

加工工艺对聚异戊二烯类橡胶炭黑分散性与力学性能的影响

冯雪阳^{1,2}, 王玉阁², 贺天成², 王珂^{1,2}, 潘立佳^{1,2}, 陈思源²,
尹园², 孙洪国², 郑雅芳², 卫来¹, 孙昭艳^{1,2}

(1. 伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000;
2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要 天然橡胶、异戊橡胶和仿生橡胶的主要成分均为顺-1,4-聚异戊二烯,但在蛋白质和磷脂等成分上存在一定差异.这些差异可能会导致橡胶对混炼工艺响应不同,使填料在橡胶中的分散性产生差异,进而影响硫化胶的动静态性能.为了探究聚异戊二烯类橡胶在不同混炼工艺下的填料分散性和胶料力学性能变化规律,本文以N220炭黑为填料,研究了天然橡胶、异戊橡胶和仿生橡胶这3种聚异戊二烯类橡胶在4种加工工艺下的炭黑分散性和动静态性能.研究表明,天然橡胶和异戊橡胶的填料分散性和力学性能对炭黑混入时间的响应程度更强,而仿生橡胶响应较弱.随着炭黑混入时间的延长,天然橡胶和异戊橡胶的平均聚集体粒径分别从约22和19 μm下降到约9 μm,下降程度较明显,动静态性能得到提升;而相同工艺条件下仿生橡胶的平均聚集体粒径从约20 μm下降到约16 μm,且炭黑分散状态较差.另一方面,仿生橡胶对塑炼时间响应更加敏感,延长塑炼时间能够显著降低炭黑的平均聚集体粒径并提升橡胶的伸张疲劳性能.为此,本文设计了较长时间(6 min)塑炼结合混炼的工艺,进一步提升了仿生橡胶的伸张疲劳性能.为了明晰仿生橡胶对混炼和塑炼工艺响应性产生差异的原因,探究了不同加工工艺条件下仿生橡胶门尼黏度和分子量的变化规律,发现适中的分子量以及较窄的分子量分布有利于提升胶料的伸张疲劳性能.

关键词 聚异戊二烯类橡胶; 炭黑分散; 加工响应; 力学性能

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240045

Influence of Processing Techniques on Carbon Black Dispersion and Mechanical Performance of Polyisoprene-based Rubbers

FENG Xueyang^{1,2}, WANG Yuge², HE Tiancheng², WANG Ke^{1,2}, PAN Lijia^{1,2},
CHEN Siyuan², YIN Yuan², SUN Hongguo², ZHENG Yafang², WEI Lai¹, SUN Zhaoyan^{1,2*}

(1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics,
College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract The main components of natural rubber, polyisoprene rubber, and bionic rubber are all *cis*-1,4-polyisoprene, but there are certain differences in components such as proteins and phospholipids. These differences in composition may lead to different responses of rubber to compounding processes, resulting in variations in the dispersion of fillers in rubber and subsequently affecting the dynamic and static properties of vulcanized rubber. In order to investigate the variation patterns of filler dispersion and rubber mechanical properties of polyisoprene rubbers under

收稿日期: 2024-01-23. 网络首发日期: 2024-04-23.

联系人简介: 孙昭艳,女,博士,研究员,主要从事高分子物理方面的研究. E-mail: zysun@ciac.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52293471)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52293471).

different mixing processes, this study employed N220 carbon black as a filler and systematically investigated the carbon black dispersion and dynamic/static properties of natural rubber, polyisoprene rubber, and bionic rubber under four processing techniques. The results of the study show that the filler dispersion and mechanical properties of natural rubber and polyisoprene rubber exhibited a stronger response to the carbon black incorporating time, while bionic rubber showed a weaker response. With increasing carbon black incorporating time, the mean agglomerate size of natural rubber and polyisoprene rubber decreased from approximate 22 μm and approximate 19 μm to approximate 9 μm , resulting in a significant improvement in dynamic/static properties. In contrast, under the same processing conditions, the mean agglomerate size of bionic rubber decreased from approximate 20 μm to approximate 16 μm , and the carbon black dispersion state was poorer. On the other hand, bionic rubber showed a more sensitive response to plasticization time, and an extended plasticization time significantly reduced the mean agglomerate size of carbon black, enhancing its tensile fatigue performance. Accordingly, this study designed a process combining a longer plasticization time (6 min) with compounding, further enhancing the tensile fatigue performance of bionic rubber. To elucidate the reasons for the differential response of bionic rubber to compounding and plasticization processes, the study explored the variation patterns of Mooney viscosity and molecular weight of bionic rubber under different processing conditions. It was found that moderate molecular weight and a relatively narrow molecular weight distribution were conducive to improving the tensile fatigue performance of the rubber.

Keywords Polyisoprene-based rubber; Dispersion of carbon black; Processing response; Mechanical property

聚异戊二烯类橡胶在汽车、飞机轮胎以及医疗等领域的应用十分广泛^[1-4], 其中最常见的是天然橡胶(NR), 具有优异的动静态力学性能和加工普适性^[1]. 然而天然橡胶的抗热氧化性能较弱, 这限制了天然橡胶的使用场景. 因此科研人员基于天然橡胶中的主成分高顺式聚异戊二烯结构, 开发了异戊橡胶(IR). 异戊橡胶的耐热氧化性、耐寒性和化学稳定性优于天然橡胶, 但由于缺少天然橡胶中的关键非胶组分, 如蛋白质和磷脂等, 分子之间无法形成较强的相互作用力, 导致其动静态力学性能较差^[2]. 鉴于此, 科研人员提出新的思路, 尝试向异戊橡胶中加入生物蛋白成分以提升异戊橡胶的性能^[5]. 近年来, 研究人员通过对聚异戊二烯进行端基改性和仿生接枝^[6-9], 得到一种新型的聚异戊二烯类橡胶, 即仿生橡胶(BCR), 其强度与定伸应力得到进一步提升^[8,9].

为了提高橡胶的硬度、强度等综合性能, 通常需要对生胶进行炭黑补强^[10-13]. 尽管炭黑与橡胶基体的表面性质相似, 但由于炭黑的粒径较小且拥有较高的表面能, 炭黑在橡胶基体中仍会出现难以分散的问题. 而炭黑分散不均匀会导致硫化胶易出现应力集中现象, 严重影响硫化胶的性能^[14-19]. 因此, 混炼工艺对于橡胶性能至关重要^[20-22].

尽管主要成分均为聚异戊二烯, 但由于改性化学组分的差异, 天然橡胶、异戊橡胶和仿生橡胶的性能对加工工艺的响应程度存在较大差异. 为了探究这3种聚异戊二烯类橡胶的炭黑分散和动静态性能对混炼工艺的响应程度, 本文设计了改变炭黑混入时间(通过调整炭黑与橡胶基体相互作用时间来调控炭黑粒子在橡胶基体中的分散状态)、改变塑炼时间(延长塑炼时间能够增加生胶的可塑度, 使橡胶利于后续加工)及分别引入包辊工艺(包辊能够进一步改善炭黑在橡胶基体中的分散状态)等工艺条件, 对不同加工工艺下橡胶的性能进行了表征和分析. 结合仿生橡胶门尼黏度和分子量在不同混炼工艺下的变化规律, 发现橡胶分子量及其分布是影响硫化胶动静态性能的重要因素之一. 实验结果可为聚异戊二烯类橡胶的混炼工艺设计及提升橡胶材料的伸张疲劳寿命提供一定参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然橡胶(印尼一号烟片胶, 牌号RSS1#), 上海多康实业有限公司; 异戊橡胶(牌号SKI-3S), 俄罗斯卡姆斯克公司; 仿生橡胶(牌号FSJ-19#), 由中国科学院长春应用化学研究所百吨级生产装置制备; 四氢呋喃, 色谱纯, 长春亿特诺科技有限公司; 氧化锌, 大连金石氧化锌有限公司; 炭黑N220, 卡博特

化工(上海)有限公司; 硫磺(OT-20), 山东阳谷华泰化工股份有限公司; 硫磺促进剂 *N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS), 天津科迈化工股份有限公司; 防老剂 *N*-异丙基-*N'*-苯基-对苯二胺(4010 NA), 山东圣奥化学科技有限公司; 硬脂酸(SA), 天津丰益油脂科技有限公司.

GT-7014-H50型平板硫化机、GT-7011-D型曲折试验机、V-3000-A型门尼黏度测试仪及M-3000 AU型无转子硫化仪, 高铁检测仪器(东莞)有限公司; SS-RPMS-01型密炼机和SS-RPMS-02型开炼机, 松恕检测仪器(东莞)有限公司; Premier RPA型橡胶加工分析仪和Disper GRADER α View型补强填料分散度仪, 美国阿尔法科技公司; Z005型万能材料试验机, 兹韦克罗睿测试技术(上海)有限公司; PL-GPC 220型高温凝胶渗透色谱仪(GPC), 美国Agilent科技公司; GZX-9070 MBE型电热鼓风干燥箱, 上海博迅实业有限公司; Sigma300型超低温扫描电子显微镜(SEM), 德国卡尔蔡司公司.

1.2 实验过程

1.2.1 实验配方 橡胶 100 phr(phr指质量份数), 炭黑 N220 52 phr, 氧化锌 5 phr, 硬脂酸 2 phr, 防老剂 4010NA 1.5 phr, 硫磺促进剂 0.8 phr, 硫磺 2.2 phr.

1.2.2 实验工艺 通过4种工艺分别进行实验. (1) 改变炭黑混入时间(IT)工艺: 固定塑炼时间(PT)为0.5 min或6 min, 随后分别进行1.5, 2.5, 3.5, 5.5, 7.5和9.5 min的炭黑混入; (2) 基于改变炭黑混入时间工艺增加包辊工艺: 在改变炭黑混入时间工艺基础上进行. 将改变炭黑混入时间工艺的胶料置于开炼机上, 进行割刀翻炼操作, 割刀翻炼时左右各割3刀, 随后继续包辊操作至5 min时进行排胶; (3) 改变塑炼时间工艺: 将橡胶放入密炼机中, 对体系内各组胶料分别进行0.5, 1, 2, 4, 6和10 min的塑炼, 再进行5.5 min的炭黑混入; (4) 基于改变塑炼时间工艺增加包辊工艺: 在改变塑炼时间工艺的基础上进行. 将改变塑炼时间工艺的胶料置于开炼机上, 进行割刀翻炼操作, 割刀翻炼时左右各割3刀, 随后继续包辊操作至5 min时进行排胶.

具体工艺流程为: 将生胶放入密炼机中按照预定的时间进行塑炼, 塑炼结束后按照配方加入26 phr炭黑以及相应份数的氧化锌、硬脂酸和防老剂, 进行0.5 min炭黑混入, 再加入26 phr炭黑(在一次密炼时炭黑分两次加入的目的是为了防止炭黑飞扑), 按照预定时间进行炭黑混入过程, 待达到预定时间后, 在辊距为2.5 mm的开炼机上进行过辊排胶. 将过辊混炼胶静置12 h, 然后进行二次混炼. 在二次混炼开始前先将胶料从片状剪成条状, 于75 °C鼓风干燥箱中加热10 min, 取出后与硫磺和促进剂一同置于密炼机中, 对胶料进行2 min混炼, 随后在开炼机上进行过辊排胶.

密炼机参数: 填充系数0.75, 初始温度70 °C, 一段工艺转速为60 r/min, 二段工艺转速为30 r/min; 开炼机参数: 前后辊速度比值为1:1.25, 辊距为2.5 mm, 前辊温度为45 °C, 后辊温度为50 °C, 辊速为16 r/min.

硫化胶加工过程: 在145 °C条件下使用平板硫化机对混炼胶进行硫化, 硫化时间为在无转子硫化仪上测定的正硫化时间[TC90(min)], 即胶料从模具中受热开始到转矩达到最小转矩与最大转矩和最小转矩之差的90%的和(M_{90})所需要的时间, $M_{90} = M_L + (M_H - M_L) \times 90\%$ (其中, M_L 为最小转矩, M_H 为最大转矩)的基础上增加5 min, 硫化压力为50 ton(4.9×10^5 N).

1.2.3 实验测试方法 按照GB/T 1232.1-2016方法测试门尼黏度(测试参数为: 测试温度100 °C, 预热1 min, 测试时间4 min, 松弛时间2 min), 即 ML_{100}^{1+4} , 其中, M代表Mooney, L代表使用大转子.

按照GB/T 16584-1996方法测试硫化特性. 裁切混炼胶约6 g, 使用无转子硫化仪进行测试, 3种胶料的测试温度均为145 °C, 测试前胶料被静置8 h以消除应力.

伸张疲劳性能测试选择平行于硫化胶样品压延方向进行裁切, 每组裁切6个矩形试样, 尺寸为100 mm×10 mm×2 mm, 夹具间距为55~100 mm, 标距线距离40 mm, 测试频率为5 Hz, 测试时同一组样品使用同一仪器的6个测试工位测试以排除实验仪器干扰.

参照GB/T 528-2009方法测试拉伸性能. 将尺寸为200 mm×200 mm×2 mm的硫化胶沿着平行于开炼机压延方向进行裁样, 裁切成哑铃状样条, 夹持到万能拉力机上进行拉伸测试. 拉伸速率500 mm/min, 试样厚度为2 mm, 每组试样裁切10个样品进行测试. 测试扯断永久变形时, 将试样拉伸

至断裂, 测试试样恢复 3 min 后的形变值, 扯断永久变形为拉伸部分伸长的增量与初始长度百分比. 参照 GB/T 6030-2006 中方法 E 测试填料分散度. 实验采用 Alpha 科技公司生产的填料分散度仪进行分散度评估等级测试. 对同一实验条件下的样品进行裁切获得 4 个试样, 每个试样采集 5 个区域的分散情况, 对所得试样的测试数据计算平均值及标准差以获取统计数据.

采用凝胶渗透色谱法(GPC)测定混炼胶的分子量. 裁切 6 mg 混炼胶, 使用 4 mL 四氢呋喃溶解 7 d 后, 经 0.45 μm 滤膜过滤后测试橡胶的分子量.

使用超低温扫描电子显微镜观察胶料表面形貌. 将不同混炼时间的硫化胶经液氮淬冷后得到其淬断面, 用导电胶将待测样品固定在测试样品台上, 测试时采用 15 kV 的加速电压以及 10 mA 的电流.

2 结果与讨论

2.1 炭黑分散状态与橡胶性能对混炼工艺的响应程度

炭黑分散状态是影响橡胶材料性能和使用寿命的重要因素^[16,19]. 炭黑分散状态较差的橡胶, 在使用中更易出现应力集中, 从而引起橡胶破坏失效, 影响橡胶材料的性能. 因此, 使橡胶中的填料保持良好的分散状态在橡胶材料的生产和使用过程中至关重要. 本文通过填料分散度仪对胶料中的炭黑分散性进行了定量表征, 并以平均聚集体粒径(Mean agglomerate size)作为评估橡胶填料分散程度的判断依据.

平均聚集体粒径反映了炭黑在橡胶基体中聚集体的尺寸, 其值越小, 表明炭黑分散状态越好. 不同混炼工艺会显著影响橡胶基体中炭黑的分散状态. 为了明晰 3 种橡胶体系的平均聚集体粒径在不同工艺下的变化规律, 分别对改变炭黑混入时间、改变炭黑混入时间并引入包辊、改变塑炼时间以及改变塑炼时间并引入包辊等 4 种工艺下的硫化胶进行平均聚集体粒径测试(改变炭黑混入时间和改变塑炼时间工艺下 3 种橡胶的部分典型炭黑分散状态光学显微图像见本文支持信息图 S1 和图 S2). 由图 1(A)可见, 天然橡胶和异戊橡胶的平均聚集体粒径对改变炭黑混入时间工艺的响应更加显著. 随着炭黑混入时间的延长, 天然橡胶和异戊橡胶的平均聚集体粒径分别从 21~22 μm 和 18~19 μm 下降到 8~9 μm , 下降程度较明显; 在此工艺下, 仿生橡胶的平均聚集体粒径从 20 μm 下降到 15~16 μm 之间. 炭黑在天然橡胶和异戊橡胶中的分散相对容易^[23], 在仿生橡胶中则更困难^[24]. 由图 1(B)可见, 仿生橡胶体系的平均聚集体粒径对塑炼时间更加敏感. 随着塑炼时间的延长, 仿生橡胶的平均聚集体粒径从 15~16 μm 下降到 9~10 μm 之间, 其炭黑分散状态得到了显著改善; 而在此过程中, 天然橡胶和异戊橡胶的平均聚集体粒径始终处于 8~12 μm 之间, 随塑炼时间的延长变化不显著, 展现出良好的炭黑分散状态. 在延长炭黑混入时间和塑炼时间工艺的基础上引入包辊工艺后, 3 种橡胶的平均聚集体粒径出现不同程度的降低, 炭黑分散状态均得到改善, 该现象对于混炼时间较短的橡胶样品尤为明显. 这是由于包辊工艺能够使炭黑在橡胶基体中混合得更加均匀. 在不同混炼工艺下仿生橡胶的炭黑分散状态

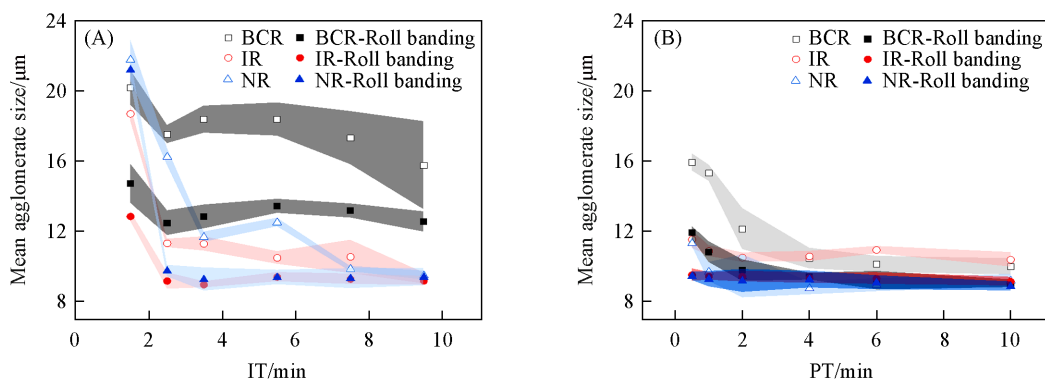


Fig. 1 Mean agglomerate size of carbon black N220 in isoprene rubber, natural rubber and bionic rubber as a function of incorporating time(IT, A) and plasticization time(PT, B)

The shaded areas represent error bars of each curve. (A) PT=0.5 min; (B) IT=5.5 min.

存在巨大差异,其原因可能是仿生橡胶在合成时接枝了改性氨基酸和磷脂等生物成分,在改善橡胶性能的同时会阻碍炭黑等填料的分散^[6-9].

为了探究不同工艺对3种胶料静态性能的影响,对3种橡胶体系的拉伸性能进行了测试.拉伸性能反映了橡胶材料抵抗外力形变的能力.图2(A)和(B)示出了不同混炼工艺下3种橡胶体系的拉伸强度和断裂伸长率的变化规律(改变炭黑混入时间和改变塑炼时间工艺下3种橡胶的应力应变曲线见本

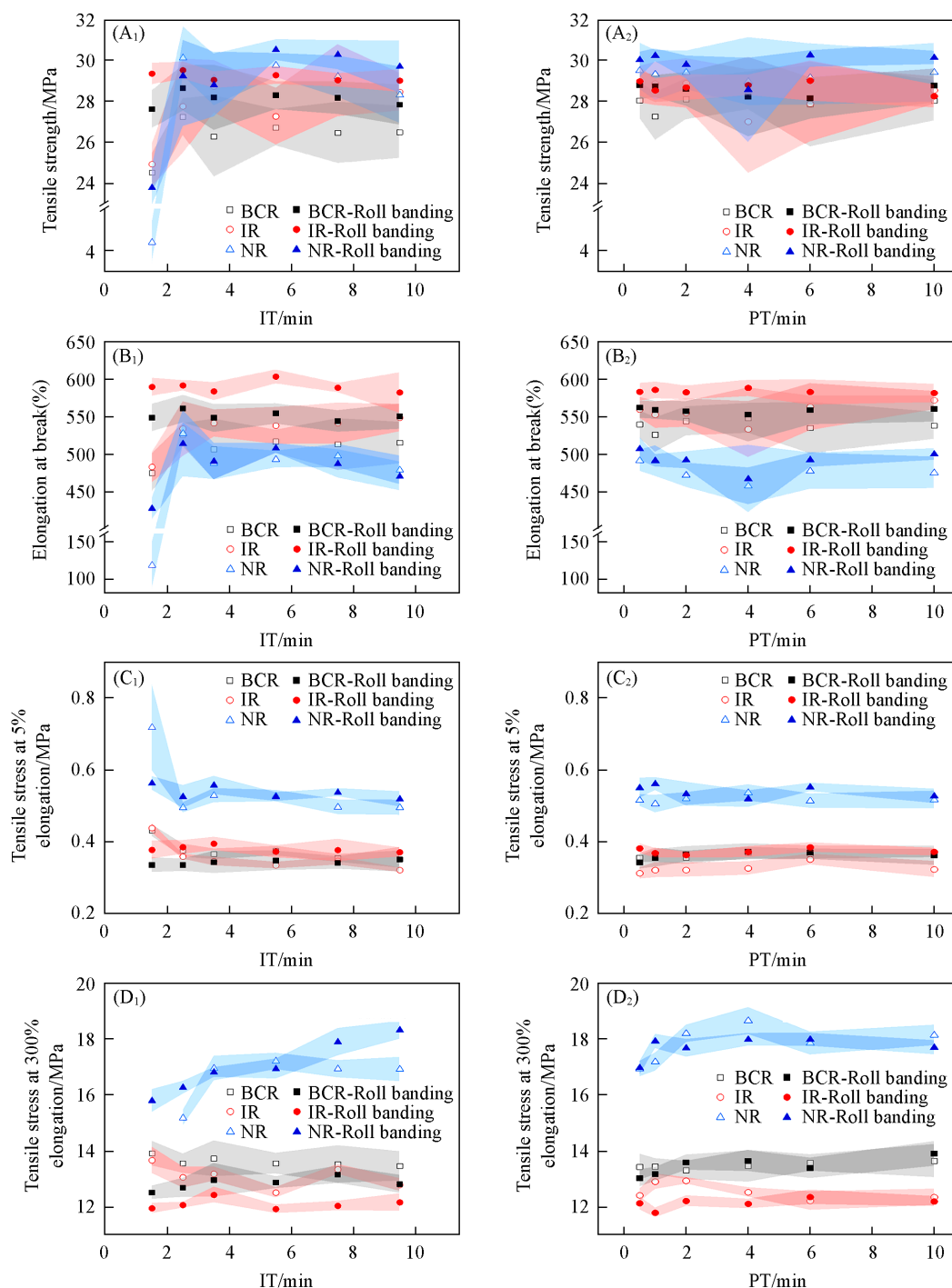


Fig. 2 Tensile strength(A₁, A₂), elongation at break(B₁, B₂), tensile stress at 5% elongation(C₁, C₂) and tensile stress at 300% elongation(D₁, D₂) of isoprene rubber, natural rubber and bionic rubber as functions of incorporating time(A₁—D₁, PT=0.5 min) and plasticization time(A₂—D₂, IT=5.5 min)

The shaded areas represent error bars of each curve.

文支持信息图S3)。在炭黑混入时间为1.5 min时,3种橡胶的拉伸强度和断裂伸长率表现较差;随着炭黑混入时间的延长,由于炭黑的分散状态改善,橡胶的拉伸强度和断裂伸长率得到改善。

随着塑炼时间的延长,3种橡胶的炭黑分散状态得到改善,但其拉伸强度和断裂伸长率改善有限。基于上述两种工艺引入包辊工艺后,胶料的炭黑分散状态均得到改善,拉伸强度和断裂伸长率也更加优异及稳定。这是因为包辊后炭黑分散状态进一步改善且橡胶内部的填料和配合剂分散更加均匀。因此,在炭黑分散状态较差时,填料分散性是影响橡胶拉伸强度和断裂伸长率的主要因素。这可能是因为炭黑在较差分散状态下易成团成簇,胶料出现应力集中从而显著影响橡胶性能;随着炭黑分散状态的改善,其对橡胶拉伸强度和断裂伸长率的影响有限。交联密度及硬度等其它因素对胶料拉伸性能和断裂伸长率的影响开始凸显。

定伸应力反映的是试样拉伸达到指定长度的难易程度。图2(C)和(D)分别表征了不同混炼工艺下3种橡胶体系定伸应力的变化规律。天然橡胶的定伸应力显著高于另外两种聚异戊二烯类橡胶。这可能与自身优异的网络结构有关。混炼工艺的不同会给橡胶定伸应力带来影响,这一方面是由于混炼使橡胶分子链受到剪切,影响橡胶网络的强度;另一方面则是由于炭黑分散状态的不同会使填料聚集状态出现差异,进而影响橡胶定伸应力。因此,混炼工艺一般通过改变橡胶网络结构和填料聚集状态影响胶料的定伸应力。

橡胶材料常应用于周期性应力加载的场景,因此对橡胶材料进行伸张疲劳性能测试很有必要^[25,26]。为了探究不同工艺条件对3种橡胶伸张疲劳寿命的影响,对4种工艺条件下3种橡胶的伸张疲劳寿命进行了测试。从图3可以看出,当混炼时间较短时,3种橡胶的伸张疲劳寿命均较短。这是由于橡胶中炭黑分散较差的位置在反复形变下积累的应力难以耗散,引起能量累积,随测试进行,该处易产生裂纹并逐步扩大,最终导致样品疲劳失效。进一步分析发现,3种橡胶都可以通过延长炭黑混炼时间获得较好的伸张疲劳性能,而随着塑炼时间的延长,仿生橡胶体系的伸张疲劳性能则得到明显改善,能抵抗 $(3\sim 4)\times 10^5$ 次周期应力加载,优于天然橡胶和异戊橡胶。这与3种橡胶在不同混炼工艺下的平均聚集体粒径密切相关。基于两种混炼工艺引入包辊工艺后,炭黑分散状态进一步改善,3种橡胶的伸张疲劳性能都得到较明显的提升。塑炼后异戊橡胶伸张疲劳性能出现下降趋势,这可能是由于异戊橡胶分子链在塑炼工艺下受较强的机械剪切易发生断裂,导致其伸张疲劳性能受损。

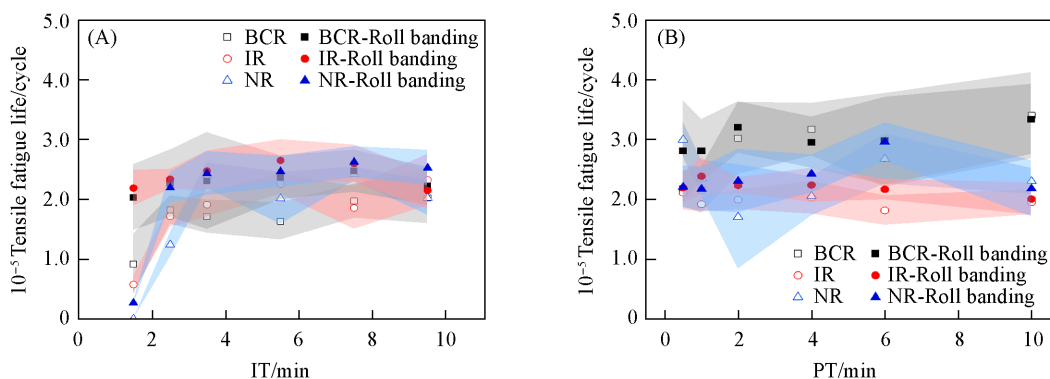


Fig. 3 Tensile fatigue life of isoprene rubber, natural rubber and bionic rubber as functions of IT(A) and PT(B)

(A) PT=0.5 min; (B) IT=5.5 min. The shaded areas represent error bars of each curve.

2.2 塑炼时间对仿生橡胶炭黑分散及动静态性能影响规律

为了探究仿生橡胶的塑炼时间对炭黑分散性和动静态性能的影响规律,设计了塑炼6 min后改变炭黑混入时间的优化工艺,并与塑炼0.5 min后改变炭黑混入时间的结果进行了对比(即塑炼6 min和塑炼0.5 min工艺)(塑炼0.5/6 min后改变炭黑混入时间工艺下仿生橡胶的部分典型炭黑分散状态光学显微照片及SEM照片见本文支持信息图S4~S6)。结果表明,塑炼6 min工艺下,仿生橡胶的平均聚集体粒径在 $10\sim 12\ \mu\text{m}$ 之间,小于塑炼0.5 min工艺下的 $14\sim 20\ \mu\text{m}$ (图4),这意味着其拥有更好的炭黑分

散状态,表明延长塑炼时间是改善仿生橡胶分散状态的有效途径。

为了明晰平均聚集体粒径对仿生橡胶静态力学性能的影响,对塑炼6 min工艺下仿生橡胶的拉伸强度、断裂伸长率、5%和300%定伸应力进行了测试.图5示出了两种工艺下仿生橡胶的静态力学性能与炭黑混入时间的关系(对应的应力应变曲线关系见本文支持信息图S7).塑炼0.5 min工艺下的胶料在较短的混炼工艺下拉伸性能和定伸应力较差,与橡胶的平均聚集体粒径较大关系密切.塑炼6 min工艺下橡胶的拉伸强度和断裂伸长率略优于塑炼0.5 min工艺下的结果[图5(A)和(B)],这表明当炭黑分散性达到一定程度后,进一步提升填料分散性对于橡胶拉伸强度和断裂伸长率的影响并不明显.塑炼6 min工艺下橡胶的拉断永久变形略优于塑炼0.5 min工艺下的结果(见本文支持信息图S8),表明长时间塑炼会导致橡胶基体的弹性回复性能出现下降趋势。

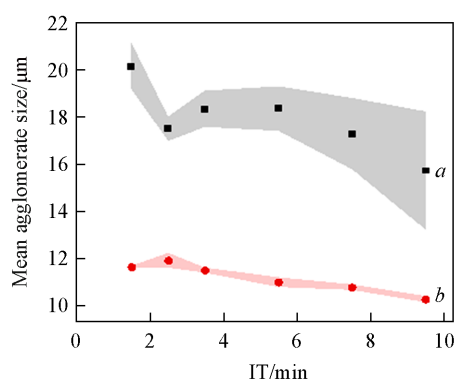


Fig. 4 Mean agglomerate size of bionic rubber as a function of IT

PT/min: a. 0.5; b. 6. The shaded areas represent error bars.

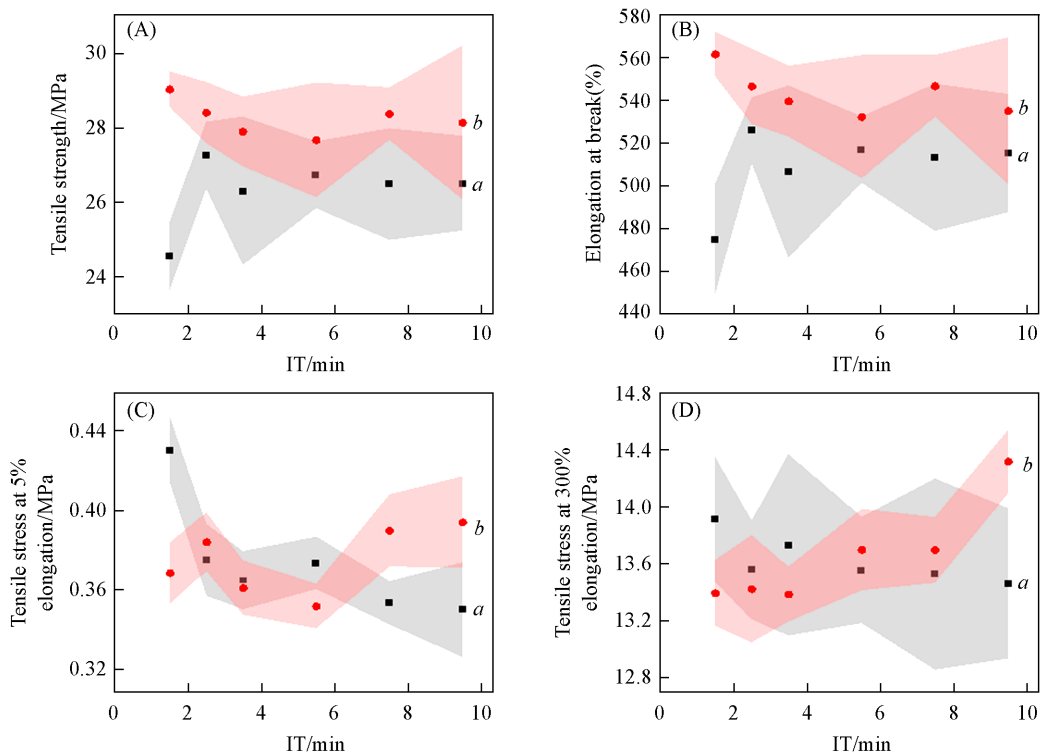


Fig. 5 Tensile strength(A), elongation at break(B), tensile stress at 5% elongation(C) and tensile stress at 300% elongation(D) of bionic rubber as functions of IT

PT/min: a. 0.5; b. 6. The shaded areas represent error bars.

随炭黑混入时间的延长,两种工艺下胶料的5%和300%定伸应力的变化趋势略有不同[图5(C)和(D)].这可能是由于混炼工艺的差异对橡胶分子链的剪切程度不同,进而影响橡胶网络的强度并造成定伸应力的差异.此外,不同混炼工艺下炭黑分散状态的差异也会影响橡胶网络的形成。

为了明晰塑炼时间的差异对仿生橡胶伸张疲劳性能的影响,对工艺优化前后仿生橡胶的伸张疲劳性能进行了测试(图6).结果表明,仿生橡胶的平均聚集体粒径与疲劳性能之间的关系紧密.两种工艺下均呈现随平均聚集体粒径降低,伸张疲劳性能升高的规律.在本文中,塑炼0.5 min工艺下仿生橡胶的伸张疲劳寿命最高可达 2×10^5 次,而在塑炼6 min工艺下,仿生橡胶的伸张疲劳寿命最高可达

4×10^5 次, 超过相同工艺下的天然橡胶和异戊橡胶(塑炼时间为6 min后改变不同炭黑混入时间工艺下天然橡胶和异戊橡胶的伸张疲劳性能数据见本文支持信息图S9). 这说明在良好的炭黑分散状态下, 仿生橡胶伸张疲劳性能表现优异. 同时, 仿生橡胶的其它性能并未出现大幅下降趋势. 因此, 在塑炼6 min工艺下, 仿生橡胶可以替代天然橡胶应用于对伸张疲劳性能要求较高的场景中.

2.3 仿生橡胶伸张疲劳性能的影响因素

橡胶的疲劳性能关系到其使用寿命^[27-29], 因而探索橡胶伸张疲劳寿命的影响因素具有重要意义. 门尼黏度测试是橡胶加工过程中的一项检测手段, 反映了橡胶材料的流动性, 并且能够在一定程度上反映橡胶材料的分子量和炭黑分散状态. 为了探究门尼黏度与仿生橡胶疲劳性能之间是否存在对应关系, 对两种工艺下仿生橡胶的门尼黏度进行了测试, 结果如图7(A)和(B)所示.

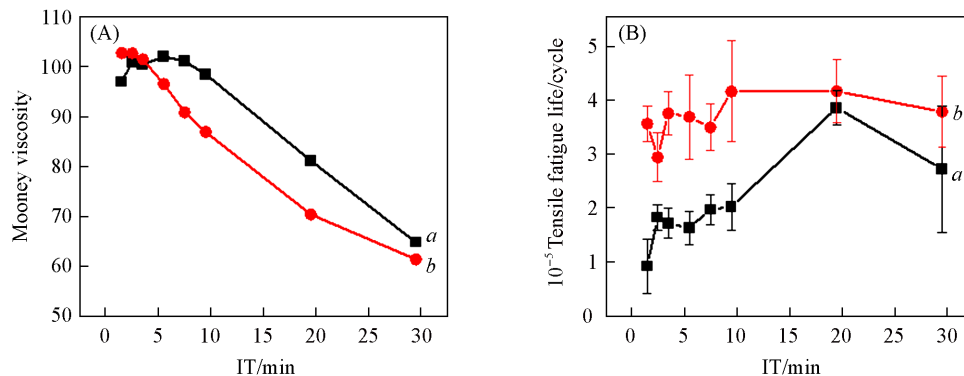


Fig. 7 Mooney viscosity(A) and tensile fatigue life(B) of bionic rubber as functions of IT
PT/min: a. 0.5; b. 6.

在塑炼0.5 min工艺下, 短时间混炼使得仿生橡胶的门尼黏度略微增加, 这可能与初始阶段炭黑在橡胶基体内的混入所致. 随着混炼时间的延长, 门尼黏度显著降低, 表明炭黑在基体中的分散性逐渐改善. 在塑炼6 min工艺下, 随混炼时间的延长, 橡胶的门尼黏度逐渐下降, 表明充分塑炼有助于炭黑在较短混炼时间下的充分混入. 进一步延长混炼时间, 两种工艺下的橡胶门尼黏度均大幅下降, 表明分子链受剪切破坏的程度较严重. 对比两种工艺下胶料的伸张疲劳性能发现, 过长时间的混炼使得胶料的伸张疲劳性能开始下降. 这是由于长时间的混炼导致橡胶基体出现过炼现象, 此时机械剪切力和热氧作用共同导致高分子链段发生严重断裂和裂解, 最终导致橡胶性能下降. 因此, 关注混炼过程中橡胶门尼黏度的变化十分必要.

分子量及其分布是影响橡胶材料伸张疲劳寿命的一大因素. 柔顺性良好的分子链以及较窄的分子量分布能使分子链在受力时更容易耗散和更均匀地分散应力, 从而延长橡胶的伸张疲劳寿命. 因此, 为了探究橡胶分子量对橡胶伸张疲劳寿命的影响规律, 对工艺优化前后仿生橡胶分子量及其分布进行了测试(图8). 随着炭黑混入时间的延长, 在塑炼0.5 min工艺下, 仿生橡胶的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)分别从 2.3×10^6 和 1.1×10^6 下降到 1.5×10^6 和 8.5×10^5 , 其分子量分布指数从约2.0下降到1.8附近, 下降趋势较明显; 而在塑炼6 min工艺下, M_w 和 M_n 分别从 1.3×10^6 和 7.0×10^5 下降到 1.0×10^6 和 5.5×10^5 , 下降趋势较缓慢, 且分子量分布指数在1.8附近波动, 分布较均匀. 工艺优化后(塑炼6 min)的橡胶拥有良好伸张疲劳寿命的原因可能是在获得良好炭黑分散的前提下, 其分子量下降缓慢且分子量分布更均匀, 使得橡胶硫化后所形成的三维高分子网络在面对外力作用时能够更均匀地分散

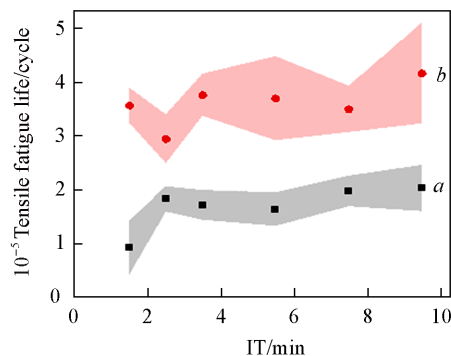


Fig. 6 Tensile fatigue life of bionic rubber as a function of IT

PT/min: a. 0.5; b. 6. The shaded areas represent error bars.

应力,减少裂纹产生,从而改善胶料的伸张疲劳寿命.在合适的门尼黏度下,追求更加均一的分子量分布和更小的炭黑平均聚集体粒径是实现仿生橡胶疲劳寿命增长的重要途径.

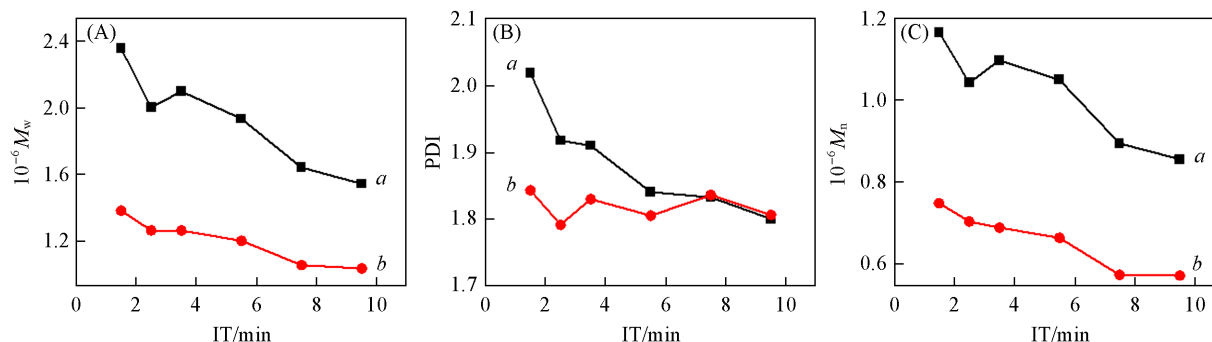


Fig. 8 Weight average molecular weight(A), polydispersity index(B) and number-average molecular weight(C) of bionic rubber as functions of IT

PT/min: a. 0.5; b. 6.

3 结 论

以N220炭黑作为填料,重点探究了3种聚异戊二烯类橡胶的炭黑分散情况以及动静态性能对不同加工工艺的响应程度.结果表明,天然橡胶、异戊橡胶的炭黑分散状态和动静态性能对于炭黑混入时间响应更加显著,仿生橡胶体系炭黑分散状态和伸张疲劳性能则对塑炼时间的响应更为显著.引入包辊工艺能够显著改善3种橡胶的炭黑分散状态及动静态性能,对混炼时间较短的胶料效果尤为显著.不同混炼工艺下仿生橡胶炭黑分散状态存在较大差异的原因可能是仿生橡胶在合成时接枝了改性氨基酸和磷脂等生物成分,在改善橡胶性能的同时会阻碍炭黑等填料的分散.此外,为了探究塑炼时间对仿生橡胶炭黑分散和伸张疲劳性能的影响,设计了塑炼6 min再改变炭黑混入时间的工艺,对比了不同塑炼时间下橡胶门尼黏度和分子量的变化.结果表明,炭黑分散状态和伸张疲劳性能之间存在密切联系,良好的炭黑分散状态是橡胶拥有优异伸张疲劳的前提;门尼黏度对橡胶伸张疲劳寿命有一定影响,混炼过程中应当关注橡胶门尼黏度的变化;更加均匀的分子量分布能够使橡胶更容易分散基体承受的应力,从而改善胶料的伸张疲劳寿命.以上研究工作可以为聚异戊二烯类橡胶的配方和混炼工艺设计提供一定的参考.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503./cjcu20240045>.

参 考 文 献

- [1] Fan Y., Fowler G. D., Zhao M., *J. Clean Prod.*, **2020**, *247*, 119115
- [2] Kawahara S., Nishioka H., Yamano M., Yamamoto Y., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, *4*(4), 2323—2328
- [3] Jendrossek D., Birke J., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2018**, *103*(1), 125—142
- [4] Robertson C. G., Hardman N. J., *Polymers*, **2021**, *13*(4), 538
- [5] Bera A., Ganguly D., Rath J. P., Ramakrishnan S., Kuriakose J., Amarnath S. K. P., Chattopadhyay S., *Mater. Chem. Phys.*, **2023**, *295*, 127151
- [6] Bai C. X., Dai Q. Q., Qi Y. L., Cui L., *Modified Amino Acid Used in Preparing Biomimetic Rubber, Prepared by Reacting Alkyl Aluminum and Amino Acid Raw Materials Under Anhydrous and Anaerobic Conditions, Where Alkylaluminum is Trialkylaluminum, Alkylaluminum Hydride or Alkylaluminum Halide*, CN113861231-A, 2021-12-31(白晨曦,代全权,祁彦龙,崔龙.一种基于氨基酸改性的仿生橡胶及其在制备航空轮胎胎面橡胶中的应用, CN113861231-A, 2021-12-31)
- [7] Bai C. X., He J. Y., Dai Q. Q., Qi Y. L., Cui L., *Modified Fluorosilicone Isoprene Rubber Useful in Rubber Material, Preferably Bionic Aviation Tire Rubber Material, Is Obtained by Preparing Isoprene Monomer, Fluorosilicone Monomer and Proteins*, CN108409975-A, 2018-08-17(白晨曦,贺剑云,代全权,祁彦龙,崔龙.一种改性氟硅异戊橡胶及其制备方法、仿生型航空轮胎橡胶材料及其制备方法, CN108409975-A, 2018-08-17)
- [8] Bai C. X., Dai Q. Q., Cui L., Fan W. F., Dong W., *Bionic Rubber Useful in Preparing Aviation Tyre Tread Prepared by Reacting Isoprene*

- Monomer and Auxiliary Agent Under the Catalysis of Rare Earth Catalyst*, CN113861323-A, 2021-12-31(白晨曦, 代全权, 崔龙, 范卫锋, 董巍. 一种高强度、高定伸应力的仿生橡胶及其制备方法和应用, CN113861323-A, 2021-12-31)
- [9] Bai C. X., Dai Q. Q., He J. Y., Fan W. F., *Preparation of High-strength Aviation Tire Tread Bionic Rubber Involves Mixing Alkyl Aluminum with Ketone Compound to Obtain Alkyl Aluminum Modified Ketone Compound, Mixing with Rare Earth Catalytic Reaction System of Monomer Isoprene, and Reacting*, CN113929803-A, 2022-01-14(白晨曦, 代全权, 贺剑云, 范卫锋. 一种高强度航空轮胎胎面仿生橡胶及其制备方法、应用, CN113929803-A, 2022-01-14)
- [10] Heinrich G., Klüppel M., Vilgis T. A., *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **2002**, 6(3), 195—203
- [11] Chen L., Song L., Li J., Chen P., Huang N., Li L., *Macromol. Mater. Eng.*, **2016**, 301(11), 1390—1401
- [12] Zhang S., Zhong R., Hong R., Hui D., *Nanotechnol. Rev.*, **2020**, 9(1), 170—181
- [13] Qu L., Huang G., Zhang P., Nie Y., Weng G., Wu J., *Polym. Int.*, **2010**, 59(10), 1397—1402
- [14] Alam M. N., Kumar V., Potiyaraj P., Lee D. J., Choi J., *Polym. Bull.*, **2021**, 79(5), 2707—2724
- [15] Bouty A., Petitjean L., Degrandcourt C., Gummel J., Kwaśniewski P., Meneau F., Boué F., Couty M., Jestin J., *Macromolecules*, **2014**, 47(15), 5365—5378
- [16] Choi S. S., Nah C., Jo B. W., *Polym. Int.*, **2003**, 52(8), 1382—1389
- [17] Das S., Chattopadhyay S., Dhanania S., Bhowmick A. K., *Polym. Eng. Sci.*, **2020**, 60(12), 3115—3134
- [18] Davris T., Mermet-Guyennet M. R. B., Bonn D., Lyulin A. V., *Macromolecules*, **2016**, 49(18), 7077—7087
- [19] McGlasson A., Rishi K., Beaucage G., Narayanan V., Chauby M., Mulderig A., Kuppa V. K., Ilavsky J., Rackaitis M., *Polymer*, **2019**, 181, 121765
- [20] Agrawal S. L., Bandyopadhyay S., Dasgupta S., Ameta R., Mukhopadhyay R., Deuri A. S., *J. Elastomer Plast.*, **2016**, 39(4), 335—345
- [21] Kataoka T., Zetterlund P. B., Yamada B., *Plast. Rubber Compos.*, **2013**, 32(7), 291—296
- [22] Sui Y., Lai Q., Nie W., Tang S., Wang C., Bian H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(40), e52971
- [23] Lyu Y. P., Wang Y. G., Gu Q. Q., Zhang Z. C., Xiao J. S., Yin Y., Sun H. G., Zheng Y. F., Sun Z. Y., *Chin. J. Appl. Chem.*, **2022**, 39(12), 1842—1853(吕永鹏, 王玉阁, 谷倩倩, 张之材, 肖建数, 尹园, 孙洪国, 郑雅芳, 孙昭艳. 应用化学, **2022**, 39(12), 1842—1853)
- [24] He T. C., Wang Y. G., Chen S. Y., Yin Y., Sun H. G., Zheng Y. F., Sun Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(8), 20230093(贺天成, 王玉阁, 陈思源, 尹园, 孙洪国, 郑雅芳, 孙昭艳. 高等学校化学学报, **2023**, 44(8), 20230093)
- [25] Steck J., Kim J., Kutsovsky Y., Suo Z., *Nature*, **2023**, 624(7991), 303—308
- [26] Xiang K. L., Xiang P. Y., Wu Y. P., *Mater. Des.*, **2014**, 57, 180—185
- [27] Marco Y., Huneau B., Masquelier I., Le Saux V., Charrier P., *Polym. Test*, **2017**, 59, 67—74
- [28] Fang Y., Dong H., Hao X., Liu Y., Tang D., Zhao H., Zhou W., Sun C., Zhang L., *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, 643, 158707
- [29] Wen M., Wang S., Zhang X., He A., *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 227, 109572

(Ed.: W, K, M)