

白炭黑与硅藻土填充丁基橡胶的性能对比研究

徐 雄, 刘 松, 李晨健, 江学良*

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 研究白炭黑和硅藻土对丁基橡胶(IIR)加工性能、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明:与硅藻土相比,随着加工时间的延长,白炭黑填充IIR胶料的加工性能较优,硫化胶的邵尔A型硬度和拉伸强度较高,拉伸伸长率较低;在低温阶段,白炭黑填充IIR硫化胶的储能模量(E')较大,而在高温阶段,两种填料填充IIR硫化胶的 E' 相当;当频率为0.1~200 Hz时,白炭黑填充IIR硫化胶的损耗因子较大, E' 在低频(<150 Hz)时较小,而在高频(≥ 150 Hz)时则较大。

关键词: 丁基橡胶;白炭黑;硅藻土;加工性能;物理性能;动态力学性能

中图分类号: TQ333.6;TQ330.38^{†2} **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)03-0150-05

丁基橡胶(IIR)由于结构上存在大量对称侧甲基而在交变应力作用下滞后明显,可对振动和声音起到衰减作用,被视为重要的橡胶阻尼材料^[1-2]。但是IIR的加工性能差,硫化慢,与其他橡胶的相容性差,这些缺点都限制了其在某些方面的应用。不过,IIR的最大优势在于其优异的气密性,这对轮胎工业的贡献很大^[3]。

含硅类填料是一类含有二氧化硅或硅酸盐等成分的用于改善制品物理性能的固体物质,包括白炭黑、硅藻土、滑石粉、云母和玻璃微珠等。其中白炭黑具有粒径小、比表面积大、质轻和易团聚等特点,要使白炭黑有效地发挥补强作用,必须对其表面羟基进行处理,以改善其在橡胶基体中的分散和结合;硅藻土是一种含有大量二氧化硅和少量氧化铝、氧化铁、氧化钙、氧化镁等的矿物质,具有多孔、吸水性强、质轻、松散和细腻等物理性质,广泛应用于橡塑、建筑和造纸等行业。

K. Chatterjee等^[4]对纳米白炭黑填充热塑性硫化胶进行了表征和性能研究。结果表明:随着纳米白炭黑用量增大,热塑性硫化胶的定伸应力、拉伸强度和冲击强度提高;低温下,随着纳米白炭黑用量增大,硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)减小,阻尼性能下降。王刚等^[5]研究了白炭黑补强异戊橡胶(IR)与天然橡胶(NR)的物理性能和动态力学性

能。结果表明:与NR硫化胶相比,填充等量白炭黑的IR硫化胶的定伸应力和拉伸强度减小,拉伸伸长率增大;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, $\tan\delta$ 增大,白炭黑在IR中的分散性较差。

本工作以IIR为基体材料,白炭黑和硅藻土为填料,对比研究填料品种和用量对IIR胶料加工性能、物理性能及动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR,牌号1751,中国石化北京燕山石化分公司产品;白炭黑,牌号JF-666,重庆建峰工业集团有限公司产品;硅藻土,牌号308,灵寿县文杰矿产品加工厂产品;端巯基硅烷偶联剂KH-580,武大有机硅新材料股份有限公司产品。

1.2 基本配方

IIR 100,填料(变品种) 10~50,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂4010NA 1,硫黄 1.5,促进剂 3。

1.3 试样制备

首先,将适量的硅烷偶联剂KH-580加入到已配制好的一定体积比的乙醇-蒸馏水混合溶剂中,待静置5 min后得到水解溶液,然后将水解溶液分别倒入装有一定用量白炭黑和硅藻土的烧杯中,直至浸没,并不断搅拌,静置数天,得到改性填料,干燥后使用。

作者简介: 徐雄(1990—),男,湖北嘉鱼人,武汉工程大学硕士研究生,主要从事高分子材料改性及阻尼材料方面的研究。

*通信联系人

在80℃下将IIR置于QC型哈克转矩流变仪(德国PolyLab公司产品)上塑炼2 min,然后依次加入氧化锌等小料及填料,混炼直到转矩平衡,得到混炼胶。混炼胶停放1 d后在两辊开炼机(苏州市弗仕瑞经贸有限公司产品)上出片,在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃/10MPa×15 min。

1.4 性能测试

1.4.1 加工性能

在哈克转矩流变仪上测试胶料的转矩流变曲线,测试温度为80℃,转速为30 r·min⁻¹。

1.4.2 物理性能

邵尔A型硬度采用TYLX-A型橡胶硬度计(北京市大河湾科技有限公司产品)、拉伸性能采用WDW-90型微机控制电子万能试验机(拉伸速率为500 mm·min⁻¹,深圳市凯强力股份有限公司产品),均按相应的国家标准进行测试。

1.4.3 动态力学性能

采用DMA Q800型粘弹谱仪(美国TA公司产品)测定硫化胶的tanδ,拉伸模式。频率扫描测试条件为:温度 25℃,应变 0.01%,频率范围 0.1~200 Hz;温度扫描测试条件为:频率 1 Hz,应变 0.01%,温度范围 -70~+80℃,升温速率 5℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

当白炭黑和硅藻土用量均为30份时,IIR胶料的转矩流变曲线如图1所示。

从图1可以看出:随着填料的加入,IIR胶料在1.3 min左右时出现加料峰,此时转矩达到最大

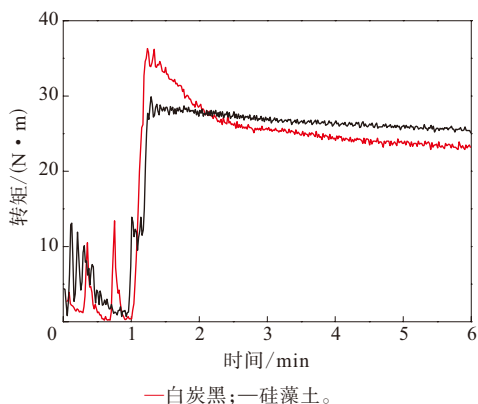


图1 两种填料填充IIR胶料的转矩流变曲线

值,这是由于压砣的压力作用而突增;之后随着剪切力和温度的共同作用,转矩开始逐渐下降,直至动态平衡。在平衡阶段,硅藻土填充胶的转矩大于白炭黑填充胶,说明随着加工时间的延长,白炭黑填充胶的加工性能优于硅藻土填充胶。

2.2 物理性能

白炭黑和硅藻土用量对IIR硫化胶物理性能的影响如图2所示。

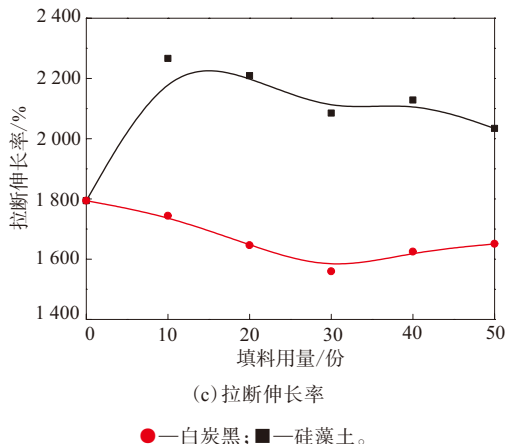
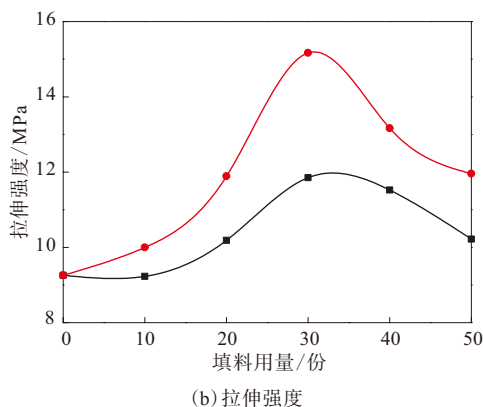
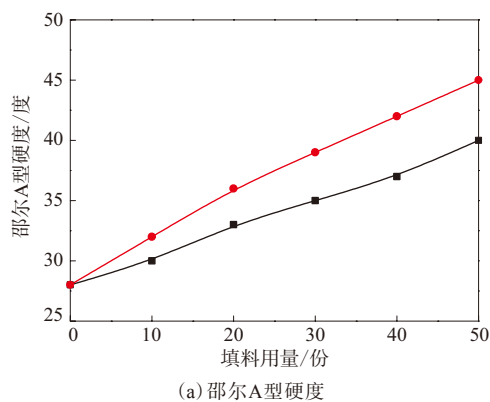


图2 白炭黑和硅藻土用量对IIR硫化胶物理性能的影响

从图2可以看出:与硅藻土填充胶相比,随着填料用量的增大,白炭黑填充胶的邵尔A型硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率减小;当填料用量为30份时,白炭黑填充胶的拉伸强度达到最大值,拉断伸长率达到最小值;继续增大填料用量,硫化胶的拉伸强度减小,拉断伸长率增大。这是由于白炭黑经硅烷偶联剂改性后与橡胶之间的结合力以及白炭黑网络结构的牢固度较硅藻土高,因此拉伸强度增大,拉断伸长率减小;当填料用量超过30份后,由于白炭黑结合胶的比例较硅藻土高,补强作用较好,即使白炭黑聚集和外力对不均匀网络结构造成破坏,拉伸强度也依然高于硅藻土填充胶,拉断伸长率变化不大。由于白炭黑的补强作用较好,因此白炭黑填充胶的硬度比硅藻土填充胶大。

2.3 动态力学性能

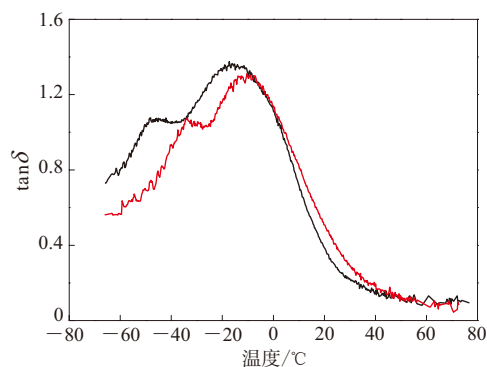
动态力学分析(DMA)是指在一定温度、时间或频率条件下,对材料在交变应力作用下的应变响应进行分析的一种手段。因此,动态力学性能对温度、时间和频率有着极强的依赖性。利用DMA可以得到材料的储能模量(E')、损耗模量和 $\tan\delta$ 随温度、频率和时间等条件的变化情况,进而考察材料的结构和性能,例如阻尼性能、相态结构及相转变、应力松弛过程等^[6-9]。

2.3.1 温度扫描

阻尼材料的温度依赖性是指在一定的温度区域内复合材料的动态模量随温度变化而变化的性质。高阻尼橡胶工程材料要求阻尼材料的 $\tan\delta$ (≥ 0.7)对应的温域较宽^[10]。

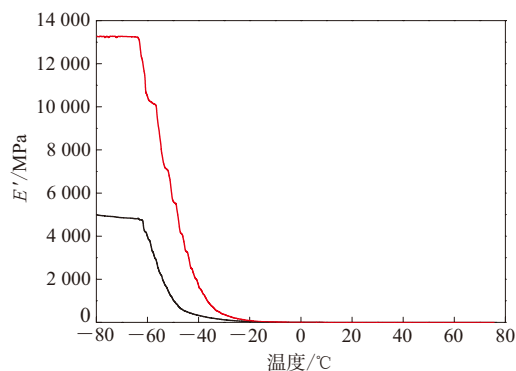
白炭黑和硅藻土(用量均为30份)填充IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线和 E' -温度曲线分别如图3和4所示。

从图3可以看出,随着温度的升高,两种填充胶在整个温度范围内均出现了两个转变峰,分别对应 α 转变和 β 转变。 α 转变是由于温度升高到玻璃化温度(T_g)时,链段运动从“冻结”到“自由”松弛的结果; β 转变则是由于IIR拥有较多数量的侧甲基,随着温度的升高,侧基运动先于链段运动而引起的。对比可知,白炭黑填充胶的 T_g 高于硅藻土填充胶,说明白炭黑对IIR链段运动的抑制作用更大;白炭黑填充胶的 β 转变温度(T_β)高于硅藻土填充胶,说明硅藻土填充胶的侧甲基运动优先于白炭



注同图1。

图3 两种填料填充IIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线



注同图1。

图4 两种填料填充IIR硫化胶的 E' -温度曲线

黑填充胶;白炭黑填充胶的 $\tan\delta_{\max}$ 小于硅藻土填充胶,说明在 T_g 下,硅藻土因内摩擦产生的内耗较大,滞后明显,阻尼性能较好;白炭黑填充胶 $\tan\delta$ (≥ 0.7)对应的温域小于硅藻土填充胶,说明硅藻土填充胶对应的有效阻尼温域较大,即使用温度范围较广。

从图4可以看出,在小应变和低频率作用下,随着温度的升高,IIR硫化胶的 E' 在 -60°C 左右开始发生数量级的下跌,并在 -20°C 左右时趋于平衡。分析认为,在低温阶段,材料处于玻璃态,链段没有发生运动, E' 保持在一个较高的数量级上,当温度达到 -60°C 时,链段开始运动,但整个大分子链却没有运动,此时继续升温至 -20°C 时,材料进入橡胶态。对比可知,白炭黑填充胶在低温阶段的 E' 较大,说明在低温阶段(玻璃态)白炭黑对材料刚性的提高作用明显;在高温阶段(橡胶态),两种填充胶的 E' 相当,说明在高温下两种填料对硫化胶 E' 的影响不大。

2.3.2 频率扫描

高分子材料的阻尼性能不仅受温度的影响,还受振动频率的影响^[11]。一般来说,材料在较低频段的阻尼性能较差。因此,提高阻尼材料的 $\tan\delta$ (≥ 0.7)非常重要。

不同频率下白炭黑和硅藻土(用量均为30份)填充IIR硫化胶的 $\tan\delta$ 和 E' 分别如表1和2所示。

表1 不同频率下两种填料填充IIR硫化胶的 $\tan\delta$		
频率/Hz	白炭黑	硅藻土
0.1	0.09	0.09
1	0.14	0.12
10	0.41	0.26
20	0.76	0.31
50	1.16	0.51
100	1.22	0.66
150	1.27	0.80
200	2.66	2.25

表2 不同频率下两种填料填充IIR硫化胶的 E' MPa		
频率/Hz	白炭黑	硅藻土
0.1	1.40	1.82
1	2.14	2.46
10	2.29	2.53
20	2.33	2.68
50	2.39	3.15
100	3.52	4.19
150	5.71	5.33
200	2.23	1.21

从表1可以看出,随着频率的增大,两种填充胶的 $\tan\delta$ 均逐渐增大。这是由于一方面分子链与填料、填料与填料和分子链与分子链之间内摩擦作用随振动频率的增大而加剧,能量损耗增大;另一方面,填料网络结构随频率的增大而不断被打破和重建,以致能耗增大^[12]。另外,相比硅藻土填充胶,白炭黑填充胶的 $\tan\delta$ 在0.1~200 Hz范围内始终较高,说明白炭黑对IIR硫化胶的能量损耗贡献较大。

从表2可以看出,随着频率的增大,两种填充胶的 E' 先增大后减小。这可能是由于在小应变条件下,填料网络结构未遭到严重破坏,在0.1~150 Hz范围内,随着频率的增大,分子链段滞后明显,使硫化胶呈现类似刚性材料的性质, E' 增大,但当频率增大到超过150 Hz后,填料网络遭到破坏,填料网络重建速率小于打破速率, E' 下降。对比发

现,当频率小于150 Hz时,硅藻土填充胶的 E' 较高,说明硅藻土对IIR链段运动的抑制作用更为强烈,当频率达到150 Hz后,硅藻土网络结构遭到更为严重的破坏, E' 较白炭黑填充胶低。

3 结论

(1)随着加工时间的延长,白炭黑填充胶的加工性能优于硅藻土填充胶。

(2)相比硅藻土填充胶,等量白炭黑填充胶的邵尔A型硬度和拉伸强度较高,拉断伸长率较低。当填料用量为30份时,白炭黑填充胶的拉伸强度达到最大值,拉断伸长率达到最小值。

(3)相比硅藻土填充胶,在-70~+80 ℃范围内,白炭黑填充胶的 T_g 和 T_β 较高, $\tan\delta_{\max}$ 和 $\tan\delta$ (≥ 0.7)对应的温域较小,低温阶段的 E' 较大,高温阶段的 E' 相当;当频率为0.1~200 Hz时,白炭黑填充胶的 $\tan\delta$ 较大, E' 在低频(<150 Hz)时较小,而在高频(≥ 150 Hz)时则较大。

参考文献:

[1] 陈兵勇,马国富,严宏洲. 阻尼丁基橡胶[J]. 世界橡胶工业,2005, 61(2):31-33.

[2] 谭英杰,梁玉蓉,王林艳,等. 高性能丁基橡胶/有机黏土纳米复合材料的新型制备方法[J]. 化工学报,2012,63(7):2303-2309.

[3] 邢祥菊,李建芳,张艳芬,等. 天然橡胶/溴化丁基橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业,2014,61(3):157-160.

[4] Chatterjee K, Naskar K. Study on Characterization and Properties of Nanosilica-Filled Thermoplastic Vulcanizates[J]. Polymer Engineering and Science,2008,48(6):1077-1084.

[5] 王刚,刘高君,崔广军,等. 白炭黑补强异戊橡胶与天然橡胶的性能对比研究[J]. 橡胶工业,2013,60(6):357-361.

[6] Azlina H N, Sahrim H A, Rozaidi R. Enhanced Tensile and Dynamic Mechanical Properties of Thermoplastic Natural Rubber Nanocomposites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011,50(13):1383-1387.

[7] Biswal M, Mohanty S, Nayak S K. Mechanical, Thermal and Dynamic-Mechanical Behavior of Banana Fiber Reinforced Polypropylene Nanocomposites[J]. Polymer Composites,2011,32(8): 1190-1201.

[8] 江学良,徐雄,王维,等. 不同填料填充丁腈橡胶力学性能与阻尼性能的研究[J]. 胶体与聚合物,2014,32(2):58-61.

[9] Chattopadhyay P K, Basuli U, Chattopadhyay S. Studies on Novel Dual Filler Based Epoxidized Natural Rubber Nanocomposite[J]. Polymer Composites,2010,31(5):835-846.

[10] 陈兵勇,马国富,阮家声. 宽温域高阻尼橡胶材料研究进展[J]. 世

- 界橡胶工业,2004,31(11):33-37,48.
- [11] Joseph S, Sreekumar P A, Kenny J M. Dynamic Mechanical Analysis of Oil Palm Microfibril-Reinforced Acrylonitrile Butadiene Rubber Composites[J]. Polymer Composites, 2010, 31(2):236-244.

- [12] 彭华龙,刘岚,罗远芳,等.含硫硅烷偶联剂对天然橡胶/白炭黑复合材料力学性能及动态力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2009,25(6):88-91.

收稿日期:2015-09-20

Comparative Study on Properties of IIR Filled with Silica and Diatomite

XU Xiong, LIU Song, LI Chenjian, JIANG Xueliang

(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effects of silica and diatomite on the processability, physical properties and dynamic mechanical property of IIR were investigated. The results showed that, compared with diatomite, as the processing time extended, the processability of IIR compound filled with silica was better, the Shore A hardness and tensile strength of the vulcanizate were higher, and the elongation at break was lower. The storage modulus (E') of IIR vulcanizate filled with silica at low temperature was higher, while the E' of IIR vulcanizate filled with silica and diatomite at high temperature was similar. When the frequency range was 0.1~200 Hz, for the silica filled IIR vulcanizate, the loss factor was higher, and the E' at low frequency (<150 Hz) was lower, while the E' at high frequency (≥ 150 Hz) was higher.

Key words: IIR; silica; diatomite; processability; physical property; dynamic mechanical property

雷克萨斯LC500配备米其林 跑气保用轮胎首次亮相

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年1月12日报道:

雷克萨斯LC500豪华运动轿跑车配备米其林Pilot超级运动轮胎ZP(见图1)在底特律北美国际汽车展上首次亮相。

这是米其林北美公司的工程师首次使用新的复合胎侧技术,使轮胎保持跑气保用和优异的操控性能,同时减小轮胎的总质量、降低滚动阻力。



图1 米其林Pilot超级运动轮胎ZP

米其林称,面向全新雷克萨斯LC500车型,经过特殊定向设计的Pilot超级运动轮胎ZP旨在显著提升操控和使用性能。在紧张研发阶段,该项目拥有超过1 200条原型轮胎,在南卡罗莱纳州格林威尔和法国Ladoux的米其林工厂、日本Higashifuji试验场和日本汽车研究所进行了长时间测试。

“米其林全球研发团队与雷克萨斯团队密切合作,研发Pilot超级运动轮胎,以期雷克萨斯LC500提供所需的高性能和安全性。”米其林北美原配胎销售副总裁Thom Roach说,“车主可在不牺牲车内安静环境和舒适驾乘体验的前提下安心享受米其林跑气保用技术,这是米其林车主所重视的。”

特别为北美国际汽车展设计的米其林Pilot超级运动概念轮胎具有优质的胎侧触感技术。此款特殊的轮胎融合了来自雷克萨斯品牌设计语言的元素,可以提升LC500在展览上的美感。优质触感技术使用专有模具雕刻工艺,生产出具备较好的美学对比和高档丝绒质地的产品。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)