

纳米粘土/炭黑/天然橡胶复合材料动态性能的研究

刘春亮^{1,2}, 李 莉^{1,2*}

(1. 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065; 2. 四川大学 高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要:以纳米粘土部分等量替代炭黑填充天然橡胶(NR),制备纳米粘土/炭黑/NR 复合材料,研究纳米粘土用量对复合材料动态性能的影响。结果表明:当纳米粘土用量较小时,纳米粘土/炭黑/NR 复合材料中填料分散性较好;与炭黑/NR 复合材料相比,纳米粘土/炭黑/NR 复合材料的滞后损失、动刚度和动静刚度比降低,当纳米粘土用量为 2 份时,复合材料的动态压缩生热和动静刚度比最低。

关键词:天然橡胶;纳米粘土;复合材料;动态性能

中图分类号:TQ332. 6;TQ330. 38⁺1;TQ330. 38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2013)06-0325-06

高速列车的不断发展对列车运行时的舒适、平稳、速度等性能提出了更高要求,各种橡胶弹性元件被大量使用^[1-2]。大多数橡胶弹性元件在列车运行过程中承受高频动态压缩、剪切等周期应力^[3-5],由于其粘弹滞后特性,会产生明显的生热和温升,致使材料在服役时产生热老化,从而加速橡胶的疲劳老化,缩短其使用寿命^[6]。

降低橡胶元件疲劳过程中的滞后损耗是延长其疲劳寿命的有效途径之一。Y. P. Wu 等^[7]研究了偶联剂 Si69 对白炭黑填充丁苯橡胶性能的影响,结果发现使用一定量的偶联剂 Si69 可以改善白炭黑在基体中的分散,并增强填料与基体间的相互作用,降低滞后损耗,改善动态性能。M. J. Wang^[8]研究了炭黑与白炭黑共同填充橡胶复合材料的结构与性能,结果表明双重填料组成的填料网络对复合材料的动态模量及滞后损失等都有直接影响,填料网络越稳定,交变应力下复合材料的滞后损失越小。谢富霞等^[9]的研究表明,采用一定量的芳纶短纤维部分替代炭黑,可在保持天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶物理性能的基础上,改善其滞后损失和压缩疲劳生热性能。这些说明优化填料组分填充橡胶基体,通过填料与基

体之间良好的相互作用及完善的填料网络结构,可降低复合材料在动态载荷下的滞后损失,延长使用寿命。

在以前的工作中,通过分析现有橡胶填料补强机理、疲劳过程及性能影响因素,采用少量有机改性纳米粘土部分替代炭黑,使其在基体中形成良好的分散与剥离,与邻近炭黑聚集体或粘土间通过“桥接”等方式形成更发达的“双相填料网络”,制备了物理性能优异的纳米粘土/炭黑/NR 复合材料^[10]。本工作进一步研究纳米粘土用量对纳米粘土/炭黑/NR 复合材料微观结构、动态力学性能、动态疲劳生热和动静刚度的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 SCR5,云南天然橡胶产业股份有限公司产品;有机改性纳米粘土,牌号 Cloisite 15A,美国南方粘土公司产品;炭黑 N330,中橡集团炭黑工业研究设计院产品;氧化锌和硫黄,四川实达化工有限责任公司产品;硬脂酸,四川泸天化工股份有限公司产品;防老剂 4010NA 和促进剂 DM,浙江黄岩浙东橡胶助剂化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机,南京橡塑机械厂有限公司产品;平板硫化机,成都瑞奇创鸿科技实业有

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2007CB714700)

作者简介:刘春亮(1986—),男,山东威海人,四川大学在读硕士研究生,主要从事天然橡胶改性的研究。

* 通信联系人

表 1 试验基本配方 份

组 分	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
NR	100	100	100	100	100	100
炭黑	45	25	23	21	19	15
纳米粘土	0	0	2	4	6	10

注:配方其余组分和用量为氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4010NA 1,硫黄 2.5,促进剂 DM 1。

限公司产品;Inspect F场发射扫描电子显微镜 (SEM),美国 FEI 公司产品;Q800 型动态力学分析仪,美国 TA 仪器公司产品;Therma Vision A20 型红外热像仪,美国 FLIR 公司产品;全数字化控制 MTS810 型液压伺服材料疲劳试验机,美国 MTS 系统公司产品。

1.4 试样制备

在室温条件下,将 NR 置于开炼机上,塑炼包辊后加入炭黑(或炭黑和纳米粘土)混炼均匀,然后依次加入硬脂酸、氧化锌、防老剂 4010NA、促进剂 DM 等,最后加入硫黄混匀下片。混炼胶停放 24 h 后在平板硫化机上进行硫化,动态压缩生热试样的硫化条件为 150 ℃×12 min,动静刚度试样的硫化条件为 150 ℃×20 min。

1.5 测试分析

1.5.1 SEM 分析

复合材料淬断后断面喷金,采用 SEM 进行观察并拍照,加速电压为 20 kV。

1.5.2 动态力学性能

复合材料的动态力学性能采用动态力学分析仪进行测试,试样规格为 15 mm×4 mm×2 mm,试验条件为:拉伸模式,温度范围 0~50 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,应变 0.02%,频率 1 Hz,氮气气氛。

1.5.3 压缩疲劳生热

在室温(26 ℃)下将直径为(17.5±0.15) mm、高为(25±0.25) mm 的试样置于液压伺服材料疲劳试验机下测试压缩疲劳生热,冲程为(6.35±0.03) mm,频率分别为 3,5,8,10 和 15 Hz,利用红外热像仪跟踪测试复合材料在压缩过程中表面温度的变化。

1.5.4 动静刚度

静刚度按 TB/T 2843—2007《机车车辆用橡胶弹性元件通用技术条件》附录 A 进行测定,试

样规格为 Φ50 mm×25 mm,加载方式为(a),载荷范围 0~15 kN,重复 2 次,第 3 次记录载荷-变形曲线,P₁ 为 3%P₂。静刚度计算公式为:

$$K_s = (P_2 - P_1) / (S_2 - S_1) \tag{1}$$

式中 K_s——静刚度,kN·mm⁻¹;
P₂——载荷上限,kN;
P₁——载荷下限,kN;
S₁——变形下限,mm;
S₂——变形上限,mm。

动刚度按 TB/T 2843—2007《机车车辆用橡胶弹性元件通用技术条件》附录 B 进行测定,加载频率为 3 Hz,载荷范围为 2~12 kN,循环压缩 10 万次,记录载荷-变形曲线。动刚度计算公式为

$$K_d = P_0 / X_0 \tag{2}$$

式中 K_d——动刚度,kN·mm⁻¹;
P₀——载荷振幅,kN;
X₀——变形振幅,mm。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

不同配方复合材料的 SEM 照片如图 1 所示。

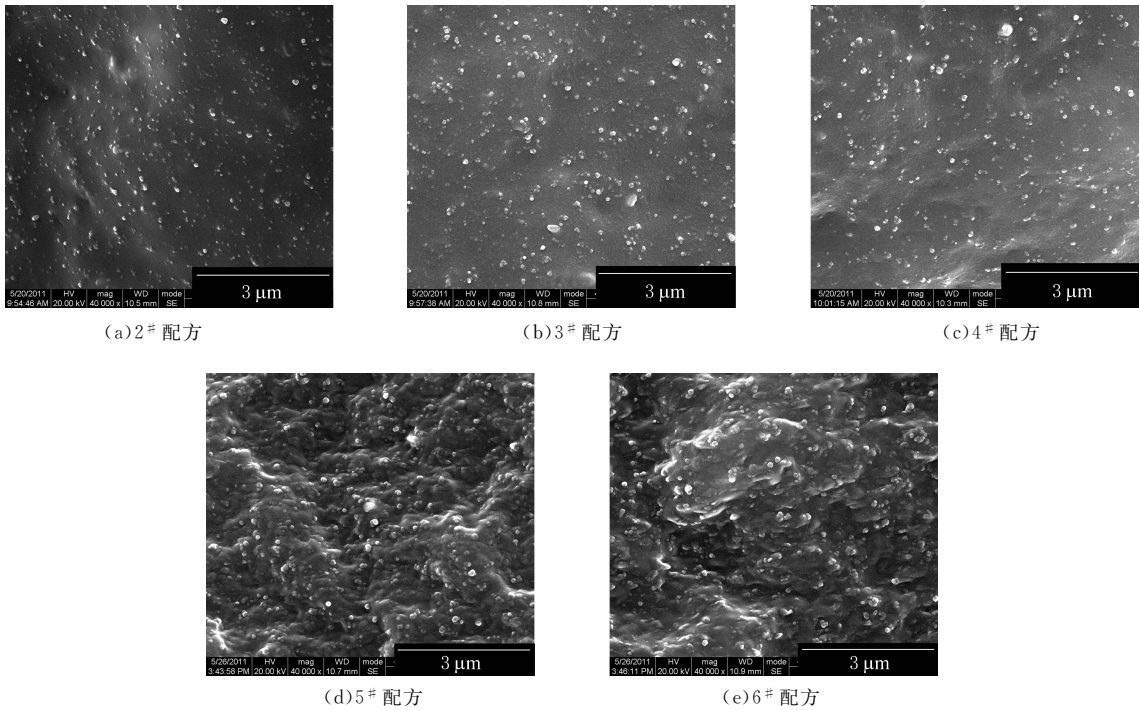
从图 1(a)可以看出,白点部分为炭黑团聚体。当纳米粘土用量为零时,炭黑在橡胶基体中均匀分散,无明显团聚现象。

从图 1(b)~(e)可以看出:当纳米粘土等量替代炭黑后,白点部分为纳米粘土和炭黑团聚体;当纳米粘土用量较小时,复合材料中填料的分散性良好;但随着纳米粘土用量的增大,填料逐渐团聚,填料聚集体变大,分散不均匀,分散效果下降。

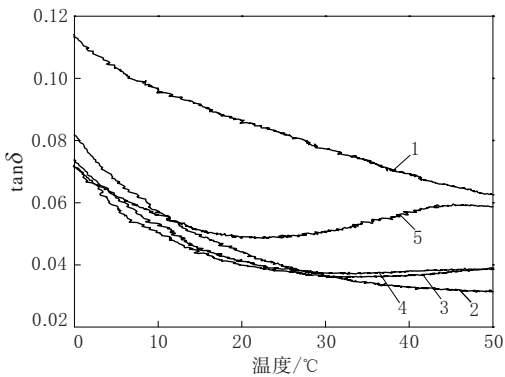
2.2 动态力学性能

橡胶材料的损耗因子(tanδ)与动态力学性能测试过程中以热的形式消耗的能量有关^[11]。图 2 所示为不同配方复合材料的 tanδ-温度曲线。

从图 2 可以看出:与 2# 配方复合材料相比,当纳米粘土等量替代炭黑后,复合材料 tanδ 减小,表明有机改性纳米粘土的加入可以降低炭黑/NR 复合材料在 0~50 ℃范围内的动态生热,有利于提高疲劳性能。这主要归因于有机改性纳米粘土与橡胶基体强烈的相互作用以及与炭黑协同



放大 4 万倍。
图 1 不同配方复合材料的 SEM 照片



配方编号: 1—2[#]; 2—3[#]; 3—4[#]; 4—5[#]; 5—6[#]。

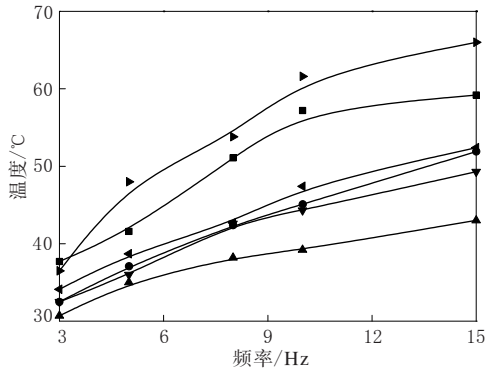
图 2 不同配方复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

补强而形成的发达双相网络结构^[10]。二者共同作用缩短了分子链对动态应力的响应时间,降低了滞后损失。同时,纳米粘土的片层结构在一定程度上约束了橡胶分子链的运动,使应变不会显著落后于应力的变化,滞后变小,内耗降低。但随着纳米粘土用量的增大,其在基体中的分散变差(见图 1),复合材料的 $\tan\delta$ 增大,内耗增加。

2.3 动态压缩生热

除机械损伤外,由于橡胶基复合材料具有粘弹滞后性,在动态载荷下易导致生热行为加速其

老化进程,这是其使用寿命降低的重要原因。橡胶材料是热的不良导体,在动态应力作用下由于滞后损失而持续生热,在通过试样表面与空气之间散热达到平衡时,其表面温度的高低可间接反映材料动态生热的大小。图 3 所示为不同配方复合材料的表面最高温度与压缩频率的关系曲线。



配方编号: ■—1[#]; ●—2[#]; ▲—3[#]; ▼—4[#]; ◀—5[#]; ▶—6[#]。

图 3 不同配方复合材料的表面最高温度-频率曲线

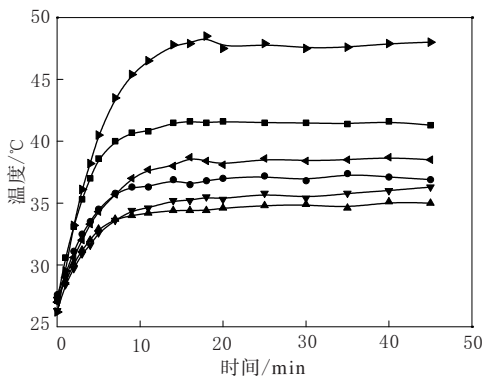
从图 3 可以看出,随着压缩频率的增高,不同配方复合材料的表面最高温度均升高,表明复合材料的生热量增大。但不同配方复合材料对频率的敏感程度不同,当纳米粘土用量较小时,复合材料的动态温升对频率的依赖性较低,如 3[#] 配方复

合材料在 3 和 15 Hz 下的表面最高温度相差 12.3 °C, 而 6# 配方复合材料在 3 和 15 Hz 下的表面最高温度相差 29.5 °C。

从图 3 还可以看出, 当少量纳米粘土等量替代炭黑填充 NR 时, 复合材料具有更低的动态压缩生热, 其中纳米粘土用量为 2 份的复合材料生热量最低。但当纳米粘土用量超过一定值后, 复合材料的动态压缩生热迅速增大, 纳米粘土为 10 份的纳米粘土/炭黑/NR 复合材料的生热量甚至超过添加 45 份炭黑的炭黑/NR 复合材料。

分析认为: 当纳米粘土用量较小时, 纳米粘土与橡胶基体间相互作用较强, 填料与基体间相容性较好, 形成了较发达的双相填料网络, 缓解了复合材料在动态压缩过程中的滞后行为, 降低了滞后损失(见图 2), 从而降低了材料的动态生热和温升; 当纳米粘土用量较大时, 由于纳米填料特有的表面和界面效应, 极易发生团聚, 在橡胶基体中形成应力集中点, 在动态应力作用下, 内摩擦严重, 生热量增大, 复合材料表面温度反而升高。

图 4 所示为压缩频率为 5 Hz 时动态压缩过程中复合材料表面温度与时间的关系曲线。



注同图 3。

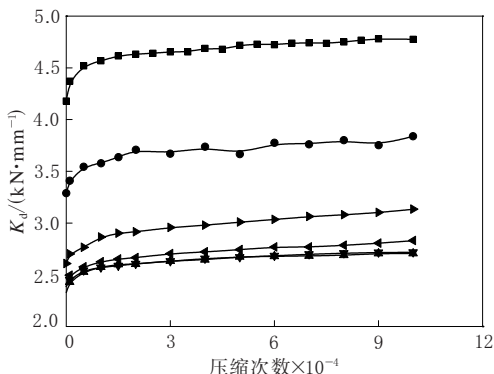
图 4 不同配方复合材料表面温度-时间曲线

从图 4 可以看出: 当压缩频率为 5 Hz 时, 随着压缩时间的延长, 不同配方复合材料的表面温度均先迅速上升后趋于平稳; 与炭黑/NR 复合材料相比, 当纳米粘土用量较小时, 纳米粘土/炭黑/NR 复合材料的滞后损失和温升较低, 当纳米粘土用量较大时, 纳米粘土/炭黑/NR 复合材料的滞后损失和温升较高, 与图 3 结果一致。

2.4 动静刚度

对于起振动传递和隔震作用的橡胶制品, 刚度是其性能测试中的一项重要指标^[12-13]。静刚度是检验橡胶制品强度和疲劳失效性的重要参数, 而动刚度则是用来评价橡胶材料对振动载荷减震降噪的性能, 两者间关系通常用动静刚度比来表示^[14]。

当压缩频率为 3 Hz 时, 不同配方复合材料动刚度与压缩次数的关系曲线如图 5 所示。



注同图 3。

图 5 不同配方复合材料动刚度-压缩次数曲线

从图 5 可以看出, 随着压缩次数的增多, 不同配方复合材料的动刚度先稍增大后趋于平稳, 这是橡胶分子网络结构点在持续外力作用下重新排列引起的蠕变行为所致^[15]。复合材料中炭黑用量越大, 动刚度越大, 纳米粘土的加入可明显降低动刚度, 但随着纳米粘土用量的增大, 复合材料动刚度反而有所增大。动刚度是动态载荷下复合材料抵抗变形的能力, 动刚度越大, 复合材料形变越小、震动越大; 动刚度的减小可提高复合材料的减震降噪性能, 提高机车乘坐的舒适性和稳定性。但动刚度不能过小, 否则可能使橡胶材料产生较大的谐振而导致材料破坏。

橡胶材料的静刚度反映其在静态载荷下抵抗变形的能力。图 6 所示为动态压缩 10 万次前后不同配方复合材料的静刚度。

从图 6 可以看出: 以纳米粘土部分等量替代炭黑后, 复合材料的静刚度增大; 纳米粘土用量为 10 份的 6# 配方复合材料静刚度大于 1# 配方复合材料。这主要是由于纳米粘土的高补强作用使

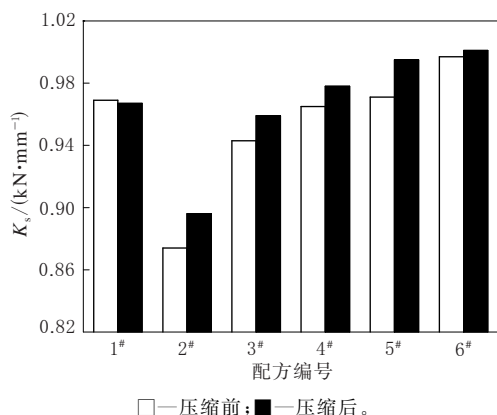


图 6 动态压缩 10 万次前后不同配方复合材料的静刚度

复合材料的硬度和定伸应力均大幅增大^[10], 良好的静态物理性能使复合材料抵抗变形的能力增强。

从图 6 还可以看出, 疲劳压缩 10 万次后, 除 1# 配方复合材料外, 其余复合材料的静刚度均增大。这主要是因为试验采用应力控制, 橡胶材料的蠕变行为产生一定的永久变形, 使复合材料内部排列致密所致。

动态压缩 10 万次前后不同配方复合材料的动静刚度比如图 7 所示。

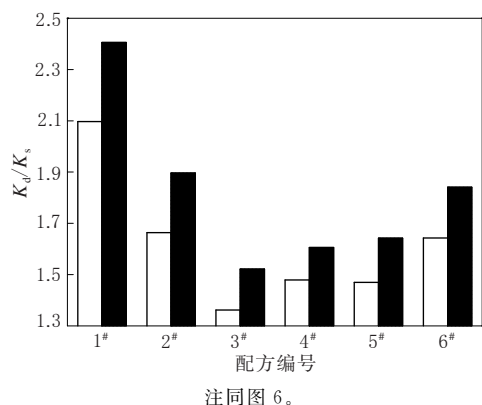


图 7 动态压缩 10 万次前后各复合材料的动静刚度比

从图 7 可以看出, 与炭黑填充 NR 复合材料相比, 纳米粘土部分等量替代炭黑填充复合材料的动静刚度比较小。其中, 添加 2 份纳米粘土复合材料的动静刚度比最小, 表明其在动态载荷作用下的滞后损失最小, 动态生热最低, 这与动态力学性能和动态压缩生热分析结果一致。

从图 7 还可以看出, 经过 10 万次疲劳压缩后, 不同配方复合材料的动静刚度比均增大, 但添加 2 份纳米粘土复合材料的动静刚度比仍然最

小。分析原因主要是由于复合材料在承受动态载荷的过程中发生分子链断裂, 填料脱离基体甚至发生团聚, 使复合材料内部缺陷和应力集中点增多, 内耗增大, 从而使复合材料的动静刚度比增大, 这同样也证明材料在使用过程中发生疲劳老化行为。但少量纳米粘土的加入可降低复合材料在动态载荷作用下的能量损耗和生热, 延长复合材料的使用寿命。

3 结论

(1) 以少量纳米粘土部分等量替代炭黑可制备填料分散性良好的纳米粘土/炭黑/NR 复合材料。

(2) 当纳米粘土等量替代炭黑后, 复合材料的 $\tan\delta$ 减小, 滞后损失降低, 复合材料的动态生热行为改善, 其中含有 2 份纳米粘土的复合材料动态压缩生热最低。

(3) 加入纳米粘土可降低复合材料的动刚度和动静刚度比, 提高动态性能。经过 10 万次疲劳压缩后, 不同配方复合材料的动静刚度比均增大, 但添加 2 份纳米粘土复合材料的动静刚度比仍最小。

参考文献:

- [1] 陈忠海, 黄友剑. 机车车辆用弹性元件及发展趋势[J]. 中国橡胶, 2000, 19(379): 9-18.
- [2] 贺春江, 党佳, 裴顶峰. 轨道交通发展对橡胶减震制品的需求展望[J]. 中国橡胶, 2009, 25(2): 7-9.
- [3] Wang B, Lu H B, Kim G H. A Damage Model for the Fatigue Life of Elastomeric Materials[J]. Mechanics of Materials, 2002, 34(8): 475-483.
- [4] Woo C S, Kim W D, Kwon J D. A Study on the Material Properties and Fatigue Life Prediction of Natural Rubber Component[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 483-484: 376-381.
- [5] Mars W V, Fatemi A. A Literature Survey on Fatigue Analysis Approaches for Rubber[J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(9): 949-961.
- [6] Avrom I M. 胶料生热的原因及影响[J]. 柴红蓉, 译. 橡胶译丛, 1992(3): 1-9.
- [7] 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.
- [8] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic

- Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72(2): 430-448.
- [9] 谢富霞, 辛泉友, 顾润民. 短纤维增强天然橡胶/溶聚丁苯橡胶共混物的压缩疲劳生热性能[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(4): 306-308.
- [10] Liu Y B, Li L, Wang Q. Reinforcement of Natural Rubber with Carbon Black/Nanoclay Hybrid Filler[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2010, 39(8): 370-376.
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005.
- [12] Li T, Zou H, Zhang L Q. Mechanical Properties and Springrate Ratio of Ethylene Propylene Diene Monomer Vulcanizate[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2005, 28(2): 105-109.
- [13] 于香凤. 隔振降噪用橡胶动态特性[J]. 噪声与振动控制, 1982, 2(3): 16-21.
- [14] 孙大刚, 诸文农, 郑荣. 橡胶减震器复刚度动态特性的研究[J]. 农业机械学报, 1997, 28(S1): 26-31.
- [15] 张彬, 庄国华, 曾向荣. 橡胶减震器蠕变的试验研究[J]. 噪声与振动控制, 2008, 28(4): 56-59.

收稿日期: 2012-12-02

Dynamic Properties of Nano-clay/Carbon Black/NR Composites

LIU Chun-liang, LI Li

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The nano-clay/carbon black/NR composites were prepared, and the effects of addition level of nano-clay on the dynamic properties of composites were investigated. The results showed that, while the addition level of nano-clay was low, the filler dispersion of nano-clay/carbon black/NR composites was good. Compared with carbon black/NR composites, the hysteresis loss, dynamic stiffness and spring ratio of nano-clay/carbon black/NR composites were lower. When the addition level of nano-clay was 2 phr, the dynamic compression heat build-up and spring ratio of nano-clay/carbon black/NR composites were the lowest.

Key words: NR; nano-clay; composite; dynamic property

2013 中国化工热点产业峰会在京召开

中图分类号: TQ333; TQ334; TQ336 文献标志码: D

2013 年 4 月 11—12 日, 2013 中国化工热点产业峰会在北京召开, 该会议分为“中国化工热点发布会暨全体大会”1 个主论坛和“2013 轻烃综合利用大会”“第 2 届煤制烯烃技术经济论坛”和“第 6 届特种橡胶与制品市场技术研讨会”3 个专题分论坛。

在第 6 届特种橡胶与制品市场技术研讨会上, 中国石油天然气股份有限公司王桂伦博士就合成橡胶技术及其发展趋势表达了自己的观点, 认为: ①应该利用 C₄ 资源合成丁二烯, 发展合成橡胶; ②充分利用乙烯装置副产 C₅ 资源发展异戊橡胶; ③加快发展三元乙丙橡胶; ④发展丁基和卤化丁基橡胶; ⑤发展稀土丁二烯橡胶, 逐步替代镍系丁二烯橡胶; ⑥发展超长支化度溶聚丁苯橡胶。第一汽车集团公司技术中心高级工程师朱熠就汽车对橡胶材料的需求和应用发展同与会代表进行了探讨和交流, 并表达了汽车行业对耐寒氟橡胶、

氢化丁腈橡胶等特种橡胶的开发, 低温性能和动态疲劳性能等检测方法的对比研究, 计算机模拟分析, 实验室与产业化新技术的应用, 以及产品稳定性及低成本等的期望。此外, 会议还围绕国内外传动带产品技术现状及开发进展, 高速发展的轨道交通给橡胶工业带来的机遇与挑战, 朗盛 KELTAN® 三元乙丙橡胶(催化剂技术和产品开发的最新进展), 氟硅材料的结构、性能及应用, 聚氨酯弹性体技术进展及产品趋势, 特种混炼胶及其应用, 聚异戊二烯橡胶在医疗领域的应用开发前景和 2012 年氯丁橡胶市场看点及未来走势等议题进行了分析讨论。

本次会议研判了国内外化工产业发展热点和趋势、解读了部分政策对化工行业的影响、分析了中国化工产业面临的环境约束, 对相关产业发展提出了合理化建议。会议还邀请化工、橡胶行业专家解答与会代表的疑惑, 并为企业交流和经贸洽谈提供了平台。

(本刊编辑部 马 晓)