

纳米白炭黑/炭黑并用对 SBR 硫化胶性能的影响

贾红兵¹, 金志刚¹, 文威¹, 王颖¹, 张士齐¹, 王美^{王向}²

(1. 南京理工大学 高分子系, 江苏 南京 210094; 2 马鞍山钢铁公司 钢研所, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 研究了纳米白炭黑/炭黑并用体系对 SBR 硫化胶物理性能及磨损形态的影响, 并提出了补强模型。结果表明, 纳米白炭黑/炭黑并用体系可提高补强效果, 当其并用比为 6/24 时, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度最大, 耐磨性最佳。硫化胶补强性能的提高, 一方面需要粒子与大分子之间有较强的结合力, 另一方面还需要粒子表面上的分子产生滑移。

关键词: 纳米白炭黑; 炭黑; 并用; SBR; 磨损; 补强模型

中图分类号: T Q330.38 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)09-0515-05

填充纳米白炭黑的硫化胶具有优良的抗疲劳性能, 但是纳米白炭黑的加工性能和补强性能均不如炭黑, 因此单独填充时硫化胶的某些物理性能(如耐磨性)尚不够优异^[1, 2]。为获得综合性能优良的胶料, 本试验采用纳米白炭黑与炭黑并用补强体系, 研究了不同并用比对 SBR 硫化胶结构和性能的影响, 并对补强机理进行了探讨。

1 实验

1.1 原材料

纳米白炭黑, 非晶型, 粒径为 20 nm, 比表面积为 643.83 m²·g⁻¹, 松装密度为 0.159 g·mL⁻¹, 中国科学院固体所提供; 高耐磨炭黑, 南京橡胶厂提供; 其它原材料均为橡胶工业常用材料。

1.2 基本配方

基本配方为: SBR 100; 氧化锌 4; 促进剂 CZ 1; 硫黄 2; 防老剂 4010NA 1; 硬脂酸 2; 偶联剂 Si69/白炭黑 0.15; 油 4; 纳米白炭黑/炭黑并用比: 1[#]配方 0/30, 2[#]配方 3/27, 3[#]配方 6/24, 4[#]配方 10/20, 5[#]配方

15/15, 6[#]配方 30/0。

1.3 性能测试

硫化胶的物理性能按相应国家标准进行测试; 扫描电镜 (SEM) 观察采用 TOSHIBA-450 型电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 纳米白炭黑/炭黑并用对 SBR 硫化胶性能的影响

不同纳米白炭黑/炭黑并用比对 SBR 硫化胶性能的影响如表 1 所示。从表 1 可见, 随着纳米白炭黑用量的增大, 胶料的焦烧时间和正硫化时间延长, 硫化速度下降。当纳米白炭黑的用量达到一定值后, 胶料硫化特性的变化不大。

从表 1 可见, 单纯以纳米白炭黑填充 (6[#]配方) 时, 所得硫化胶的拉伸强度较低; 与炭黑并用后, 硫化胶的拉伸强度明显提高。当纳米白炭黑/炭黑并用比达到 6/24 (3[#]配方) 时, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度最大, 抗裂纹生成和抗裂纹增长能力最佳, 表明此时纳米白炭黑与炭黑具有协同作用。而单纯以炭黑填充 (1[#]配方) 时, 所得硫化胶的扯断伸长率较低, 纳米白炭黑的加入显著提高了硫化胶的扯断伸长率; 当纳米白炭黑的用量为 10 份左右时, 硫化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (27674013)

作者简介: 贾红兵 (1967-) 女, 江苏扬州人, 南京理工大学讲师, 博士, 主要从事高分子材料方面的教学与科研工作。

表 1 不同纳米白炭黑/炭黑并用比对 SBR 硫化胶性能的影响

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
硫化仪数据(150 °C)						
焦烧时间/ min	8.6	9.2	9.5	9.8	9.8	9.8
t_{90} /min	16.5	19.2	20.5	25.2	25.2	25.0
硫化速度/ min^{-1}	0.13	0.10	0.09	0.06	0.06	0.06
硫化胶性能(150 °C \times t_{90})						
邵尔 A 型硬度/ 度	66	64	67	63	65	66
100%定伸应力/ MPa	1.51	1.96	1.72	1.56	1.61	1.83
300%定伸应力/ MPa	6.94	9.19	8.12	6.50	6.10	6.25
拉伸强度/ MPa	17.8	18.2	19.8	16.3	13.5	13.2
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	38.2	38.5	42.7	34.8	34.0	32.7
扯断伸长率/ %	480	500	540	560	540	540
扯断永久变形/ %	2.2	3.6	3.8	4.0	4.4	5.6
疲劳性能						
出现裂纹疲劳次数	43 000	55 000	61 000	54 000	50 000	55 000
疲劳寿命/ 万次	15.3	39.5	47.0	44.0	42.8	39.6
100 °C \times 6 h 老化后						
100%定伸应力/ MPa	1.80	1.97	1.74	1.66	1.75	1.83
300%定伸应力/ MPa	7.56	9.75	8.13	6.53	6.47	4.25
拉伸强度/ MPa	17.0	16.2	19.9	14.3	13.1	12.8
扯断伸长率/ %	460	440	520	460	480	520
扯断永久变形/ %	5.0	5.6	5.8	4.5	4.4	6.8
100 °C \times 24 h 老化后						
100%定伸应力/ MPa	2.42	1.99	1.86	1.78	1.99	2.15
300%定伸应力/ MPa	9.33	9.99	8.30	7.17	8.23	8.87
拉伸强度/ MPa	15.1	16.1	18.7	15.3	14.3	10.8
扯断伸长率/ %	440	400	480	400	460	500
扯断永久变形/ %	7.4	7.6	6.0	5.0	8.0	6.8
100 °C \times 48 h 老化后						
100%定伸应力/ MPa	1.97	2.12	2.00	1.66	1.65	2.00
300%定伸应力/ MPa	8.75	10.30	10.00	8.50	7.30	6.90
拉伸强度/ MPa	13.7	14.2	17.6	13.8	13.3	11.3
扯断伸长率/ %	380	380	400	400	430	450
扯断永久变形/ %	5.2	4.8	5.2	4.0	6.0	4.8
100 °C \times 72 h 老化后						
100%定伸应力/ MPa	2.25	1.56	1.56	1.56	1.61	2.00
拉伸强度/ MPa	10.6	13.8	15.6	13.3	10.7	11.3
扯断伸长率/ %	360	360	400	400	400	380
扯断永久变形/ %	4.4	4.8	4.2	4.0	4.0	2.8
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	17.8	30.1	30.6	28.8	27.9	27.2

胶具有最大的扯断伸长率。对比胶料老化前后的性能发现,填充纳米白炭黑后,硫化胶的耐老化性能提高。这是因为填充硫化胶在老化过程中物理性能的下降是由于主链断裂引起的。由于炭黑表面基团(如醌基、羟基等)对高分子链的断裂具有催化作用,能促进主链和交联键的断裂,因此填充炭黑硫化胶的抗老化性能较差。当炭黑与纳米白炭黑并用后,硫化胶的耐老化

性能有所提高,且随纳米白炭黑用量的增大而进一步提高,表明纳米粒子表面具有阻止主链和交联键断裂的能力。

2.2 纳米白炭黑/炭黑并用对 SBR 硫化胶耐磨性和磨耗形态的影响

不同纳米白炭黑/炭黑并用比对 SBR 硫化胶耐磨性的影响如图 1 所示,其磨耗形态如图 2 所示。

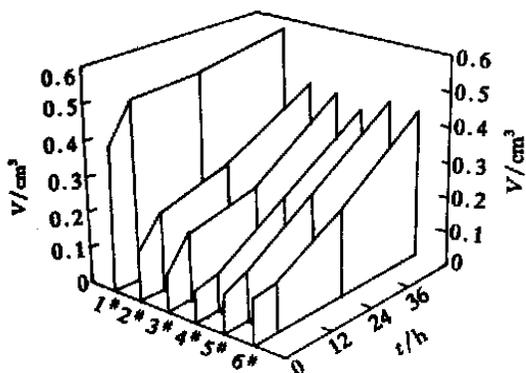
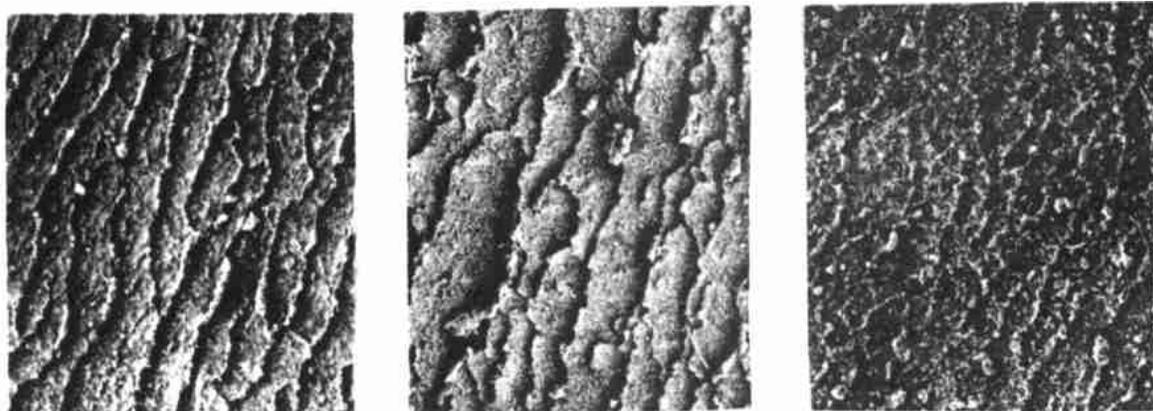


图 1 纳米白炭黑/炭黑并用填充 SBR 硫化胶在不同老化时间(t)下的磨损量(V)

从图 1 和 2 可见,单纯以纳米白炭黑填充的硫化胶(6[#]配方)的耐磨性较差,其 SEM 照片[见图 2(6)]上凸棱较疏,而加入炭黑后,硫化胶的耐磨性有所提高;当纳米白炭黑/炭黑并用比为 6/24(3[#]配方)时,硫化胶具有较好的耐磨性,其 SEM 照片[见图 2(3)]上凸棱最密。

2.3 纳米白炭黑/炭黑并用补强机理

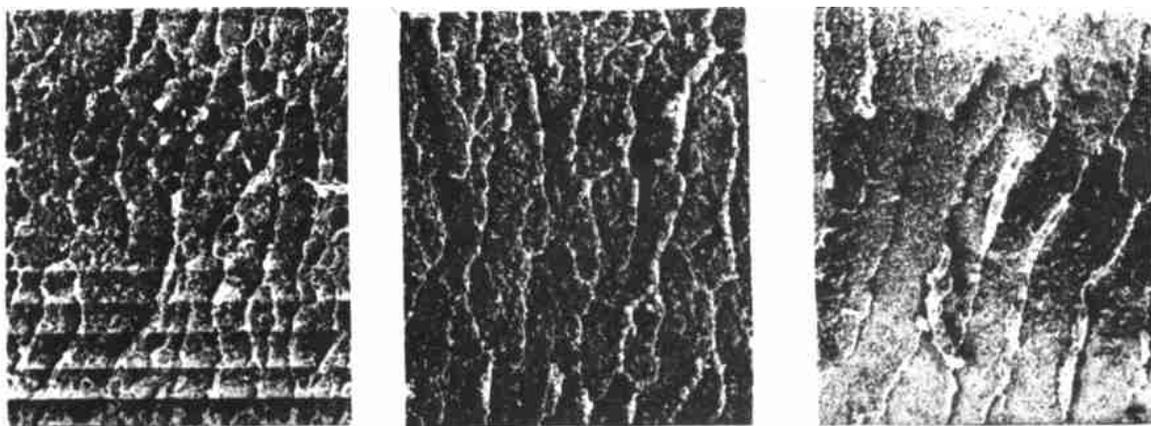
根据以上试验结果,对纳米白炭黑/炭黑并用填充体系提出了如图 3 所示的补强模型:填充炭黑和纳米白炭黑的硫化胶,其结构由自由橡胶大分子、交联橡胶分子和粒子表面橡胶层^[3]组成。其中粒子表面橡胶层又分为大分



(1)1[#]配方

(2)2[#]配方

(3)3[#]配方



(4)4[#]配方

(5)5[#]配方

(6)6[#]配方

图 2 纳米白炭黑/炭黑并用填充 SBR 硫化胶磨损表面的 SEM 照片(放大 30 倍)

子链段运动不同的两个区域,一个是固定在粒子表面上的结合橡胶,构成了围绕炭黑粒子和

无机纳米粒子的内层;另一个是离粒子表面较远的结合橡胶,构成了围绕粒子的外层,即结合

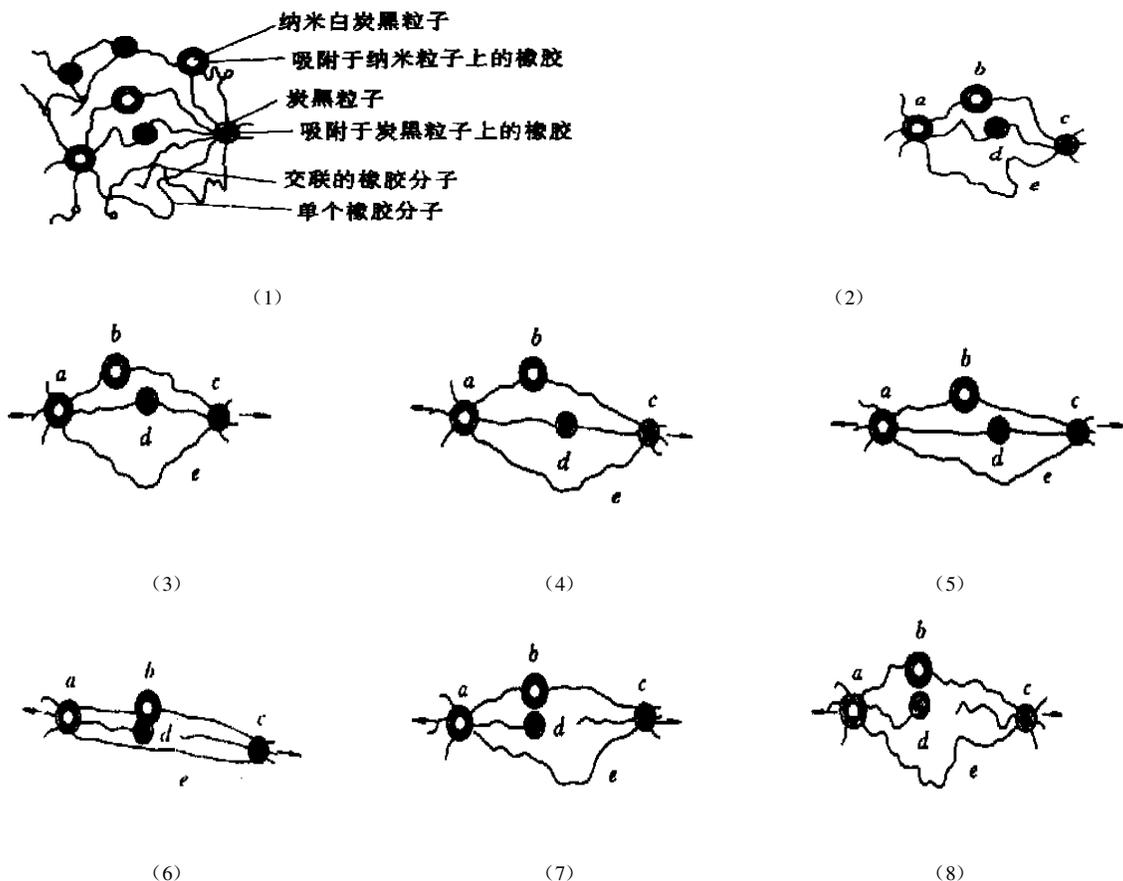


图3 纳米白炭黑/炭黑并用填充 SBR 硫化胶的补强机理

橡胶具有连续的“双层”微观结构。内层中的大分子链已失去了运动性，而外层中的链段则相对自由。填充粒子的比表面积、结构和填充量的变化不会从根本上改变粒子-橡胶相互作用体系的上述微观结构，只会轻微地影响各层的平均厚度及外层大分子链段的运动性。

图3(1)为纳米白炭黑/炭黑并用填充 SBR 硫化胶的结构图；图3(2)为在没有外力作用下纳米白炭黑/炭黑并用填充 SBR 硫化胶所呈现的原始松弛状态。在外力作用下，填充粒子之间最短的分子链达到最大的扯断伸长率，如图3(3)中的 a 、 b 和 c 段。当继续拉伸时，炭黑和纳米白炭黑表面的橡胶分子，特别是炭黑表面上的大分子产生滑移。这种滑移所需的能量远远小于链破坏或表面结合的解吸(脱离)及分子断裂所需的能量。再伸长时，除分子滑移外，所有受力粒子都将移动，如图3(4)所示。因此，可用应力分布和分子平行排列机理来解释此时

SBR 硫化胶的拉伸强度增大。即在应力作用下大分子发生滑移，使应力负荷越来越多地分摊到与粒子相连接的橡胶分子链段上，阻止了因应力集中而引起的分子链断裂，如图3(5)所示。这个过程首先是使分子链达到最大伸长长度，吸收应变能，然后产生大分子的滑移，以摩擦热的形式耗散掉。由于大分子与炭黑的相互结合力不如与纳米白炭黑的结合力，当进一步伸长时，使得大分子与炭黑的结合破坏。假设该破坏点为 d 点炭黑，这样就使部分力分散到邻近的 abc 和 aec 链段上，由于 b 点的纳米白炭黑与大分子的结合力强(化学结合)，能承受更大的拉力而不断裂，因此拉伸强度提高，补强性增大，如图3(6)所示。由此可见，硫化胶补强性的提高，一方面需要粒子与大分子之间有较强的结合力，另一方面也需要粒子表面上的分子产生滑移。如果单纯以炭黑补强，尽管其具有较好的滑动性使部分能量消耗掉，但其与

大分子的结合较差,因此会较早地失去补强性;而若单纯以纳米白炭黑补强,虽然它们与大分子有较强的结合力,但其滑动性较差。因此,在硫化胶中只有当炭黑与纳米白炭黑按一定比例并用后,不但能改变单一填料各自的不足,而且还能获得最佳的拉伸强度。

3 结论

(1)纳米白炭黑与炭黑并用可提高补强效果。

(2)当纳米白炭黑/炭黑并用比为 6/24 时, SBR 硫化胶的拉伸性能、疲劳性能及耐磨性最佳。

(3)提出纳米白炭黑/炭黑并用补强模型:硫化胶补强性的提高一方面需要粒子与大分子之间有较强的结合力,另一方面需要粒子与大分子之间具有化学流变性。

参考文献:

- [1] 贾红兵,金志刚,吉庆敏,等.不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑填充胶料性能的影响[J].橡胶工业,1999,46(10):590-593.
- [2] 贾红兵.新型溶聚丁苯橡胶及其纳米填充硫化胶结构与性能研究[D].南京:南京理工大学,1998.
- [3] 藤本邦彦.ゴムの不均质构造と破坏たふびに疲労現象[J].日本ゴム协会誌,1964,37(8):602.

收稿日期:2000-03-19

Effect of nano-silica/ carbon black blend on properties of SBR vulcanizate

JIA Hong-bing¹, JIN Zhi-gang¹, WEN Wei¹, WANG Ying¹, ZHANG Shi-qi¹, WANG Mei-xun²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Maanshan Steel and Iron Company, Maanshan 243000, China)

Abstract: The effect of nano-silica/ carbon black blend on the physical properties and abrasion patterns of SBR vulcanizate was investigated and a reinforcement model was proposed. The results showed that the reinforcing effect was improved by using nano-silica/ carbon black blend; the maximum tensile strength and tear strength, and the optimum abrasion resistance were obtained with 6/24 blending ratio of nano-silica/ carbon black; not only the higher bonding strength between filler particle and polymer molecule, but also the slippage of polymer molecule on filler particle surface were required for the improved reinforcing effect on the vulcanizate.

Keywords: nano-silica; carbon black; blend SBR; abrasion; reinforcement model

申华化学工业有限公司通过 ISO 9002 认证

中图分类号: TQ330.1 文献标识码: D

申华化学工业有限公司近日获得法国国际质量认证有限公司(BVQI)颁发的 ISO 9002 证书。

申华化学工业有限公司是由台橡股份有限公司控股 76%, 投资近 1 亿美元兴建的合资企业。公司引进台橡股份有限公司先进的生产技

术和管理机制,建立了完善的质量管理体系。设计年生产乳聚丁苯橡胶(ESBR)10 万 t, 目前产品牌号有 ESBR1500E, 1502, 1712, 1712E 和 1778。

公司自 1998 年 8 月投产以来,凭借合理的价格、稳定的质量和优良的服务在行业中树立了良好的形象,产品深受国内外广大用户的欢迎,尤其是受到外资橡胶加工企业的青睐。

(北京橡胶工业研究设计院 陈鼎希供稿)