白炭黑填充的环氧化天然橡胶性能研究

王迪珍　徐筱丹　李　航
（华南理工大学　510641）

摘要　研究了白炭黑用量对环氧化天然橡胶(ENR)流变性能、弹性记忆、硫化特性、平衡应力-应变及动态力学性能的影响。试验结果表明:白炭黑填充的ENR属非牛顿型流体;随着白炭黑用量增加、挤出膨胀减小,硫化速度加快,滞后增大;随着剪切速率增大,挤出膨胀增大。透射电镜照片表明硅烷偶联剂使白炭黑在ENR中的分散性明显提高。

关键词　环氧化天然橡胶,白炭黑,流变性能,非牛顿流体,挤出膨胀

为提高天然橡胶与合成橡胶的竞争能力,对天然橡胶曾做过多种化学和物理改性。其中在天然胶乳中,用过氧酸使橡胶分子上的双键环氧化,制成环氧化天然橡胶(ENR),不失为很成功的一例。对ENR在耐油、耐透气性、改善轮胎的湿滑性能等方面的研究曾有过大量报道[1]。本文主要研究白炭黑用量对ENR的加工性能、平衡应力-应变和动态性能的影响。

1　实验

1.1　主要原材料

ENR为湛江华南热带作物产品加工设计研究所研制的ENR-40;沉淀法白炭黑系江西南吉化工厂产品。其余配合剂均为一般橡胶工业用原材料。

1.2　配方及工艺

实验配方如下:ENR-40　100;氧化锌　5.0;硬脂酸　2.0;促进剂TMTD　1.6;促进剂NOBS　2.4;硫黄　0.3;防老剂D　0.8;偶联剂Si69　1.0;白炭黑　0—50变量。

混炼在6英寸开放式炼胶机上进行;硫化使用国产Ⅲ型GK-100硫化仪,带微电脑处理数据。用t_{90}作正硫化时间,温度为143℃。

1.3　流变性能的测定

采用Monsanto加工性能测定仪,带激光仪测定口型膨胀。毛细管直径为2mm,长径比为16。所采用的剪切速率为20,40,80,120,140,250,400,630和1000s^{-1}。温度分别为90,100和120℃。

1.4　透射电镜观察

用瑞典产LKD2088型超薄切片机切取试样,在日本产TEM-100CXⅡ型透射电子显微镜下观察。放大倍数为2万。

1.5　动态力学性能测定

根据美国ASTM D945—77及GB 7042—86方法,用本校自行设计的自由振荡式杨子尼机械示波仪测定。该仪器可通过杠杆对橡胶加载,使橡胶试样剪切变形或使试样压缩变形达20%。也可以使负载突然加在橡胶试样上,记录变形量的自由衰减曲线。计算静、动载荷下的一系列数据[2,3]。

1.6　平衡应力-应变性能测定

哑铃状试片在Instron 1122型拉力机上,以20mm·min^{-1}的速度记录拉伸至伸长比$\lambda=2.5$、往复变形至应力-应变达平衡值时的数值。

2　结果与讨论

2.1　白炭黑用量对ENR加工性能的影响

2.1.1　对ENR流变性能的影响

图1示出了白炭黑用量对ENR胶料流动曲线的影响。从图1可以看出,白炭黑填充的ENR表现出触变性质,属切力变稀的非

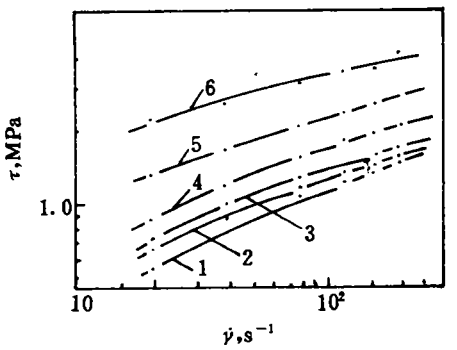


图1 不同白炭黑用量的ENR胶料的流动曲线($T=90$℃)

1—0份;2—10份;3—20份;4—30份;5—40份;6—50份

牛顿流体。当白炭黑用量低于20份时,流动曲线的位置略高于纯胶。白炭黑用量在30份以上时,流动曲线上移,在剪切速率低时更为明显。这一点与炭黑填充的橡胶相同[4]。白炭黑与炭黑一样,可以形成网链结构,胶料停放时,这种结构又可重新生成,使胶料流动困难。填料量大时,有较多的填料-填料和填料-橡胶网形成,需较大的力才能被破坏,因此胶料的流动性能降低。

另一方面,白炭黑表面的羟基与ENR分子上的环氧基团生成氢键,以及这两种基团在炼胶时导致的力化学结合[5],也增加了胶料流动时的非牛顿性。

2.1.2 对ENR弹性记忆性能的影响

在同一温度、不同挤出速率下,白炭黑用量对ENR胶料挤出膨胀比D/D_0(D_0为细管直径,D为挤出后胶料的直径)的影响如图2所示。炭黑用量增加时,挤出膨胀比减小;剪切速率($\dot{\gamma}$)增大时,挤出膨胀比增大。在本实验温度范围内,温度对挤出膨胀比的影响不显著。这一点与Cotten[4]用炭黑填充的SBR 1500的性质相似。挤出膨胀是橡胶粘弹性的表现。随着填料量的增加,单位体积的胶料中参与变形的橡胶分子减少,膨胀比降低。

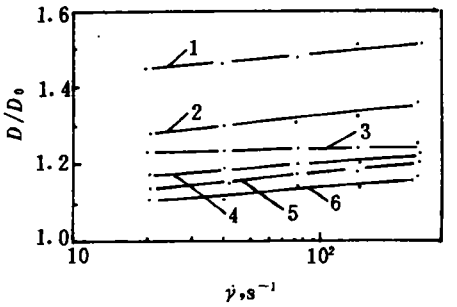


图2 不同白炭黑用量的ENR胶料的挤出膨胀($T=90$℃)

1—0份;2—10份;3—20份;4—30份;5—40份;6—50份

2.1.3 对ENR硫化特性的影响

白炭黑用量对ENR胶料硫化特性的影响如图3所示,具体参数见表1。白炭黑用量增加时,扭矩增大。在硫化仪中橡胶发生剪切变形,在同样的变形量下,填充橡胶中的橡胶分子的变形比纯胶大,即如Einstein-Guth-Gold方程所描述,粘度随填料量变化而变化。

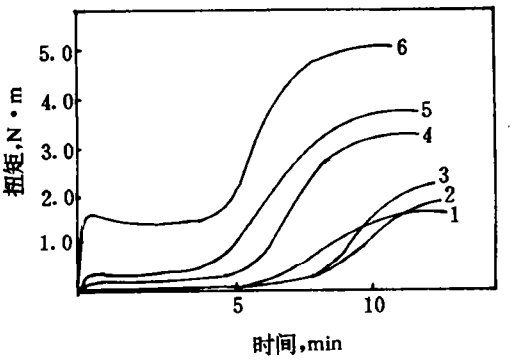


图3 不同白炭黑用量的ENR胶料的硫化曲线

1—0份;2—10份;3—20份;4—30份;5—40份;6—50份

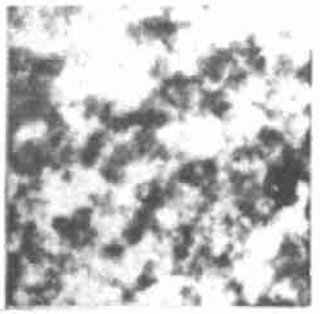
表1 白炭黑用量对ENR胶料硫化特性的影响

性 能	白炭黑用量,份					
	0	10	20	30	40	50
M_L,N·m	0.05	0.06	0.07	0.38	0.55	1.54
M_H,N·m	1.70	2.04	2.27	3.42	4.00	5.28
t_{s2},min	6.2	8.0	8.1	6.5	4.3	5.3
t_{90},min	12.1	13.0	13.3	11.4	9.5	9.5

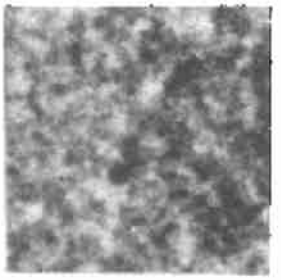
白炭黑表面的羟基使胶料呈弱酸性，对硫化起迟延作用。但由于羟基与环氧基团的作用，牵制了羟基，使迟延硫化的效应不明显，加之白炭黑中尚存微量的金属离子[5]，填料量多(30—50份)时，反而加速了硫化。

2.1.4 白炭黑在ENR中的分散

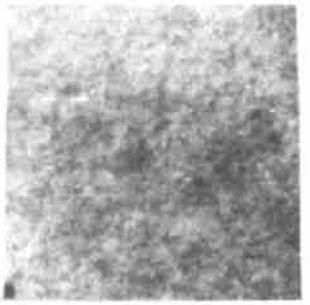
图4为填充40份白炭黑的NR和ENR胶料的透射电镜照片。可见白炭黑在ENR中的分散性比在NR中好，而加入偶联剂Si69后，白炭黑分散更均匀。白炭黑与橡胶分子中环氧基团的作用，在炼胶时促进了白炭黑的分散。



(a)NR胶料



(b)ENR胶料



(c)ENR胶料中加入偶联剂Si69

图4　填充40份白炭黑的NR和ENR胶料的透射电镜照片

2.2 白炭黑用量对ENR平衡应力-应变的影响

白炭黑用量对ENR胶料平衡应力-应变的影响如图5所示。从图5可以看出，平衡应力-应变随白炭黑用量增加而增加，同一应变下，应力值也随之增大，Blanchard和Parkinson[5]认为在橡胶往复变形至应力-应变平衡时，填充橡胶中橡胶分子链与填料间由范德华力构成的弱键已除去，剩下的是化学键力构成的强键对应力作出贡献。随着填料量的增加，同一应变下应力增大，说明了白炭黑与ENR之间的化学结合力的增大。

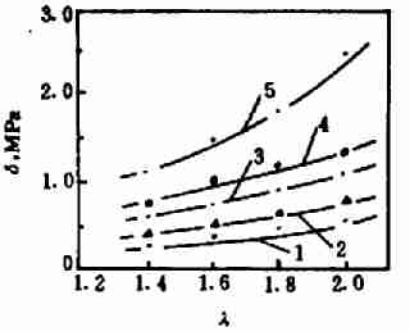


图5　不同白炭黑用量的ENR胶料的平衡应力-应变

1—0份；2—10份；3—20份；4—30份；5—40份

2.3 白炭黑用量对ENR动态力学性能的影响

白炭黑用量对ENR胶料动态力学性能的影响如表2所示。由表2可见，白炭黑用量增加时，橡胶的弹性下降，模量增加。填料妨碍了橡胶分子的变形，填料与橡胶分子的化学

表2　不同白炭黑用量的ENR胶料的动态力学性能

性　能	白炭黑用量，份				
	0	10	20	30	40
杨子尼弹性，%	74.1	71.7	63.4	59.6	48.6
杨子尼滞后，%	25.9	28.3	36.6	40.1	53.4
点模量，MPa	—	0.44	0.64	1.01	1.03
有效动态剪切模量，MPa	—	3.65	5.12	9.71	11.57
静态剪切模量，MPa	2.50	3.70	4.20	6.10	7.00

结合更增加了分子链运动的阻力，再加上填充橡胶分子的实际变形比纯胶大，因此滞后及模量增大。

3 结论

(1)白炭黑填充的ENR胶料属非牛顿型流体。白炭黑用量越大，非牛顿性越显著。白炭黑表面羟基与ENR分子中环氧基团作用，削弱了它对硫化的迟延作用。

(2)白炭黑在ENR中的分散性优于在NR中，加入硅烷偶联剂Si69后，可以获得更优良的分散性。

(3)平衡应力-应变显示应力随白炭黑用量增加而增加。动态性能则表明随白炭黑用量增加，胶料的弹性降低，滞后增大。

(4)不同白炭黑用量的ENR胶料的挤出膨胀比随剪切速率增高而增大。

参考文献

1 Nasir M *et al*. Cure characteristics and mechanical properties of carbon black filled styrene-butadiene rubber and epoxidized natural rubber blends. Europ. Polym. J., 1965;25(4):355—359

2 林 冬等. 橡胶动态性能测试仪的试验原理和方法. 特种橡胶制品，1993;(6):49

3 周彦豪. 聚合物加工流变学基础. 西安：西安交通大学出版社，1988:29

4 Cotten G R *et al*. Influence of carbon black on processability of rubber stocks. I. Bound rubber formation. Rub. Chem. Technol., 1975;48(4):548

5 Bland chard *et al*. Breakage of carbon-rubber networks by applied stress. Ind. Eng. C., 1955;44:7998

收稿日期 1995-01-10

Study on Properties of Silica-reinforced ENR

Wang Dizhen, Xu Xiaodan and Li Hang

(South China University of Science and Technology 510641)

Abstract The influence of silica level on the rheology, elastic memory, curing behaviour, equilibrium stress-strain and dynamic mechanical properties of silica-reinforced ENR was studied. The test result showed that silica-reinforced ENR was a non-Newtonian fluid; the extrusion swelling decreased, the vulcanization rate and the hysteresis loss increased as the level of silica increased; the extrusion swelling increased as the shear rate increased. It was indicated with TEM that the dispersion of silica in ENR compound improved significantly when a silane coupling agent was added into the compound.

Keywords ENR, silica, rheology, non-Newtonian fluid, extrusion swelling

1995年全球NR产需量增加

据估计，1994年世界NR产量由1993年的550万t降至528万t，降幅达4%。其中泰国、印尼及马来西亚产量分别为150万、126万和90万t，均低于1993年水平。预计1995年全球NR产量将达545.4万t，较1994年增长3.3%。其中泰国、印尼及马来西亚产量将分别为158万、130万及86.4万t。1994年世界NR消费量较1993年增长2.2%，达557.9万t，预计1995年将进一步增长0.4%，达560万t。

(本刊讯)