使用性能^[1]。天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR)并用既能提高 NR 的耐低温性能,又能改善 BR 的加工性能和物理性能。炭黑可明显提高橡胶的强度和耐磨性,是橡胶最重要的补强剂。炭黑因与并用胶中组分的亲和性不同而会优先分配在某一相中^[2],这会影响到并用胶的很多性能。定量表征并控制炭黑在 NR/BR 并用胶中的偏析,从而达到性能优化的目的就显得十分重要。

许多文献考察了炭黑在 NR/BR 并用胶中的偏析行为,大多采用差示扫描量热法(DSC)、核磁共振法(NMR)和原子力显微镜法^[3]研究炭黑在 NR/BR 中的分布,而动态力学分析(DMA)法^[4]则用于表征炭黑在不相容橡胶如 NR/NBR 并用胶中的分布。

低硬度 NR/BR 并用胶在耐低温橡胶制品中已得到广泛的应用。由于炭黑用量低,其在两相中的偏析行为更严重。为降低偏析程度,本工作通过降低 NR 的门尼粘度、改变混炼工艺等手段,

采用 DMA 法研究炭黑 N550 在 NR/BR(用量比 50/50)并用胶中的偏析行为,结合电子显微镜(TEM)对炭黑在 NR/BR 中的分布进行验证。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR10,马来西亚进口产品;BR,牌号 Buna CB24,德国朗盛公司产品;快压出炭黑 N550,上海卡博特化工有限公司产品;环保芳烃油,牌号 Vivatex 500,德国汉圣集团有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方为:生胶[NR 或 BR 或 NR/BR(用量比 50/50)] 100,芳烃油 7,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2,促进剂 NS 1.2,防老剂 RD 1,炭黑 N550 变量。

1.3 主要设备与仪器

BL-6175-BL 型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;HS-100T-RTMO 型平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;Rheomix 3000 OS 型流变仪,德国 Haake 公司产品;MDR2000 型无转子硫化仪、RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Z005 型橡胶电子拉力试验机,德国 Zwick 公司产品;242 型动态力学分析仪,德国耐驰公司产品。

作者简介:李国芹(1987—),女,山东临沂人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事橡塑材料改性与成型加工方面的研究。

* 通信联系人

1.4 试样制备

(1)NR 塑炼。采用开炼机塑炼 NR, 辊温 50℃, 辊距 1 mm, 将 NR 薄通至门尼粘度与 BR 接近。

(2)Haake 流变仪密炼与开炼机下片。密炼条件: 温度 80℃, 转子转速 80 r·min⁻¹, 填充因数 0.70, 混炼工艺与投料顺序见表 1。最后在开炼机上加硫黄, 左右各割 3 刀, 在辊距 0.2 mm 下打三角包薄通 4 次, 以辊距 1.6 mm 下片。

表 1 混炼工艺与投料顺序

工 艺	一段混炼	二段混炼
NR+BR+炭黑	NR、BR、炭黑、油	一段母胶、小料
NR+炭黑	NR、炭黑、油	一段母胶、BR、小料
BR+炭黑	BR、炭黑、油	一段母胶、NR、小料
NR/BR+1/2 炭黑	NR、一半炭黑	一段母胶、小料
	BR、一半炭黑	

(3)试样硫化。采用硫化仪在 150℃下按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》测得胶料的硫化曲线, 然后在平板硫化机上按 150℃×*t*₉₀ 条件进行硫化。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

硫化特性采用硫化仪按照 GB/T 16584—1996 测试, 硫化温度为 150℃; 拉伸撕裂性能按照 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》测试, 拉伸速率为 500 mm·min⁻¹, 撕裂试样为直角型。

1.5.2 动态力学性能

采用 RPA 仪对混炼胶进行应变扫描, 试验条件为: 温度 60℃, 频率 1 Hz, 扫描范围 0.28%~100%; 采用 DMA 仪对硫化胶进行动态性能测试, 试验条件为: 测试温度范围 -120~+40℃, 升温速率 3℃·min⁻¹, 频率 1 Hz, 振幅 3%。

其他各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

填料的加入会降低胶料损耗因子(tanδ)的峰值, 填料用量越大, tanδ 峰高[(tanδ)_{max}]越低。根据这一原理, 分别研究炭黑 N550 用量对 NR, BR

和 NR/BR 并用胶的 (tanδ)_{max} 及其他性能的影响。在此基础上, 通过对试验结果的计算, 定量表征炭黑在并用胶中的偏析行为, 并分析炭黑偏析对胶料力学性能的影响。

2.1 炭黑在两相中的分布计算

为定量分析炭黑的分布, 首先要测定聚合物的 (tanδ)_{max} 与炭黑含量关系的校正曲线, 并定义参数 *R*^[5]。

$$R = \frac{(\tan\delta_g)_{\max} - (\tan\delta_f)_{\max}}{(\tan\delta_g)_{\max}}$$

(1)

式中, *R* 为填料加入后 tanδ 的变化率, 下角 *g* 和 *f* 分别表示纯胶(未填充)和填充体系(含炭黑)。

测定填充炭黑前后聚合物共混物的 tanδ 曲线, 并根据 (tanδ)_{max} 计算出共混物中某一聚合物的 tanδ 变化率(*R'*), 通过下式计算炭黑在两相中的分布:

$$\frac{w'_1}{w'_2} = \frac{R'_1 R_2}{R'_2 R_1}$$

(2)

式中, *w*₁' 和 *w*₂' 分别为共混后聚合物 1 和 2 中炭黑的质量分数; *R*₁ 和 *R*₂ 与 *R*₁' 和 *R*₂' 分别为共混前后聚合物 1 和 2 的 *R* 值。

2.2 炭黑用量对 NR 和 BR 胶料性能的影响

2.2.1 硫化特性

为确定 NR 和 BR 性能与炭黑用量的关系, 设计炭黑变量试验, 测定炭黑用量从 10 份增大到 50 份对 NR 和 BR 硫化特性的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 炭黑用量对 NR 和 BR 硫化特性的影响

项 目	炭黑用量/份				
	10	20	30	40	50
NR					
<i>M</i> _L /(dN·m)	0.30	0.38	0.49	0.58	0.72
<i>M</i> _H /(dN·m)	7.43	8.78	10.14	12.14	13.93
<i>M</i> _H − <i>M</i> _L /(dN·m)	7.13	8.40	9.65	11.56	13.21
<i>t</i> ₁₀ /min	5.17	4.92	4.82	4.50	3.97
<i>t</i> ₉₀ /min	10.67	10.35	9.74	9.36	8.64
<i>t</i> ₉₀ − <i>t</i> ₁₀ /min	5.50	5.43	4.92	4.86	4.67
BR					
<i>M</i> _L /(dN·m)	1.13	1.38	1.67	2.03	2.53
<i>M</i> _H /(dN·m)	13.09	15.92	18.74	21.82	24.92
<i>M</i> _H − <i>M</i> _L /(dN·m)	11.96	14.54	17.07	19.79	22.39
<i>t</i> ₁₀ /min	14.64	12.46	10.03	8.73	8.01
<i>t</i> ₉₀ /min	27.14	24.43	20.29	18.04	16.92
<i>t</i> ₉₀ − <i>t</i> ₁₀ /min	12.50	11.97	10.26	9.31	8.91

从表 2 可以看出,炭黑对 NR 和 BR 硫化特性的影响较为明显,由于炭黑 N550 属于炉法炭黑,表面含氧量小,呈碱性,能够缩短焦烧时间和正硫化时间。炭黑 N550 的加入使 NR 和 BR 的焦烧时间呈现不同程度的缩短,且随炭黑用量的增大,硫化速率逐渐变快,促进焦烧的趋势也越明显;最大扭矩与最小转矩差逐渐增大。值得注意的是,与 NR 相比,炭黑对 BR 硫化特性的影响更显著。

2.2.2 物理性能

炭黑用量对单胶物理性能的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出,炭黑对 NR 和 BR 物理性能的影响存在较大的差别。众所周知,NR 属于自补强橡胶,因而炭黑用量的增大对 NR 拉伸强度影响不大,而且当炭黑用量超过 30 份后有降低的趋势。NR 的撕裂强度却随炭黑用量的增大先上升后下降,从 10 份时的 $30\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 增大到 50 份的 $62\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$,增大了 1 倍多,在炭黑用量为 50 份时达到最大值。炭黑用量对 BR 的拉伸强度和撕裂强度的影响与 NR 明显不同,BR 拉伸强度随炭黑用量的增大几乎是直线上升,从 10 份时的 2.2 MPa 上升到 50 份时的 12.7 MPa ;撕裂强度也随炭黑用量的增大而增大,但上升幅度较小,炭黑从 10 份增大到 50 份,BR 的撕裂强度值上升了 50% 左右。

表 3 炭黑用量对 NR 和 BR 物理性能的影响						
项 目	炭黑用量/份					
	10	20	30	40	50	60
NR						
100%定伸应力/MPa	0.81	1.08	1.37	1.81	2.13	
300%定伸应力/MPa	1.69	3.04	4.45	6.04	7.06	
拉伸强度/MPa	25.1	26.8	27.0	24.7	22.6	20.0
拉断伸长率/%	714	674	636	610	547	
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	30	39	50	53	62	56
BR						
100%定伸应力/MPa	1.06	1.34	1.66	1.96	2.44	
300%定伸应力/MPa	1.43	2.27	3.41	4.79	6.38	
拉伸强度/MPa	2.2	4.5	6.9	10.3	12.7	16.6
拉断伸长率/%	324	359	376	372	381	
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	23	24	25	29	37	36

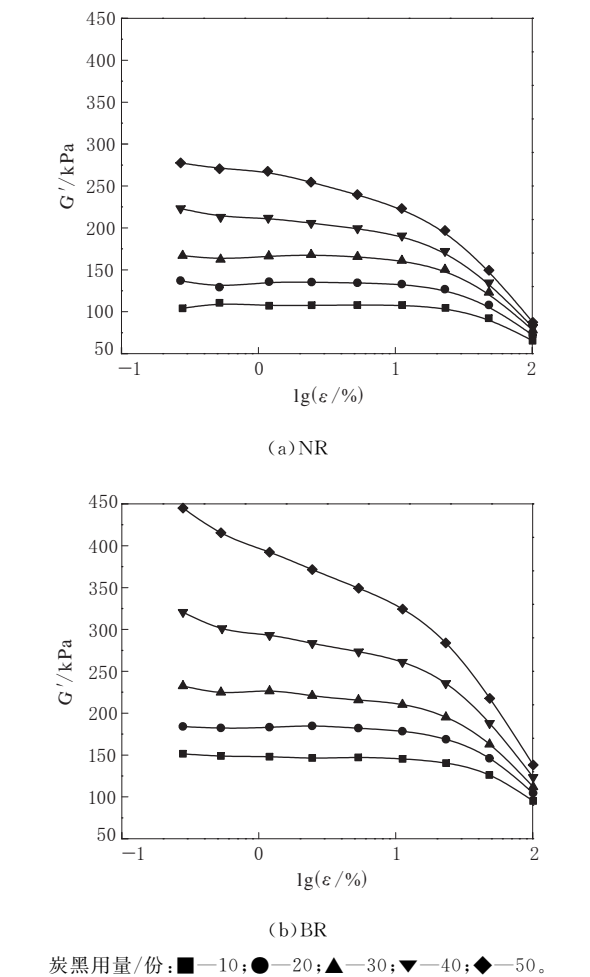
从表 3 还可以看出:随炭黑用量的增大,无论是 NR 还是 BR,其硫化胶的定伸应力都增大,而且上升幅度也差不多;NR 的拉断伸长率下降,而

BR 则增大,但 NR 的拉断伸长率仍远高于 BR。

2.2.3 Payne 效应

当炭黑用量增大时,炭黑会在橡胶中形成网络结构,使材料的模量明显增大,随着应变振幅的增大,储能模量(G')会呈典型的非线性下降,这种现象称为 Payne 效应。采用 RPA 仪对胶料进行应变扫描,混炼胶在低应变与高应变时储能模量的差值($\Delta G'$)可以表征 Payne 效应,反映填料在胶料中的分布情况。 $\Delta G'$ 越大,Payne 效应越高,炭黑聚集体间的作用力越大,网络化程度越高,而与橡胶的结合越弱,分散越不均匀。

炭黑用量对 NR 和 BR 混炼胶 Payne 效应的影响如图 1 所示。

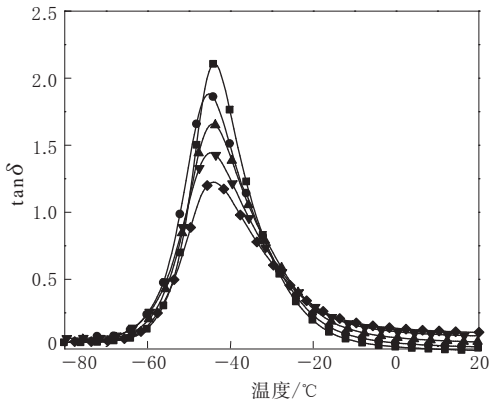


从图 1 可以看出,在炭黑用量较低时, $\Delta G'$ 很小,炭黑网络化程度很弱,这表明炭黑在胶料中的分布很均匀;而炭黑用量超过 30 份后 $\Delta G'$ 明显增

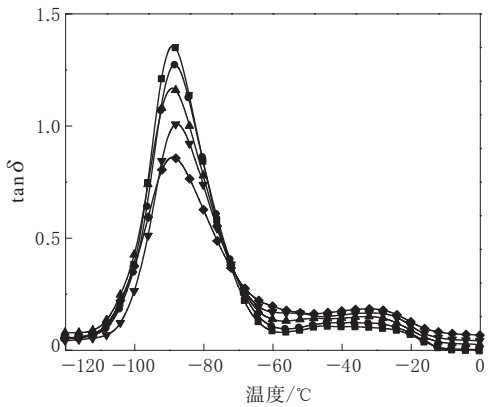
大,表明此时炭黑发生团聚,形成了明显的填料网络,阻碍炭黑在胶料中的分散,而且 BR 模量下降的趋势快于 NR。值得注意的是,在炭黑用量相同时,NR 胶料的储能模量远低于 BR,表明 NR 与 BR 对炭黑的亲和力存在明显的差别,炭黑在 NR/BR 共混胶中容易发生严重的偏析行为。

2.2.4 损耗因子

炭黑用量对 NR 和 BR 硫化胶 $\tan\delta$ 的影响如图 2 所示。



(a) NR



(b) BR

注同图 1。

图 2 炭黑用量对 NR 和 BR 硫化胶 $\tan\delta$ 的影响

从图 2 可以看出,NR 的玻璃化温度(T_g)在 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,BR 在 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,炭黑用量增大对 T_g 基本没有影响,但随着炭黑用量的增大,无论是 NR 还是 BR,胶料的 $(\tan\delta)_{\max}$ 均下降。

$(\tan\delta)_{\max}$ 与炭黑用量的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出二者呈非常好的线性关系,这为计算炭黑在并用胶 NR/BR 中两相的偏析提供了理

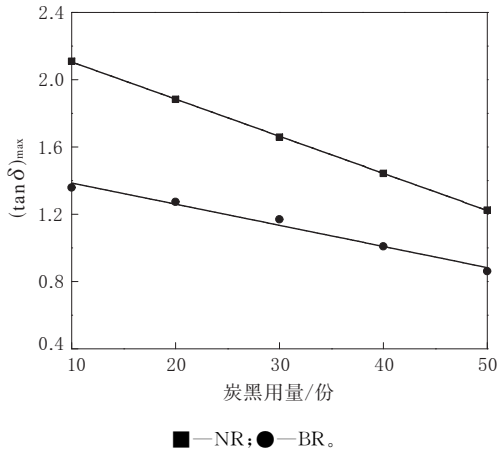


图 3 炭黑用量对 $(\tan\delta)_{\max}$ 的拟合曲线

论依据。另外,从图 2 还可以看出,由于 BR 在低温下会结晶,因此在 $-40\sim-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内 $\tan\delta$ 值稍微增大。

NR 和 BR 的拟合曲线分别为

NR: $(\tan\delta)_{\max} = -0.022\,1m + 2.326\,4$

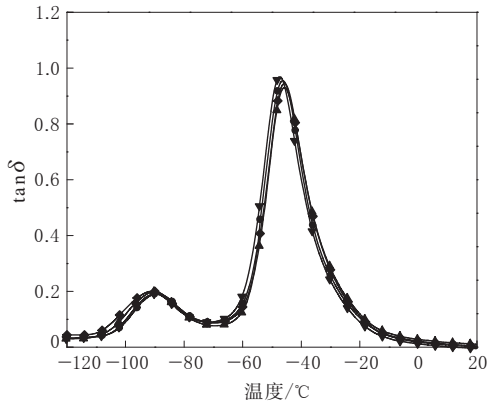
BR: $(\tan\delta)_{\max} = -0.012\,6m + 1.511\,4$

式中, m 为炭黑用量。

因此,当炭黑 N550 用量为 25 份时,NR 和 BR 的 $(\tan\delta)_{\max}$ 分别为 1.774 和 1.197。根据式 (1)可计算 NR 和 BR 的 R 值,分别为 0.238 和 0.208, $R_{\text{BR}}/R_{\text{NR}}=0.876$ 。

2.3 混炼工艺对炭黑在 NR/BR 并用胶中偏析行为的影响

不同混炼工艺下 NR/BR 并用胶 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线如图 4 所示。



混炼工艺:●—NR+BR+炭黑;▲—NR+炭黑;
▼—BR+炭黑;◆—NR/BR+1/2 炭黑。

图 4 不同混炼工艺下 NR/BR 并用胶 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线

从图 4 可以看出,在 NR/BR 并用胶中,NR 的 T_g 在 $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,BR 在 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,与并用前基本相同,这表明 NR/BR 用量比为 50/50 时相容性很差,因此可以根据文献[4],通过 DMA 法计算炭黑在 NR/BR 并用胶中的偏析。从图 4 还可以看出,不同混炼工艺下 NR 和 BR 的 $(\tan\delta)_{\max}$ 不同,可见混炼工艺对炭黑在 NR/BR 并用胶中的偏析行为有一定的影响,具体计算结果如表 4 所示。

表 4 炭黑 N550 在 NR/BR 并用胶中的分布				
项 目	混炼工艺			
	NR+BR+炭黑	NR+炭黑	BR+炭黑	NR/BR+1/2 炭黑
$(\tan\delta)_{\max}$				
NR	0.956	0.931	0.970	0.946
BR	0.192	0.199	0.191	0.196
R'				
NR	0.269	0.288	0.258	0.277
BR	0.458	0.438	0.460	0.446
w'				
NR	0.34	0.37	0.33	0.35
BR	0.66	0.63	0.67	0.65

注:未填充 NR/BR 并用胶中 NR 和 BR 的 $(\tan\delta)_{\max}$ 分别为 1.308 和 0.354。炭黑用量为 25 份。

本研究 NR/BR 用量比为 50/50,若炭黑在两相中不发生偏析,则炭黑 N550 在 NR 和 BR 两相中的分布按并用比分配,质量分数应各为 0.50。从表 4 可以看出,炭黑 N550 更倾向于分布在 BR 中,且无论采用哪种工艺,炭黑在其中的质量分数都高于 0.50。混炼工艺对炭黑在 NR/BR 中偏析行为有一定影响,当采用 NR+炭黑工艺,即先将炭黑与 NR 混合制成母胶时,炭黑在 NR 中分布得最多,其在 NR 中的质量分数达 0.37;而当炭黑与 BR 制成母胶时,其在 NR 中的质量分数仅为 0.33,另外两种工艺介于其间。因此在实际生产中,要使炭黑较均匀地分布在两相中,低硬度并用胶 NR/BR 可以采用工艺 NR+炭黑。

2.4 炭黑偏析行为对 NR/BR 并用胶 Payne 效应的影响

对混炼胶进行应力应变扫描,获得 NR+BR+炭黑,NR+炭黑,BR+炭黑和 NR/BR+1/2 炭黑 4 种混炼工艺胶料的 Payne 效应,即 $\Delta G'$ 分别为 99,112,82 和 101 kPa。

由此可见,采用工艺 BR+炭黑时,胶料的

Payne 效应最小,炭黑的分散性最好,这主要由于 BR 混炼时“吃料”快,与炭黑结合能力较强,能改善炭黑等配合剂在生胶中的分散度和分散效果。根据表 4 的计算结果,工艺 BR+炭黑下,炭黑较多地分布在 BR 中,在 BR 相分布较均匀,因此 Payne 效应最小。而工艺 NR+炭黑的 Payne 效应最大,这与 DMA 的分析结果是一致的。

2.5 炭黑偏析行为对 NR/BR 并用胶热性能的影响

对硫化胶压缩生热进行测试,NR+BR+炭黑,NR+炭黑,BR+炭黑和 NR/BR+1/2 炭黑 4 种混炼工艺的硫化胶压缩温升分别为 9.4,10.2,6.4 和 9.4 $^{\circ}\text{C}$ 。

由此可见,炭黑在胶料中分布的均匀性对胶料的热性能影响显著。BR 的结构决定其具有较低的生热,而填料的加入会增大胶料的生热量。相对 NR,当炭黑较多地分布在 BR 中时,胶料的生热最少,结合表 4 所示炭黑在并用胶中的偏析结果可以看出,炭黑在 BR 中的分布越多,压缩过程胶料生热越少。

2.6 TEM 分析

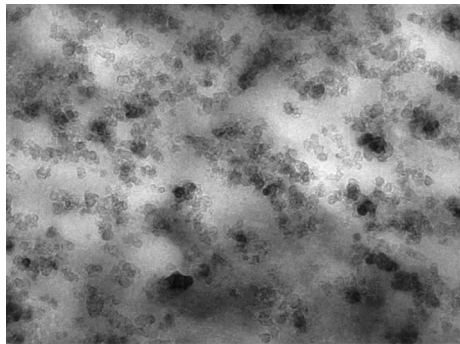
TEM 分析法是在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行超薄切片,由于 NR 和 BR 的 T_g 存在明显差别,在此温度下,BR 为橡胶态,而 NR 为玻璃态,因此在 TEM 下 NR 颜色更浅^[6],如图 5 所示。

从图 5 可以看出,采用 TEM 可以很好地观察炭黑在 NR/BR 中的分布。采用工艺 NR+炭黑制备的试样,在明相和暗相中均有炭黑分布,而对于 BR+炭黑工艺,炭黑更多地分布在暗相中,很多明相中完全没有炭黑粒子存在。如前所述,颜色较浅的应为 NR 相,这表明炭黑更倾向于分布在 BR 相中,这与 DMA 的分析结果是一致的。

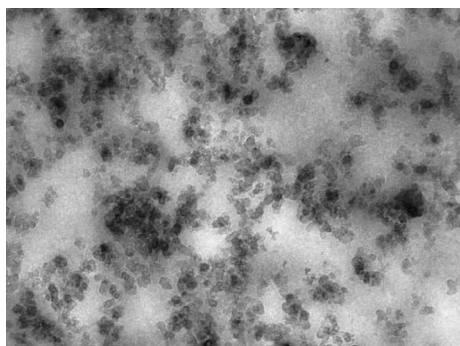
3 结论

(1)随炭黑 N550 用量的增大,NR 和 BR 的硫化速率加快、转矩差值增大,而且炭黑对 BR 硫化特性的影响更明显。

(2)炭黑 N550 用量增大,NR 和 BR 胶料的 Payne 效应增强;在炭黑用量相同时,NR 胶料的储能模量远低于 BR,表明 NR 与 BR 对炭黑的亲和力和存在明显的差别,炭黑在 NR/BR 共混胶中



(a)NR+炭黑混炼工艺



(b)BR+炭黑混炼工艺

图5 不同混炼工艺 NR/BR 并用胶的 TEM 照片
容易发生严重的偏析行为。

(3) 随炭黑 N550 用量增大, NR 和 BR 的 $(\tan\delta)_{\max}$ 降低, 二者呈现非常好的线性关系, 可以

用来定量分析炭黑 N550 在其中的分布情况。

(4) 在低硬度 NR/BR 并用胶中, 炭黑 N550 更多地分布在 BR 相中, 混炼工艺对 N550 在 NR/BR 中的偏析有一定的影响, 将炭黑与 NR 制成母胶再与 BR 混合时, 炭黑在 NR/BR 中的偏析行为最弱。

参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 217-235.
- [2] 那洪东. 炭黑在混炼胶中的分散机理[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(10): 21-27.
- [3] Massie J M, Hirst R C, Halasa A F. Carbon Black Distribution in NR/Polybutadiene Blends [J]. Rubber Chem. and Technol., 1993, 66(2): 276-285.
- [4] Wootthikanokkhan J. Distribution of Carbon Black in Natural Rubber/Acrylic Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 248-256.
- [5] Maiti S, De S K, Bhowmich A K. Quantitative Estimation of Filler Distribution Imimmiscible Rubber Blends by Mechanical Damping Studies[J]. Rubber Chem. and Technol., 1992, 65(5): 293-302.
- [6] Portal J, Carrot C, Majeste J, et al. Qualification of the Distribution of CB in NR/PB Blends by DSC[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(8): 1544-1551.

收稿日期: 2015-05-19

Non-uniform Distribution of Carbon Black in Low Hardness NR/BR Blends

LI Guo-qin, LI Pei-jun, ZHAO Shu-gao

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

Abstract: The non-uniform distribution of carbon black N550 in the low hardness NR/BR compound with a blending ratio of 50/50 was studied by using dynamic mechanical analysis (DMA) and transmission electric microscopy (TEM), and the effect of mixing procedure on the distribution of carbon black was investigated. The results showed that, the peak value of $\tan\delta$ decreased linearly with the increase of the addition level of carbon black, which could be used to calculate the carbon black distribution in each phase of NR/BR blend. When the Mooney viscosity values of NR and BR were similar, there were two T_g peaks in the DMA curves of NR/BR blend located exactly at the peaks of NR and BR respectively, which indicated that NR and BR were immiscible. It was found that carbon black N550 was more affinity to BR, and when all carbon black was premixed with NR, better distribution of carbon black in the NR/BR blends was obtained comparing with other mixing procedures, which could reduce the non-uniform distribution of carbon black.

Key words: NR; BR; blend; carbon black segregation; loss factor; mixing procedure