

丁腈橡胶对白炭黑-炭黑补强溶聚丁苯橡胶性能的影响

赵少英,郑丛丛,韩丙凯,刘 伟,宗成中*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究丁腈橡胶(NBR)用量对白炭黑-炭黑补强溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明:随着 NBR 用量的增大,白炭黑-炭黑补强 SSBR 混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,硫化速度提高;硫化胶的拉伸强度略有下降,压缩生热和压缩永久变形增大;NBR 用量为 4 份时可以同时优化胶料的抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能。

关键词:丁腈橡胶;溶聚丁苯橡胶;硫化特性;动态性能;物理性能

中图分类号:TQ333.1/.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)09-0562-04

近年来,白炭黑作为溶聚丁苯橡胶(SSBR)的补强填料广泛应用于绿色轮胎生产中,可以实现轮胎高耐磨性能、低滚动阻力和高湿滑性能的最佳平衡^[1-2]。但是白炭黑表面含有大量的硅醇基,极性较强,导致白炭黑粒子间的相互作用力增强,容易形成填料网络,在橡胶基体中分散不均一。白炭黑与非极性橡胶分子之间的相互作用力弱,必须加入界面改性剂才能提高其与橡胶分子间的结合力,如硅烷偶联剂对白炭黑进行硅烷化改性^[3-4]来提高白炭黑-胶料的界面作用。丁腈橡胶(NBR)分子链中带有极性基团—CN,可以与白炭黑表面的—OH 形成氢键作用^[5-6],在白炭黑补强 SSBR 中加入适量 NBR 会影响胶料的物理性能和动态性能。本工作主要研究 NBR 用量对白炭黑-炭黑填充 SSBR 性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号为 RC2557S,中国石油独山子石化公司产品;NBR,牌号为 3305,中国石油兰州石化公司产品;沉淀法白炭黑,牌号为 TIXOSIL 383,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;炭黑 N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

作者简介:赵少英(1971—),山东龙口人,青岛科技大学在读工程硕士研究生,主要从事材料工程的研究。

* 通信联系人

1.2 试验配方

基本配方为:SSBR/NBR 100,炭黑 35,白炭黑 15,偶联剂 TESPT 3,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,硫黄 1.8,促进剂 NS 2.2。

1[#]~6[#] 配方 SSBR/NBR 并用比分别为 100/0,98/2,96/4,94/6,92/8 和 90/10。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机,上海机械技术研究所产品;XSM-500 型密炼机,上海橡塑机械设备有限公司产品;HS-100T-2 型硫化机,深圳佳鑫电子有限公司产品;MDR2000 型无转子硫化仪和 RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-GS-ME 型邵尔 A 型硬度计,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Z005 型电子拉力机,德国 Zwick 公司产品;GT-7012 型 DIN 磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;YZ-25 型压缩疲劳试验机,上海橡胶机械厂产品;DMA242 型动态力学分析(DMA)仪,德国 GABO 公司产品。

1.4 试样制备

初混炼在密炼机中进行,初始温度为 70 ℃,转子转速为 60 r·min⁻¹,混炼工艺为:先加入橡胶混炼 1.5 min,再加入小料混炼 1.5 min,然后加入炭黑,混炼 3 min,最后加入白炭黑和偶联剂 TESPT 混炼 4 min 后,排胶。

在开炼机上添加硫黄和促进剂,薄通打三角包 6 次,下片,停放 8 h 左右。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

(1)硫化特性按照 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定,测试温度为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2)邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定。拉伸性能按照 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》进行测定,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。撕裂强度按照 GB/T 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)》进行测定,直角形试样,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3)DIN 磨耗按照 GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》进行测试。

(4)压缩生热性能采用压缩疲劳试验机进行测试。测试条件为:温度 $(55\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$,预热 30 min,压缩时间 25 min,频率 30 Hz,冲程 4.45 mm,压力 1 MPa。

(5)采用 RPA 仪按照 ASTM D 6204 对硫化胶进行动态性能分析。应变扫描条件为:频率 1 Hz,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变范围 $1.28\%\sim 42\%$ 。

(6)采用 DMA 仪对硫化胶进行粘弹性分析。试验采用拉伸模式,测试温度范围 $-80\sim +80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试频率 1 Hz,应变 1%。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

白炭黑-炭黑补强 SSBR 混炼胶的硫化特性如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着 NBR 用量的增大,白炭黑-炭黑补强 SSBR 混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 均缩短, v 基本呈逐渐提高趋势, M_L 和 M_H 小幅增大。究其原因,白炭黑表面含有大量硅羟基,具有较强的吸附性,可以吸附橡胶中的硫化剂,降低硫化速度和硫化效率,当加入少量 NBR 时,NBR 上的极

表 1 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.77	1.86	1.93	2.01	2.09	2.13
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.08	16.58	16.98	17.05	17.11	17.20
t_{10}/min	8.21	6.92	6.33	6.16	6.02	5.86
t_{90}/min	27.75	24.74	22.98	21.44	21.01	20.77
$v^{1)}/\text{min}^{-1}$	0.051	0.056	0.060	0.065	0.068	0.067

注:1)硫化速度, $v=1/(t_{90}-t_{10})$ 。

性基团 —CN 可以与白炭黑表面的 —OH 基团形成氢键作用,减小了白炭黑对橡胶中硫化剂的吸附作用,使得混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 缩短, v 和硫化效率提高,从而导致交联密度提高,转矩增大。

2.2 物理性能

白炭黑-炭黑补强 SSBR 硫化胶的物理性能如表 2 所示。

表 2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔 A 型硬度/度	61	63	64	65	65	66
拉伸强度/MPa	18.5	18.1	18.2	17.8	17.3	16.8
拉断伸长率/%	410	402	389	378	357	350
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	33	33	34	33	32	32
DIN 磨耗量/ mm^3	0.188	0.181	0.174	0.182	0.193	0.216
压缩疲劳试验						
升温/ $^{\circ}\text{C}$	17.7	17.9	17.9	18.3	18.8	19.2
永久变形/%	2.66	2.74	2.85	3.02	3.37	3.58

从表 2 可以看出,随着 NBR 用量的增大,白炭黑-炭黑补强 SSBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度增大,拉伸强度逐渐降低,撕裂强度变化不大,DIN 磨耗量呈先减小后增大趋势(NBR 用量为 4 份时达到最低值),压缩生热和永久变形呈缓慢增大趋势。分析认为,NBR 为极性橡胶,SSBR 为非极性橡胶,两者兼容性差,使得两者间的界面反应小,导致拉伸性能降低;同时界面内摩擦生热增大,导致生热增多;NBR 的弹性不如 SSBR,导致压缩永久变形呈增大趋势;白炭黑粒子表面含有大量的硅醇基,可以与 NBR 中的 —CN 基团形成氢键作用,减少白炭黑间的团聚,提高白炭黑-橡胶间的相互作用,减少白炭黑对硫化剂的吸附作用,提高胶料的交联密度和硬度;NBR 自身的耐磨性能较好,可使硫化胶的耐磨性能提高,但是 NBR 用

量过大时,界面效应变差,导致硫化胶的耐磨性能下降。

2.3 动态力学性能

白炭黑-炭黑补强 SSBR 硫化胶的剪切储能模量(G')-应变(ϵ)关系曲线如图 1 所示。

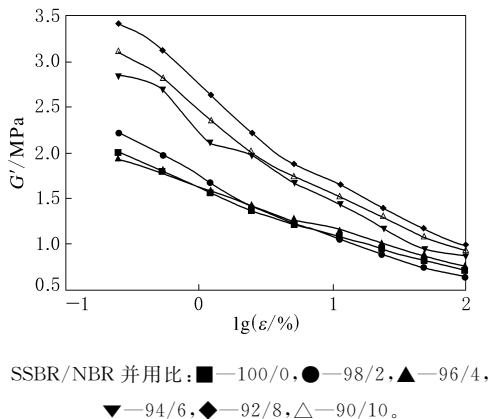


图 1 硫化胶的 G' - ϵ 关系曲线

从图 1 可以看到,当 NBR 用量少于 4 份时,白炭黑-炭黑补强 SSBR 硫化胶的 Payne 效应(填充补强橡胶的 G' 随着 ϵ 的增大呈下降趋势)变化不大,尤其是 NBR 用量为 4 份时,Payne 效应甚至小于不添加 NBR 的胶料,当 NBR 用量大于 6 份时,Payne 效应明显增大。分析认为,白炭黑表面的 $-\text{OH}$ 基团可以和 NBR 中的 $-\text{CN}$ 基团产生氢键作用,减少白炭黑粒子间的团聚,增大白炭黑与 SSBR 分子链之间的相互作用,NBR 用量少于 4 份时 Payne 效应变化不大;但 NBR 在 SSBR 中分散差,其用量大于 6 份时,过量的 $-\text{CN}$ 基团导致 Payne 效应升高。

NBR 用量对白炭黑-炭黑补强 SSBR 硫化胶损耗因子($\tan\delta$)的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,0 °C 时,随着 NBR 用量的增大,白炭黑-炭黑补强 SSBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 先增大,NBR 用量为 4 份时达到最大值,然后逐渐减小;60 °C 时,随着 NBR 用量的增大,胶料的 $\tan\delta$ 先减小,NBR 用量为 4 份时达到最小值,然后逐渐增大。0 °C 时胶料的损耗峰主要是由于橡胶链段运动产生的,NBR 中的极性基团和白炭黑中的硅醇基的氢键作用使链段内摩擦阻力增大,内耗增多,NBR 用量过大时,SSBR 相对含量减小,自由链段减少,因而 $\tan\delta$ 值下降;60 °C 时 NBR 中

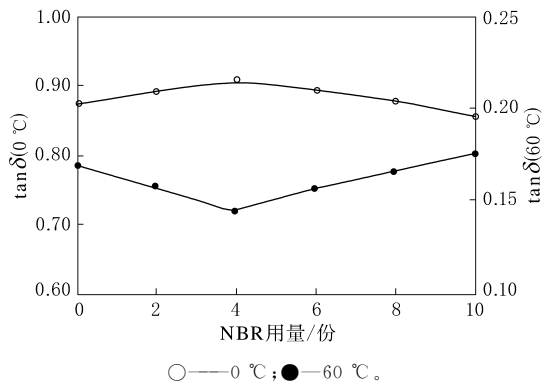


图 2 硫化胶在 0 和 60 °C 下的 $\tan\delta$

的 $-\text{CN}$ 基团和白炭黑表面的 $-\text{OH}$ 基团的氢键作用减少了白炭黑的自聚,增大了白炭黑与胶料的相互作用,提高了填料分散性,使得 $\tan\delta$ 减小,NBR 用量过大时由于两种橡胶的相容性差,使得 $\tan\delta$ 增大。NBR 用量为 4 份时能够同时改善胶料的抗湿滑性能和滚动阻力。

3 结论

(1)在炭黑-白炭黑补强的 SSBR 中加入少量 NBR 可以缩短胶料的焦烧时间和硫化时间,提高交联效率;提高白炭黑在胶料中的分散性和胶料的耐磨性能,硫化胶的拉伸强度略有下降,压缩生热和压缩永久变形增大。

(2)NBR 用量为 4 份时可以减小炭黑-白炭黑补强的 SSBR 的 Payne 效应,同时改善胶料的湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能。

参考文献:

- [1] Qu L L, Yu G Z, Wang L L, et al. Effect of Filler-Elastomer Interactions on the Mechanical and Nonlinear Viscoelastic Behaviors of Chemically Modified Silica-reinforced Solution-Polymerized Styrene Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(1): 116-126.
- [2] 刘其林,董长征.降低轮胎滚动阻力方法的初步探讨[J]. 轮胎工业, 1999, 19(3): 131-136.
- [3] Wu Y P, Zhao Q S, Zhao S H, et al. The Influence of in Situ Modification of Silica on Filler Network and Dynamic Mechanical Properties of Silica-filled Solution Styrene-Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(1): 112-118.
- [4] Murakami K, Iio S, Ikeda Y, et al. Effect of Silane-coupling Agent on Natural Rubber Filled with Silica Generated in Situ [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(7): 1447-1455.

- [5] Kala A. Thermal Characterization and Surface Morphology of Natural Rubber(NR)/Nitrile Butadiene Rubber(NBR) Blend [J]. The IUP Journal of Physics, 2009, 2(4): 17-20.
- [6] Choi S S. Improvement of Properties of Silica-filled Styrene-

Butadiene Rubber Compounds Using Acrylonitrile-Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 79(6): 1127-1133.

收稿日期: 2014-05-07

Influence of Nitrile Butadiene Rubber on Properties of Solution-polymerized Styrene Butadiene Rubber Filled with Silica and Carbon Black

ZHAO Shao-ying, ZHENG Cong-cong, HAN Bing-kai, LIU wei, ZONG Cheng-zhong

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The influence of different addition level of nitrile butadiene rubber(NBR) on the properties of solution polymerized styrene-butadiene rubber(SSBR) filled with silica and carbon black was studied. The results showed that, with the increase of the addition level of NBR, the compound possessed shorter scorch time, shorter cure time, and higher curing rate; and the vulcanizate showed slightly lower tensile strength, higher compression heat build-up and higher compression set. It was found that the optimum addition level of NBR was 4 phr, when the vulcanizate of SSBR filled with silica and carbon black exhibited good wet skid resistance, low rolling resistance and good abrasion resistance.

Key words: nitrile butadiene rubber; solution-polymerized styrene butadiene rubber; vulcanization characteristic; dynamic property; physical property

Atturo 推出跑气保用高性能 SUV 轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年5月22日报道:

Atturo 轮胎公司宣布推出为 SUV 配套的高性能轮胎,即在 2014 年 5 月 27—30 日于德国埃森举办的 2014 年雷芬国际贸易博览会上展出的 AZ850 系列轮胎(见图 1)。



图 1 AZ850 系列轮胎

该公司表示, AZ850 系列轮胎满足了 SUV 和交叉车型市场对提高动力和操纵性能的需求。AZ850 系列轮胎在干湿条件下牵引性能均极好,驾

驶舒适性和噪声水平也为尊贵驾驶者量身定制。

Atturo 表示, AZ850 系列轮胎是 SUV 市场上价格合理的第 1 个采用跑气保用技术的自有品牌轮胎。该技术是公司与中国台湾 Federal 公司的技术团队共同开发的,且 AZ850 系列轮胎将在台湾生产。

胎面花纹采用不对称设计,可以在干湿条件下提供最佳接触面积;在零气压下能以时速 80 km(50 英里)行驶 80 km 以上。

Atturo 公司的 Asgar Latif 表示,由于成本高昂,驾驶者通常用标准轮胎来替代原配跑气保用轮胎。公司相信该新款轮胎将成为豪华原配跑气保用轮胎的真正可替代的选择,甚至使驾驶者有机会能够在保持合理成本水平的同时,选择从标准轮胎升级到跑气保用轮胎。

Atturo 公司表示,目前该系列轮胎可以订购。起初 AZ850 系列轮胎规格包括 255/50R19, 285/45R19, 275/40R20 和 315/35R20;之后将推出 18, 19, 21 和 22 英寸规格。

(赵敏摘译 吴秀兰校)