

# 改性胶粉/丁苯共混胶料的流变形态性能研究

吴友平 赵素合 白国春 周彦豪

(北京化工大学 100029)

**摘要** 研究了改性胶粉/丁苯橡胶(SBR)炭黑共混胶料的力学、形态及流变性能,结果表明:胶粉改性后,可提高掺用胶粉胶料的拉伸强度,降低压缩疲劳温升;随着剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 的增大,胶粉用量对胶料表观粘度 $\eta_a$ 的影响减小;加入胶粉减小了挤出口型膨胀率。通过分析胶料破坏断面的扫描电镜照片,可推测胶粉改性后与基质胶的界面结合较好。

**关键词** 废胶粉, SBR, 共混胶料, 改性, 形态, 流变性能

废硫化胶不经再生直接利用具有工艺简单、能耗低、无污染、效益高的特点,因而关于胶粉的研究和应用引起了国内外橡胶行业的广泛兴趣。为了提高胶粉的掺用量,扩大其应用范围,国外80年代初就开始了胶粉表面活化的研究,已开发出商品化的活化胶粉<sup>[1]</sup>。我国在这一领域的研究起步较晚,近几年来,国内的许多研究机构做了不少工作,取得了一定的成果,但还有待于不断的深入。鉴于此,本文采用机械化学的方法,选用由活化剂、催化剂、增粘剂及硫化迟延剂组成的体系对胶粉进行改性,研究了改性胶粉/SBR共混胶料的力学和流变性能,观察和比较了几种共混胶料的撕裂和扯断面的形态,探讨了胶粉与基质胶间界面结构与力学性能的关系。

## 1 实验

### 1.1 原材料和配方

原材料: SBR1500, 吉化生产; 废胶粉, 北京橡塑制品一厂用常温机械法生产的40目胎面胶粉; 其余的配合剂均为橡胶工业常用的助剂。

胶粉/SBR 炭黑胶料配方: SBR 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0; 炭黑 HAF 50; 促进剂 CZ 1.0; 促进剂 TT 0.2; 防老剂 4010 1.0; 硫黄 2.0; 高芳烃油 5.0; 胶粉变量。

改性体系各组分最佳用量的确定, 采用四因素三水平的正交配方表, 见表1。

### 1.2 改性胶粉的制备

将胶粉和改性剂加入GHS-2/6型高速

表1 改性体系各组分最佳用量的确定

品 种	配 方 编 号								
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>	D <sub>9</sub>
硫化迟延剂	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0
催化剂	0.3	0.5	0.7	0.3	0.5	0.7	0.3	0.5	0.7
活化剂	1.0	1.5	2.0	1.5	2.0	1.0	2.0	1.0	1.5
增粘剂	1.0	2.0	3.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0

注: 胶粉为100, 含适量的硫黄和促进剂。

\* 现在广东工学院材料科学工程系, 510090。

混合实验机(阜新市东华机电加工厂生产)中反应混合 15min 后备用。

### 1.3 试样的制备

混炼加料顺序为:生胶→氧化锌、硬脂酸→防老剂、促进剂→炭黑→软化剂→胶粉→硫黄。

硫化采用平板硫化机,温度为 150 C。

### 1.4 测试仪器及条件

力学性能用 XLL-250 型拉力试验机进行测试。

压缩疲劳温升用 YS-25 型压缩疲劳试验机(定负荷)测试,冲程为  $(7.20 \pm 0.03)$  mm,试样承受的负荷为  $(1.00 \pm 0.06)$  MPa,恒温室的温度为  $(50 \pm 1)$  C。

混炼胶的流变性能用孟山都加工性能试验机来测试,毛细管直径  $D = 0.0591$  英寸,长径比  $L/D = 20/1$ ,操作程序为 D3<sup>[2]</sup>,柱塞速率  $v$  选取 4 个点:0.02, 0.2, 0.6 和 2.0 英寸·min<sup>-1</sup>,测试温度为 100 C。

破坏断面形态用英国剑桥公司的 S-250-3 型扫描电镜观察,观察之前表面要经喷银处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性体系对胶粉的改性效果

#### 2.1.1 改性胶粉对胶料性能的影响

在 SBR 炭黑胶料中加 15 份改性胶粉,并与未改性胶粉作了对比,试验结果见表 2。

表 2 改性胶粉对胶料性能的影响

性 能	改性胶粉	未改性胶粉
拉伸强度,MPa	22.8	20.7
300%定伸应力,MPa	11.9	11.7
扯断伸长率,%	464	456
撕裂强度,kN·m <sup>-1</sup>	46	47
压缩疲劳温升,C	32.0	34.5

从表 2 的结果可以看出,掺用改性胶粉胶料的拉伸强度有一定程度的提高,压缩疲劳温升减小。这说明胶粉经改性后,对改善胶料的静态、动态性能均有利。

#### 2.1.2 改性体系各组分最佳用量的确定

为了提高改性体系对胶粉的改性效果,设计了表 1 所示的四因素三水平的正交配方表来确定改性体系的各组分的最佳用量。在 SBR 炭黑胶料中加入 30 份按表 1 配方处理的胶粉,其试验结果如表 3 所示。

对表 3 结果分析处理,见表 4(A,B)。

表 3 改性体系各组分最佳用量的确定

性 能	配 方 编 号								
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>	D <sub>9</sub>
300%定伸应力,MPa	12.1	11.8	11.9	11.1	12.6	12.5	12.5	12.3	10.8
拉伸强度,MPa	19.2	19.0	19.4	18.5	19.3	19.1	18.9	19.6	18.7
扯断伸长率,%	467	456	460	480	444	448	448	480	472
撕裂强度,kN·m <sup>-1</sup>	46	46	48	48	47	51	50	50	47
压缩疲劳温升,C	32.0	33.0	32.8	34.5	35.8	34.4	36.2	36.0	36.0
压缩永久变形,%	5.1	5.8	5.6	6.1	6.3	6.9	7.1	7.3	7.0

表 4 试验数据分析(A)

性能差值	配 方 编 号								
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	D <sub>7</sub>	D <sub>8</sub>	D <sub>9</sub>
表 3 拉伸强度值-18,MPa	1.2	1.0	1.4	0.5	1.3	1.1	0.9	1.6	0.7
表 3 压缩疲劳温升值-30,C	2.0	3.0	2.8	4.5	5.8	4.4	6.2	6.0	6.0
表 3 撕裂强度值-44,kN·m <sup>-1</sup>	2	2	4	4	3	7	6	6	3

表4 试验数据分析(B)

性能	硫化延迟剂	催化剂	活化剂	增粘剂
<b>拉伸强度, MPa</b>				
水平 I	3.6	2.6	3.9	3.2
水平 II	2.9	3.9	2.2	3.0
水平 III	3.2	3.2	3.6	3.5
I/3	1.2	0.87	1.3	1.07
II/3	0.97	1.3	0.73	1.00
III/3	1.07	1.07	1.20	1.17
极差	0.23	0.43	0.57	0.17
<b>压缩疲劳温升, C</b>				
水平 I	7.8	12.7	12.4	13.8
水平 II	14.7	14.8	13.5	13.6
水平 III	18.2	13.2	14.8	13.3
I/3	2.6	4.23	4.13	4.6
II/3	4.9	4.93	4.50	4.53
III/3	6.07	4.40	4.93	4.43
极差	3.47	0.70	0.80	0.17
<b>撕裂强度, kN·m<sup>-1</sup></b>				
水平 I	8.0	12.0	15.0	8.0
水平 II	14.0	11.0	9.0	15.0
水平 III	15.0	14.0	13.0	14.0
I/3	2.67	4.00	5.00	2.67
II/3	4.67	3.67	3.00	5.00
III/3	5.00	4.67	4.33	4.67
极差	2.33	1.00	2.00	2.33

从表4的分析结果可以看出:

(1) 拉伸强度极差的大小顺序是活化剂 > 催化剂 > 硫化延迟剂 > 增粘剂。可见, 活化剂的用量对其影响最大, 增粘剂最小。由于希望拉伸强度的值高一些, 因而应选择使拉伸强度较高的水平值, 硫化延迟剂 0.5, 催化剂 0.5, 活化剂 1.0, 增粘剂 3.0, 由于增粘剂的用量对拉伸强度的影响不大, 因而其用量可取 1.0, 较经济。

(2) 压缩疲劳温升极差的大小顺序为硫化延迟剂 > 活化剂 > 催化剂 > 增粘剂, 可见, 硫化延迟剂的用量对其影响最大, 增粘剂最小。由于希望压缩疲劳温升低一些, 因而应选择使压缩疲劳温升较低的水平值, 硫化延迟剂 0.5, 催化剂 0.3, 活化剂 1.0, 增粘剂 3.0。考虑到增粘剂用量的影响和经济性, 其用量可取 1.0。

(3) 撕裂强度极差的大小顺序为硫化迟

延剂、增粘剂 > 活化剂 > 催化剂。可见, 硫化延迟剂、增粘剂的用量对其影响较大, 催化剂较小。由于希望撕裂强度高一些, 因而应选择使撕裂强度较高的水平值, 硫化延迟剂 2.0, 催化剂 0.7, 活化剂 1.0, 增粘剂 2.0。

由于加入胶粉对 SBR 炭黑胶料的撕裂强度影响并不大(就本改性体系而言), 综合拉伸强度等静态性能和动态压缩疲劳温升, 并考虑到经济成本, 较佳的配方应为 D<sub>1</sub>。掺用该改性胶粉的硫化胶, 拉伸强度、扯断伸长率处于较高的水平, 压缩疲劳温升和经济成本最低。

## 2.2 改性胶粉/SBR 共混胶料的流变性能

### 2.2.1 流动性

改性胶粉用量对共混胶料流动性的影响如图1所示。

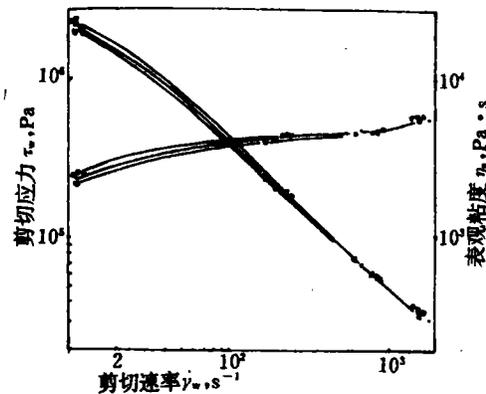


图1 改性胶粉用量对 SBR 炭黑胶料流动曲线的影响(温度为 100 C)

□、●、▲、▼、○—胶粉用量为 0、10、20、30 和 50 份

从图1可以看出, 在低剪切速率区( $\dot{\gamma}_w \leq 4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ), 随着胶粉用量增大, 胶料的剪切应力( $\tau_w$ )和表观粘度( $\eta_w$ )有所提高; 在高剪切速率区, 胶粉用量对共混胶料流动性的影响减弱。这是由于胶粉在低 $\dot{\gamma}_w$ 区主要显示普通固体填料的特征, 在高 $\dot{\gamma}_w$ 区则主要显示弹性体填料的特点, 即在剪切场中能产生形变, 这与文献报道的颇为一致<sup>[3]</sup>。

### 2.2.2 弹性记忆效应

填充 10 份改性胶粉的 SBR 炭黑胶料的挤出膨胀比 ( $D/D_0$ ) 与  $\dot{\gamma}_w$  的关系如图 2 所示。

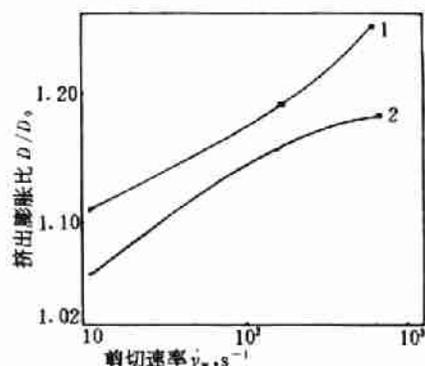


图 2 胶料的  $D/D_0$  与  $\dot{\gamma}_w$  的关系 (100%)

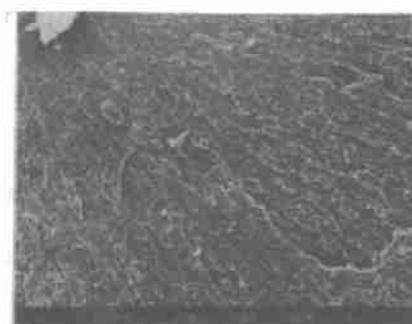
1—SBR 炭黑胶料; 2—加 10 份改性胶粉的 SBR 炭黑胶料

从图 2 可以看出, 随着  $\dot{\gamma}_w$  的增大, 两种胶料的  $D/D_0$  值均呈上升趋势, 而改性胶粉/SBR 炭黑胶料  $D/D_0$  的值相对较小, 且  $\dot{\gamma}_w \geq 1.2 \times 10^2 s^{-1}$  时  $D/D_0$  值随  $\dot{\gamma}_w$  增高趋于平缓。这是因为在外力作用下, 胶粉可发生弹性形变。外力除去后, 胶粉的弹性网络结构迫使弹性形变快速恢复, 而与其相邻的基质胶线性大分子在网络回缩力的带动下, 松弛收缩也加快, 故  $D/D_0$  减小。由此可见, 加入胶粉可提高半成品胶料的尺寸稳定性和准确性。

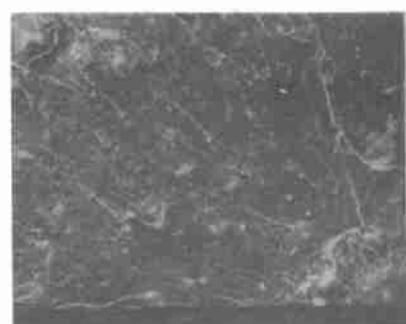
### 2.3 胶粉/SBR 共混胶料破坏断面的形态

SBR 炭黑胶料与胶粉/SBR 共混胶料的扯断断面的扫描电镜照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 扯断线都是从一集聚点呈辐射状发散, 但图 3(a) 中的线条最密, 且排列最规整。图 3(b) 的线条较稀疏, 且有许多发白的小亮点。图 3(c) 中没有小亮点出现, 扯断线的密度较大, 且表面极不平整。图 3(b) 中的小亮点可能是由于应力集中而产生的, 这说明胶粉经改性后, 减少了应力集中点, 与基质胶的结合较好, 从而提高了胶料的拉伸强度。3 种胶料的拉伸强度分别为:



(a)



(b)



(c)

图 3 3 种胶料扯断断面的扫描电镜照片

a—SBR 炭黑胶料; b—未改性胶粉(40 目, 15 份);

c—改性胶粉(40 目, 15 份) SBR 炭黑胶料

SBR 炭黑胶料 30.7MPa, 未改性胶粉/SBR 炭黑胶料 20.7MPa, 改性胶粉/SBR 炭黑胶料 22.8MPa。

SBR 炭黑胶料与胶粉/SBR 共混胶料的撕裂断面的扫描电镜照片如图 4 所示。

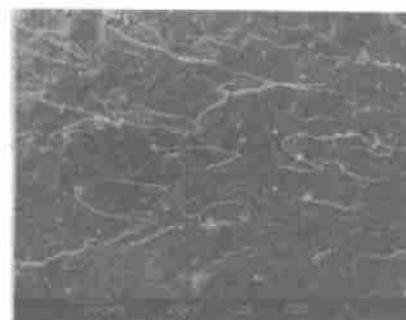
从图 4 可以看出, 图 4(a) 中的撕裂线很



(a)



(b)



(c)

图4 3种胶料断裂断面的扫描电镜照片

(a), (b), (c)的胶料与图3的相同

有规律性,线条直且不中断,方向性很强。图4(b)的断裂线非常紊乱,呈无方向性的折线,互相纷乱地缠结。图4(c)中的断裂线也有一定的规律性。3种胶料的断裂强度分别为: SBR 炭黑胶料  $47\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ , 未改性胶粉/SBR 炭黑胶料  $47\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ , 改性胶粉/SBR 炭黑胶料  $46\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。尽管断裂线的形态各

异,但断裂强度基本持平。这是因为影响胶料断裂强度的因素是多方面的。对本实验所研究的体系而言,其影响因素主要是表面能、位阻效应及粘弹损耗。SBR 炭黑胶料的断裂能主要用于克服表面能和粘弹损耗;胶粉/SBR 炭黑胶料体系由于胶粉的存在,使克服表面能所需的断裂能降低,但位阻效应增强,因而其断裂强度仍与 SBR 炭黑胶料的基本持平。改性胶粉与未改性胶粉相比,改性胶粉由于其表面与基质胶之间结合较好,虽然提高了其表面能,但降低了位阻效应,综合作用的结果使断裂强度基本不变。

#### 2.4 改性胶粉的对比实验

将本实验的改性胶粉(40目)、上海活化胶粉(60目)和广州活化胶粉分别以15份加入 SBR 炭黑胶料中,其实验结果见表5。

表5 活化胶粉的对比实验

性能	改性 胶粉	上海活化 胶粉	广州活化 胶粉
硫化仪试验			
$t_{90}, \text{min}$	13	12.5	12
拉伸强度, MPa	22.6	21.9	22.2
300%定伸应力, MPa	13.8	15.8	14.3
扯断伸长率, %	436	396	428
撕裂强度, $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	44	43	45
压缩疲劳温升, $^{\circ}\text{C}$	22.8	22.0	24.0
压缩永久变形, %	2.4	2.1	3.0

注:压缩疲劳温升的测试条件:冲程  $(6.00 \pm 0.03)\text{mm}$ , 负荷  $(0.80 \pm 0.06)\text{MPa}$ 。

从表5可以看出,3种硫化胶的拉伸强度、撕裂强度差别不大;掺用上海活化胶粉的胶料,其300%定伸应力最高,扯断伸长率最低;掺用广州活化胶粉的胶料,其动态压缩疲劳温升最高,压缩永久变形最大。可见,掺用本实验改性胶粉的胶料,其动态性能优于掺用广州活化胶粉的胶料,其静态性能优于掺用上海活化胶粉的胶料。上海活化胶粉已应用于胎面胶料中,说明本实验的改性胶粉具有实际应用前景。

### 3 结语

(1) 掺用改性胶粉的 SBR 炭黑胶料与掺用未改性胶粉的胶料相比, 其拉伸强度提高, 动态压缩疲劳温升下降。

(2) 随着  $\dot{\gamma}_w$  的增高, 胶粉用量对胶料  $\eta_a$  的影响减小, 甚至消失。改性胶粉/SBR 炭黑胶料的挤出膨胀比小于原 SBR 炭黑胶料, 这有利于提高半成品尺寸的稳定性和准确性。

(3) 共混胶料破坏断面的形态表明, 胶粉改性后, 改善了胶粉与基质胶的界面结合状态。

(4) 本实验改性胶粉, 工艺简单可行, 不会造成环境污染, 提高了胶粉的使用价值, 具有实际应用前景。

### 参考文献

- 1 李春田. 活性胶粉的表面处理方法及其应用. 橡胶工业, 1992; 39(12): 753—756
- 2 赵素合等. 转化率为65%的丁苯橡胶流变性能的研究. 橡胶工业, 1992; 39(1): 43
- 3 Suhe Zhao *et al.* Macromolecular Reports, Vol. A31, UAS; Munmaya K. Mishra, 1994: 73—78

收稿日期 1994-11-04

## Study on Morphology and Rheology of Modified Ground Rubber/SBR Mixture

Wu Youping, Zhao Suhe, Bai Guochun and Zhou Yanhao

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

**Abstract** The mechanics, morphology and rheology of modified ground rubber/SBR mixture were studied. The results showed that the modification of the ground rubber resulted in the increase of tensile strength of ground rubber/SBR mixture and the decrease of its compression fatigue temperature rise; the influence of the ground rubber level on the apparent viscosity  $\eta_a$  decreased with the increase of the shear rate  $\dot{\gamma}_w$ ; and the addition of the ground rubber led to the decrease of the extrusion die swell. It could be predicted from SEM analysis to the broken cross-section of the mixture that the bonding at the interface between the ground rubber and rubber matrix improved.

**Keywords** ground rubber, SBR, rubber mixture, modification, morphology, rheology

### 桑塔纳轿车发动机带国产化指日可待

专为上海大众桑塔纳轿车国产化配套研制的桑塔纳轿车发动机带, 顺利落户上海胶带股份有限公司, 现已进入批量生产阶段, 不日将可装车。

由上海橡胶制品二厂科技人员利用军工技术研制的桑塔纳轿车发动机带于1994年年初获得成功, 先后取得了上海大众公司和德国大众公司的认可, 并将其列为配套产品之一。为发展生产规模, 1995年年初将桑

带迁至上海胶带公司。随后, 胶带公司和制品二厂通力合作, 第一批 2100 条桑带合格产出, 经按上海大众标准全项测试, 连续运行 300h, 耐磨、伸长等性能全部达到标准。不久送审上海大众公司和德国大众公司。

目前, 该公司正积极组织批量生产, 准备供应市内大众各特约维修站; 计划明年达到 20 万条, 正式生产 15 万条, 配套上海大众桑塔纳轿车。

(本刊讯)