

SBR/高耐磨炭黑的共混方式对其硫化胶性能的影响

胡洪军, 王炼石, 周奕雨

(华南理工大学 材料学院高分子系, 广东 广州 510640)

摘要: 测定了高耐磨炭黑填充型粉末 SBR [P(SBR/HAF)], SBR 胶乳/炭黑共沉胶 (ESBR/HAF) 和 SBR 块胶/炭黑机械混炼胶 (MSBR/HAF) 3 种不同共混方式的硫化胶的力学性能。结果发现, 在炭黑填充量相同的条件下, 3 种硫化胶的定伸应力和拉伸强度的大小顺序为 MSBR/HAF > P(SBR/HAF) > ESBR/HAF, 撕裂强度及扯断永久变形的大小顺序为 ESBR/HAF > P(SBR/HAF) > MSBR/HAF。拉伸断面形貌的 SEM 分析表明, MSBR/HAF 硫化胶以微裂纹导致基体空化, P(SBR/HAF) 以既有微裂纹导致基体空化又有裂缝扩展及分支, ESBR/HAF 则以裂缝扩展及分支的方式断裂。

关键词: 炭黑填充型粉末 SBR; SBR 胶乳/炭黑共沉胶; SBR 块胶/炭黑胶; 力学性能; 拉伸断裂方式

中图分类号: TQ330.38⁺1; TQ333.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)11-0645-06

凝聚共沉法^[1,2]是制备橡胶/填料复合材料的一种新方法。在橡胶乳液或溶液中混入填料和包覆隔离剂, 构成粉末化体系, 凝聚共沉后可获得填充型粉末橡胶复合材料。研究表明, 粉末橡胶在加工性能和力学性能上有许多优点, 尤其是超细碳酸钙填充型粉末 SBR^[3], NR^[4] 和 NBR^[5] 的加工性能及其硫化胶的力学性能, 是相应的块胶与超细碳酸钙的机械混炼胶所不能比拟的。炭黑具有特殊的结构和很高的表面活性, 是橡胶最重要的补强剂。用机械混炼法制备的炭黑硫化胶具有优异的力学性能。而在凝聚共沉法粉末化体系中, 胶乳所含杂质和水分都有可能改变炭黑的结构和降低其表面活性, 从而影响其硫化胶的力学性能。用超耐磨炉黑与胶乳共沉制成的母炼胶虽可改善其加工性能及分散性, 但胶料性能却有所下降。本工作对炭黑填充型粉末 SBR [P(SBR/HAF)], SBR 胶乳/炭黑共沉胶 (ESBR/HAF) 和 SBR 块胶/炭黑机械混炼胶 (MSBR/HAF)

三种硫化胶的力学性能及拉伸断裂行为的差异进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

SBR1502 胶乳 (固形物质量分数约 0.21) 及 SBR1502 块胶, 中国石化兰州石化公司产品; 炭黑 N330, 上海立事化工实业公司产品; 包覆剂和 高分子树脂, 实验室合成; 其它原材料均为市售品。

1.2 基本配方

胶料基本配方: SBR 100; 高耐磨炭黑 N330 0~120; 硫黄 1.6; 氧化锌 3; 硬脂酸 2.5; 促进剂 CZ 0.9; 促进剂 DM 0.2; 石蜡 1.5。

1.3 试样制备及性能测试

(1) P(SBR/HAF) 的制备

在蒸馏水中加入助剂、炭黑、SBR 胶乳和包覆剂, 在搅拌中升温至 80~85℃, 恒温搅拌 1 h, 然后加入絮凝剂, 体系即以黑色粉粒共沉释出。滤去水分, 用自来水洗涤 3~4 次, 脱水、过筛并在 80℃烘箱中干燥至恒重, 即可制得 P(SBR/HAF)。

(2) ESBR/HAF 的制备

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59773010) 和广东省科委基金资助项目 (970554)

作者简介: 胡洪军 (1975-) 男, 陕西城固人, 现为深圳康佳集团股份有限公司工程师, 硕士。

在蒸馏水中加入炭黑和 SBR 胶乳,待搅拌均匀后加入絮凝剂,SBR 与炭黑即发生凝聚共沉。回收产物,用自来水洗涤 3~4 次,脱水后在 80 °C 烘箱中干燥至恒重,即可制得 ESRB/HAF。

(3)MSBR/HAF 的制备

在 $\Phi 152$ mm 开炼机上将 SBR 塑炼至均匀包辊,加入炭黑,翻炼均匀后下片,即得 MSBR/HAF。

(4)硫化胶试样的制备与测试

在 $\Phi 152$ mm 开炼机上分别将 P(SBR/HAF), ESRB/HAF 及 MSBR/HAF 捏炼至包辊,加入硫化剂及配合剂,翻炼均匀后薄通并打三角包 8 次,以 1 mm 辊距下片。

3 种胶料的正硫化时间(t_{90})的测定、硫化胶试样制备、力学性能测试和拉伸断面形貌的扫描电镜分析等方法见参考文献[2]。

2 结果与讨论

2.1 正硫化时间

表 1 示出了炭黑填充量对不同共混方式的 SBR/HAF 胶料的正硫化时间(t_{90})的影响。表 1 中 ESRB/HAF、MSBR/HAF 及炭黑填充量为 50 份的 P(SBR/HAF)的胶料所用的配方相同,均为基本配方。由表 1 可见,在不加炭黑或炭黑填充量相同的条件下,ESRB/HAF 胶料的硫化速率比 MSBR/HAF 小得多;当炭黑填充量均为 50 份时,P(SBR/HAF)胶料的硫化速率比 ESRB/HAF 有所提高,但仍远低于 MSBR/HAF。这是由于 P(SBR/HAF)含有包覆剂,包覆剂对硫化反应有一定的促进作用。为提高 P(SBR/HAF)胶料的硫化速率,在基本配方的基础上加入 0.1 份促进剂 TMTD,并增大氧化锌用量至 5 份,所得 P(SBR/HAF)胶料的硫化速率显著提高。在同一种共混方式中,未填充炭黑的胶料的 t_{90} 最长,填充 20 份炭黑后硫化速率显著提高,并随着炭黑填充量的增大 t_{90} 逐渐缩短。由此可见,以原胶乳为原料制备的 ESRB/HAF 和 P(SBR/HAF)对硫化速率有延缓作用。而 HAF 则对 3 种胶料的硫化速率均有

表 1 炭黑填充量对不同共混方式的 SBR/HAF 胶料的正硫化时间的影响

用量/份	t_{90}/min		
	P(SBR/HAF) ¹⁾	ESRB/HAF ²⁾	MSBR/HAF ²⁾
0	35.5	66	32
20	14	49	22.5
40	13	42	22
50	12.5, 34.0 ²⁾	39	22
60	12	37.5	21.5
70	—	37	21.5
80	10.5	36	19.5
100	10	36	19
120	8	—	17.5

注:1)试验配方:硫磺 1.6;氧化锌 5;硬脂酸 2.5;促进剂 CZ 0.9;促进剂 DM 0.3;促进剂 TMTD 0.1;石蜡 1.5。2)用基本硫化配方硫化。

促进作用。

2.2 硫化胶的力学性能

表 2~4 分别示出了炭黑填充量对 P(SBR/HAF), ESRB/HAF 和 MSBR/HAF 硫化胶的力学性能的影响。可以看出,随着炭黑填充量的增大,3 种硫化胶的 100%定伸应力、300%定伸应力和硬度逐渐提高,扯断伸长率及 ESRB/HAF 的扯断永久变形逐渐减小;3 种硫化胶的拉伸强度、P(SBR/HAF)和 MSBR/HAF 的撕裂强度及扯断永久变形均在炭黑填充量为 50 份时出现最大值,而 ESRB/HAF 的撕裂强度在炭黑填充量为 70 份时出现最大值。P(SBR/HAF)和 MSBR/HAF 的拉伸强度分别在炭黑填充量为 20~60 和 40~80 份的范围内处于较高值,且随炭黑填充量的增大变化不大。

3 种硫化胶相比,在炭黑填充量为 0~20 份时,P(SBR/HAF)的力学性能最好,MSBR/HAF 次之,ESRB/HAF 较差。P(SBR/HAF)含包覆剂,包覆剂对 SBR 有一定的补强作用。当炭黑填充量为 40~120 份且填充量相同时,P(SBR/HAF)硫化胶的 100%和 300%定伸应力及拉伸强度高于 ESRB/HAF,炭黑填充量大于 100 份时,ESRB/HAF 的拉伸强度高于 P(SBR/HAF),但低于 MSBR/HAF,而 P(SBR/HAF)和 ESRB/HAF 的撕裂强度及扯断永久变形均高于 MSBR/HAF。总体而言,P(SBR/HAF)硫化胶的力学性能优于 ESRB/HAF,但

表 2 炭黑填充量对 P(SBR/HAF) 硫化胶力学性能的影响

项 目	炭黑填充量/份							
	0	20	40	50	60	80	100	120
邵尔 A 型硬度/度	50	60	67	68	73	77	84	88
拉伸强度/MPa	3.56	22.89	22.74	23.87	20.61	19.21	14.80	12.24
100%定伸应力/MPa	1.19	1.35	1.78	1.89	2.31	3.20	4.91	6.43
300%定伸应力/MPa	1.76	2.92	4.90	6.11	8.34	12.12	—	—
扯断伸长率/%	631	810	706	700	595	505	294	242
扯断久永变形/%	10	28	34	36	34	30	24	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	13.72	29.00	41.04	40.91	44.24	40.54	31.57	22.50

注: * 包覆剂用量为 5 份, 在甲苯中 SBR 溶解, 无炭黑凝胶。

表 3 炭黑填充量对 ESBR/HAF 硫化胶力学性能的影响

项 目	炭黑填充量/份							
	0	20	40	50	60	80	100	120
邵尔 A 型硬度/度	42	47	56	61	67	70	78	82
拉伸强度/MPa	1.28	10.92	15.96	21.86	19.17	19.09	19.17	17.42
100%定伸应力/MPa	0.66	0.83	1.19	1.72	1.77	2.16	3.63	4.27
300%定伸应力/MPa	0.78	1.18	2.92	4.22	5.35	7.74	14.70	14.21
扯断伸长率/%	738	1 042	874	844	663	558	380	384
扯断久永变形/%	28	40	38	28	28	22	10	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9.95	20.38	40.24	45.37	54.50	55.76	43.49	41.07

注: * 在甲苯中 SBR 溶解, 无炭黑凝胶。

表 4 炭黑填充量对 MSBR/HAF 硫化胶力学性能的影响

项 目	炭黑填充量/份								
	0	20	40	50	60	70	80	100	120
邵尔 A 型硬度/度	46	54	62	64	73	77	82	88	92
拉伸强度/MPa	1.61	13.21	25.32	26.71	26.03	26.24	22.81	19.36	14.45
100%定伸应力/MPa	0.80	1.20	1.94	2.51	3.26	4.76	5.14	10.70	14.03
300%定伸应力/MPa	1.21	2.99	8.98	14.62	18.89	22.83	—	—	—
扯断伸长率/%	460	592	580	530	393	337	274	164	112
扯断久永变形/%	4	4	8	14	8	8	6	6	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9.26	23.55	34.59	37.51	35.38	33.33	30.39	22.65	16.49

注: * 生成炭黑凝胶, 在甲苯中溶胀。

不及 MSBR/HAF, 尤其是 300%定伸应力, P(SBR/HAF) 仅为 MSBR/HAF 的 43%~54%, 而 ESBR/HAF 则更低。试验证明, P(SBR/HAF) 和 ESBR/HAF 硫化胶的 300%定伸应力明显低于 MSBR/HAF, 是因为前二者无炭黑凝胶生成, 而后者则生成大量炭黑凝胶, 炭黑凝胶对定伸应力有很大影响。此外, 用直接从原胶乳凝聚出来的 SBR 制备的无炭黑硫化胶, 其力学性能明显低于 SBR 块胶无炭黑硫化胶(分别见表 3 和 4) 可能也是重要原因之一。而 P(SBR/HAF) 的力学性能优于 ESBR/HAF, 则主要归因于前者炭黑分散良好及所含包覆剂具

有一定的补强作用。如何提高 P(SBR/HAF) 的定伸应力和拉伸强度以达到 MSBR/HAF 的水平, 有待于进一步的研究。

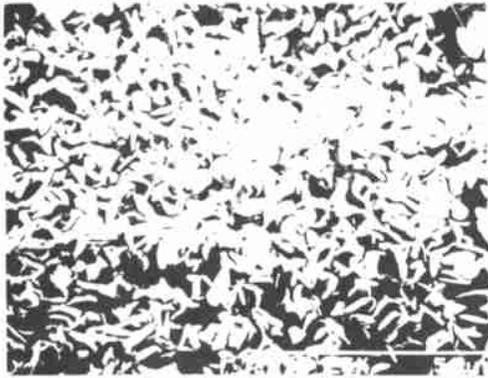
2.3 拉伸断裂方式

图 1 是炭黑填充量为 50 份的 3 种硫化胶拉伸断面形貌的 SEM 照片。图 1(a) 和 (b) 是 MSBR/HAF 的拉伸断面形貌及其局部放大照片。由 (a) 和 (b) 可见断面密布形状不规则的、表面光滑的“瓣膜”。这种“瓣膜”状的拉伸断面形貌未见报道。“瓣膜”的形成过程应是试样在拉伸至达到伸长极限时在炭黑粒子之间的橡胶基体中出现封闭的多重微裂纹, 随着试样进一

步伸长, 裂纹迅速发展成为空穴, 空穴与空穴之间的橡胶基体成为应力集中点而断裂, 并发生塑性形变, 从而在断面上留下状如“瓣膜”的橡胶微片。由(b)测得“瓣膜”的长、宽和厚的平均值分别约为 5.0、2.5 和 1.2 μm 。未见试样的拉伸断面出现裂缝和剥落性空间。分析表明, MSBR/HAF 硫化胶的拉伸断裂方式为多重

微裂纹导致基体空化。

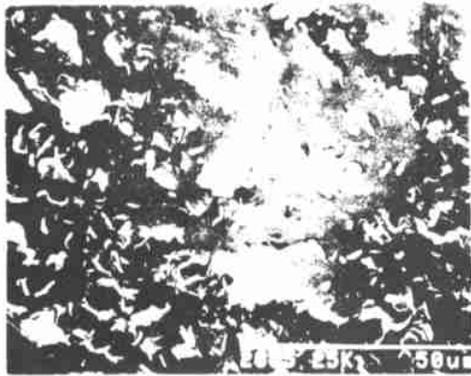
图 1 中(c)和(d)是 P(SBR/HAF) 硫化胶试样的拉伸断面形貌及其局部放大图。由(c)和(d)可见, 断面有一些小裂缝, 是裂缝撕裂性扩展过程中产生的分支被终止形成的, 同时还存在 4~8 μm 的空穴, 可能是包覆剂与炭黑形成的团粒脱落后形成的。(c)显示断面还分布



(a) MSBR/HAF



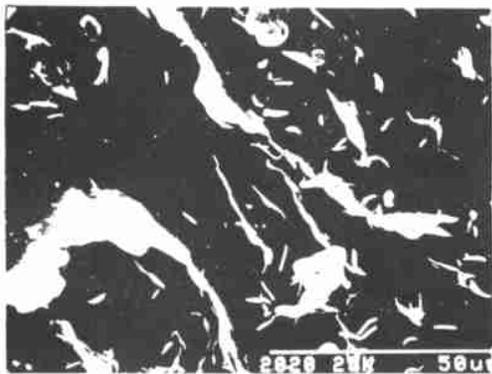
(b) 局部放大



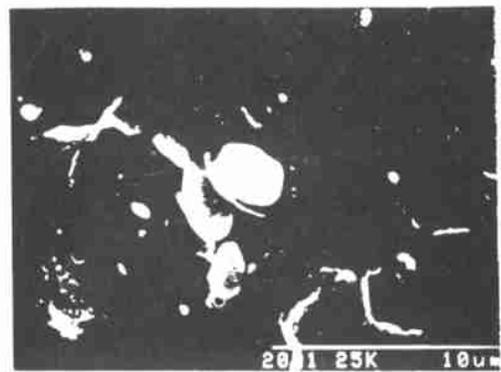
(c) P(SBR/HAF)



(d) 局部放大



(e) ESBR/HAF



(f) 局部放大

图 1 SBR/炭黑(并用比 100/50)硫化胶拉伸断面的 SEM 照片

着一些白色短棒状物,局部放大后证实是“瓣膜”,如图 1(d)所示,其形态与图 1 中(b)相同,但比较稀疏。分析表明,P(SBR/HAF)硫化胶的拉伸断裂方式既有裂缝扩展及分支,又有微裂纹导致基体空化。

图 1 中(e)和(f)是 ESRB/HAF 硫化胶的拉伸断面形貌及其局部放大图。由(e)可见断面存在裂缝分支,但数目较小,且存在直径约 $32 \mu\text{m}$ 的空穴,这是由未分散的炭黑团粒脱落后形成的,虽有“瓣膜”存在,但非常稀疏。(f)显示断面存在白色团粒,其直径约 $0.65 \sim 3.20 \mu\text{m}$,这是未分散的炭黑团粒。由此可见,炭黑在 ESRB/HAF 中的分散较差,存在于硫化胶中的炭黑团粒成为缺陷和应力集中点。分析表明,ESRB/HAF 硫化胶的拉伸断裂方式是裂缝撕裂性扩展及分支。

综上所述,在试验范围内,硫化胶有两种基本的拉伸断裂方式:一是微裂纹导致基体空化,二是裂缝扩展及分支。由表 2~4 可知,炭黑填充量为 50 份,3 种硫化胶的拉伸强度的大小顺序为 MSBR/HAF > P(SBR/HAF) > ESRB/HAF。将断面形貌与拉伸强度对比可知,MSBR/HAF 硫化胶遵循微裂纹导致基体空化的拉伸断裂方式且其拉伸强度最高,说明这种拉伸断裂方式耗散的断裂能最高;拉伸强度低的 ESRB/HAF 硫化胶的拉伸断裂方式主要是裂缝扩展及分支,说明这种拉伸断裂方式耗散的断裂能较低。而 P(SBR/HAF)硫化胶既有裂缝扩展及分支,又有微裂纹导致基体空化,故其拉伸强度处于 MSBR/HAF 与 ESRB/HAF 之间。由此可见,拉伸断裂方式耗散的断裂能的大小顺序应为:微裂纹导致基体空化 > 既有微

裂纹导致基体空化又有裂缝扩展及分支 > 裂缝扩展及分支。

3 结论

(1)由原胶乳凝聚获得的 SBR 对硫化反应有延缓作用,故由原胶乳制备的 P(SBR/HAF)的硫化速率比 MSBR/HAF 小,在基本配方中增用促进剂 TMTD 后才能获得比较合理的 t_{90} 。

(2)在炭黑填充量相同的条件下,P(SBR/HAF)的硫化胶 300%定伸应力低于 MSBR/HAF,但高于 ESRB/HAF。

(3)SEM 分析表明,3 种硫化胶的拉伸断裂方式为:MSBR/HAF 遵循微裂纹导致基体空化,P(SBR/HAF)为既有微裂纹导致基体空化又有裂缝扩展及分支,ESRB/HAF 则以裂缝扩展及分支为主。其耗散断裂能的大小顺序为:微裂纹导致基体空化 > 既有微裂纹导致基体空化又有裂缝扩展及分支 > 裂缝扩展及分支。

参考文献:

- [1] Abbott T P, Doane W M, Russell C R. Starch xanthide-encased rubbers[J]. Rubber Age, 1973, 105(8): 43.
- [2] Paul H S. Free-flowing SBR black masterbatch powder[P]. USA: US 4 375 497. 1983-03-01.
- [3] 王炼石,吴向东,贾德民,等.超细碳酸钙填充粉末 SBR 的制备及其硫化胶的性能[J].橡胶工业,1995,42(7): 396.
- [4] 王炼石,周奕雨,杨春龙.超细碳酸钙填充粉末 NR 的制备及其硫化胶的力学性能[J].橡胶工业,2000,47(9): 530.
- [5] 周奕雨,王炼石,李沛玥,等.粉末 NBR 和超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶力学性能的研究[J].橡胶工业,1999,46(6): 330.

收稿日期:2001-05-24

Influence of mixing process for SBR/HAF on properties of vulcanizate

HU Hong-jun, WANG Lian-shi, ZHOU Yi-yu

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The mechanical properties of the vulcanizates prepared by HAF-filled powdered SBR [P(SBR/HAF)], SBR latex/HAF coprecipitation (ESRB/HAF) and bale SBR/HAF (MSBR/HAF) mixes respectively were investigated. The results showed that with the same addition level of carbon

black, the values of modulus and tensile strength for MSBR/HAF, P(SBR/HAF) and ESBR/HAF vulcanizates were in the order of the first > the second > the third, the tear strength and the tensile set at break were in the order of the third > the second > the first. It was found through the observation of the surface morphology at tensile fracture by SEM that the fracture behavior of MSBR/HAF vulcanizate was the rubber matrix cavitation caused by microcrack, that of P(SBR/HAF) was both the rubber matrix cavitation caused microcrack and the crack growth and branching, and that of ESBR/HAF was the crack growth and branching.

Keywords: carbon black-filled powdered SBR; SBR latex/carbon black coprecipitation rubber; bale SBR/carbon black mix; mechanical property; tensile fracture behavior

多用途系列轮胎通过技术鉴定

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

由广州第一橡胶厂研究开发的多用途系列轮胎于 2001 年 6 月底通过了广州市经委组织的专家技术鉴定。该系列产品适用于多种非公路场合, 包括玩具车胎、园艺车胎、卡丁车胎、隧道车胎(空心轮胎)和水泡胎(儿童救生圈)等多种类型, 已列入 2001 年广州市第一批技术创新项目计划。

由中联橡胶(集团)总公司、北京橡胶工业研究设计院、华南理工大学、广东工业大学和广州东方乐园等单位的专家、教授及用户组成的鉴定委员会对广州第一橡胶厂近年开发的多用途系列轮胎研制项目进行了认真审议, 大家一致同意通过新产品鉴定。技术鉴定认为该系列轮胎产品符合制定的有关企业标准, 属填补国内空白的系列新产品, 达到了当前国际同类产品的先进水平; 产品设计、生产工艺及研制的专用生产和检测设备先进可行, 技术含量高, 具有创新性; 经用户使用证明该系列产品各项性能良好, 在国内市场已取代部分进口产品并配车出口欧美等地, 具有良好的经济效益和明显的社会效益。

多用途系列轮胎产品包括 $10 \times 2, 8 \frac{1}{2} \times 2, 6 \times 1.25, 8 \times 1 \frac{1}{4}, 200 \times 50; 4.10/3.50-4, 2.50-4, 3.50-5, 4.10/3.50-6, 3.50-8; 10 \times 3.60-5, 11 \times 6.00-5, 10 \times 4.00-5, 11 \times 7.10-5; 12 \times 1.75; 7 \times 1.75; 7 \times 1.50; 3.00-8$

等 18 个规格, 20 多个花色品种。其结构包括无内胎、空心胎等, 着合直径最小不足 90 mm, 断面宽度最大超过 210 mm, 这给产品开发工作带来了较大的技术难度。该厂研究人员全面应用计算机辅助设计技术优化设计, 对工艺和装备大胆创新, 为优质高效地生产多用途系列轮胎提供了技术保证。现在, 多用途系列轮胎已形成了一定规模的生产能力。随着它在国内外休闲、娱乐、健身等多种新用途车型上的配套使用, 新产品的规格品种不断增多, 已成为该厂产品结构调整中的又一个新的经济增长点。

(广州第一橡胶厂 陈秋发供稿)

双星 MD-EVA 工程开发应用项目 获国家技术创新奖

中图分类号: TQ334 文献标识码: D

青岛双星集团 MD-EVA 工程开发应用项目日前被国家经贸委授予“九五”国家技术创新奖。

MD 是一种材质轻盈、防震能力强、运动性能好的鞋底中底材料, 在专业运动鞋中具有不可替代的重要作用。MD-EVA 工程开发应用项目就是针对不同品种的中底对物性的特殊要求, 通过对各种高分子材料共混的深入研究, 制成各种高分子合金, 在各种合金交联机理及各种发泡剂化学性质和发泡机理的基础上, 根据不同专业鞋的要求和 MD 中底生产特点, 设计开发模具, 确定生产工艺。

(摘自《中国化工报》, 2001-08-30)