

填料对 NR/ENR 共混胶性能的影响

赵艳芳 廖双泉 廖建和

(海南大学材料与化工学院, 儋州 571737)

文 摘 研究了炭黑/无机填料对 NR/ENR 共混物性能的影响。结果表明, N660/白炭黑和 N660/碳酸钙填充体系硫化胶的力学性能与相同用量下 N660 单用时的相当, N660/陶土填充体系硫化胶的力学性能稍差。炭黑与无机填料并用均能使共混胶的贮能模量 E' 降低, 且有利于拓宽 NR/ENR 减震材料的减震范围, 炭黑/无机填料并用有利于改善 NR/ENR 共混胶料的加工性能。

关键词 天然橡胶, 环氧化天然橡胶, 填料, 动态力学性能, RPA 分析

Effects of Four Fillers on Mechanical Property and Damping Property of NR/ENR Blends

Zhao Yanfang Liao Shuangquan Liao Jianhe

(College of Materials and Chemical Technology, Hainan University, Danzhou 571737)

Abstract The effect of carbon black inorganic fillers on the mechanical and damping properties of NR/ENR blends was studied. The results show that the mechanical properties of blend vulcanizates filled with N660/silica and N660/ CaCO_3 are similar to those of the blend vulcanized filled with N660, and the mechanical properties of vulcanizate filled with N660/clay is poorer. Different size carbon black mixing and carbon black mixing with inorganic filler can decrease the dynamic storage modulus (E') and broaden the damping range of NR/ENR damping material. The processibility of NR/ENR vulcanizate is improved by N660 mixing with inorganic filler.

Key words Natural rubber, Epoxidized natural rubber, Filler, Dynamic mechanical properties, RPA analysis

1 前言

减震橡胶用于防止或缓冲振动, 广泛用于各种机动车辆、设备仪器、自动化办公设施和家用电器等。世界各国对减震材料的研究和应用都十分重视, 在减震材料的研究中, 填充剂(尤其是炭黑)是除橡胶本身外, 影响胶料动态阻尼特性的显著因素^[1~2]。然而单独使用普通的补强炭黑对提高胶料的阻尼性能在许多场合仍未达到令人满意的程度。因此, 国内外不少专家近年来十分重视对炭黑进行改性后应用于减震橡胶材料的研究^[3~5]。其他填充剂如碳酸钙、碳酸镁、陶土、白炭黑和各种树脂等的补强性虽然较差, 但为了获得规定的动态弹性模量值, 有时也会选用。研究表明轻质碳酸钙用于橡胶减震制品亦有很好的效果^[6]。本文将炭黑分别与三种无机填料并用, 探讨了四种填料对天然橡胶/环氧化天然橡胶(NR/ENR)

共混胶力学、减震及加工性能等的影响。

2 实验

2.1 原材料及配方

天然橡胶, SCR-5, 海南省国营八一总厂产品; 环氧化天然橡胶, ENR-44, 中国热带农业科学院农产品加工设计研究所产品; 炭黑, 湖南邵阳炭黑厂产品; 沉淀白炭黑, 南海林岳橡胶厂提供; 陶土, 海南省定安县陶土厂产品; 轻质碳酸钙, 海南司克嘉橡胶制品有限公司提供; 硫黄、促进剂、氧化锌、硬脂酸、防老剂、软化剂等配合剂均为市售工业品。

配方(质量份): NR 60, ENR 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 硫黄 1.5, 促进剂 CZ 1.5, 促进剂 DM 0.5, HAF 30, 防 D 1.2。

2.2 仪器设备

JTC-752 型开炼机, 呼和浩特新生联合机械制

收稿日期: 2008-10-31; 修回日期: 2009-01-05

基金项目: 海南省教育厅高等学校科学研究项目(批准号: Hkj2009-14)

作者简介: 赵艳芳, 1973 年出生, 副教授, 主要从事高分子材料和加工方面的教学与科研工作。E-mail: zhaoyanfang818@163.com

造厂; XLB - D3508 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂; XL - 50A 型拉力试验机, 广州实验仪器厂; ODR - 100E 硫化仪, 无锡蠡园电子化工设备厂; YS - 25 型压缩试验机, 上海非金属试验机厂; DMA242 动态热机械分析仪, 德国 NETZSCH 公司; 橡胶加工分析仪 (RPA2000), 美国 ALPHA 公司。

2.3 试样制备

在实验用开放式炼胶机上制备混炼胶。混炼加料顺序为: 橡胶 → 硬脂酸 → 小料 (促进剂、氧化锌、防老剂) → 补强填充剂 → 软化增塑剂 → 硫黄。混炼胶停放过夜, 然后用平板硫化机在 145℃ 下以硫化仪测定的正硫化时间 (t_{90}) 硫化试样。

2.4 分析与测试

常规力学性能: 按照 GB/T528—92 以 500 mm/min 的拉伸速率测试。

硫化特性测试: 测定 145℃ 下胶料的焦烧时间 t_{10} 和正硫化时间 t_{90} 。

压缩疲劳生热测试: 按 GB1689—82 测定, 冲程 (5.71 ± 0.03) mm, 频率 (1 800 ± 20) r/min, 恒温室温度 (55 ± 1) °C, 负荷 1.0 MPa, 预热 30 min, 试验 25 min。

动态力学性能测试: 测试条件为频率 5 Hz, 温度范围 -100 ~ 50℃, 升温速率 10℃/min, 液氮冷却。

橡胶加工分析仪 (RPA) 测试: 测试条件为应变扫描, 温度 100℃, 频率 0.1 Hz。

3 结果与讨论

3.1 炭黑/无机填料并用对共混硫化胶力学及压缩疲劳生热性能的影响

表 1 为炭黑 N660 分别和白炭黑、陶土、轻质碳酸

钙并用填料对 NR/ENR 共混硫化胶的性能数据。从表 1 可以看出, 白炭黑和陶土的加入均使共混胶的焦烧时间和正硫化时间延长, 这是由于白炭黑含有羟基、硅氧烷基, 吸附性极强, 能强烈地吸附橡胶中的促进剂、防老剂和其他配合剂, 产生硫化延迟现象; 而陶土板状结构的层面上的一 OH 具有较强的吸附力, 由于它对配合剂, 特别是对硫化促进剂的吸附, 使得正硫化时间延迟。但陶土延迟硫化的程度没有白炭黑大。而轻质碳酸钙的加入, 并用胶料的焦烧时间和正硫化时间变化不大, 表明轻质碳酸钙对 NR/ENR 并用胶的硫化速率没有明显的影响。从表 1 发现, 与单用 N660 的胶料相比, 加有白炭黑、陶土、轻质碳酸钙胶料的邵尔 A 硬度、300% 定伸应力、撕裂强度均有所降低, 扯断伸长率和扯断永久变形均有所增大, 这是由于白炭黑与橡胶之间的浸润性较差, 且其粒子又小, 易形成二次聚集体, 二次聚集体在拉伸过程中将受到不可恢复的破坏, 表现出扯断永久变形大。拉伸强度虽有所降低, 但变化不大, 尤其是 N660/白炭黑并用体系的胶料, 达到了单用 60 份 N660 配合相匹配的值, 出现这种情况的原因推测是白炭黑表面的羟基与 ENR 分子上的环氧基团反应, 而在填充剂和聚合物链之间引起化学键合, 所以白炭黑对环氧化天然橡胶的补强效果显著。

从压缩疲劳温升来看, N660/白炭黑和 N660/轻质碳酸钙两种填充体系硫化胶的压缩疲劳温升相同 (23℃), 而 N660/陶土填充体系的稍低 (22℃), 由此说明三种填充体系硫化胶的压缩疲劳生热性能相近, 但都比单用 N660 的高。由此可知, 在三种 N660/无机填料填充体系中, N660/白炭黑填充硫化胶的综合力学性能较好。

表 1 不同填料共混硫化胶的常规力学及压缩疲劳生热性能

Tab. 1 Mechanical properties and heat build-up of vulcanizates with different filler systems

硫化胶 ¹⁾	焦烧时间 /min	正硫化时间 /min	邵尔 A 硬度	300% 定伸 应力/MPa	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	扯断永久 变形/%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	压缩疲劳 生热/°C
N660	5.2	8.1	70	17.91	23.89	450	20	42.38	19
N660/白炭黑	9.3	13.2	68	11.13	23.77	550	34	40.33	23
N660/陶土	6.3	9.2	63	9.12	21.53	510	22	33.70	22
N660/轻质碳酸钙	5.3	7.9	62	9.85	22.28	510	28	35.96	23

注: 1) N660 与白炭黑、陶土、轻质碳酸钙的并用比均为 40/20。

3.2 炭黑/无机填料填充体系对减震橡胶动态力学性能的影响

表面特性不同的两种填料并用时, 不同填料粒子间的相互作用会影响聚合物母体中填料的网络化, 进而影响填充硫化胶的动态性能。炭黑 N660、炭黑 N660/白炭黑、N660/陶土和 N660/轻质碳酸钙填充

硫化胶的动态力学性能如图 1、图 2 和表 2 所示。由图 1、图 2 和表 2 可以看出, 三种炭黑/无机填料共混胶的储能模量 E' 均低于 N660 填充的硫化胶, 这其中又以 N660/碳酸钙配方的 E' 为最高, N660/陶土次之, N660/白炭黑最低; $\tan\delta$ 峰值温度没有显著的差异, 但是对 $\tan\delta$ 的峰值有一定的影响, 具体表现为:

T_{g1} 和 T_{g2} 时 $\tan\delta$ 的峰值均以炭黑 N660/陶土填充硫化胶的最高,以炭黑 N660/白炭黑填充硫化胶的 $\tan\delta$ 的峰值最低,N660 和 N660/碳酸钙填充硫化胶的 T_{g1} 和 T_{g2} 时 $\tan\delta$ 的峰值居中。这是由于白炭黑有较强的吸附性和亲水性,在共混胶中不易分散均匀,容易结聚成团状聚集体,这种团状聚集体以刚性粒子形式存在于共混胶中,因而共混胶的 $\tan\delta$ 峰值降低;陶土为各向异性填料,添加陶土的橡胶材料受外力作用发生变形时,填料会发生取向,从而使填料与橡胶之间产生摩擦。N660/无机填料并用还可以在在一定程度上拓宽硫化胶的工作温度范围。

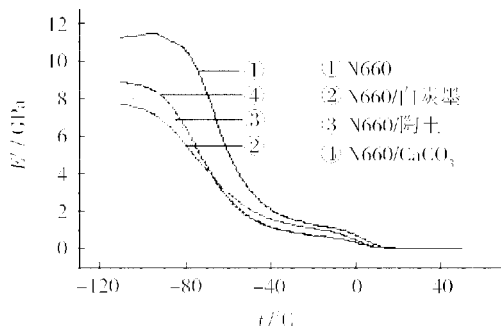


图1 储能模量随温度变化的 DMA 曲线
Fig.1 Storage modulus-temperature DMA

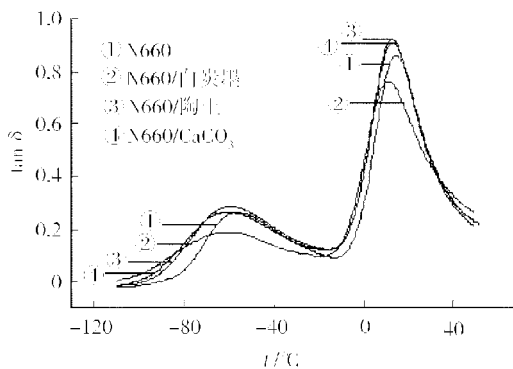


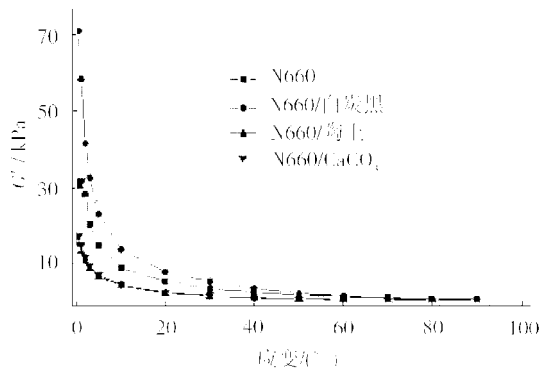
图2 损耗角正切随温度变化的 DMA 曲线
Fig.2 Loss tangent-temperature DMA

表2 不同配方的 DMA 曲线数据统计表
Tab.2 Results of dynamic mechanical analysis of different vulcanizates

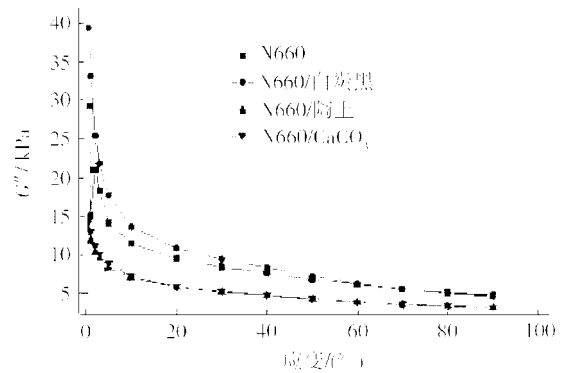
硫化胶	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	Tan δ	
			T_{g1} 点	T_{g2} 点
N660	-58.0	13.5	0.264	0.862
N660/白炭黑	-59.0	11.5	0.189	0.762
N660/陶土	-59.0	13.0	0.286	0.923
N660/碳酸钙	-60.5	13.5	0.265	0.911

3.3 未硫化胶 RPA 分析

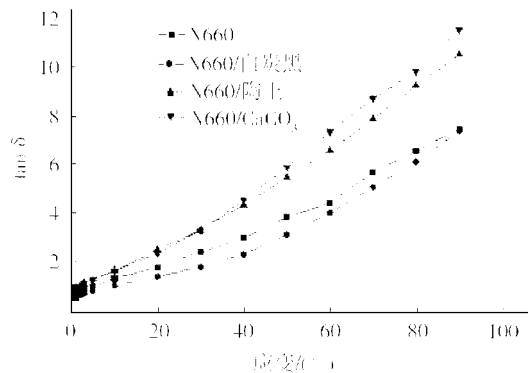
填料由于自身的表面效应,在聚合物基体中容易发生聚集,从而形成三维网络结构,扫描电子显微镜尽管可以表征填料分散的好坏,但由于其显示的是二维平面上的分散状况,无法体现填料在基体中形成的三维网络结构。Payne 研究发现,当填料在聚合物中形成网络结构,填料形成网络结构的程度可根据弹性模量 (G') 对应变的曲线测得,应变在室温下一般约为 0.01% ~ 15%。由于填料网络被破坏, G' 随应变急剧下降,这就是通常所说的 Payne 效应。由于该效应与填料所形成的网络结构直接相关,可利用此效应来表征填料的三维分散状态及加工性能。图 3 是炭黑/无机填料填充体系未硫化胶的应变扫描模量和 $\tan\delta$ 图。



(a) G' 与应变的关系



(b) G'' 与应变的关系



(c) $\tan\delta$ 与应变的关系

图3 未硫化胶料应变扫描模量和 $\tan\delta$ 图

Fig.3 Modulus and $\tan\delta$ of strain sweep of NR/ENR compounds

从图 3 可以看出,三种炭黑/无机填料在 NR/ENR 共混胶中均显示了 Payne 效应。在整个应变范围内,N660/白炭黑体系的 G' 最大,其次为 N660,再次为 N660/陶土和 N660/碳酸钙,这表明 N660/白炭黑在 NR/ENR 中的网络程度高于 N660,但更容易受到破坏(曲线下降最快),而其他两种炭黑/无机填料在 NR/ENR 中的网络程度低于 N660。同时,可以看到,在低应变范围内,三种炭黑/无机填料均不存在明显的模量平台区,而是随着应变的增大而降低,直到平坦。这可能是由于填料不同,其表面特性有差异,造成填料在橡胶基体中所形成的填料网络结构强度不同。对于炭黑来讲,这种网络的吸引力是由于范德华力所致,而白炭黑通常认为较大的氢键力起主要作用,这种填充剂网络的密度变得非常大,因而表现出很高的模量。在一定的应变下,体系的形变由受限的高分子承担,但当应变增加到一定值,由于高分子链与粉体滑脱、高分子链与高分子链间的解缠结和聚集体的解离,从而使体系的网络结构被破坏,模量骤减。

一般来说,弹性模量下降, $\tan\delta$ 上升表明胶料的加工性能得到改善,填料的分散性得到提高。由图 3 可以看出,随着应变的增加,未硫化胶的 G' 和黏性模量(G'')都降低, $\tan\delta$ 则随着应变的增加而增大,表明 N660/碳酸钙和 N660/陶土填充的胶料的加工性能好于 N660 和 N660/白炭黑体系。

4 结论

(1) 填料对 NR/ENR 共混物的性能影响很大。含 N660/白炭黑填充体系共混物的常规力学性能较

好,其拉伸强度接近于 N660 单用时的值。

(2) DMA 分析表明,NR/ENR 有两个玻璃化转变温度(T_{g1} 和 T_{g2}),炭黑与无机填料并用均使共混胶的 E' 下降,从而在一定程度上拓宽硫化胶的工作温度范围。

(3) RPA 分析表明,N660 在 NR/ENR 中的网络程度高于 N660/陶土和 N660/碳酸钙体系而低于 N660/白炭黑体系。在所研究的填充体系中,N660 填充体系的加工性能不如 N660/陶土和 N660/碳酸钙的好。

参考文献

- 1 Kiyohara Y, Maezawa M. Rubber compositions with high attenuation. JPN:JP206983,2001-07-31
- 2 Kiyohara Y, Tsujimoto H. High damping rubber composition. JPN:JP11153169,1999-06-08
- 3 Sakabara A. Soft system high structure carbon black. JPN:JP11302557,1999-11-02
- 4 贾德民,张喜亮. 乙烯基单体改性炭黑的方法. 中国专利:CN1279260A,2001-01-10
- 5 杨纯儿,罗远芳,贾德民等. 高性能减震橡胶耐热氧化性能的研究. 合成材料老化与应用,2004;33(2):10~13
- 6 Nayak N C, Tripathy D K. Compression behaviour and energy absorption characteristics of unfilled and CaCO_3 filled microcellular ethylene-octene copolymer vulcanizates. Asia RubTech Expo-2002 New Delhi India. Proceedings,2002:100~105

(编辑 李洪泉)

(上接第 38 页)

4 结论

(1) 在纤维织物之间放置一定数量的多层反射结构能够有效地降低材料的红外辐射传热量 Q_r , 从而大幅提高材料的高温隔热性能。

(2) 纳米气凝胶由于其独特的微观结构(颗粒与孔结构均为纳米级),将其引入纤维织物中,在微量增加固体热传导的同时有效地抑制了气体分子的热传导和对流传热。

参考文献

- 1 苏芳,孟宪红. 三种典型热防护系统发展概况. 飞航导弹,2006;(10):57~60
- 2 王思青,张长瑞,周新贵等. 重复使用运载器陶瓷热防

护系统. 导弹与航天运载技术,2004;(3):37~41

- 3 邓蔚,钱立军. 纳米孔硅质绝热材料. 宇航材料工艺,2002;32(1):1~7
- 4 Keller C W. Thermal Performance of Multilayer Insulation. NASA,CR-134477,1974
- 5 江经善. 多层隔热材料及其在航天器上的应用. 宇航材料工艺,2000;30(4):17~25
- 6 Kamran Daryabeigi. Thermal Analysis and Design of Multi-layer Insulation for Re-entry Aerodynamic Heating. AIAA,2001-2834

(编辑 吴坚)