

Z125与 N234对 NR和 S - SBR硫化胶增强效果的比较

程俊梅 张萍 于广水 赵树高

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室,青岛 266042)

文 摘 在比表面积相近的情况下,探讨白炭黑(Z125)及碳黑(N234)对天然橡胶(NR)和溶聚丁苯橡胶(S-SBR)硫化胶的抗割口增长能力及动态力学性能的影响。结果表明,Z125和N234对NR和S-SBR两种硫化胶的增强效果相差不大;NR硫化胶的抗割口增长能力明显好于S-SBR硫化胶;NR中填充Z125的抗割口增长能力好于N234且随疲劳次数的增加Z125的优势更加明显,而S-SBR中填充N234的抗割口增长能力好于Z125且两者的抗割口增长速率基本不随疲劳次数的增加而改变;Z125使NR和S-SBR硫化胶在0和70下的tan值分别低于N234增强相应硫化胶。

关键词 NR, S-SBR,白炭黑,炭黑,动态力学性能,抗割口增长能力

Comparison of Reinforcing Effect Between NR and S-SBR Filled With Z125 and N234

Cheng Junmei Zhang Ping Yu Guangshui Zhao Shugao

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract In this paper, we discussed the effects of silica Z125 and Carbon black N234 with similar surface area on anti-cut growth ability and dynamic mechanical properties of NR and S-SBR vulcanizates. The results indicated that Z125 and N234 had similar reinforcing effects on NR and S-SBR vulcanizates. And the anti-cut growth ability of NR vulcanizates was much better than that of S-SBR vulcanizates. As for NR, the improving effect of Z125 was obviously better than that of N234, and the positive effect of Z125 on anti-cut growth ability was more and more obvious with the fatigue number increasing. However, compared with Z125, S-SBR vulcanizates reinforced by N234 had better anti-cut growth ability, and anti-cut growth ability of S-SBR/Z125 and S-SBR/N234 were almost unchanged with the fatigue number increasing. tan value at 0 and 70 of NR and S-SBR vulcanizates reinforced by Z125 was lower respectively than that reinforced by N234.

Key words Natural rubber(NR), Solution styrene-butadiene rubber(S-SBR), Silica, Carbon black(CB), Dynamic mechanical properties, Anti-cut growth ability

0 引言

随着工业橡胶制品,尤其是在轮胎行业中白炭黑应用的增多,其作用也越来越多地被认可。相对于炭黑来说,白炭黑的物理机械性能和动态力学性能有哪些优势,如何进一步扩展其应用等就成为当前急需解决的问题。关于白炭黑、炭黑在使用性能方面的比较已有不少报道^[1-3],但都是以相同填充量为标准进行衡量,很少考虑填料本身比表面积的大小对胶料性能的影响。不管对于炭黑还是白炭黑来讲,比表面积都

是其重要的基本参数^[4],不考虑比表面积的大小随意比较炭黑和白炭黑在某方面的性能差异不能准确反映填料本身所引起胶料性能的改变。N234炭黑具有优越的耐磨性能,其BET法表面积为 $126\text{ m}^2/\text{g}$,而白炭黑Z125的BET法表面积为 $125\text{ m}^2/\text{g}$,两者几乎相等。本文通过选用炭黑N234和白炭黑Z125增强NR和S-SBR硫化胶的物理力学性能及动态力学性能比较其增强效果。

1 实验

收稿日期:2009-09-03;修回日期:2009-10-10

作者简介:程俊梅,1980年出生,实验师,主要研究方向为高分子材料结构与性能间的关系。E-mail: junmei_cheng@126.com

1.1 原材料及基本配方

NR、SVR3L,越南产; S - SBR,燕山石化股份有限公司产品,牌号为 2606; Z125 沉淀法白炭黑,青岛罗地亚公司产品; N234 新工艺高结构中超耐磨碳黑:解放军第九七三二工厂生产; 硅烷偶联剂 TESPT (Si69),德国萨公司产品; 其他配合剂均为市售工业级产品。

白炭黑胶基本配方(质量份):生胶(NR或S - SBR)为 100,白炭黑 Z125 为 30,偶联剂 Si69 为 2.4,石蜡油为 3.0,防老剂 BHT264 为 1.0,活性氧化锌为 4.0,硬脂酸为 1.0,PEG4000 为 3.0,促进剂 MBTS 80 为 1.8,促进剂 TS - 80 为 0.3,硫化剂 S - 80 为 1.8。

碳黑胶基本配方(质量份):生胶(NR或S - SBR)为 100,炭黑 N234 为 30,ZnO 为 5.0,硬脂酸为 2.0,促进剂 CZ 为 1.8,芳烃油为 10,S 为 1.5。

1.2 试样的制备

在开炼机上按常规方法将生胶与小料混炼,放置一定时间后测定胶料的正硫化时间(正硫化温度 150),在佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司生产的高精度自动快速前顶开模热压成型机上进行硫化,硫化温度 150。硫化试样停放过夜。

1.3 分析测试

(1)硫化胶硬度按 GB/T531.1—2008 在上海险峰电影机械厂生产的邵尔 A 型硬度计上测定。

表 1 分别填充 30 份白炭黑 Z125 或炭黑 N234 时 NR、S - SBR 硫化胶的物理力学性能

Tab 1 Mechanical properties of NR, S - SBR vulcanizates filled with 30 phr silica Z125 or carbon black N234

硫化胶	拉伸强度 /MPa	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	扯断伸长率 /%	300%定伸应力 /MPa	邵氏 A 硬度
NR - N234	26.3	80.4	788	4.69	58
NR - Z125	22.9	53.5	863	3.40	48
S - SBR - N234	12.1	36.4	521	5.90	70
S - SBR - Z125	12.5	36.5	434	7.70	67

Wang 等^[5]比较了几种橡胶基质和白炭黑的相互作用,发现有机官能团和白炭黑相互作用的强度按以下顺序依次递减:氰基,苯环,双键。炭黑增强橡胶中只存在一种反应:纯基质间的交联,但在白炭黑增强橡胶中则存在基质交联和白炭黑 - 橡胶结合两种现象^[6]。同时,白炭黑增强非极性橡胶的效果很大程度上受白炭黑表面改性效果的影响,总体上看,Z125 和 N234 对两种硫化胶的增强效果相差不多。

2.2 动态力学性能

由图 1 可以看出,在 NR 中填充 Z125 的抗割口增长能力明显好于填充 N234,且随着疲劳次数的增加,两种填料增强的 NR 硫化胶的割口扩展长度相差越来越大;而在 S - SBR 中填充 N234 的抗割口增长能力明显高于填充 Z125,但两者间割口增长长度的差别基本不随疲劳次数的增加而变化。此外,对于同种填料补强的 NR 和 S - SBR 硫化胶来说,NR 硫化

(2)拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率按 GB/T528—1998 在高铁科技股份有限公司生产 GT - AI - 7000M 型电子拉力机上进行,拉伸速率为 500 mm/min。

(3)撕裂强度采用直角形试样按 GB/T529—2008 在 GT - AI - 7000M 型电子拉力机上进行,拉伸速率为 500 mm/min。

(4)抗割口增长能力按 GB/T13935—1992 在 GOTECH 公司生产的曲折试验机上进行预割口屈挠,割口长度为 2 mm,屈挠频率为 300 r/min,共屈挠 50 000 次。测试裂口长度。

(5)动态力学分析(DMA)硫化胶的动态性能测试采用德国 NETZSCH242 型动态分析仪进行。测试条件:频率 1~100 Hz,温度 -100~100,升温速率 3 K/min,最大动态负荷为 2 N,最大振幅为 120 μm,采用双悬臂梁形变模式。

2 结果与讨论

2.1 物理力学性能

由表 1 可以看出,填充 Z125 时 NR 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、300%定伸应力及硬度均低于填充 N234 时的值,而扯断伸长率则稍高于后者;对于 S - SBR 硫化胶来说,Z125 和 N234 的增强效果则相差不多且 300%定伸应力及硬度均明显大于 NR 硫化胶的值,而拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率则相反。

胶的抗割口增长能力显著好于 S - SBR 硫化胶,且炭黑 N234 做补强剂时可明显缩小两者间的差距。

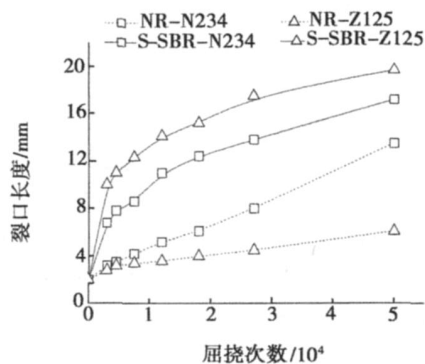
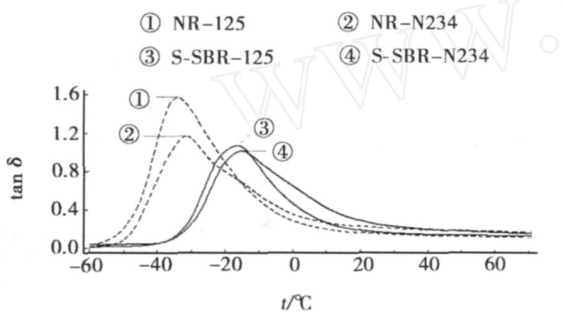


图 1 分别填充 30 份 Z125 和 N234 时 NR、S - SBR 硫化胶的抗割口增长能力

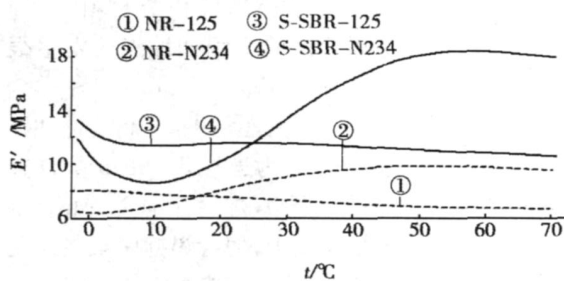
Fig 1 Anti-cut growth ability of NR, S - SBR vulcanizates filled with 30 phr Z125 or N234

表面活性大的补强剂对橡胶分子的吸附能力强,使得承受应力的橡胶分子链段不能很快地通过分子运动产生应力松弛,导致橡胶分子链中的化学键在应力作用下断裂,加快了橡胶的氧化老化反应,此外,活性补强剂还会大幅度提高疲劳过程中的内耗,使胶料温度升高,氧化老化反应加快,耐疲劳老化性能降低^[7]。李长继^[8]的研究也表明在炭黑和白炭黑填充NR硫化胶的抗疲劳性能对比中,后者的内部潜在缺陷较少,裂纹扩展速度和拉断时的应变能密度减少速度较慢,从而获得较长的疲劳寿命。

由图2(a)可以看出,在NR体系中,填充N234胶料 \tan_{\max} 低于Z125的胶料,且 T_g 向高温方向偏移,这可能是由于N234的分散性较好,且与NR橡胶的物理、化学作用较强,对橡胶链段运动束缚较大,从而 \tan_{\max} 值较小;Z125的表面极性较强,由于其预处理方法的限制(混炼时,直接将Si69加入胶中),使白炭黑表面不能得到很好的改性,从而影响其在橡胶中的分散。对于胎面胶来说,一般0时硫化胶的 \tan 越高,70下 \tan 越低,表示该硫化胶在轮胎胶料中的湿抓着力越好,滚动阻力越小。N234增强NR在0和70时的 \tan 值都高于填充Z125,表明填充N234的NR硫化胶的湿抓着力较好,但滚动阻力较高。



(a) \tan



(b) E'

图2 填充30份Z125或N234的NR、S-SBR硫化胶的DMA谱图(10 Hz)

Fig 2 DMA graph of NR, S-SBR vulcanizates filled with 30phr Z125 or N234

在S-SBR体系中,两种填料对S-SBR的影响与在NR体系中相似,但两者对S-SBR硫化胶 \tan_{\max} 值的影响相差不大,这可能与Z125与S-SBR胶结合比NR好有关。从图2(b)可以看出,Z125增强NR和S-SBR的 E' 在高于室温时都低于N234填充相应胶的值,但在低温时,则是Z125填充胶的 E' 较高。四种硫化胶中,S-SBR/N234硫化胶的湿抓着力最高,NR/Z125硫化胶的滚动阻力最小,所以,单一胶种及填料不能获得综合动态性能最好的胎面胶。

3 结论

(1)白炭黑Z125和炭黑N234对NR或S-SBR的增强效果相差不大;白炭黑Z125对S-SBR硫化胶的增强效果稍优于炭黑N234,而炭黑N234对NR硫化胶的增强效果则稍优于白炭黑Z125。

(2)NR硫化胶的抗割口增长能力明显好于S-SBR硫化胶;NR/Z125硫化胶的抗割口增长能力明显好于NR/N234硫化胶,两者间的差距随疲劳次数的增加而增大;S-SBR/N234硫化胶的抗割口增长能力好于S-SBR/Z125硫化胶,两者间的差距基本不随疲劳次数而改变。

(3)白炭黑Z125使NR和S-SBR硫化胶0和70下的 \tan 值低于N234增强胶的值;Z125增强NR和S-SBR的 E' 在高于室温时都低于N234填充相应胶的值,但在低温时,则是Z125填充胶的 E' 较高。

参考文献

- 1 王作龄编译.白炭黑和炭黑及其与橡胶的配合.世界橡胶工业,2001;28(5):46~53
- 2 代云水,翟俊学,张萍等.炭黑DZ13和白炭黑VN3在高性能轮胎胶料中的应用.青岛科技大学学报(自然科学版),2008;29(1):47~52
- 3 黄祖长编译.用原位生成的白炭黑补强NR:与炭黑补强胶料的对比.橡胶参考资料,2002;32(2):25~28
- 4 屈御周编译.白炭黑的分析性能——了解白炭黑补强的关键因素.橡胶参考资料,2000;31(10):35~40
- 5 Wang M J, Wolff S, Donnet J B. Filler-clastomer interactions: part . silica surface energies and interactions with model compounds Rubber Chemistry and Technology, 1990; 64(3): 559
- 6 姚琳编译.硅烷用量对白炭黑填充胶料交联密度的影响.世界橡胶工业,2008;35(2):4~10
- 7 肖建斌,江爱民,焦清锋等.NR/SBR胶料的动态疲劳与断裂特性.高分子材料科学与工程,1999;15(2):136~139
- 8 李长继.补强体系对NR硫化胶疲劳破坏特性的影响.轮胎工业,2007;27(10):602~606

(编辑 任涛)