

白炭黑分散性的有效评价研究

冯 鸣,罗洪昱,花曙太,张丽丽,朱舒东,王召栋,刘自光

(山东玲珑轮胎股份有限公司,山东 招远 265400)

摘要:对4种白炭黑及其胶料性能进行分析,确定可评价白炭黑在胶料中分散性的性能项目。结果表明:用白炭黑的常规理化性能及硫化胶的基本物理性能不能有效评价白炭黑的分散性,依据白炭黑激光粒径分布、混炼胶Payne效应、混炼胶门尼粘度及硫化胶耐屈挠性能可有效评价白炭黑的分散性。

关键词:白炭黑;分散性;门尼粘度;激光粒径分布;Payne效应;屈挠性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ330.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)06-43-06

白炭黑是一种高比表面积、高结构和高活性的补强填充材料。分散性是白炭黑重要的性能指标。本工作对4种常用白炭黑及其胶料性能进行全面分析,研究影响白炭黑分散性的关键性能项目,为有效评价白炭黑分散性提供可靠依据。

1 实验

1.1 主要原材料

白炭黑A,B,C,D,其中A为进口高分散性白炭黑,B为国产高分散性白炭黑,C为易分散白炭黑,D为普通白炭黑;溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号SOL6270M,充油量为37.5份,韩国锦湖石化有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石油化工公司产品。

1.2 主要设备与仪器

GK1.5N型密炼机,德国克虏伯公司产品; $\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 开炼机,烟台橡胶机械厂产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;P-200-2PCD型平板硫化机,中国台湾磐石油压工业股份有限公司产品;D-RPA3000型橡胶加工分析仪,德国MonTech公司产品;DKD-K-16801型自动硬度计,德国Bareiss公司产品;CMT-4503型电子拉力试验机,深圳新三思材料有限公司产品;5109型弹性试验机,德国Zwick公司产品;GT-7012-D型磨

耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Eplexor500N型动态粘弹谱分析仪,德国GABO公司产品;WPL-100型屈挠试验机,江都市真威试验机械有限公司产品;EVO MA15型扫描电子显微镜(SEM),德国Carl zeiss公司产品。

1.3 胶料配方

根据ISO 5794-3—2011(E)《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 第3部分:丁苯橡胶(SSBR)和聚丁二烯橡胶(BR)混合物溶液的评价程序》,选用SSBR/BR并用体系评价配方。

胶料配方为:SSBR 96.25,BR 30,白炭黑 80,炭黑N330 6.4,偶联剂Si75 6.4,氧化锌 3,硬脂酸 2,环保芳烃油 11.25,防老剂6PPD 1.5,微晶蜡 1,促进剂DPG 2,促进剂CBS 1.5,促进剂TBzTD 0.2,硫黄 2.1。

1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼分3段进行。

一段、二段混炼在密炼机中进行,一段混炼密炼机转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 1/2白炭黑、炭黑、偶联剂、氧化锌、硬脂酸和环保芳烃油 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 剩余1/2白炭黑、防老剂6PPD、微晶蜡 $\xrightarrow{120\text{ s}}$ 调整转子转速升温至 $155\sim 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{90\text{ s}}$ 排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距4 mm)45 s,下片,停放24 h。

二段混炼密炼机转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{120\text{ s}}$ 调整转子转速保持温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{180\text{ s}}$ 排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距4

作者简介:冯鸣(1989—),女,山东泰安人,山东玲珑轮胎股份有限公司助理工程师,硕士,主要从事橡胶原材料应用研究和配方设计工作。

mm) 45 s, 下片, 停放24 h。
三段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 二段混炼胶→硫黄和促进剂→混炼均匀→下片。

1.5 性能测试

胶料性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑分析

2.1.1 理化性能

4种白炭黑的理化性能如表1所示。从表1可以看出, 4种白炭黑的理化性能无显著差异, 说明基本理化性能无法反映白炭黑的分散性差异。

表1 白炭黑的理化性能

项 目	白炭黑品种			
	A	B	C	D
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	162.39	167.73	160.50	168.29
pH值	6.42	6.52	6.43	6.24
二氧化硅质量分数	0.923 9	0.923 3	0.927 3	0.928 1
水溶物质量分数×10 ²	1.13	1.16	0.88	1.88
加热减量(105℃×2 h)/%	5.83	6.06	6.80	6.03
灼烧减量/%	4.90	4.68	4.60	4.50
500%定伸应力/MPa	15.90	15.68	15.29	15.79
拉伸强度/MPa	23.50	22.17	23.68	21.55
拉断伸长率/%	594	588	608	572

2.1.2 宏观形貌

物质的宏观形貌与其视密度相对应。分别称取10 g白炭黑A,B,C,D置于40 mL烧杯中, 观察其在烧杯中的外观形态及堆积高度, 结果如图1所示。从图1可以看出: 4种白炭黑的外观存在差异, 白炭黑A粒子较均匀, 白炭黑B粒子稍大, 白炭黑C粒子大小不一, 白炭黑D基本为粉末状, 无造粒感; 白炭黑D堆积高度最大, 这主要是由于粉末状物质可包裹大量空气, 较为蓬松, 可以推断白炭黑D在混炼过程中极易飞扬, 不利于混炼吃料, 其他3种白炭黑均为微珠状, 堆积高度相差不大。

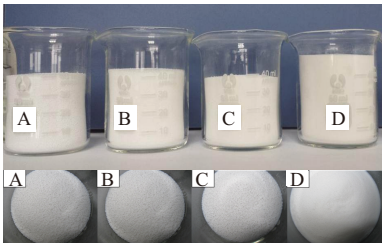
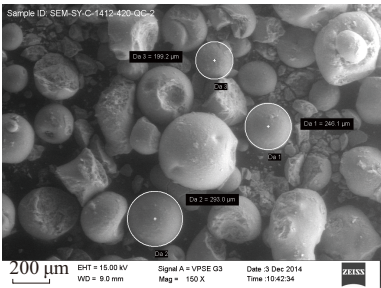


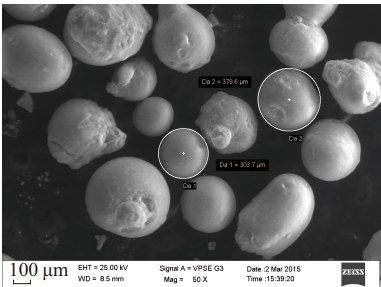
图1 4种白炭黑的宏观形貌

2.1.3 微观形貌

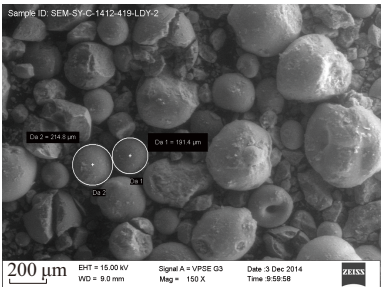
通过SEM观察4种白炭黑的微观形貌。白炭黑的SEM照片如图2所示。从图2可以看出: 白炭黑A,B,C粒子基本为球形, 粒径在200~500 μm之间; 白炭黑D粒子较小、不规则, 基本无球形粒子。



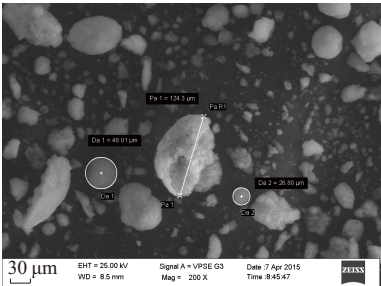
(a) 白炭黑A



(b) 白炭黑B



(c) 白炭黑C



(d) 白炭黑D

图2 4种白炭黑的SEM照片

2.1.4 激光粒径分布

激光衍射法粒径分布测试机理是对白炭黑的水溶液进行超声处理(模拟白炭黑在胶料混炼过程中被分散的过程),再使用激光粒径仪测量被“分散”在水溶液中的白炭黑粒径。一般来说,白炭黑粒径越小,其在橡胶中分散的粒子越小,即分散性越好。

4种白炭黑的激光衍射法粒径分布测试结果如表2所示。从表2可以看出,4种白炭黑的激光粒径及粒径分布范围差异显著,白炭黑A与B的 D_{10} , D_{50} 和 D_{90} 相差不大,分散性较好;白炭黑C分散性居中;白炭黑D分散性较差。

表2 4种白炭黑的粒径分布

项 目	白炭黑品种			
	A	B	C	D
$D_{10}/\mu\text{m}$	0.94	0.85	1.65	3.70
$D_{50}/\mu\text{m}$	2.30	2.08	4.16	9.30
$D_{90}/\mu\text{m}$	4.60	4.11	8.79	20.42
$R(\leq 5\mu\text{m})$	0.93	0.96	0.62	0.19
$R(>18\mu\text{m})$	0	0	0.03	0.15

注: D_{10} , D_{50} , D_{90} 分别为累计粒径分布达到10%,50%,90%时的粒径; $R(\leq 5\mu\text{m})$ 为粒径小于 $5\mu\text{m}$ 粒子的体积分数, $R(>18\mu\text{m})$ 为粒径大于 $18\mu\text{m}$ 粒子的体积分数。

由于填料在胶料中只有分散到粒径小于 $5\mu\text{m}$ 才能表现出补强特性,因此通常认为粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的填料粒子体积分数超过0.9才属于填料分散均匀状态。从表2可以看出:白炭黑A和B的 $R(\leq 5\mu\text{m})$ 都大于0.9,表明白炭黑A和B分散性较好;而白炭黑C和D的 $R(\leq 5\mu\text{m})$ 远未达到0.9,尤其是白炭黑D的 $R(\leq 5\mu\text{m})$ 仅为0.19,表明白炭黑D分散性极差,从理论上讲,白炭黑D可起补强作用的有效体积分数为0.19。综上所述,激光粒径分布中 D_{50} 和 $R(\leq 5\mu\text{m})$ 可以表征白炭黑的分散性,建议轮胎企业对白炭黑激光粒径分布的 D_{50} 和 $R(\leq 5\mu\text{m})$ 进行控制。

2.2 白炭黑应用分析

将4种白炭黑用于胶料中,白炭黑A,B,C,D对应胶料A,B,C,D。

2.2.1 混炼胶外观

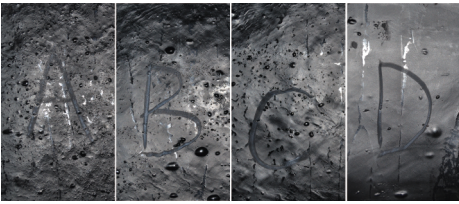
4种白炭黑混炼胶的外观如图3所示。从图3可以看出:4个一段混炼胶均存在不同程度白点,说明白炭黑均未能完全分散,值得注意的是,在一段



(a)一段混炼胶



(b)二段混炼胶



(c)终炼胶

从左到右胶料编号依次为A,B,C,D。

图3 4种白炭黑混炼胶的外观

混炼过程中白炭黑D较难吃入,混炼胶排胶时密炼室内仍有残余白炭黑,需再次返炼,这应当是白炭黑D为粉末状而不利于吃料所致;二段混炼胶“麻面”现象加重,混炼胶A和B的“麻面”现象最严重,混炼胶C居中,混炼胶D较光滑,这表明白炭黑A和B与橡胶的相互作用更强,分散更充分,而混炼胶D与填充炭黑的混炼胶外观相似,表明白炭黑D未在胶料中分散充分;终炼胶A,B和C表面有明显气泡,而终炼胶D外观较光滑,这应是白炭黑D在胶料中硅烷化反应不完全的缘故。

2.2.2 混炼胶门尼粘度

4种白炭黑混炼胶的门尼粘度如表3所示。从表3可以看出:4种白炭黑混炼胶的门尼粘度存在显著差异;4种白炭黑的各段混炼胶门尼粘度变化

表3 4种白炭黑混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100℃]

项 目	胶料编号			
	A	B	C	D
一段混炼胶	76	83	101	108
二段混炼胶	52	57	64	74
终炼胶	42	44	51	57

趋势基本一致;门尼粘度由小到大的胶料排序为:A和B(A与B相近,下同),C,D。混炼胶门尼粘度差异应是由白炭黑在胶料中的分散性差异造成的,白炭黑分散性越差,胶料门尼粘度越大,这说明白炭黑分散性由好到差的胶料排序为:A和B,C,D。

根据上述分析,混炼胶门尼粘度可表征白炭黑分散性:混炼胶门尼粘度越低,白炭黑在胶料中的分散性越好。

2.2.3 混炼胶Payne效应

混炼胶中的填料-填料和聚合物-填料网络结构随着应变增大而受到破坏,填料之间相互作用减弱,导致弹性模量(G')随着应变增大而减小,这种现象称为Payne效应。小应变(0.1%)下 G' 与大

应变(100%)下 G' 的差值 $\Delta G'$ 越大,表明被破坏的填料网络结构越多,即填料分散性差。由于白炭黑表面硅羟基极性过强,白炭黑在橡胶基质中易由于极性作用而聚集;加入硅烷偶联剂可对白炭黑表面改性,减少白炭黑聚集。通过使用RPA3000橡胶加工分析仪加热加速白炭黑聚集,研究加热前后胶料Payne效应差异,可评价硅烷偶联剂对白炭黑的改性程度。

二段混炼胶的 G' -应变曲线如图4所示,加热前后 $\Delta G'$ 及白炭黑聚集程度如表4所示。从图4和表4可以看出:加热前 $\Delta G'$ 表征的白炭黑分散性由好到差的混炼胶排序为:A和B,C,D,与白炭黑激光粒径分布和混炼胶门尼粘度分析结果一致;加

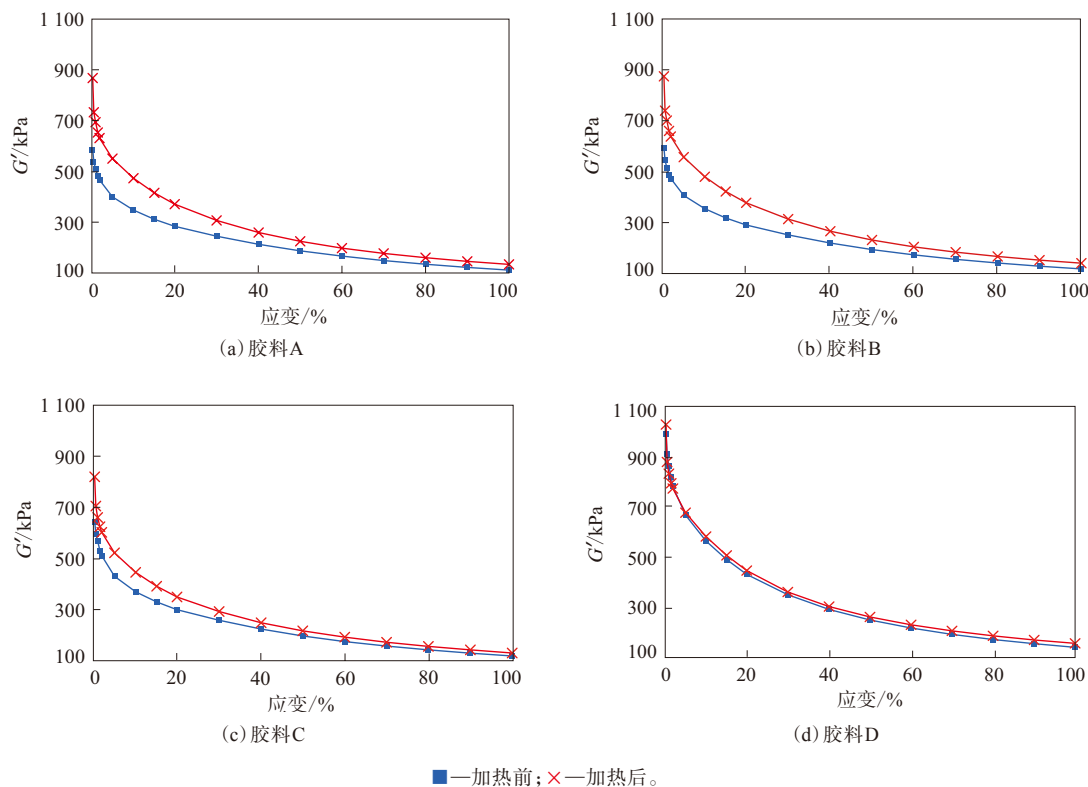


图4 二段混炼胶的 G' -应变曲线

表4 4种白炭黑二段混炼胶加热前后 $\Delta G'$ 及加热后白炭黑聚集程度

项 目	胶料编号			
	A	B	C	D
$\Delta G'/\text{kPa}$				
加热前	350.7	400.0	513.0	870.0
加热后	621.6	653.0	743.0	897.0
加热后白炭黑聚集程度/%	77.2	63.3	44.8	3.1

热后 $\Delta G'$ 增大,Payne效应增强,表明白炭黑出现聚集;加热后混炼胶白炭黑分散性排序与加热前一致。

值得一提的是,4种混炼胶中白炭黑聚集程度差异较大,白炭黑D加热后聚集程度最小,白炭黑C居中,白炭黑A和B最大,这主要是由于加热前白炭黑D和白炭黑C在胶料中的分散颗粒较大,加热后可

再聚集的量相对较少,从而表现出聚集程度差异。

2.2.4 混炼胶硫化特性

混炼胶的硫化特性如表5所示。从表5可以看出,混炼胶的 F_L 变化趋势与门尼粘度一致, $F_{max}-F_L$ 变化趋势也与分散性一致,分散性差的混炼胶 $F_{max}-F_L$ 更大。

表5 4种白炭黑混炼胶的硫化特性 (151 °C)				
项 目	胶料编号			
	A	B	C	D
$F_L/(dN \cdot m)$	1.45	1.62	1.91	2.69
$F_{max}/(dN \cdot m)$	12.48	12.43	13.92	15.37
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	11.03	10.81	12.31	12.68
t_{10}/min	3.38	3.52	3.23	3.68
t_{25}/min	4.25	4.52	3.97	4.72
t_{30}/min	4.42	4.68	4.10	4.93
t_{60}/min	5.25	5.62	4.82	5.98
t_{90}/min	7.95	8.57	7.48	9.18

2.2.5 硫化胶性能

(1) 物理性能

硫化胶的物理性能如表6所示。从表6可以看出:硫化胶的硬度和100%定伸应力变化趋势与 $F_{max}-F_L$ 一致,表明分散性差的白炭黑具有较高的低应变模量;根据白炭黑补强机理,填料分散性越好,硫化胶耐磨性能越好,而4个硫化胶的阿克隆磨耗指数变化趋势与DIN磨耗指数不同,说明DIN磨耗指数和阿克隆磨耗指数与白炭黑分散性无对

表6 4种白炭黑硫化胶的物理性能				
项 目	胶料编号			
	A	B	C	D
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	42	44	45	57
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	39.72	43.98	36.08	45.40
硫化胶性能 (151 °C × 30 min)				
邵尔A型硬度/度	55	55	58	61
密度/(Mg · m ⁻³)	1.17	1.17	1.17	1.17
100%定伸应力/MPa	1.66	1.64	1.89	2.52
300%定伸应力/MPa	8.64	8.74	10.21	10.30
拉伸强度/MPa	12.71	12.86	14.51	12.70
拉断伸长率/%	394	392	393	358
DIN磨耗指数	115	116	141	161
阿克隆磨耗指数	202.7	259.6	236.0	191.7
回弹值/%	70.4	68.4	70.3	69.0
100 °C × 48 h老化后				
100%定伸应力/MPa	2.25	2.14	2.53	3.40
300%定伸应力/MPa	11.03	10.93	12.43	12.40
拉伸强度/MPa	11.86	11.63	14.43	12.50
拉断伸长率/%	322	314	332	300

应关系,不能评价白炭黑的分散性。

4个硫化胶的硬度差异明显,如果从填料对硫化胶硬度的补偿作用来换算,胶料A与C的白炭黑用量相差7份,胶料A与D的白炭黑用量相差14份,但是实际上这些胶料中的白炭黑用量并无差异。这可能是因为硬度测试时硬度计针头接触硫化胶中较大的填料聚集颗粒,出现填料局部过度“补强”,导致测得的硬度增大。

4个硫化胶物理性能的差异不如白炭黑激光粒径分布、混炼胶门尼粘度和Payne效应的差异显著,说明根据硫化胶基本物理性能不能有效评价白炭黑分散性。

(2) 动态粘弹性能

动态粘弹性能中,0 °C时的损耗因子(tanδ)表征硫化胶的湿滑路面抓着性能,25 °C时的tanδ表征硫化胶的干路面抓着性能,60 °C时的tanδ表征硫化胶的滚动阻力。4个硫化胶的动态粘弹性能如图5和6及表7所示。从图5和6及表7可以看出,

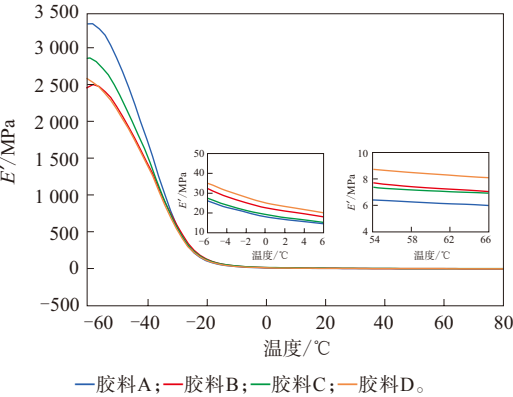


图5 4种白炭黑硫化胶的储能模量(E')-温度曲线

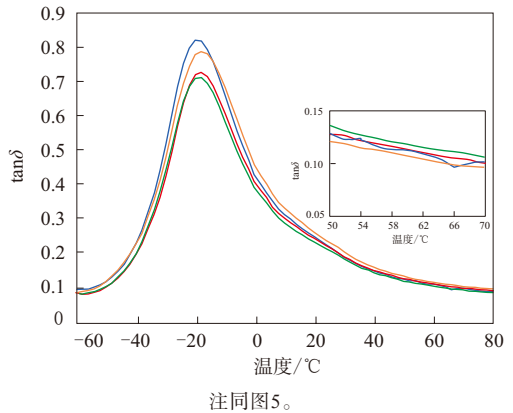


图6 4种白炭黑硫化胶的tanδ-温度曲线

表7 4种白炭黑硫化胶的 $\tan\delta$

项 目	胶料编号			
	A	B	C	D
0℃时的 $\tan\delta$	0.430	0.410	0.390	0.460
25℃时的 $\tan\delta$	0.220	0.220	0.210	0.230
60℃时的 $\tan\delta$	0.113	0.114	0.107	0.118

除硫化胶C外,硫化胶A,B和D的 $\tan\delta$ 与白炭黑分散性呈现相关性,硫化胶 $\tan\delta$ 大,白炭黑分散性差,但是硫化胶D与A在60℃时的 $\tan\delta$ 仅相差0.005,差异并不显著,说明根据硫化胶动态粘弹性能不能有效评价白炭黑分散性。

(3) 屈挠试验

对硫化胶进行屈挠试验,观察裂口级别达到1,2,3级(针眼数小于10为1级,裂口长度小于0.5 mm为2级,裂口长度为0.5~10 mm为3级)时的屈挠次数。硫化胶的耐屈挠性能如图7所示。从图7可以看出:硫化胶A和B的耐屈挠性能相近,差别不大;硫化胶C和D的耐屈挠性能明显较差,其中硫化胶C的耐屈挠性能优于硫化胶D。

耐屈挠性能可反映硫化胶的应力集中情况,硫化胶D的耐屈挠性能较差,这从另一个角度说明白炭黑D在胶料中的分散性较差,较大粒子的白炭黑在胶料中成为应力集中点,使硫化胶D的耐屈挠性能与白炭黑分散性较好的硫化胶A和B相差明显。

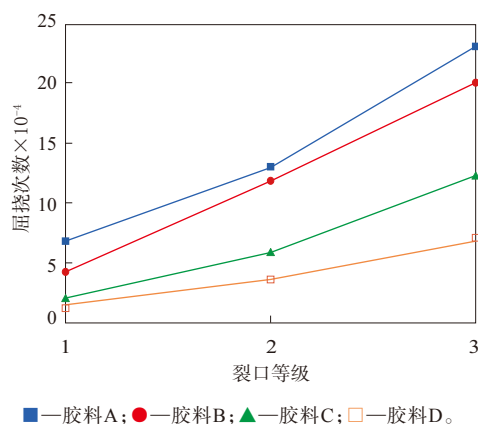


图7 4种白炭黑硫化胶的耐屈挠性能

因此,硫化胶的耐屈挠性能可以较为直观地反映胶料中白炭黑的分散性。

3 结论

(1) 用白炭黑的基本理化性能及其硫化胶的基本物理性能难以有效评价白炭黑在胶料中的分散性。

(2) 依据白炭黑激光粒径分布、混炼胶Payne效应、混炼胶门尼粘度和硫化胶耐屈挠性能可有效评价白炭黑的分散性。

收稿日期:2016-03-23

Effective Evaluation of Silica Dispersion

FENG Ming, LUO Honggang, HUA Shutai, ZHANG Lili, ZHU Shudong, WANG Zhaodong, LIU Ziguang
(Shandong Linglong Tyre Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: Based on the analysis of four kinds of silica and the properties of silica filled rubber compounds, the test items to evaluate the silica dispersion in the compounds were determined. The results showed that the basic physical properties of silica and vulcanized rubber were not effective to evaluate the dispersion of silica. It was found that a method based on the particle size distribution of silica, Payne effect and Mooney viscosity of the compound, and flex resistance of the vulcanized rubber could effectively evaluate the silica dispersion.

Key words: silica; dispersion; Mooney viscosity; laser particle size distribution; Payne effect; flex resistance

欢迎参加“赛轮金宇杯”第19届中国轮胎技术研讨会
征文活动