

不同填料对丁苯橡胶硫化胶应力软化效应的影响

林斐斐, 钟亮, 刘峰, 王滨, 王双, 郭震

(怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东青岛 266045)

摘要: 研究炭黑、白炭黑和白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充丁苯橡胶硫化胶的应力软化效应, 并通过扫描电子显微镜表征填料在胶料中的分散程度, 探讨填料-填料相互作用、橡胶-填料相互作用、循环加载拉伸及恢复条件等因素对硫化胶应力软化效应的影响。结果表明: 炭黑填充硫化胶的应力软化效应最强, 白炭黑填充硫化胶的应力软化效应最弱, 加入硅烷偶联剂TESPT后白炭黑填充硫化胶的应力软化效应增强; 白炭黑填充硫化胶的应变能恢复程度最高, 炭黑填充硫化胶次之, 白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充硫化胶最低。

关键词: 炭黑; 白炭黑; 硅烷偶联剂; 丁苯橡胶; 应力软化效应; 应变能

中图分类号: TQ330.38⁺¹/⁺³; TQ333.1

文章编号: 2095-5448(2021)09-0428-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2021.09.0428



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在早期研究中, 人们发现拉伸会导致橡胶试样软化^[1-2]。后来, L. MULLINS^[3]进行了更详细的研究, 发现在拉伸应力-应变试验中, 只有在应变比前一次拉伸小时, 试样才会出现明显的软化现象; 当应变超过前1次拉伸的最大应变时, 应力-应变曲线不再受先前拉伸的影响。这就是应力软化效应, 又称为Mullins效应。

很多科学家提出了关于应力软化效应的解释。R. HOUWINK^[4]提出, 在第1次拉伸过程中, 分子可以在填料表面滑动, 并且新的键会沿着链滑动的方向瞬间形成。这个过程会导致物质熵的变化, 而这种变化可以通过升高温度来恢复。L. MULLINS等^[5]提出了硫化胶是由硬橡胶和软橡胶组成。在施加应力时, 硬橡胶对变形的贡献不大, 但在施加足够的应力时可以转化为软橡胶。G. KRAUS等^[6]认为, 对于炭黑填充橡胶, 填料网络的断裂和炭黑永久结构的破坏是导致Mullins效应不可逆的原因。2005年, Y. FUKAHORI^[7]提出Mullins效应主要是由于前一次拉伸时产生的取向

分子链在试样卸载时并未恢复而是屈曲所致。

尽管应力软化效应已经研究了80多年, 但是还有很多方面尚未完善, 目前提出的解释也不具有普适性。本工作主要研究炭黑、白炭黑和白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充丁苯橡胶(SBR)硫化胶的应力软化效应, 并将从聚合物-填料相互作用的角度进行解释。

1 实验

1.1 原材料

SBR, 牌号1502, 中国石油化工股份有限公司齐鲁石化公司产品; 炭黑N234, 卡博特公司产品; 白炭黑1165MP, 确成硅化学股份有限公司产品; 硅烷偶联剂TESPT, 南京曙光硅烷化工有限公司产品; 不溶性硫黄HDOT20, 富莱克斯公司产品; 其他原材料均为市售产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

03551-S1301D1型橡塑试验密炼机, Senco公司产品; XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XLB-D 600×600型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; AI-3000型橡胶拉伸试

作者简介: 林斐斐(1986—), 女, 山东青岛人, 怡维怡橡胶研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶补强方面的基础研究工作。

E-mail: linff@everi.com.cn

表1 试验配方 份

组 分	填料品种		
	炭黑	白炭黑	白炭黑/硅烷偶联剂TESPT
SBR	100	100	100
炭黑N234	50	0	0
白炭黑1165MP	0	50	50
硅烷偶联剂TESPT	0	0	6
氧化锌	3	3	3
硬脂酸	2	2	2
防老剂4020	2	2	2
不溶性硫黄	1.8	1.5	1.5
促进剂TBBS	1.4	1.5	1.5
促进剂DPG	0	1.5	1.5

验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Nova NanoSEM 450型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,在密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为投入生胶 $\xrightarrow{0.5 \text{ min}}$ 加入2/3的填料(炭黑、白炭黑或白炭黑/硅烷偶联剂TESPT) $\xrightarrow{1.5 \text{ min}}$ 加入剩余的1/3填料 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 加入除硫化配合剂外的小料 $\xrightarrow{4 \text{ min}}$ 排胶,在开炼机上下片,室温下停放4 h以上;二段混炼转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为投入一段母胶 $\xrightarrow{0.5 \text{ min}}$ 加入硫黄和促进剂 $\xrightarrow{1.5 \text{ min}}$ 排胶,在开炼机上薄通3次后下片。

1.5 测试分析

1.5.1 应力软化效应测试

应力软化效应在橡胶拉伸试验机上于室温下进行测试,拉伸速率为 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。首先将试样拉伸至形变为50%[拉伸比(λ)=1.5]后回缩至无应力状态,然后立即重新拉伸至形变为100%,再使其回缩至无应力状态。此种操作反复进行,每次形变增加50%,直至400%。

应力软化程度(ΔW)用预拉伸至给定拉伸比时所造成的应变能降低百分比来表征:

$$\Delta W = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\%$$

其中, W_1 为试样第1次拉伸至给定伸长率时所需的功; W_2 为试样第1次拉伸后又回复到无应力状态后第2次拉伸至同样伸长率时所需的功。应力软化程度如图1所示。

1.5.2 恢复试验

恢复试验的条件:将循环拉伸完的试样放置

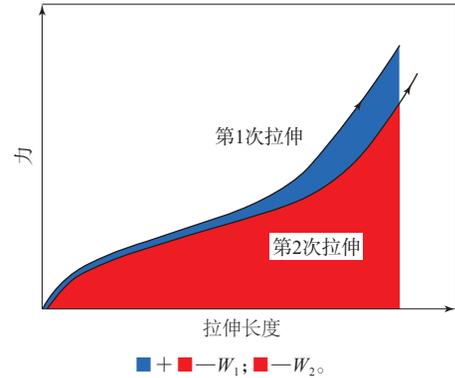


图1 应力软化程度示意

在烘箱中,并分别于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恢复2,24或48 h。为了尽可能减小热氧老化的影响,烘箱中一直充满氮气。恢复试验的拉伸(加载)速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,回复(卸载)速率为 $400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测试应变能恢复率与恢复时间的关系。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

本研究以炭黑、白炭黑或白炭黑/硅烷偶联剂TESPT作为填料填充SBR,相应硫化胶的SEM照片如图2所示。

从图2可以看出:炭黑在SBR胶料中分布比较均匀,没有明显的聚集;白炭黑在SBR胶料中的分散较差,基体中含有大块白炭黑的团聚体;而加入硅烷偶联剂TESPT后,白炭黑的分散得到明显的改善。

2.2 应力-应变曲线

炭黑、白炭黑和白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充SBR硫化胶的应力-应变曲线如图3所示。

从图3可以看出,单向拉伸曲线和循环加载曲线的拉伸部分可以很好地重合。这是因为SBR是非结晶橡胶,即使循环拉伸以后,只要伸长率超过上一次拉伸曲线就会与原曲线重合。

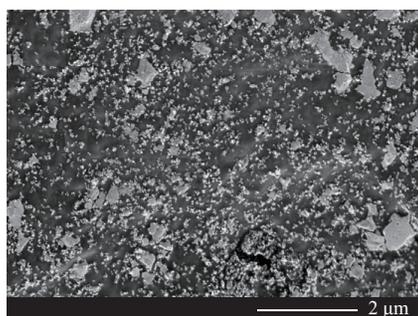
炭黑、白炭黑和白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充SBR硫化胶在循环加、卸载条件下的应力-应变曲线如图4所示。

从图4可以看出,炭黑填充SBR硫化胶的应力远高于白炭黑填充硫化胶,加入硅烷偶联剂TESPT后硫化胶的应力明显提高。

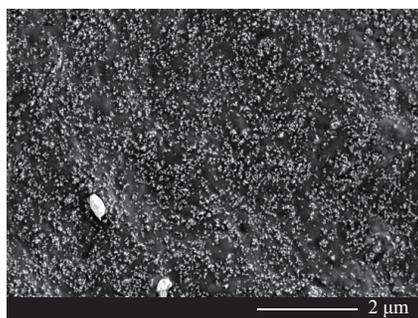
3种硫化胶的应力软化程度如图5所示。



(a) 炭黑填充硫化胶



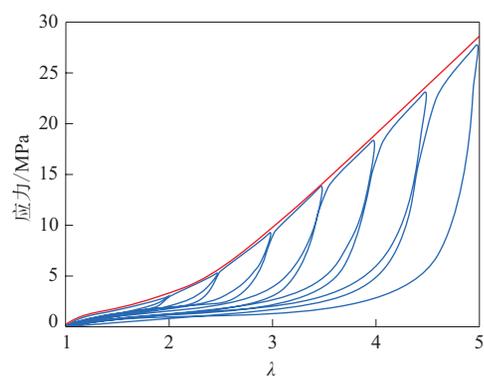
(b) 白炭黑填充硫化胶



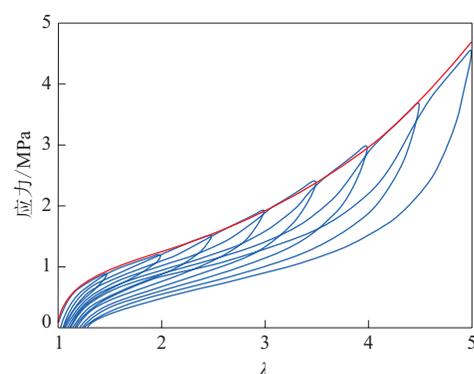
(c) 白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充硫化胶

图2 不同填料填充SBR硫化胶的SEM照片

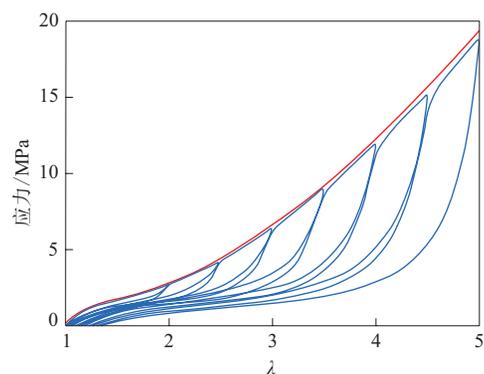
图5表明:在 $\lambda=1.5$ 时,白炭黑填充SBR硫化胶的应力软化程度与其他两种填料填充SBR硫化胶的差别较小,这可能是由于白炭黑填充SBR硫化胶中的白炭黑形成了连续的次级网络结构,使胶料的模量增高所致。但是,随着 λ 的增大,二次结构逐渐被破坏导致能量分散,应力软化程度降低。当 λ 进一步增大时,应力软化效应又逐渐增大但仍比炭黑填充SBR硫化胶低得多。这主要是由于白炭黑与橡胶间的相互作用比炭黑弱得多,且白炭黑表面吸附的分子链数目也少得多^[8],当硫化胶产生应变时,橡胶分子链易在白炭黑表面产生滑移或白炭黑外围流动,而较难出现键的破坏,故应力软化程度较低。而炭黑填充SBR硫化胶中炭黑



(a) 炭黑填充硫化胶



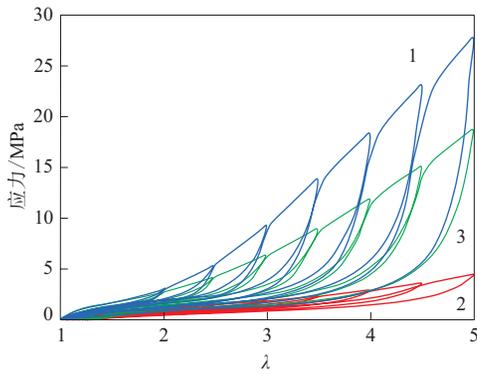
(b) 白炭黑填充硫化胶



(c) 白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充硫化胶

红线是采用新试样在 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 拉伸速率下单向拉伸至断裂所得。蓝线为循环拉伸曲线。

图3 不同填料填充SBR硫化胶的应力-应变曲线与橡胶间的吸附作用较强,橡胶分子在填料表面的滑移较白炭黑填充硫化胶困难得多,且橡胶-炭黑间物理吸附的破坏所需能量也要大得多,故炭黑填充SBR硫化胶在相同应变下比白炭黑填充SBR硫化胶具有更大的应力和更高的应力软化程度。应变越大,上述作用越显著,故随着应变的增大,应力软化程度增大。



1—炭黑;2—白炭黑;3—白炭黑/硅烷偶联剂TESPT。
图4 不同填料填充SBR硫化胶的循环拉伸曲线

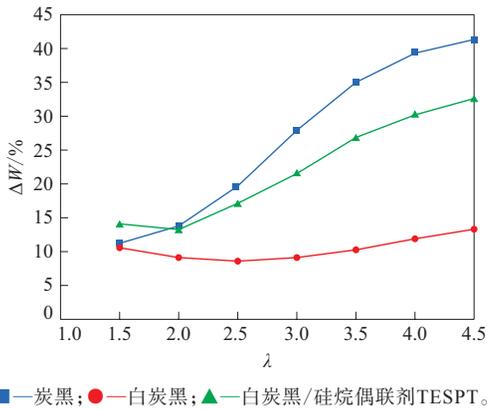


图5 不同填料填充SBR硫化胶的应力软化程度

对于白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充硫化胶而言,由于填料与橡胶间多为化学结合,使橡胶分子较难像在炭黑填充硫化胶中那样沿填料表面滑移,故其应力软化效应不及炭黑填充硫化胶;但是,由于其交联密度较白炭黑填充硫化胶高,使其能够在相同应变下承受更高的应力,故其具有比白炭黑填充硫化胶更高的应力软化程度。

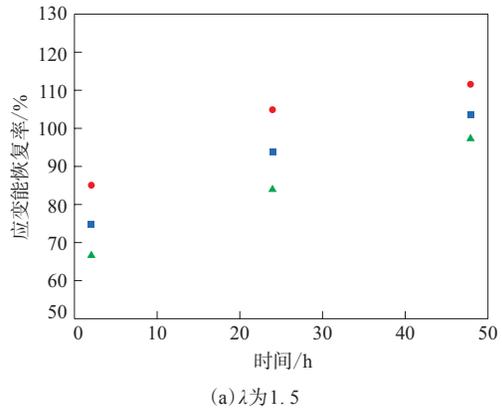
根据M. NARDIN等^[9]测得的炭黑和白炭黑的表面能可知,极性物质在白炭黑表面的吸附自由能远高于在炭黑表面,但正烷烃在白炭黑表面的吸附自由能明显低于在炭黑表面,并且白炭黑的表面能色散分量远低于炭黑。也就是说,白炭黑填充硫化胶中填料与橡胶的相互作用要小得多,而填料与填料的相互作用要大得多,从而导致严重的填料团聚和较高的模量,这也是图5中白炭黑填充硫化胶和炭黑填充硫化胶的初始 ΔW 值相同的原因。而采用硅烷偶联剂TESPT改性后,白炭黑表面能极性分量明显降低,说明改性显著抑制了填料与填料之间的强相互作用或填料网络化的趋

势;此外,采用硅烷偶联剂TESPT改性后,白炭黑和橡胶间并不是主要依靠物理吸附进行相互作用而是主要依靠共价键,所以改性后胶料的拉伸强度和应力软化程度均提高。

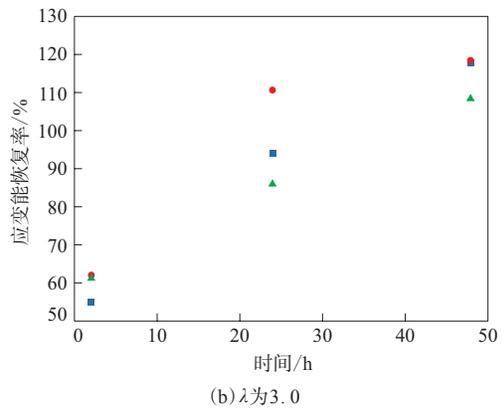
2.3 恢复试验

不同填料填充SBR硫化胶在100℃氮气氛围中恢复不同时间后的应变能恢复率如图6所示,图6(a)是 λ 为1.5时的恢复情况,图6(b)是 λ 为3.0时的恢复情况。应变能恢复率是指恢复后的试样再次进行循环拉伸时,拉伸至与恢复前试样相同伸长率下所需的应变能的比值。

从图6可以看出,3种硫化胶的应变能恢复率均随恢复时间的延长而增大。此外,恢复时间不宜过长,否则热老化作用会降低试样的伸长率。白炭黑填充硫化胶的应变能恢复程度最高,恢复时间足够长时,应变能甚至比恢复前试样还要高,这可能主要是由两方面的原因造成的:一方面由



(a) λ 为1.5



(b) λ 为3.0

注同图5。

图6 不同填料填充SBR硫化胶的应变能恢复率与恢复时间的关系

于橡胶-填料间的相互作用较弱,高温下橡胶分子更容易在白炭黑表面运动、吸附,恢复到原来的状态;另一方面,高温下橡胶与硫化剂可以进一步发生交联,交联密度增大必然导致应变能的增大,炭黑填充硫化胶和白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充硫化胶中同样存在这种情况。炭黑填充硫化胶的应变能恢复程度低于白炭黑填充硫化胶,这可能是因为炭黑与橡胶间的相互作用较强,不易恢复所致。而白炭黑/硅烷偶联剂TESPT填充硫化胶的应变能恢复程度最低,这可能是因为白炭黑与橡胶间主要通过硅烷偶联剂的化学键合进行相互作用,一旦发生断裂,很难恢复。

3 结论

分别以炭黑、白炭黑和白炭黑/硅烷偶联剂TESPT为填料填充SBR硫化胶,比较单向加载拉伸、循环加载拉伸和恢复条件对硫化胶应力软化效应的影响,得出以下结论。

(1) 填料-橡胶间相互作用的强弱对应力软化效应有显著的影响,即炭黑-橡胶间的相互作用强,硫化胶表现出很强的应力软化现象;而白炭黑-橡胶间的相互作用较弱,硫化胶应力软化程度要比炭黑填充硫化胶低得多;加入硅烷偶联剂TESPT后,由于白炭黑和橡胶间通过硅烷偶联剂的化学键合而连接在一起,极大地提高了硫化胶的应力软化效应。

(2) 100 °C下延长恢复时间可以极大地提高应变能恢复速度,这可能是由于交联密度增大、橡胶分子链重新吸附在填料表面以及橡胶分子重新缠结导致的。

参考文献:

- [1] MULLINS L. Softening of rubber by deformation[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1969, 42(1): 339-362.
- [2] DIANI J, FAYOLLE B, GILORMIN P. A review on the Mullins effect[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(3): 601-612.
- [3] MULLINS L. Effect of stretching on the properties of rubber[J]. Journal of Rubber Research, 1947, 16: 275-289.
- [4] HOUWINK R. Slipping of molecules during the deformation of reinforced rubber[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1956, 29(3): 888-893.
- [5] MULLINS L, TOBIN N R. Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1957, 30(2): 555-571.
- [6] KRAUS G, CHILDERS C W, ROLLMANN K W. Stress softening in carbon black-reinforced vulcanizates. Strain rate and temperature effects[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1966, 10(2): 229-244.
- [7] FUKAHORI Y. New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(1): 60-67.
- [8] 张良, 李晓林, 韩冬礼, 等. 液相改性对白炭黑表面活性位点的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(6): 410-414.
- [9] NARDIN M, PAPIRER E. Powders and fibers: Interfacial science and applications[M]. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2006: 123-167.

收稿日期: 2021-06-28

Effect of Different Fillers on Stress Softening Effect of SBR Vulcanizates

LIN Feifei, ZHONG Liang, LIU Feng, WANG Bin, WANG Shuang, GUO Zhen

(EVE Rubber Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266045, China)

Abstract: The stress softening effect for the styrene butadiene rubber (SBR) vulcanizates filled by different fillers, specifically, carbon black, silica and silica/silane coupling agent TESPT, was investigated, the dispersion of the fillers in the rubber compounds was characterized by scanning electron microscope, and the influence of filler-filler interaction, rubber-filler interaction, cyclic tension and recovery conditions after the deformation on the stress softening effect of the vulcanizates was also discussed. The results showed that the stress softening effect of the carbon black filled vulcanizate was the strongest, the stress softening effect of the silica filled vulcanizate was the weakest, and the stress softening effect of the silica filled vulcanizate increased after adding the silane coupling agent TESPT. The strain energy recovery of the silica filled vulcanizate was the highest, followed by the carbon black filled vulcanizate, and the silica/silane coupling agent TESPT filled vulcanizate had the lowest strain energy recovery.

Key words: carbon black; silica; silane coupling agent; SBR; stress softening effect; strain energy