

白炭黑补强异戊橡胶与天然橡胶的性能对比研究

王 刚¹, 刘高君¹, 崔广军², 李超芹^{1*}

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物研究院, 山东 青岛 266042; 2. 茂名鲁华化工有限公司, 广东 茂名 525000)

摘要:对比研究白炭黑补强国产稀土异戊橡胶(IR)与天然橡胶(NR)的硫化特性、物理性能及动态力学性能。结果表明:与 NR 胶料相比,填充等量白炭黑的 IR 胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 缩短, M_L 和 M_H 减小;硫化胶的定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率增大;当白炭黑用量为 30 份时,IR 硫化胶的 Payne 效应最明显,剪切储能模量增大,剪切损耗模量减小,损耗因子增大,白炭黑在 IR 中的分散较差。

关键词:异戊橡胶;天然橡胶;白炭黑;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332;TQ333.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)06-0357-05

异戊橡胶(IR)是由异戊二烯单体在催化剂作用下采用溶液定向聚合法制得的高顺式合成橡胶,具有与天然橡胶(NR)相似的化学组成、立体结构和物理性能,又称合成 NR。IR 可以补充 NR 资源不足。于琦周等^[1]对国产稀土 IR 与 NR 和俄罗斯钛系 IR 进行了对比,发现国产稀土 IR 硫化胶的抗湿滑性能优于、滚动阻力接近其他两种产品。刘维明等^[2]研究了 IR 炭黑混炼胶的流变性能和动态力学性能,发现 IR 与 NR 有较大差距,并通过改进剂强化了 IR 的炭黑效应,使 IR 混炼胶的性能,如挺性得到了改善。

为了深入了解国产稀土 IR 的应用特性及其与 NR 的差异,本工作对比研究白炭黑补强 IR 与 NR 的硫化特性、物理性能及动态力学性能。

1 实验

1.1 主要原材料

IR,牌号 LHIR-80,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 82,茂名鲁华化工有限公司产品;NR,1[#]烟胶片,印度尼西亚产品;沉淀法白炭黑,通化双龙化工股份有限公司产品;三乙醇胺(AR),富宇精细化工有限公司产品。

1.2 基本配方

生胶(IR 或 NR) 100,氧化锌 5,硬脂酸

2,防老剂 RD 1,硫黄 2,促进剂 CZ 1,AR 2,白炭黑 变量。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175BL 型两辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;M2000-A 型无转子硫化仪和 TCS-2000 型电子拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;XLB-D400×400 型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;LX-A 型邵氏橡胶硬度计,江都市明珠实验机械厂产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

先将生胶在两辊开炼机上薄通 6 遍,然后依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂 CZ、防老剂 RD 和 AR,混炼 3 min,再根据配方加入白炭黑,混炼 5 min,最后加入硫黄,混炼 1 min,薄通 3 遍后下片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 140℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸性能和撕裂强度均按相应的国家标准进行测试。

1.5.2 动态力学性能

采用橡胶加工分析仪测试硫化胶的动态力学性能,温度 60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~98%。

作者简介:王刚(1985—),男,山东日照人,现上海交通大学在读博士研究生,主要从事高分子材料的结构与性能研究。

* 通信联系人

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 胶料的硫化特性如表 1 所示,1[#]~3[#] 分别为填充 10,20 和 30 份白炭黑的 IR,4[#]~6[#] 分别为填充 10,20 和 30 份白炭黑的 NR。

表 1 不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 胶料的硫化特性(140 ℃)

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
t_{s1}/min	1.90	2.35	2.53	4.40	5.17	5.20
t_{90}/min	6.72	6.78	8.72	8.43	10.37	11.07
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.2	0.3	0.5	0.4	0.6	1.1
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.2	10.0	12.8	8.6	10.9	14.0
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.0	9.7	12.3	8.2	10.3	12.9

从表 1 可以看出,IR 和 NR 胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 均随白炭黑用量的增大而延长。这是由于白炭黑对促进剂有吸附作用,加入白炭黑的胶料有延迟硫化的现象,随着白炭黑用量的增大,延迟现象更加明显。白炭黑表面—OH 对促进剂和自由基的吸附作用可使 t_{90} 延长。IR 胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 均短于填充等量白炭黑的 NR 胶料。这可能是由于 IR 更易与白炭黑形成结合橡胶,形成结合胶网络,从而阻碍橡胶分子链的活动,因此胶料的 t_{s1} 缩短^[3]。IR 胶料的 M_L , M_H 和 M_H-M_L ^[4] 均小于填充等量白炭黑的 NR 胶料,说明填充白炭黑的 IR 胶料的流动性优于 NR 胶料,排除加入等量白炭黑对转矩的影响,说明 IR 的交联密度小于 NR。

2.2 物理性能

不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,IR 和 NR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%和 300%定伸应力及撕裂强度均随白炭黑用量的增大而增大,拉伸强度变化不大,而拉伸伸长率减小。IR 硫化胶的定伸应力和拉伸强度均小于填充等量白炭黑的 NR 硫化胶,而拉伸伸长率大于 NR 硫化胶。这与 IR 平均相对分子质量比 NR 低、分子间结合力差、在拉伸过程中分子链缺乏像 NR 那样强烈的取向或结晶能力有关。

表 2 不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR

硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔 A 型硬度/度	39	45	49	42	47	54
50%定伸应力/MPa	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9
100%定伸应力/MPa	0.8	0.9	1.0	1.0	1.1	1.3
300%定伸应力/MPa	1.5	1.9	2.2	2.2	2.7	3.2
拉伸强度/MPa	27.9	27.0	25.5	31.1	31.2	29.3
拉伸伸长率/%	840	807	763	768	744	742
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	27	33	34	30	49	63

2.3 动态力学性能

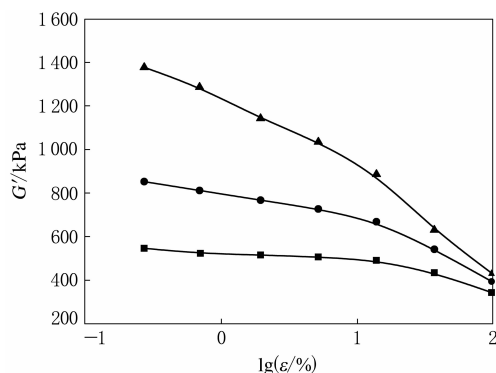
2.3.1 剪切储能模量(G')

橡胶-填料相互作用可以通过其应变扫描下的 G' 变化来分析。对于相同的橡胶硫化体系,可以从低应变到高应变的模量变化来判断橡胶与填料之间的相互作用。J. Frohlich 等^[5-6] 采用此方法研究了不同种类填料的结构、粒径和表面活性等对复合材料中界面相互作用的影响。

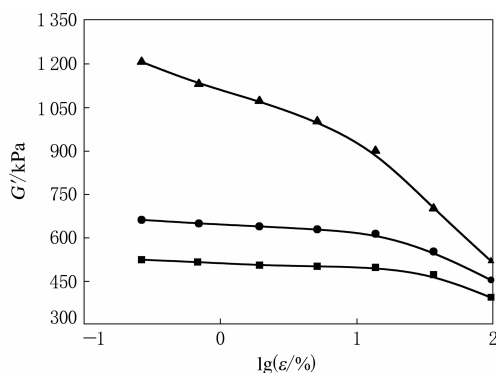
较高用量的白炭黑在胶料中分散不理想会促使白炭黑粒子团聚,达到一定程度后在硫化胶中形成白炭黑网络,在动态条件下增大因白炭黑聚集体破碎所引起的滞后损失,即在低应变下,填充胶料的 G' 与应变无关,但达到临界应变后, G' 会大幅度下降,最后到较高的应变幅度下又保持恒定,这就是所谓的 Payne 效应。Payne 认为从低应变到高应变的过程就是填料-填料网络结构被破坏的过程,可用 $\Delta G'$ (G' 最大值与最小值之差) 来描述填料网络结构的特征。在大应变振幅下,橡胶及胶料内部会产生某种永久性的变化,主要是填料聚集体网络和填料与橡胶分子界面粘附的破坏,因此本工作采用 RPA 应变扫描来研究硫化胶在小应变和大应变下 G' 的变化,从而对白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶进行 Payne 效应分析。

不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的 G' -应变(ϵ) 曲线如图 1 所示。白炭黑用量对 IR 和 NR 硫化胶 $\Delta G'$ 的影响如图 2 所示。

从图 1 可以看出,随着应变的增大,填充 10 份白炭黑的 IR 和 NR 硫化胶的 G' -lg ϵ 曲线较为平坦,Payne 效应不明显,而填充 20 和 30 份白炭黑的 IR 和 NR 硫化胶的 G' 出现明显的 Payne 效

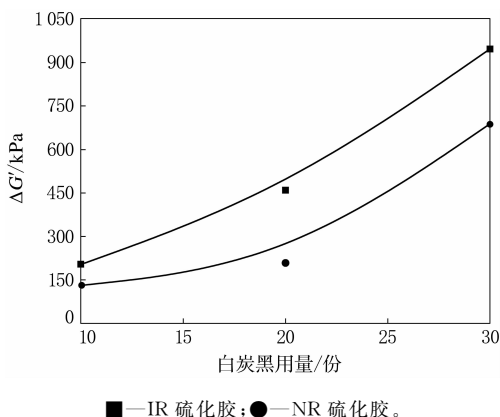


(a) IR 硫化胶



(b) NR 硫化胶

白炭黑用量/份: ■—10; ●—20; ▲—30。

图 1 不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的 G' -lg ϵ 曲线

■—IR 硫化胶; ●—NR 硫化胶。

图 2 白炭黑用量对 IR 和 NR 硫化胶 $\Delta G'$ 的影响

应。这是由于 Payne 效应主要表征了胶料体系中的白炭黑-白炭黑网络,橡胶与白炭黑相互作用形成“吸留橡胶”,这部分橡胶所起的作用是填料而不是聚合物母体的作用,就应力、应变而言已失去弹性体的特征而起填料作用。在低应变下,随着白炭黑用量的增大,白炭黑网络化程度大幅增加,

因此 G' 增大;而提高应变振幅可以打破白炭黑的网络,释放包覆的橡胶,进而降低模量,因此,高应变振幅下模量相当。

对比图 1(a)和(b)可以看出,填充 10 份白炭黑的 IR 和 NR 硫化胶的 G' 相差不大,填充 20 和 30 份白炭黑的 IR 硫化胶的 Payne 效应明显高于 NR 硫化胶,因此在较高的填充量下,IR 更易形成白炭黑网络,白炭黑分散性较差。

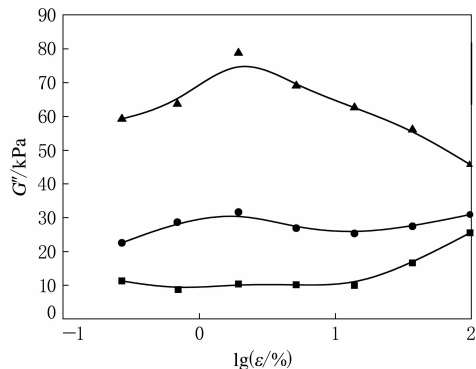
从图 2 可以看出,IR 和 NR 硫化胶的 $\Delta G'$ 均随白炭黑用量的增大而增大,IR 硫化胶的 $\Delta G'$ 明显大于 NR 硫化胶。由于 $\Delta G'$ 表征了体系中白炭黑-白炭黑网络的情况,即 $\Delta G'$ 越大,白炭黑网络化程度越高,白炭黑分散越差,说明等量白炭黑在 IR 中的分散比在 NR 中的差。

2.3.2 剪切损耗模量(G'')

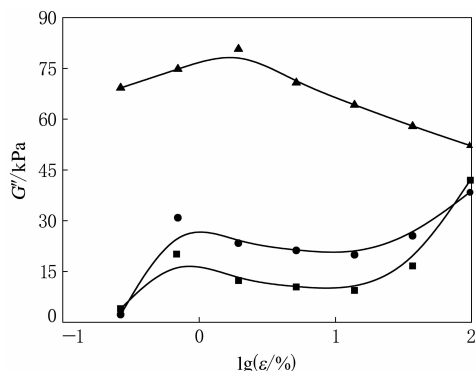
不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的 G'' -lg ϵ 曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出,填充 10 和 20 份白炭黑的 IR 和 NR 硫化胶的 G'' 均较低,且在中等应变下 G'' -lg ϵ 曲线较为平缓,随应变的增大而增大;而填充 30 份白炭黑的 IR 和 NR 硫化胶的 G'' 在中等应变下出现最大值,之后 G'' 随应变的增大而迅速减小。分析认为, G'' 主要由白炭黑网络的破坏与重建控制。当白炭黑用量为 10 和 20 份时,由于填充量小,白炭黑网络不够发达,因此 G'' 较小,在高应变下 G'' 增大是由于随着应变的增大,网络被完全破坏, G'' 主要由橡胶分子间的相互作用贡献。在低应变下,由于填料网络足够强大,低应变振幅无法破坏白炭黑网络,则 G'' 主要取决于填料的流体动力学效应,即在聚合物母体中加入不应变粒子白炭黑而产生的高粘度胶料^[7]。因此,随着白炭黑用量的增大, G'' 逐渐增大,硫化胶体系中的白炭黑网络增加,网络的破坏与重建过程增多,继而产生的损耗增大,白炭黑网络的破坏随着应变振幅的增大而加快,结构重建的减弱比破坏更快, G'' 呈下降趋势,应变振幅达到足够高后白炭黑网络会被破坏到在动态应变时间范围内不能重建的程度, G'' 较小。

对比图 3(a)和(b)可以看出,填充 30 份白炭黑的 IR 硫化胶 G'' 较小,这是因为在白炭黑用量较高时 G'' 主要由橡胶填料网络的破坏与重建决



(a) IR 硫化胶



(b) NR 硫化胶

注同图 1。

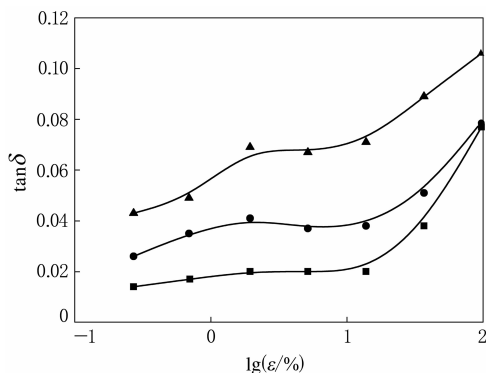
图 3 不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的 G'' - $\lg \varepsilon$ 曲线

定,在 IR 中形成的白炭黑填料网络相对于 NR 中较易被破坏且不能及时重建,因此表现出较低的 G'' 。

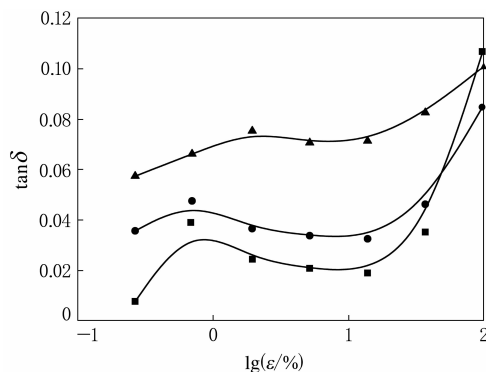
2.3.3 损耗因子($\tan \delta$)

不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的 $\tan \delta$ - $\lg \varepsilon$ 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着应变的增大,IR 和 NR 硫化胶的 $\tan \delta$ 基本呈增大趋势,且出现一个峰值,随着白炭黑用量的增大, $\tan \delta$ 峰值增大。分析认为:与 G'' 相似,胶料的 $\tan \delta$ 与白炭黑网络的破坏与重建过程有很大的关系,且随着网络的增加,网络的破坏与重建过程频率增加,产生的损耗增大;另外,橡胶分子链的滞后性很大,随着白炭黑用量的增大,胶料中产生的包容胶增多,在应变扫描过程中,从包容胶中释放出来的橡胶分子链也增多,硫化胶的滞后性增加,因此随着白炭黑用量的增大,硫化胶的 $\tan \delta$ 对应变的依赖性增大, $\tan \delta$ - $\lg \varepsilon$ 曲线中的峰值增加。大应变下的高损耗



(a) IR 硫化胶



(b) NR 硫化胶

注同图 1。

图 4 不同用量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的 $\tan \delta$ - $\lg \varepsilon$ 曲线

主要是由于小应变下白炭黑网络未被破坏,损耗主要来源于可发生形变的橡胶。白炭黑分散越差,其网络包容的橡胶部分越多,被屏蔽的橡胶比例越大,可发生形变的橡胶越少。因此,在小应变下,由于白炭黑分散差, $\tan \delta$ 值较小;而在大应变下,白炭黑网络遭到破坏,损耗主要来源于白炭黑粒子间的相互摩擦和因白炭黑网络破坏所释放的橡胶部分的变形。因此大应变下,分散性差的胶料损耗较高。

对比图 4(a)和(b)可以看出,填充 30 份白炭黑的 IR 和 NR 硫化胶在大应变下,IR 硫化胶填料网络体系较易被破坏而产生较大滞后。IR 硫化胶的 G' 相对下降较快,因此 $\tan \delta$ 值较大。

3 结论

(1)IR 胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 均短于填充等量白炭黑的 NR 胶料,IR 的交联密度小于 NR;IR 硫化胶的定伸应力和拉伸强度小于、拉断伸长率大于

填充等量白炭黑的 NR 硫化胶。总体而言,等量白炭黑填充的 IR 和 NR 硫化胶的物理性能相差不大,在一定条件下 IR 可以替代 NR 使用。

(2)IR 和 NR 硫化胶均随白炭黑用量的增大而出现 Payne 效应,且在填充 30 份时 Payne 效应最为明显。与 NR 相比,填充等量白炭黑的 IR 硫化胶的 G' 较高;在填充 30 份白炭黑时,IR 硫化胶填料网络相比 NR 硫化胶更易被破坏且不能及时重建而表现出 G'' 较低、 $\tan\delta$ 值较大。

参考文献:

[1] 于琦周,李柏林,张新惠,等. 国产稀土异戊橡胶的性能[J]. 特种橡胶制品,2010,31(5):7-11.
[2] 刘维明,洪顺爱,徐可为. 异戊橡胶的流变行为和动态力学行

为[J]. 合成橡胶工业,1984,5(7):374-377.
[3] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2006: 86-87.
[4] Mondal K S,Basu D K. Reactive Compounds for Effective Utilization of Silica[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994,67(4):672-676.
[5] Frohlich J,Niedermeier W,Luginsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement[J]. Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing,2005,36(4):449-460.
[6] Frohlich J,Luginsland H D. RPA-Studies into the Silica/Silane System[J]. Rubber World,2001,224(1):28-34.
[7] 王梦蛟. 填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续 1)[J]. 轮胎工业,2000,20(11): 670-677.

收稿日期:2012-12-01

Properties of Silica Filled IR and NR Compounds

WANG Gang¹,LIU Gao-jun¹,CUI Guang-jun²,LI Chao-qin¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Maoming Luhua Chemical Co., Ltd, Maoming 525000, China)

Abstract: The curing characteristics, physical properties and dynamic mechanical property of the silica filled domestic rare earth IR and NR compounds were investigated. The results showed that, compared with NR compound, the t_{s1} and t_{90} of the IR compound filled with equal weight silica were shorter, and the M_L and M_H were lower. The modulus and tensile strength of the IR vulcanizates were lower than that of NR vulcanizates, and the elongation at break was higher. When the addition level of silica was 30 phr, the Payne effect of IR vulcanizates was the most pronounced, while the shear storage modulus increased, shear loss modulus decreased, loss factor increased, and the dispersion of silica in IR was poor.

Key words: IR; NR; silica; physical property; dynamic mechanical property

中化桂林入围自治区级工程技术
研究中心组建计划

中图分类号:F27 文献标志码:D

中国化学工业桂林工程有限公司申请的广西橡胶工程及装备工程技术研究中心被列入第 8 批自治区级工程技术研究中心组建计划。

自治区级工程技术研究中心组建计划是广西科学技术厅为落实《广西创新计划(2011—2015 年)》,加快工程技术研究中心建设,加速科学研究

与技术开发和科技成果转化,促进科技与经济的有效结合而运作的一项科技兴省工程。此次被列入组建计划的有 21 家企业工程技术研究中心。

工程技术研究中心是广西科研开发与科技成果转化的重要平台,是聚集和培养区内外工程技术研究、开发、设计和试验专业人才的重要平台,也是提高企业自主创新能力、增强企业核心竞争力的科研开发平台。

(中橡集团曙光橡胶工业研究设计院 邓海燕)