

白炭黑对炭黑/丁苯橡胶复合材料耐疲劳性能的影响

黄 舟¹, 于晓波¹, 吴友平^{1,2*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究白炭黑对炭黑/丁苯橡胶(SBR)复合材料耐疲劳性能的影响。结果表明:与炭黑/SBR 复合材料相比, 白炭黑/炭黑/SBR 胶料的 t_{10} 延长, 交联密度下降, 硫化胶的 100% 和 300% 定伸应力减小, 拉断伸长率增大; 在相同应变下, SBR 复合材料的疲劳寿命延长, 疲劳裂纹增长速率对撕裂能的敏感程度差别不大; 白炭黑粒径越小, 比表面积越大, 结构度越低, 对 SBR 复合材料的耐疲劳性能越有利。

关键词: 丁苯橡胶; 炭黑; 白炭黑; 复合材料; 耐疲劳性能

中图分类号: TQ333. 1; TQ330. 38 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)02-0085-06

橡胶疲劳破坏过程漫长且初始产生的裂纹十分微小, 很容易被人们忽视, 而橡胶材料往往是由于疲劳破坏而最终丧失使用性能, 因此研究橡胶复合材料的耐疲劳性能具有重要意义。R. S. Rivlin 等^[1]最早将断裂力学应用于橡胶材料的疲劳破坏, 将裂纹每增长单位面积释放的能量称为撕裂能。G. J. Lake^[2]研究了天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)硫化胶的疲劳裂纹增长速率与撕裂能的关系。国内的研究虽然起步晚, 但都取得了一定的成果。汪艳萍等^[3]利用红外光谱观察 NR 的疲劳结晶, 发现材料的吸光度随应变的增大而增大, 即结晶含量提高。孙霞容等^[4]采用扫描电子显微镜观察了 NR 疲劳断面和不同种类氧化锌的粒径和形状, 发现粒径较小的氧化锌易团聚, 在力的作用下易发生脱离现象, 耐疲劳性能下降。

橡胶材料的疲劳破坏受填料的影响很大, 不同填料具有不同的形状、粒径和结构, 因此产生的影响也大不相同。之前我们对填料形状的影响有了一定了解, 但球形填料的比表面积和结构度对橡胶耐疲劳性能的影响及其机理并不是很清楚。

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-10-0202)

作者简介: 黄舟(1988—), 男, 福建莆田人, 硕士, 现在腾龙特种树脂(厦门)有限公司工作, 主要从事橡胶加工改性研究。

* 通信联系人

本工作着重研究不同牌号白炭黑在中等应变范围内^[5-6]对炭黑/SBR 复合材料耐疲劳性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号 1502, 吉林化学工业股份有限公司有机合成厂产品。炭黑, 牌号 N234, 卡博特化工(天津)有限公司产品。白炭黑, 牌号 VN3, 青岛德固赛化学有限公司产品; 牌号 Z142 和 T383, 青岛罗地亚白炭黑有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方 份

填料品种	配方编号			
	0#	1#	2#	3#
炭黑 N234	50	45	45	45
白炭黑 VN3	0	5	0	0
白炭黑 Z142	0	0	5	0
白炭黑 T383	0	0	0	5

注: 配方其余组分及用量为 SBR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 芳烃油 10, 防老剂 4010NA 2, 石蜡 1.5, 硫黄 1.5, 促进剂 DM 1.2, 促进剂 D 0.6。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 两辊开炼机, 上海橡胶机械一厂产品; CMT4104 型电子拉力机, 深圳市

新三思材料检测有限公司产品;MZ-4003B型橡胶立式疲劳试验机,江都市明珠试验机械厂产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Tecnai G2 20型透射电子显微镜(TEM),FEI香港有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上按常规混炼工艺进行混炼,采用橡胶硫化仪测定 t_{90} 。试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1)TEM分析。采用TEM观察炭黑和白炭黑在复合材料中的分散情况。

(2)填料网络结构分析。采用橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,试验条件为:温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz 。

(3)物理性能。硫化胶的拉伸性能和撕裂强度采用电子拉力机分别按ASTM D 412—2002和ASTM D 624—2007进行测试。

(4)耐疲劳性能。采用立式疲劳试验机对复合材料进行疲劳裂纹增长性能测试。试样为拉伸样条^[1-2,7-8],规格为 $100\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。试验条件为:温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$;频率 5 Hz ;应变 30% , 50% , 70% , 80% , 90% 和 100% 。试样先预拉2 000次,然后在试样长边中间处割 1 mm 的预割口,再进行试验,记录裂纹长度与疲劳次数。

(5)撕裂能(G)。采用电子拉力机进行测试,试样规格与耐疲劳性能试样相同。试验条件为:温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,拉伸速率 $20\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 G 的计算公式为

$$G=2kUC \quad k\cong \frac{\pi}{\sqrt{1+\epsilon}}$$

式中, k 为系数, U 为应变能密度, C 为裂纹长度, ϵ 为应变。 U 由应力-应变曲线回缩曲线下的积分面积算出,如图1中竖线部分所示,因为这部分能量在拉伸过程中是先储存在材料中,最后释放回环境的^[9-10]。 U 的大小可以通过测定没有割口的拉伸试样来获得^[9],因此本试验采用没有割口的试样来测定 U 。在测定某应变下的 U 时,先将试样在相应应变下预拉伸4次,消除Mullins效应,再根据第4次拉伸的应力-应变曲线进行计算。

(6)滞后能密度。试样规格与耐疲劳性能试

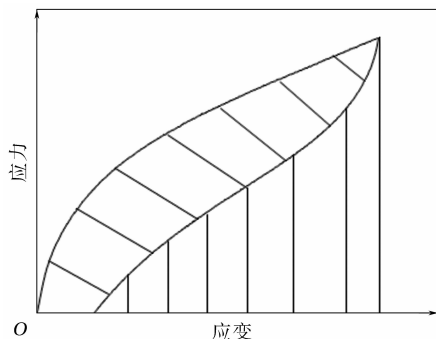


图1 应力-应变曲线及其回缩曲线示意

样相同,滞后能密度为图1中滞后环的大小,如图1中斜线部分所示。

2 结果与讨论

2.1 TEM分析

炭黑和白炭黑的结构参数如表2所示,其形貌的TEM照片如图2所示。

表2 炭黑和白炭黑的结构参数

项 目	炭黑 N234	白炭黑 VN3	白炭黑 Z142	白炭黑 T383
粒径/nm	20~30	15~20	15~20	15~20
BET法比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	122	170	155~ 190	250~ 310
CTAB法比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	115	165	150~ 170	140~ 180
BET法与CTAB法比表 面积差/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	7	5	<40	70~ 170
DBP吸油值/ ($\text{mL}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1 250	1 800	<3 000	≥2 500

从表2可以看出,炭黑N234的粒径比3种白炭黑大,且其比表面积比3种白炭黑小。3种白炭黑之间的粒径和CTAB法比表面积相差不大,其中白炭黑T383的BET法与CTAB法比表面积差最大,说明其粒子表面存在许多微孔。白炭黑Z142和T383的DBP吸油值较高,说明二者是高结构细粒子的白炭黑,白炭黑VN3属于低结构细粒子,炭黑N234虽然DBP吸油值最小,但在炭黑中还是属于高结构细粒子。

从图2可以看出,白炭黑Z142和T383由于结构度高,因此形成的聚集体较大,白炭黑VN3和炭黑N234的聚集体较小且形成了填料网络结构。

2.2 硫化特性

白炭黑/炭黑/SBR胶料的硫化曲线如图3

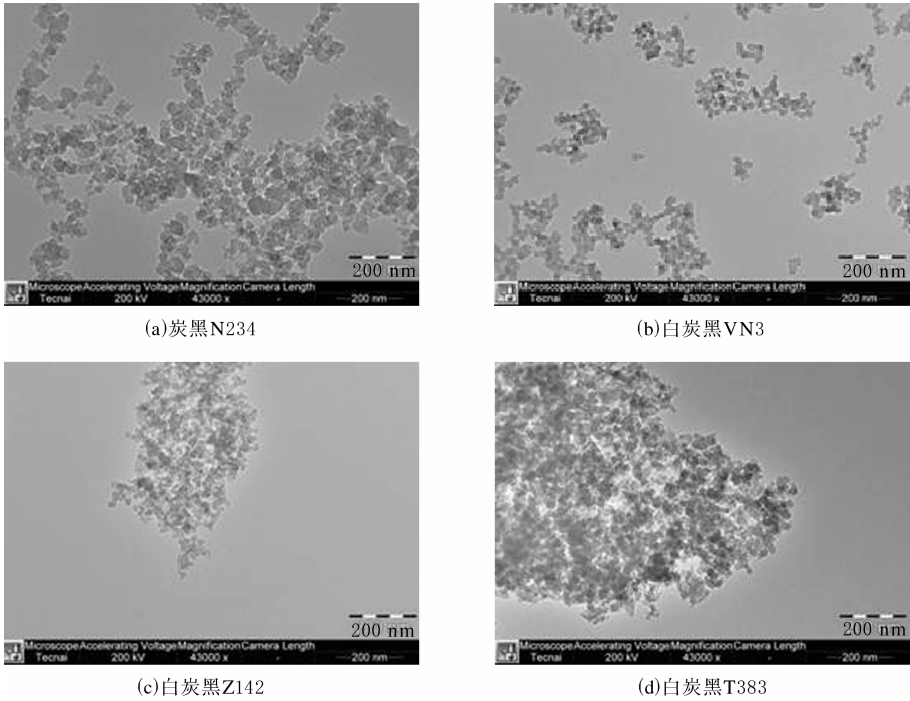


图 2 炭黑和白炭黑形貌的 TEM 照片

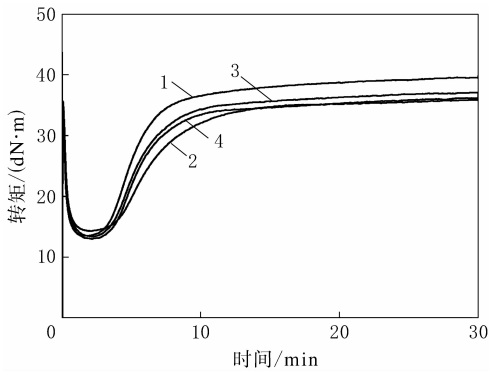
所示,硫化特性参数如表 3 所示。

从图 3 和表 3 可以看出:与纯炭黑胶料相比,加入白炭黑胶料的 t_{10} 有所延长, M_H-M_L 减小,即交联密度下降,其中加入白炭黑 VN3 的胶料降

幅最大;加入白炭黑 VN3 的胶料 t_{90} 延长,而加入白炭黑 Z142 或 T383 的胶料 t_{90} 基本不变。

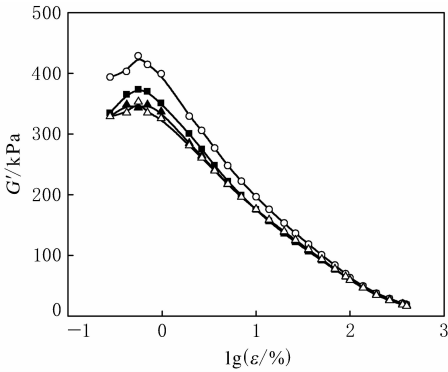
2.3 填料网络结构

白炭黑/炭黑/SBR 混炼胶的剪切储能模量 (G') 与应变 (ϵ) 的关系曲线如图 4 所示。



配方编号:1—0[#];2—1[#];3—2[#];4—3[#]。

图 3 白炭黑/炭黑/SBR 胶料的硫化曲线(150 °C)



配方编号:■—0[#];○—1[#];▲—2[#];△—3[#]。

图 4 白炭黑/炭黑/SBR 混炼胶的 G' -lg ϵ 曲线

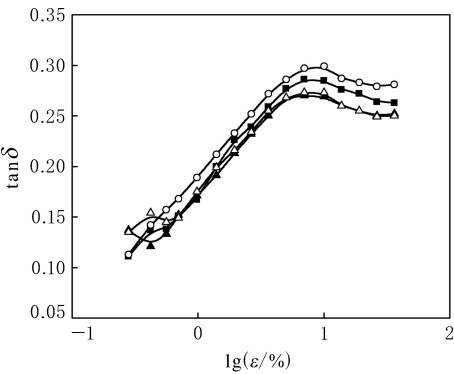
从图 4 可以看出,4 种混炼胶的 Payne 效应相差不大。与 0[#] 配方胶料相比,1[#] 配方胶料的 Payne 效应较强,2[#] 和 3[#] 配方胶料的 Payne 效应较弱。这是由于白炭黑 VN3 和炭黑 N234 的聚集体能够连成网络,因此强度较大,Payne 效应较强,白炭黑 Z142 和 T383 的聚集体无法形成网

表 3 白炭黑/炭黑/SBR 胶料的硫化特性(150 °C)

项 目	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
t_{10}/min	2.95	3.55	3.12	3.27
t_{90}/min	10.92	12.20	10.73	10.85
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14	14	13	13
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	40	36	37	36
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26	22	24	23

络,因此强度较小,Payne 效应较低。

白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的损耗因子($\tan\delta$)- $\lg\epsilon$ 曲线如图 5 所示。



注同图 4。

图 5 白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线
从图 5 可以看出,1[#] 配方胶料的 $\tan\delta$ 最大,0[#] 配方胶料次之,2[#] 和 3[#] 配方胶料最小,这是由于填料网络强度所致。

2.4 物理性能

白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的物理性能如表 4 所示。

表 4 白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的物理性能

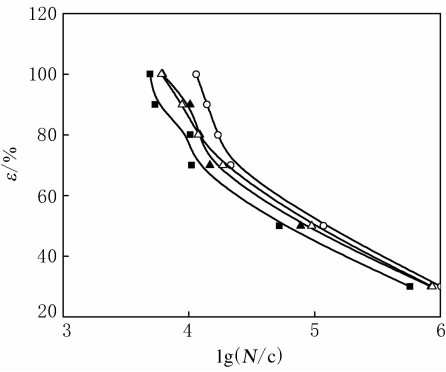
项 目	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔 A 型硬度/度	72	72	72	72
100%定伸应力/MPa	2.2	1.7	1.9	1.9
300%定伸应力/MPa	10.9	7.4	8.5	8.0
拉伸强度/MPa	25.6	24.3	25.5	25.3
拉断伸长率/%	565	727	640	686
拉断永久变形/%	16	24	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	63	64	64

从表 4 可以看出,与 0[#] 配方胶料相比,1[#] ~ 3[#] 配方胶料的 100%定伸应力和 300%定伸应力减小,拉断伸长率增大,这与胶料的 $M_H - M_L$ 变化规律相同,说明主要是交联密度的影响。对于定应变条件下的疲劳过程,定伸应力越大,对复合材料的耐疲劳性能越不利。下面将从应力和能量两个角度进行分析,从应力角度主要分析交联密度的影响,从能量角度主要分析填料的影响。

2.5 耐疲劳性能

在 30%~100%应变范围内,白炭黑/炭黑/

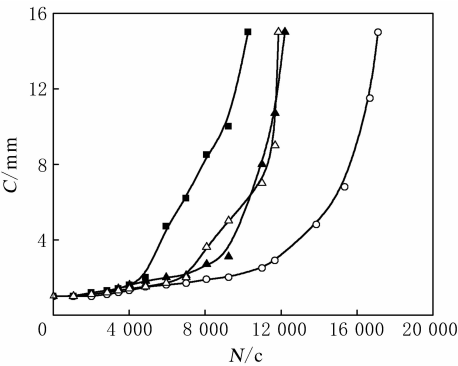
SBR 复合材料的 ϵ 与疲劳寿命(N)的关系曲线如图 6 所示。



注同图 4。

图 6 白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的 ϵ - $\lg N$ 曲线
从图 6 可以看出,与 0[#] 配方胶料相比,1[#] ~ 3[#] 配方胶料的疲劳寿命延长,其中 1[#] 配方胶料的疲劳寿命最长,2[#] 和 3[#] 配方胶料相差不大。这主要是由于在定应变条件下,复合材料的定伸应力决定着每个疲劳周期受到外界的能量大小,定伸应力越大,外界给予的能量越大,疲劳破坏越快,因此疲劳寿命的变化规律与定伸应力的变化规律相一致。

从图 6 还可以看出,在所测试的应变范围内,4 种复合材料的疲劳裂纹增长性能变化规律相同,因此下面列举 80%应变下 C 与 N 的关系,如图 7 所示。



注同图 4。

图 7 白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的 C - N 曲线
从图 7 可以看出,在 80%的应变下,0[#] 配方胶料的疲劳裂纹增长速率最大,1[#] 配方胶料最小,2[#] 和 3[#] 配方胶料介于 0[#] 和 1[#] 配方胶料之间,且相差不大。

如前所述,定应变下复合材料的定伸应力对其耐疲劳性能的影响较大,为了减小复合材料定伸应力的影响,下面将从能量和形貌的角度进行分析。

2.6 撕裂能

白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的裂纹增长速率(dC/dN)- $\lg G$ 关系拟合直线如图 8 所示,拟合直线的参数如表 5 所示。表中 B 表征复合材料在撕裂能为 $1\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的裂纹增长速率,对于机械疲劳,填充炭黑的橡胶临界撕裂能在 $200\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 左右^[11],因此在撕裂能为 $1\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 时没有裂纹的扩展,这表明 B 值的意义并不大; β 为直线的斜率,其值越大,说明疲劳裂纹增长速率受撕裂能的影响越大。

易产生缺陷,使得 2[#] 和 3[#] 配方胶料的抗裂纹能力比 0[#] 配方胶料差。此外,交联密度对复合材料的耐疲劳性能也有一定影响,1[#] 配方胶料的交联密度最小,复合材料的刚性最小,每周期获得的外界能量最小,因此抗裂纹能力较强;2[#] 配方胶料的交联密度比 3[#] 配方胶料大,因此其抗裂纹能力比 3[#] 配方胶料弱。

2.7 滞后能密度

白炭黑/炭黑/SBR 复合材料在不同应变下的滞后能密度如表 6 所示。

表 6 白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的
滞后能密度 MPa

应 变	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
30%	0.05	0.05	0.04	0.05
50%	0.10	0.09	0.09	0.09
70%	0.16	0.15	0.12	0.14
80%	0.21	0.21	0.17	0.17
90%	0.26	0.24	0.20	0.20
100%	0.27	0.27	0.25	0.24

从表 6 可以看出,与 0[#] 配方胶料相比,1[#] 配方胶料的滞后能密度变化不大,2[#] 和 3[#] 配方胶料的滞后能密度减小。这与前述分析的填料网络结构强弱顺序基本一致,即加入白炭黑 Z142 或 T383 后,填料网络结构减弱,滞后能密度减小。在小应变下,滞后能越大,外界输入的能量消耗在滞后生热上的越多,用于裂纹增长的能量就越小;同时由于小应变下生热较低,可以快速地耗散到环境中,不会因为温升导致化学降解加速。可是在大应变下,由于滞后能的提高,生热提高并累积,因此不能快速地耗散到环境中,温升导致材料性能变差,裂纹增长速率增大。

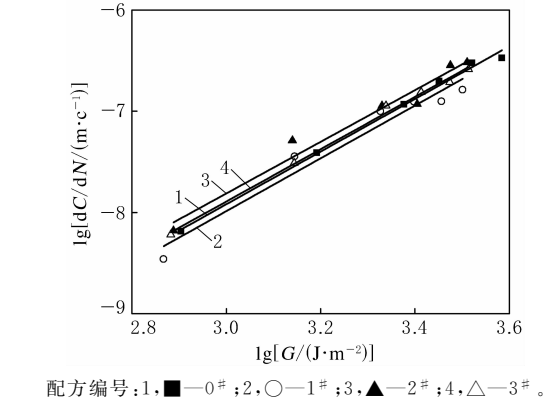


图 8 白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的
 $\lg(dC/dN)$ - $\lg G$ 关系拟合直线

表 5 白炭黑/炭黑/SBR 复合材料裂纹增长速率-撕裂能
关系拟合直线的参数

项 目	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$B\times 10^{17}$	18.6	15.1	33.6	22.2
β	2.60	2.61	2.55	2.59
相关系数 R	0.99	0.95	0.96	0.99

从表 5 可以看出,0[#]~3[#] 配方胶料的 β 值相差不大,表明 4 种复合材料的裂纹增长速率对撕裂能的敏感程度差别不大。

从图 8 可以看出,4 种配方胶料的裂纹增长速率大小顺序为:1[#]<0[#]<3[#]<2[#]。分析认为:白炭黑 VN3 的粒径小于、比表面积大于炭黑 N234,因此 1[#] 配方胶料的抗裂纹能力大于 0[#] 配方胶料;白炭黑 Z142 和 T383 的聚集体较大,容

3 结论

- (1)在 30%~100% 应变范围内,相同应变下,白炭黑/炭黑/SBR 复合材料的疲劳寿命延长。
- (2)从能量的角度看,在相同能量下,加入白炭黑 VN3 的胶料抗裂纹能力比纯炭黑胶料强,加入白炭黑 Z142 或 T383 的胶料抗裂纹能力不如纯炭黑胶料。
- (3)白炭黑粒径越小,结构度越低,对复合材料的耐疲劳性能越有利。

参考文献:

- [1] Rivlin R S, Thomas A G. Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing[J]. Journal of Polymer Science, 1953, 10(3):291-318.
- [2] Lake G J. Aspects of Fatigue and Fracture of Rubber[J]. Progress of Rubber Technology, 1983(45):89-143.
- [3] 汪艳萍, 王璨, 卫忠玲, 等. 硫化天然橡胶疲劳应变结晶性能研究[J]. 内蒙古工业大学学报, 2011, 30(1):25-29.
- [4] 孙霞容, 栗付平, 王力, 等. 纳米氧化锌对天然橡胶疲劳性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5):15-18.
- [5] Lake G J, Lindley P B, Thomas A G. Cut Growth and Fatigue of Rubbers. I. The Relationship between Cut Growth and Fatigue[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1965, 38(2):292-300.
- [6] Lake G J, Lindley P B, Thomas A G. Cut Growth and Fatigue of Rubbers. II. Experiments on a Noncrystallizing Rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1965, 38(2):301-313.
- [7] Greensmith H W. Rupture of Rubber. Part 10: The Change in Stored Energy on Making a Small Cut in a Test Piece Held in Simple Extension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7(3):993-1002.
- [8] Lindley P B. Energy for Crack Growth in Model Rubber Components[J]. Journal of Strain Analysis for Engineering Design, 1972(4):132-140.
- [9] Ellul M D. Engineering with Rubber. How to Design Rubber Components[M]. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, Inc., 1992:6.
- [10] Andrews E H. A Generalized Theory of Fracture Mechanics [J]. Journal of Materials Science, 1974, 9(6):887-894.
- [11] Hamed G R. Effect of Crosslink Density on the Critical Flaw Size of a Simple Elastomer[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1983, 56(1):244-251.

收稿日期:2014-08-12

Effect of Silica on Fatigue Resistance of Carbon Black/SBR Composite

HUANG Zhou, YU Xiao-bo, WU You-ping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of silica on the fatigue resistance of carbon black/SBR composite was investigated. The results showed that, compared with carbon black/SBR composite, the t_{10} of silica/carbon black/SBR compound was extended, the crosslink density decreased, the modulus at 100% and 300% elongation of the vulcanizates decreased, and the elongation at break increased. With silica, the fatigue life of SBR composite was extended at the same strain level. However, the sensitivity of tearing energy on fatigue crack growth rate of the composite changed little. It was found that the silica with smaller the particle size, larger specific surface area and lower structure, was more effective to improve the fatigue resistance of SBR composite.

Key words: SBR; carbon black; silica; composite; fatigue resistance

“轮胎用橡胶发展趋势分析”课题完成验收

中图分类号: TQ336.1; TQ333; TQ332 文献标志码: D

2014 年 11 月 18 日, 由北京橡胶工业研究设计院承担的课题“轮胎用橡胶发展趋势分析”通过了中国石油化工股份有限公司(中石化)科技部的验收。验收专家认为, 该课题首次采用一种新的分析方法, 即以轮胎结构为基础, 分析计算不同规格轮胎的用胶品种和用胶量, 并结合汽车工业及轮胎原配胎和替换胎市场的需求, 推算轮胎用橡胶的实际需求, 对橡胶原材料生产企业的产业规划具有一定的参考价值。

课题组根据我国汽车工业发展现状和轮胎基本情况, 对轮胎用橡胶发展趋势进行了分析。根

据计算, 2018 年中国汽车保有量将达到 2.30 亿辆的规模, 其中乘用车 1.90 亿辆, 商用车 0.41 亿辆。轮胎产量将达到 7.98 亿条, 其中出口 2.82 亿条, 原配胎 1.87 亿条, 替换胎 3.28 亿条。随着聚氨酯轮胎、Tweel、磁悬浮轮胎等特殊功能轮胎新产品的诞生, 欧盟、美国、日本、韩国、巴西等实施的轮胎标签制度, 使传统充气轮胎的发展面临着严峻挑战。我国将在 2015 年年底前完成轮胎湿路面抓着性和滚动噪声限值的制定。因此, 轮胎用胶的研发迫切需要突破原有模式寻求新的路径和方法, 以满足未来的相关法规和汽车市场的多种需求。

(本刊编辑部 冯涛)