

白炭黑在环氧化天然橡胶中的应用

何灿忠^{1,2}, 彭政¹, 钟杰平^{1,3}, 许遼¹, 罗勇悦¹, 王光¹

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001;

2. 海南大学农学院, 海南 海口 570228; 3. 广东海洋大学理学院, 广东 湛江 524088)

摘要: 研究在不使用任何偶联剂的条件下, 白炭黑在环氧化天然橡胶 (ENR) 中的应用。白炭黑在天然橡胶 (NR) 中会发生明显的团聚, 而在ENR中的团聚情况可得到明显改善, 且ENR的环氧化程度越高, 白炭黑的分散性越好。ENR白炭黑胶料表现出良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力, 白炭黑用量大于20份时, ENR/白炭黑胶料的压缩生热明显低于NR/炭黑胶料。

关键词: 天然橡胶; 环氧化天然橡胶; 白炭黑; 分散性; 抗湿滑性能; 滚动阻力; 压缩生热

纳米填料在橡胶基体中的分散性对胶料的综合性能具有决定性的影响, 有效提高纳米粒子在橡胶中的分散性, 是开发高性能轮胎胶料的关键。环氧化天然橡胶 (ENR) 是天然橡胶 (NR) 经环氧化改性后的产品, 本工作在不使用任何偶联剂的条件下, 在ENR中添加纳米二氧化硅 (白炭黑), 通过ENR分子链上的环氧基团与白炭黑表面硅羟基的相互作用力 (氢键或是化学键), 抑制白炭黑的团聚, 使白炭黑均相分散在橡胶基体中, 以提高胶料的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SCR5, 海南省农垦集团有限公司产品; ENR, 牌号ENR25 (环氧化程度为25%) 和ENR40 (环氧化程度为40%), 中国热带农业科学院农产品加工研究所制备; 沉淀法白炭黑, 牌号Tokusil 225, 江西南吉化工公司产品。

1.2 配方

生胶 (NR或ENR25或ENR40), 100; 白炭黑 (变量), 0~50; 硫黄, 1.5; 氧化锌, 5; 促进剂NS, 1.5; 硬脂酸, 2; 防老剂4020, 2。

1.3 试样制备

一段混炼在开炼机上进行, 将生胶和白炭黑于

50 °C下在开炼机上混炼, 停放过夜。

二段混炼也在开炼机上进行, 在一段混炼胶中加入硫黄、促进剂及其他配合剂, 混炼均匀后出片。

混炼胶停放6 h以上之后, 采用硫化仪测定正硫化时间, 再在平板硫化机上按测得的正硫化时间硫化, 硫化温度150 °C。

1.4 测试分析

(1) 试样断面形态。采用扫描电子显微镜 (SEM) 在发射电压1 kV下观察硫化胶冷冻脆断面, 考察白炭黑纳米粒子在橡胶基体中的分散状态及白炭黑纳米粒子的微观形貌。

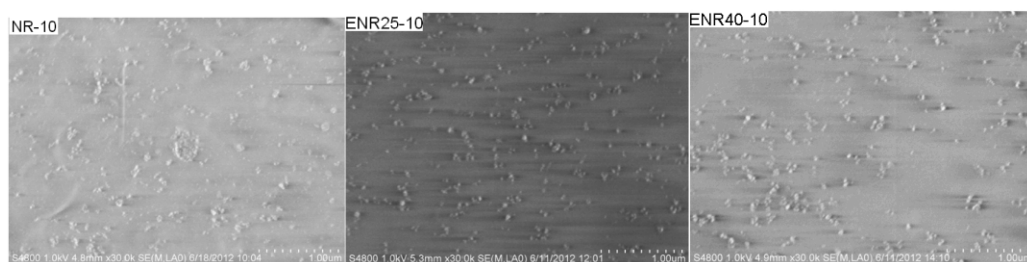
(2) 动态力学性能 (DMA)。采用德国Netzsch公司生产的242C型动态热力学分析仪测试, 测试温度-120~+100 °C, 升温速率5 °C·min⁻¹。静态力0.5 N, 动态力2 N, 振幅50 μm, 比例因子1.1。

(3) 压缩生热性能。采用德国Gabo公司生产的Gabometer 4000型橡胶动态压缩生热仪测试, 测试初始温度30 °C, 频率30 Hz, 载荷240.6 N, 时间30 min (预热5 min, 测试25 min)。

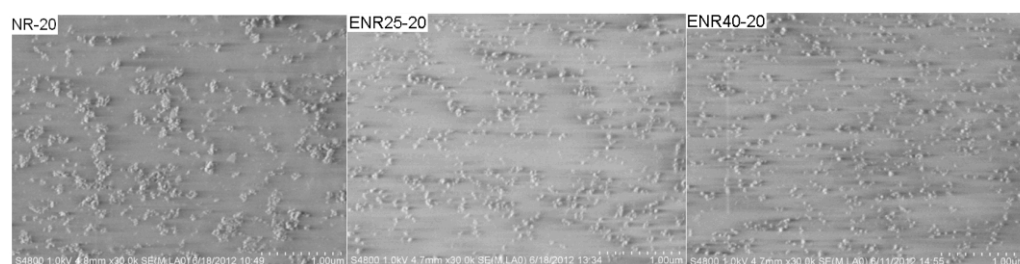
2 结果与讨论

2.1 白炭黑的分散性

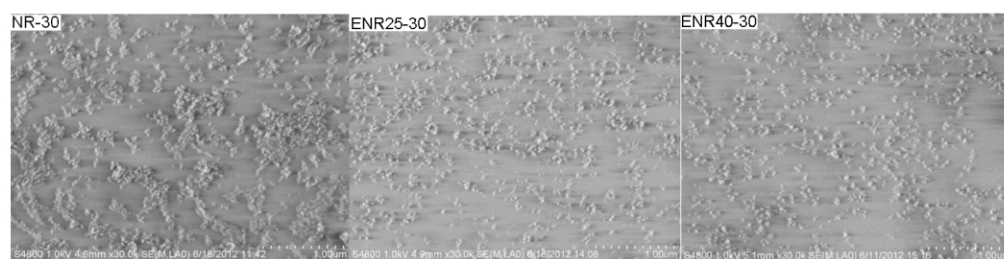
NR/白炭黑和ENR/白炭黑胶料的SEM照片见图1。图中, NR/10份白炭黑的胶料记为NR-10,



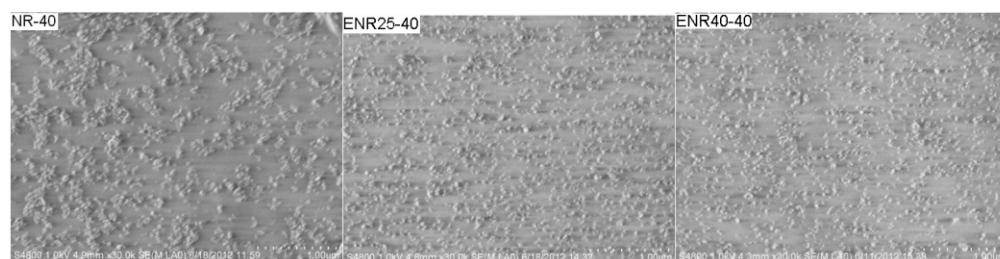
(a) 10份白炭黑胶料



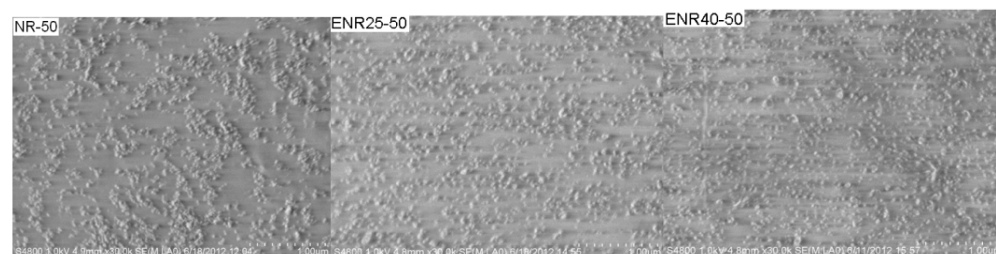
(b) 20份白炭黑胶料



(c) 30份白炭黑胶料



(d) 40份白炭黑胶料



(e) 50份白炭黑胶料

图1 NR/白炭黑和ENR/白炭黑胶料的SEM照片

ENR25/10份白炭黑的胶料记为ENR25-10, ENR40/10份白炭黑的胶料记为ENR40-10, 以此类推。

从图1可以看出:白炭黑在NR胶料中发生了明显的团聚,当白炭黑用量大于20份时胶料中出现了大量的聚集块。这是由于白炭黑具有非常大的表面能,粒子表面含有大量的硅羟基,在不使用任何偶联剂的情况下,白炭黑在NR中的分散性较差。而在ENR胶料中,由于NR分子链中引入环氧基团,白炭黑的团聚情况得到明显改善,白炭黑在ENR基体中呈均相分布,而且ENR40胶料中的白炭黑分散情况优于ENR25胶料,说明ENR环氧基团的含量越高,白炭黑在ENR中的分散性越好。

2.2 动态力学性能分析

NR分子链中部分双键环氧化改性后,分子链柔性降低,玻璃化温度(T_g)升高。不添加白炭黑的NR和ENR的胶料损耗因子($\tan \delta$)随温度的变化曲线见图2。可以看出:胶料0℃时的 $\tan \delta$ 随着ENR环氧化改性程度的提高而增大,表明胶料动态滞后损失变大,抗湿滑性能提高。ENR25和ENR40胶料0℃时的 $\tan \delta$ (表征抗湿滑性)大于NR胶料,60℃时的 $\tan \delta$ (表征滚动阻力)小于NR,表明其抗湿滑性能和滚动阻力同时得到改善。

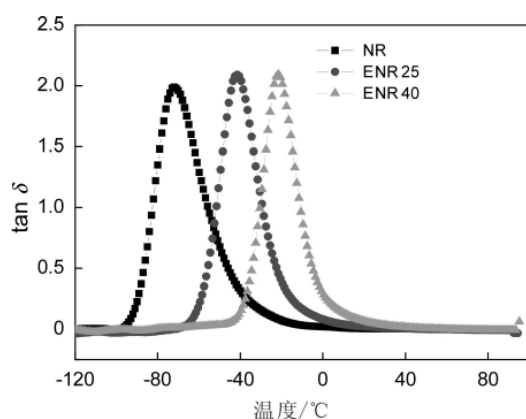
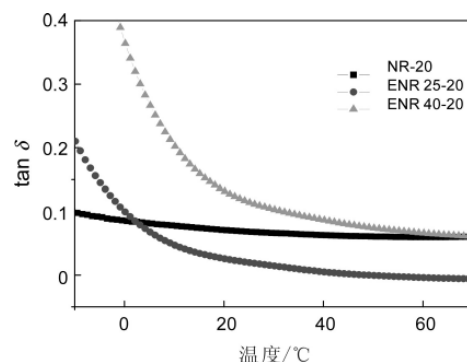
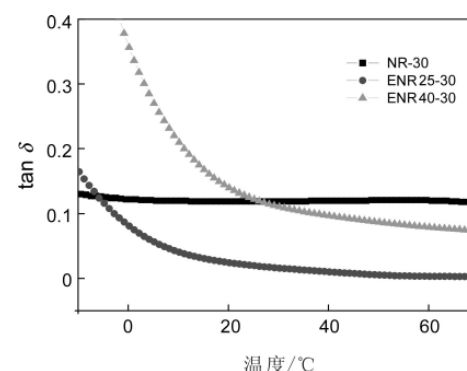


图2 不添加白炭黑的NR和ENR胶料 $\tan \delta$ -温度曲线

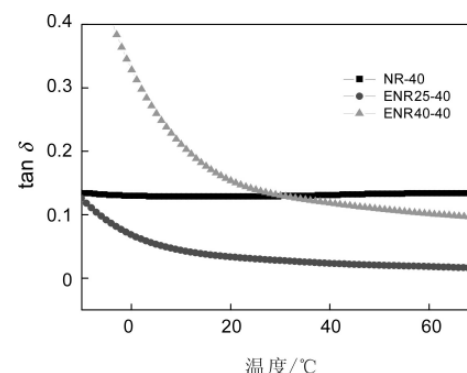
NR/白炭黑和ENR/白炭黑胶料的 $\tan \delta$ 随温度的变化曲线见图3。可以看出:白炭黑加入后,ENR40胶料的抗湿滑性能均优于NR胶料,ENR25的滚动阻力小于NR胶料;白炭黑用量为20份时,ENR40胶料的滚动阻力与NR胶料相当,而当白炭



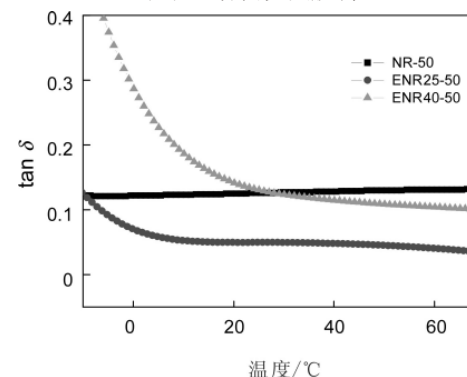
(a) 20份白炭黑胶料



(b) 30份白炭黑胶料



(c) 40份白炭黑胶料



(d) 50份白炭黑胶料

图3 NR/白炭黑和ENR/白炭黑胶料 $\tan \delta$ -温度曲线

黑用量大于20份时, ENR40胶料的滚动阻力低于NR胶料; 白炭黑用量为20份时, ENR25胶料的抗湿滑性能与NR胶料相当, 白炭黑用量大于20份时, ENR25胶料的抗湿滑性能低于和滚动阻力均小于NR胶料。

2.3 压缩生热性能

NR/白炭黑和ENR/白炭黑胶料的压缩生热性能见图4。

从图4(a)可以看出: 橡胶环氧化程度提高, 胶料的压缩生热升高, 这是由于NR分子链上含有大量的双键, 分子链的柔顺性好, 分子链间摩擦内耗较低; 随着橡胶分子链上的双键被改性成环氧基团后, 分子链的柔顺性降低, 分子链间的摩擦内耗升高, 因此胶料生热性随橡胶环氧化程度提高而升高。

随着白炭黑的加入, 在动态应力-应变条件下, 胶料的橡胶大分子链之间、橡胶分子链与填料粒子之间、填料粒子之间的相对运动不同步, 由于

橡胶分子链之间的摩擦属于微小的结构间摩擦, 填料粒子之间的摩擦至少属于纳米级颗粒摩擦, 相对而言, 填料的加入使得摩擦更加剧烈, 从而导致胶料整体动态生热大幅提高。填料对胶料动态性能的影响主要来自以下2个方面: 填料与橡胶分子之间的接触界面和填料用量。一般来说, 填料粒径越小, 其比表面积越大, 表面能也就越大, 越易发生团聚以降低表面能, 填料团聚后越难分散, 分散性越差, 胶料的动态性能越不好, 生热越大, 在使用过程中制品内部越容易被高温烧蚀破坏; 填料用量越大, 填料粒子与橡胶分子之间的摩擦部位越多, 动态生热越大。

随着白炭黑用量增大, NR/白炭黑胶料压缩生热迅速增大, 这是由于白炭黑在NR胶料中发生了严重的团聚, 在动态作用下, 填料之间的摩擦占据主导地位。白炭黑用量为20份时, NR胶料生热大于ENR25胶料, 低于ENR40胶料; 当白炭黑用量为30份和40份时, NR胶料的生热明显高于ENR25和

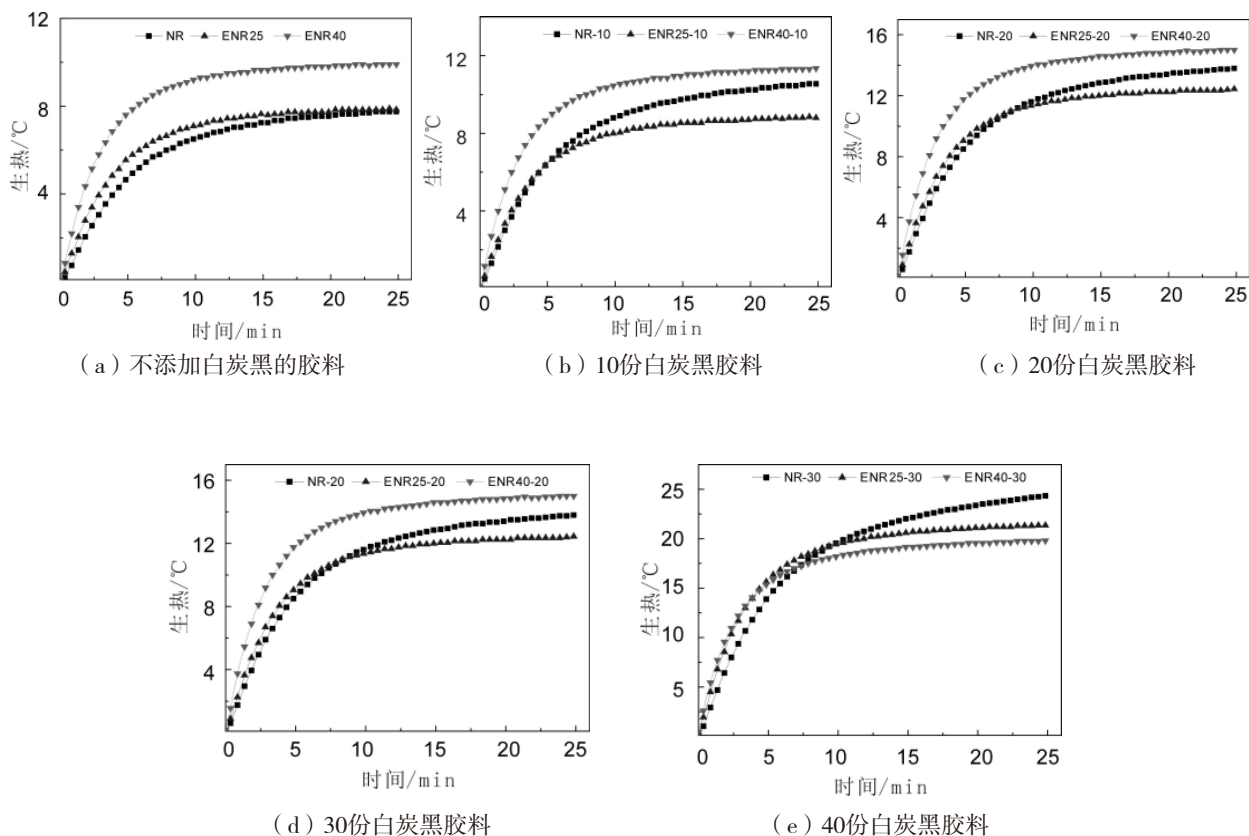


图4 NR/白炭黑和ENR/白炭黑胶料的压缩生热

ENR40胶料。

3 结论

在不使用任何偶联剂的条件下,白炭黑在NR基体中发生明显的团聚,而在NR分子链中引入环氧基团,白炭黑的团聚情况得到了明显的

抑制,且环氧基团的含量越高,白炭黑的分散性越好。ENR/白炭黑胶料具有良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力;在白炭黑用量大于20份后,ENR/白炭黑胶料的压缩生热明显低于NR/白炭黑胶料,这对于高性能绿色轮胎具有重要意义。

Application of Silica in Epoxidized Natural Rubber

He Canzhong^{1,2}, Peng Zheng, Zhong Jieping^{1,3}, Xu Kui¹, Luo Yongyue¹, Wang Guang¹

(1. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences,

Zhanjiang 524001, China; 2. College of Agriculture, Hainan University, Haikou 570228, China;

3. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: The application of silica in the epoxidized natural rubber (ENR) without coupling agent was investigated. Severe aggregation of silica was found in the natural rubber (NR), while in the ENR the aggregation was significantly reduced. In addition, the dispersion of silica could be improved by increase of the epoxidation degree. It was found that the silica filled ENR compounds exhibited good wet skid resistance and low rolling resistance. With more than 20 parts of silica, the silica/ENR compound had much lower dynamic heat build-up than carbon black filled NR.

Keywords: natural rubber; epoxidized natural rubber; silica; dispersion; wet skid resistance; rolling resistance; dynamic heat build up

信息·资讯

2018年全球轮胎帘线需求量将达167万t

全球制造业分析(GIA)公司最近发布了《轮胎帘线:全球战略商务报告》。报告中指出:得益于发展中国家汽车产业蓬勃发展对轮胎需求的增长,到2018年全球轮胎帘线市场需求量将达到167万t。

亚太地区轮胎帘线市场需求量在全球最

大、增长最快,到2018年该地区轮胎帘线需求量的年均复合增长率(CAGR)为10.8%。随着亚太地区国家基础设施的改善,子午线轮胎需求增长,尤其是重型车辆轮胎子午化进程持续,未来几年农业子午线轮胎的需求量增长,钢丝帘线市场具有良好的发展前景。

芦笛