

# 炭黑混炼胶和白炭黑混炼胶的结合橡胶及 Payne效应研究

王宝金,周宏斌,丁元强,张元洪

(怡维怡橡胶研究院有限公司,山东 青岛 266045)

**摘要:**研究天然橡胶(NR)/炭黑、NR/白炭黑、异戊橡胶(IR)/白炭黑混炼胶的结合橡胶含量和Payne效应。结果表明:随着二段混炼胶停放时间延长,炭黑混炼胶的结合橡胶含量增大,Payne效应增强,硫化胶应力应变性能和动态性能等变化不明显;白炭黑混炼胶的结合橡胶含量增大,Payne效应基本不变,硫化胶定伸应力明显提高,动态性能有一定程度改善;白炭黑混炼胶的结合橡胶含量明显大于炭黑混炼胶。

**关键词:**混炼胶;结合橡胶;Payne效应;炭黑;白炭黑;天然橡胶;异戊橡胶

**中图分类号:**TQ330.1;TQ330.38<sup>+</sup>1/<sup>+</sup>3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)07-17-07

结合橡胶是未硫化填充胶中不能被橡胶良溶剂抽提出的橡胶。它一般用来作为与填料-聚合物相互作用有关的填料表面活性的度量,是填料补强橡胶的重要因素之一,非补强性填料一般不会形成这种物质。孙爱玲<sup>[1]</sup>利用橡胶加工分析仪研究了炭黑/橡胶和白炭黑/橡胶混炼胶的动态性能,结果表明随着停放时间延长和停放温度提高,混炼胶中结合橡胶含量增大。张士齐等<sup>[2]</sup>发现在天然橡胶(NR)/白炭黑/偶联剂Si69混炼胶中,随着白炭黑表面羟基含量增大,混炼胶中结合橡胶含量呈增大趋势,与炭黑补强NR混炼胶相比,白炭黑补强NR混炼胶的结合橡胶总质量分数和化学结合橡胶质量分数均较大。张新惠等<sup>[3]</sup>证明结合橡胶含量大的硫化胶模量、硬度和耐磨性提高,拉伸强度和拉伸伸长率却有所下降。黄守政<sup>[4]</sup>发现混炼时间延长和混炼转速增大使丁苯橡胶(SBR)/炭黑N220混炼胶的结合橡胶含量增大,硫化胶的拉伸强度明显提高。

填充胶中填料与橡胶间存在表面能差异,即使填料在橡胶中分散很均匀,填料在胶料储存和硫化过程中也始终有絮凝形成填料网络的趋势。王梦蛟<sup>[5]</sup>从填料网络形成的热力学和动力学方面详细阐述了这一观点。胶料中填料-填料网络结

构程度可以根据弹性模量( $G'$ )-应变曲线测得。应变增大时,填料-填料网络被迅速破坏, $G'$ 急剧下降,即通常所说的Payne效应(如图1所示, $\Delta G'$ 为 $G'$ -应变曲线中最大 $G'$ 与最小 $G'$ 的差值)<sup>[6]</sup>。刘涛等<sup>[7]</sup>利用Payne效应评价了填料分散性、填料间相互作用及填料与橡胶间相互作用。谢隳然<sup>[8]</sup>研究发现混炼胶停放温度越高,停放时间越长,炭黑聚集越明显,Payne效应越强;混炼胶返炼后Payne效应减弱,返炼时间越长,炭黑分散越好,Payne效应越弱。

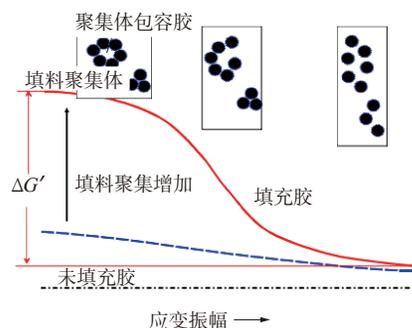


图1 Payne效应示意

混炼胶经密炼机下辅机或开炼机出片后被送入料库堆垛停放,停放后又经历终炼及挤出剪切和硫化过程才最终制成橡胶产品。这个过程中混炼胶的主要变化是:配合剂进一步在混炼胶中分散;橡胶浸润填料,结合橡胶含量增大;填料-

**作者简介:**王宝金(1983—),男,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料性能研究工作。

填料间网络结构程度增大,填料聚集,临时包容胶(Trapped Rubber)<sup>[9]</sup>增多。

本工作将NR/炭黑、NR/白炭黑、异戊橡胶(IR)/白炭黑二段混炼胶按不同设定时间停放,重点测试混炼胶结合橡胶含量及分析Payne效应,对比结合橡胶含量及Payne效应对炭黑胶料和白炭黑胶料性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国产品;IR,俄罗斯产品;炭黑N234,卡博特(中国)投资有限公司产品;高分散性白炭黑Newsil HD165MP,确成硅化学股份有限公司产品;偶联剂Si69,南京曙光化工集团有限公司产品;促进剂NS-80和促进剂CZ-80分别为促进剂NS和CZ的预分散母胶粒(有效成分质量分数为0.8),市售品。

### 1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

组 分	NR/炭黑	NR/白炭黑	IR/白炭黑
NR	100	100	0
IR	0	0	100
炭黑N234	50	0	0
白炭黑	0	50	50
偶联剂Si69	0	6	6
硫黄-80	2	2.5	2.5
促进剂NS-80	1.6	0	0
促进剂CZ-80	0	2	2
抗硫化返原剂	0	0.4	0.4

注:其他组分及用量为氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防护蜡 1,防老剂RD 1.5,防老剂4020 2。

### 1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10~120型密炼机,上海科创有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-M2000AN型硫化仪、GT-3000型万能拉力试验机和RH-2000N型压缩生热仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态热力学分析仪,德国GABO公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料混炼分3段。一段和二段混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一段

混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 2/3填料 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 剩余1/3填料 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 提压砣,清扫 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 排胶。二段混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 氧化锌等小料 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 提压砣,清扫 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 排胶,按设定时间(分别为4,8,16,32,64,128 d)停放。终炼在开炼机上进行,工艺为:二段混炼胶包辊 $\rightarrow$ 硫黄和促进剂 $\rightarrow$ 清扫 $\rightarrow$ 左右各割刀3次 $\rightarrow$ 辊距调至最小,薄通6次 $\rightarrow$ 辊距调至2 mm,下片。

胶料在平板硫化机上硫化。测试强度性能的厚度为2 mm的试样硫化条件为 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ ,测试回弹值和压缩生热的厚试样硫化条件为 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

## 1.5 性能测试

### 1.5.1 结合橡胶含量

每个配方胶料结合橡胶含量测试分两组进行,第1组试样是停放后的二段混炼胶,第2组试样是停放的二段混炼胶在开炼机上加促进剂和硫黄得到的终炼胶。

将试样剪成小碎块,称取约0.5 g样品封包于已知质量的清洁不锈钢网中,室温下在甲苯中浸泡72 h,更换溶剂再浸泡48 h,取出不锈钢网干燥称质量,按式(1)计算结合橡胶含量:

$$R_b = \frac{W_{\text{rg}} - W \cdot (m_i/M)}{W \cdot (m_p/M)} \quad (1)$$

式中, $R_b$ 为结合橡胶质量分数; $W$ 为样品质量; $W_{\text{rg}}$ 为样品中炭黑(或白炭黑)、氧化锌和结合橡胶的质量; $m_i$ 为混炼胶中炭黑(或白炭黑)和氧化锌的用量; $m_p$ 为混炼胶中橡胶用量; $M$ 为混炼胶总用量。

### 1.5.2 物理性能

拉伸性能测试按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》进行;撕裂强度测试按GB 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行;回弹值测试按GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行;压缩生热测试按GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第2部分:压缩屈挠试验》进行;耐磨性能测试按照GB/T 1689—2014《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行。

### 1.5.3 动态性能

采用RPA2000橡胶加工分析仪对终炼胶进行

动态应变扫描,测试温度为60℃,频率为10 Hz,应变振幅为0~100%。

采用EPLEXOR 500N型动态热力学分析仪测定硫化胶的损耗因子( $\tan\delta$ ),测试温度为60℃,频率为10 Hz,应变振幅为0~100%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结合橡胶含量

停放时间(均指二段混炼胶停放时间,下同)对二段混炼胶和终炼胶结合橡胶含量的影响如图2和3所示。

从图2可以看出:在停放初期,3个配方二段混炼胶的结合橡胶含量随停放时间延长快速增大,这是因为橡胶对填料的浸润程度增大,填料对橡胶的吸附更完全;在停放后期,二段混炼胶的结合橡胶含量几乎不再增大,这是因为橡胶对填料的浸润及填料对橡胶的吸附都接近饱和。

从图3可以看出,终炼胶的结合橡胶含量随停放时间延长的变化趋势与二段混炼胶基本一致。

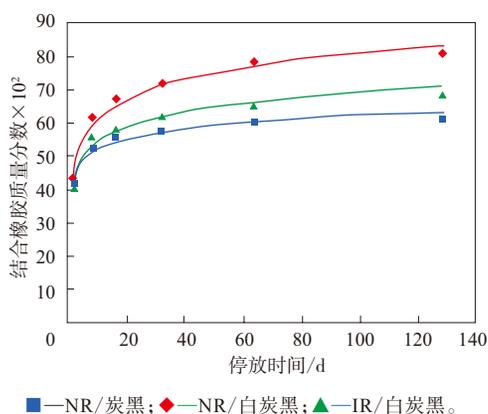


图2 停放时间对二段混炼胶结合橡胶含量的影响

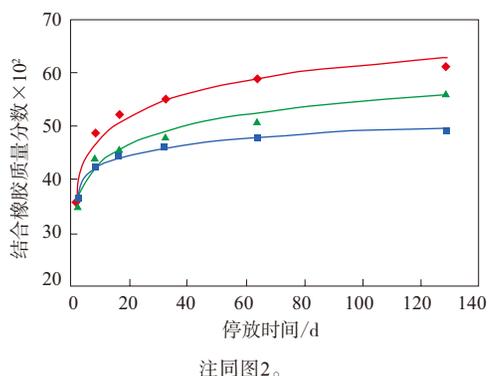


图3 停放时间对终炼胶结合橡胶含量的影响

对比图2和3可以看出:与二段混炼胶相比,终炼胶的结合橡胶含量较低,这是因为剪切力作用虽然进一步提高了填料的分散性,但是也使部分橡胶大分子从填料上脱离,另外剪切力也会使大分子链产生断裂,导致胶料中未结合橡胶含量增大,结合橡胶含量减小;白炭黑混炼胶的结合橡胶含量明显大于炭黑混炼胶,这是因为在硅烷偶联剂的作用下白炭黑与橡胶发生偶联,白炭黑补强NR的结合橡胶总质量分数和化学结合橡胶质量分数均较大<sup>[2]</sup>,所以其结合橡胶含量大;NR/白炭黑混炼胶的结合橡胶含量明显大于IR/白炭黑混炼胶,这应该是NR本身凝胶含量较大所致。

### 2.2 Payne效应

NR/炭黑、NR/白炭黑、IR/白炭黑终炼胶的 $G'$ -应变曲线分别如图4—6所示。

从图4—6可以看出:随着停放时间延长,炭黑终炼胶的 $G'$ 降幅增大,Payne效应明显增强,说明胶料停放过程中填料聚集明显,填料-填料间的网络结构程度较强,终炼过程的剪切也造成一定程

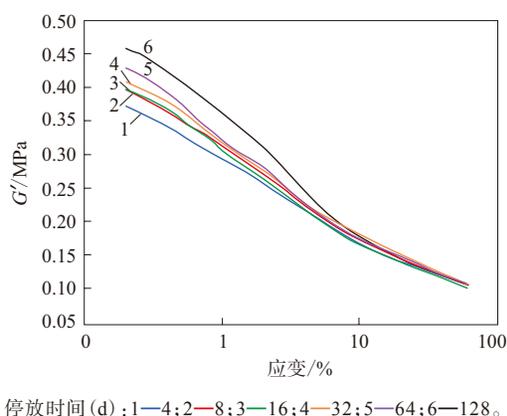


图4 停放时间对NR/炭黑终炼胶Payne效应的影响

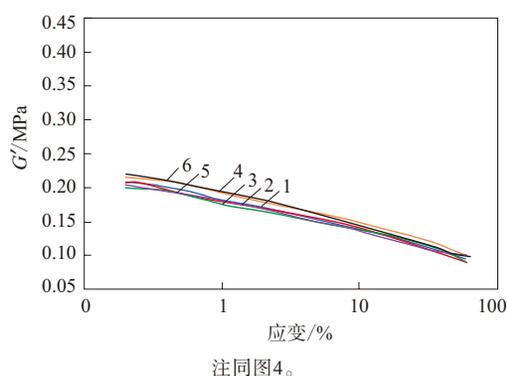
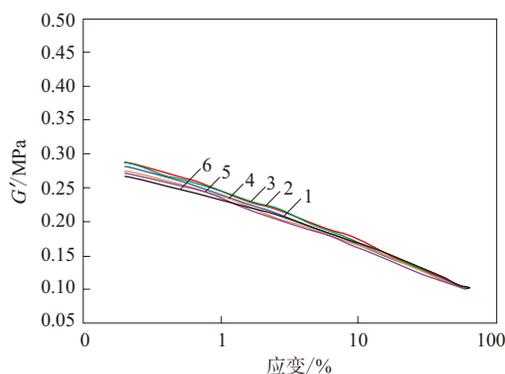


图5 停放时间对NR/白炭黑终炼胶Payne效应的影响



注同图4。

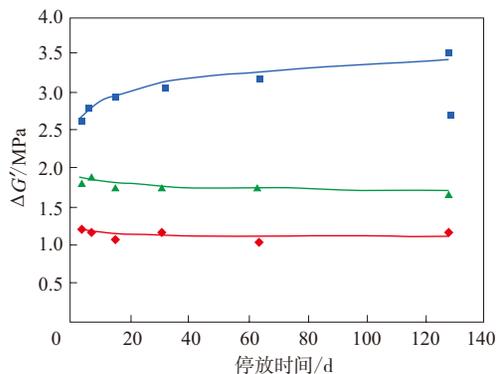
图6 停放时间对IR/白炭黑终炼胶Payne效应的影响。大分子链断裂,这些都使Payne效应增强;白炭黑终炼胶的Payne效应无明显变化,这是因为混炼时硅烷偶联剂对白炭黑进行表面改性,使其对橡胶的亲合力增强,并与橡胶进行偶联反应,填料-填料间的网络结构程度较弱,偶联反应形成的大量结合橡胶加上硅烷偶联剂的硫与橡胶分子链反应形成少量的单硫、双硫或多硫共价键,这些因素很大程度上阻止了填料的聚集和填料网络结构的生成<sup>[10]</sup>。

$\Delta G'$ 可作为Payne效应的度量。通过 $\Delta G'$ 与停放时间的关系曲线可以更清楚地看到Payne效应规律。停放时间对终炼胶 $\Delta G'$ 的影响如图7所示。

### 2.3 拉伸应力应变性能

停放时间对硫化胶拉伸应力应变性能的影响如图8—11所示。

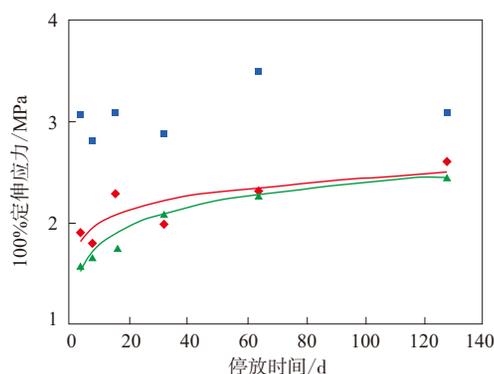
从图8—11可以看出:随着停放时间延长,炭黑硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率有



温度为60℃,频率为10 Hz。

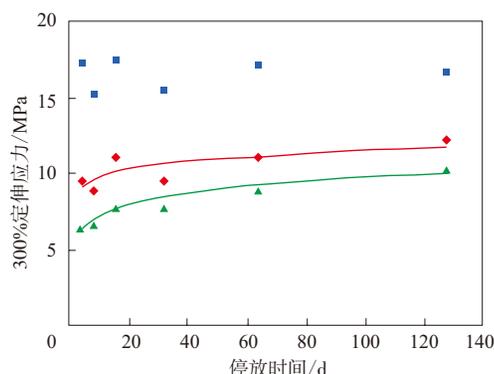
■—NR/炭黑; ◆—NR/白炭黑; ▲—IR/白炭黑。

图7 停放时间对终炼胶 $\Delta G'$ 的影响



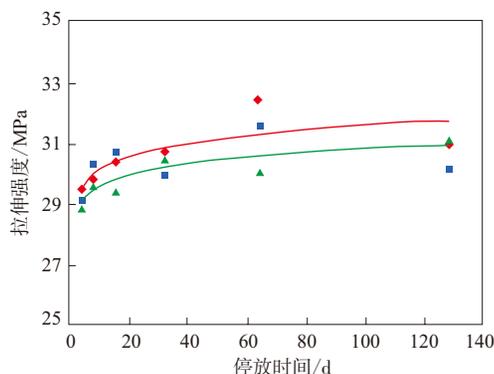
注同图2。

图8 停放时间对硫化胶100%定伸应力的影响



注同图2。

图9 停放时间对硫化胶300%定伸应力的影响



注同图2。

图10 停放时间对硫化胶拉伸强度的影响

波动,但没有一定的趋势;白炭黑硫化胶的定伸应力明显提高,拉伸强度呈略微提高趋势,拉断伸长率呈下降趋势。

分析原因,随着停放时间延长,橡胶对填料浸润程度提高,胶料的结合橡胶含量增大,但是终炼时开炼机剪切使部分结合橡胶脱离甚至大分子断

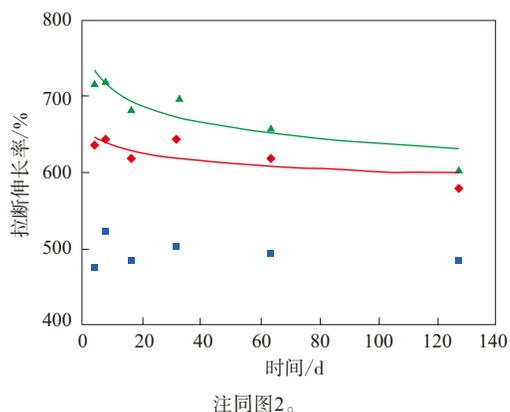


图11 停放时间对硫化胶拉伸伸长率的影响

链;停放过程中填料聚集对硫化胶的拉伸应力应变性能不利,因此炭黑硫化胶的拉伸应力应变性能变化没有明显规律;与炭黑补强NR胶料相比,白炭黑补强NR或IR胶料在混炼过程中发生硅烷化反应,使橡胶与填料形成更稳定的偶联,开炼机的剪切作用对这种化学结合破坏不大,而且这种化学结合形成大量结合橡胶及少量硫键,极大地阻止了填料聚集,因此随着停放时间延长,白炭黑硫化胶的定伸应力增幅明显提高,拉伸伸长率有一定程度减小。

#### 2.4 撕裂强度

停放时间对硫化胶抗撕裂性能的影响如表2所示。从表2可以看出,随着停放时间延长,3个配方硫化胶的撕裂强度总体上呈先提高后下降趋势,但由于硫化胶撕裂强度测试试样制作和测试误差较大,此结论有待于进一步验证。

表2 停放时间对硫化胶撕裂强度的影响  $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 

停放时间/d	NR/炭黑	NR/白炭黑	IR/白炭黑
4	92	90	91
8	112	110	106
16	121	119	107
32	85	111	99
64	91	104	98
128	84	89	110

#### 2.5 弹性、压缩疲劳温升和 $\tan\delta$

停放时间对硫化胶回弹值、压缩疲劳温升和 $\tan\delta$ 的影响分别如图12—14所示。

从图12—14可以看出:随着停放时间延长, NR/炭黑硫化胶的回弹值和压缩疲劳温升基本不变,  $\tan\delta$ 只在停放初期明显增大;白炭黑硫化胶的

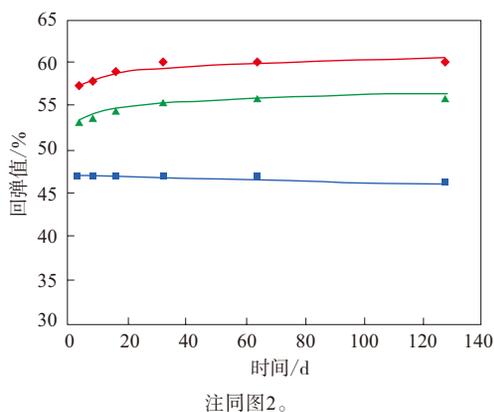


图12 停放时间对硫化胶回弹值的影响

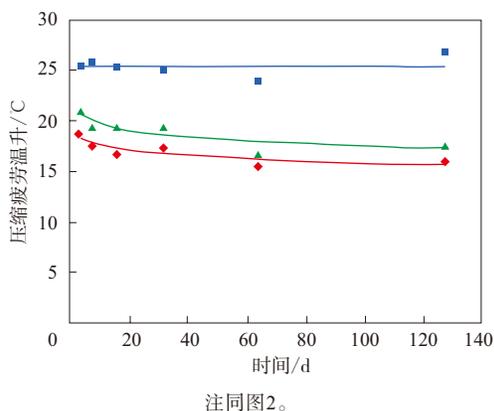
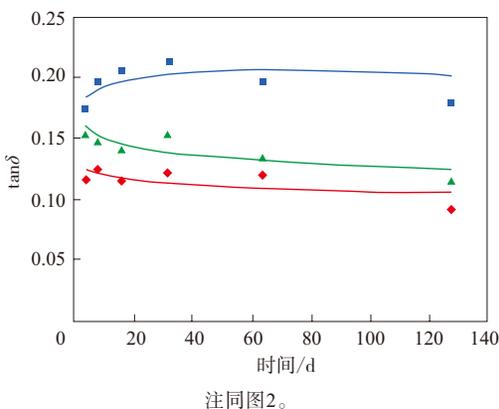


图13 停放时间对硫化胶压缩生热性能的影响

图14 停放时间对硫化胶 $\tan\delta$ 的影响

回弹值在停放32 d之内明显增大,32 d之后趋于平稳;压缩疲劳温升和 $\tan\delta$ 在停放32 d之内有一定程度下降,32 d之后趋于平稳。

分析原因,在二段混炼胶停放过程中炭黑胶料结合橡胶含量增大,说明填料与橡胶产生了更好的结合,但是Payne效应增强,说明同时填料的聚集也在加剧,填料-填料间的网络程度加强,两

种效应同时起作用,加上剪切导致的分子链断裂等降低硫化胶的动态性能,因此炭黑硫化胶的动态性能基本不变;在二段混炼胶停放过程中白炭黑胶料的结合橡胶含量增大,但Payne效应没有明

显变化,因此硫化胶动态性能提高。

## 2.6 耐磨性能

停放时间对硫化胶耐磨性能的影响如表3所示。

表3 停放时间对硫化胶耐磨性能的影响

停放时间/d	阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>			DIN磨耗指数		
	NR/炭黑	NR/白炭黑	IR/白炭黑	NR/炭黑	NR/白炭黑	IR/白炭黑
4	0.169	0.374	0.503	98	101	99
8	0.175	0.290	0.330	106	108	108
16	0.181	0.220	0.215	101	106	113
32	0.164	0.255	0.189	90	108	114
64	0.197	0.380	0.377	102	101	103
128	0.093	0.102	0.096	107	103	101

从表3可以看出:随着停放时间延长,3个配方硫化胶的阿克隆磨耗量波动较大,但没有明显规律;DIN磨耗指数的波动相对较小,但也没有明显变化规律。

## 3 结论

随着二段混炼胶停放时间延长,NR/炭黑、NR/白炭黑和IR/白炭黑二段混炼胶的结合橡胶含量增大,终炼胶的结合橡胶含量相对于二段混炼胶减小;NR/白炭黑混炼胶的结合橡胶含量明显大于NR/炭黑混炼胶;炭黑混炼胶中填料聚集明显,填料网络化程度加剧,而白炭黑混炼胶中填料聚集程度、填料网络化程度基本不变;炭黑硫化胶性能没有明显规律,白炭黑硫化胶的定伸应力和动态性能提高,拉断伸长率下降。

## 参考文献:

[1] 孙爱玲.混炼胶微观结构在混炼、停放及返炼过程中的演变规律研

究[D].青岛:青岛科技大学,2014.

[2] 张士齐,文威,贾红兵,等.白炭黑与NR的相互作用研究[J].橡胶工业,2009,56(3):141-144.

[3] 张新惠,刘亚东.炭黑结合橡胶对天然橡胶性能的影响[J].应用化学,1985,2(4):47-51.

[4] 黄守政.加工工艺对橡胶体系中结合橡胶形成及性能影响的研究[D].广州:华南理工大学,2015.

[5] 王梦蛟.聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学的影响(续1)[J].轮胎工业,2000,20(11):670-677.

[6] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962,6(19):57-63.

[7] 刘涛,陈亚薇,刘东,等.填充胶的Payne效应[J].特种橡胶制品,2015,36(6):76-80.

[8] 谢倬然.加工工艺对混炼胶中炭黑的聚集和分散研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.

[9] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998,71(3):527-528.

[10] 王梦蛟.聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续3)[J].轮胎工业,2001,21(1):38-44.

收稿日期:2017-01-29

# Bound Rubber and Payne Effect of Carbon Black Filled Compound and Silica Filled Compound

WANG Baojin, ZHOU Hongbin, DING Yuanqiang, ZHANG Yuanhong

(EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

**Abstract:** The bound rubber content and Payne effect of natural rubber (NR)/carbon black, NR/silica, polyisoprene rubber (IR)/silica compounds were studied. The results showed that with the storage time of two-stage mixed compound prolonging, the bound rubber content of carbon black filled compound increased, Payne effect increased, and the stress-strain properties and dynamic properties of the vulcanized rubber changed little. For the silica filled compounds, after the storage of mixed compound, the bound rubber content

increased, Payne effect didn't show any change, the modulus of the vulcanized rubber increased and the dynamic properties was improved. In general, the bound rubber content of silica filled compound was much higher than that of carbon black filled compound.

**Key words:** rubber mix; bound rubber; Payne effect; carbon black; silica; natural rubber; polyisoprene rubber

### 我国橡胶防老剂进出口概况

中图分类号:TQ330.38<sup>+</sup>2 文献标志码:D

据中国海关统计,2016年我国橡胶防老剂进口量为6 250.72 t,同比降低42.38%;进口金额为2 538.61万美元,同比降低26.21%;进口平均单价为4 061.31美元·t<sup>-1</sup>,同比增长28.05%。我国防老剂进口主要来自越南、韩国、美国、德国和中国台湾等国家或地区。其中,来自越南的防老剂进口量为990.00 t,占防老剂总进口量的15.84%,同比增长1 275.00%;来自韩国的防老剂进口量为657.91 t,占防老剂总进口量的10.53%,同比降低0.88%;来自美国的防老剂进口量为781.90 t,占防老剂总进口量的12.51%,同比增长25.19%;来自德国的防老剂进口量为792.55 t,占防老剂总进口量的12.68%,同比增长220.04%;来自中国台湾的防老剂进口量为555.64 t,占防老剂总进口量的8.89%,同比降低50.27%。我国防老剂进口海关主要为青岛海关、上海海关、大连海关、南京海关以及天津海关,其防老剂进口量分别占防老剂总进口量的24.20%,19.67%,8.51%,8.51%,8.41%。我国防老剂进口省市主要为山东省、上海市、广东省、江苏省和辽宁省。其中,山东省的防老剂进口量为1 510.79 t,占防老剂总进口量的24.17%,同比降低57.28%;上海市的防老剂进口量为671.63 t,占防老剂总进口量的10.74%,同比增长76.27%;广东省的防老剂进口量为769.26 t,占防老剂总进口量的12.31%,同比降低6.07%;江苏省的防老剂进口量为721.24 t,占防老剂总进口量的11.54%,同比降低28.52%;辽宁省的防老剂进口量为566.89 t,占防老剂总进口量的9.07%,同比增长21.62%。我国防老剂进口主要以一般贸易和进料加工贸易方式为主。其中,一般贸易方式的防老剂进口量为3 177.25 t,占防老剂总进口量的50.83%,同比增长44.13%;进料加工贸易方式

的防老剂进口量为2 841.21 t,占防老剂总进口量的45.45%,同比降低66.42%。

2016年我国防老剂出口量为48 450.34 t,同比增长16.16%;出口金额为9 044.31万美元,同比降低1.97%;出口平均单价为1 866.72美元·t<sup>-1</sup>,同比降低15.60%。我国防老剂主要出口到泰国、日本、印度尼西亚、印度、韩国和中国台湾等国家或地区。其中,对泰国的防老剂出口量为8 945.98 t,占防老剂总出口量的18.46%,同比增长36.38%;对日本的防老剂出口量为7 498.55 t,占防老剂总出口量的15.48%,同比降低0.96%;对印度尼西亚的防老剂出口量为5 010.91 t,占防老剂总出口量的10.34%,同比增长1.03%;对印度的出口量为2 162.70 t,占防老剂总出口量的4.46%,同比降低1.84%;对韩国的防老剂出口量为7 958.28 t,占防老剂总出口量的16.43%,同比增长33.99%;对中国台湾的防老剂出口量为2 133.24 t,占防老剂总出口量的4.40%,同比增长26.51%。我国防老剂出口海关主要为上海海关、天津海关、青岛海关和南京海关,其防老剂出口量分别占防老剂总出口量的26.96%,26.45%,31.06%,10.75%。我国防老剂出口省市主要为江苏省、天津市和山东省。其中,江苏省的防老剂出口量为17 104.41 t,占防老剂总出口量的35.30%,同比增长6.82%;天津市的防老剂出口量为12 138.14 t,占防老剂总出口量的25.05%,同比降低2.90%;山东省的防老剂出口量为14 323.26 t,占防老剂总出口量的29.56%,同比增长65.67%。我国防老剂出口以一般贸易和进料加工贸易方式为主。其中,一般贸易方式的防老剂出口量为41 239.60 t,占防老剂总出口量的85.12%,同比增长32.69%;进料加工贸易方式的防老剂出口量为7 070.30 t,占防老剂总出口量的14.59%,同比降低33.21%。

(崔小明)