

炭黑对天然橡胶蠕变性能的影响

李云华, 郝伟刚

(诺博橡胶制品有限公司, 河北 保定 072550)

摘要:研究炭黑对天然橡胶(NR)蠕变性能的影响。结果表明:随着炭黑粒径增大、比表面积减小,胶料的 $F_{\max}$ 减小, t_{10} 和 t_{90} 延长,结合胶含量减小;炭黑N330与N774胶料的抗蠕变性能相当,炭黑N990胶料的抗蠕变性能较差,炭黑N550胶料的抗蠕变性能较好;采用炭黑N550胶料的发动机悬置总成橡胶件蠕变量小,动刚度变化率小,抗蠕变性能好。

关键词:炭黑;蠕变;天然橡胶;发动机悬置总成

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)11-30-03

橡胶蠕变是指在一定的温度和外力(拉力、压力或扭力)下,橡胶变形随时间延长而增大的现象。蠕变是橡胶粘弹性的一种表现,即基于分子链移动或分子重排产生的特定现象^[1],也是一种力学松弛现象。

高分子材料的蠕变是其固有特性。橡胶采用硫化交联的方式可以防止由于蠕变产生分子间滑移而造成的不可逆形变^[2]。橡胶的抗蠕变能力越高,应力松弛速率越小。不添加补强剂和填充剂的橡胶抗蠕变性能最好。但橡胶制品都要求有一定刚度,所以橡胶中要适当添加补强剂。

炭黑是橡胶重要的补强剂。炭黑可以提高橡胶的弹性模量,在高伸长率变形下,炭黑对橡胶的应力松弛速率影响不大;但在低伸长率变形下,炭黑品种和用量对橡胶的应力松弛性能有较大影响^[3-4]。

本工作考察炭黑品种对天然橡胶(NR)蠕变性能的影响,为抗蠕变橡胶制品选择适宜的补强材料提供思路。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, TSR-CV60, 西双版纳中化橡胶有限公司产品;氧化锌,质量分数为0.997,镇江白水化学有限公司产品;硬脂酸,牌号SA-1801,嘉里油脂化学工业(天津)有限公司产品;炭黑N330和N774,东海橡塑(天津)有限公司产品;炭黑N550,卡博特化

工有限公司产品;炭黑N990,德固赛化学有限公司产品;凡士林,工业级,天津市瑞达鑫华抛磨材料有限公司产品;硫化剂S-80(硫黄母胶粒),台翔橡胶(深圳)有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。1[#]—4[#]配方分别添加30份不同品种的炭黑。

表1 试验配方				份
组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
NR	100	100	100	100
炭黑N330	30	0	0	0
炭黑N550	0	30	0	0
炭黑N774	0	0	30	0
炭黑N990	0	0	0	30
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2
防老剂4020	3	3	3	3
防老剂RD	1.5	1.5	1.5	1.5
凡士林	3	3	5	5
硫化剂S-80	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂	1.4	1.4	1.4	1.4
合计	148.4	148.4	150.4	150.4

1.3 主要设备与仪器

3 L密炼机和203.2 mm(8英寸)开炼机,广东利拿机械有限公司产品;XW-221型平板硫化机和MC010-LXS-A型邵氏硬度计,上海严润光机科技有限公司产品;YM-RH300T-3000CC型注射硫化机,无锡阳明橡胶机械有限公司产品;M2000-FAN型无转子硫化仪、GT-TCS-2000型电脑系统拉力试验机、GT-7049-DH型应力松弛蠕变仪和

作者简介:李云华(1981—),女,河北承德人,诺博橡胶制品有限公司助理工程师,学士,主要从事橡胶减震制品配方设计工作。

GT-7017-EM型老化试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 工艺流程

胶料混炼分4段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为40℃,转子转速为32 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶→小料→炭黑→凡士林→排胶(125℃)。

二段混炼在开炼机上进行,辊距调至3 mm,混炼工艺为:一段混炼胶→翻炼→下片,停放24 h。

三段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为40℃,转子转速为32 r·min⁻¹,加料顺序为:二段混炼胶→硫化剂和促进剂→排胶(110℃)。

四段混炼在开炼机上进行,辊距调至3 mm,混炼工艺为:三段混炼胶→翻炼→下片,停放16 h。

1.5 性能测试

胶料蠕变性能按照GB/T 19242—2003《硫化橡胶在压缩或剪切状态下蠕变的测定》进行测试,试验载荷为540 N,温度为85℃,时间为960 h,压缩蠕变指数计算公式如下。

压缩蠕变指数 = $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / \varepsilon_1 = (\delta_1 - \delta_2) / (\delta_0 - \delta_1)$
式中, ε_1 为施加载荷10 min时的压缩应变; ε_2 为规定试验时间(960 h)的压缩应变; δ_0 为试样的初始厚度,mm; δ_1 为施加载荷10 min时的试样厚度,mm; δ_2 为规定试验时间(960 h)的试样厚度,mm。

胶料其他性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

炭黑品种对NR胶料硫化特性的影响见表2。从表2可以看出,随着炭黑粒径增大、比表面积减小,胶料的 F_L 和 F_{max} 总体减小, t_{10} 和 t_{90} 逐渐延长, F_{max} 减小表明胶料的结合胶含量减小,即炭黑表面吸附的橡胶量减小^[5],炭黑对胶料的补强性能降低。

2.2 物理性能和蠕变性能

炭黑品种对NR胶料物理性能和蠕变性能的影响见表3。从表3可以看出:随着炭黑粒径增大,胶料的硬度、100%定伸应力和撕裂强度总体下降,炭黑对胶料的补强性能下降;炭黑N330与N774胶料的压缩蠕变指数相当,抗蠕变性能相当;炭黑N990胶料的压缩蠕变指数最大,抗蠕变性能最

表2 炭黑品种对NR胶料硫化特性的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
炭黑品种	炭黑N330	炭黑N550	炭黑N774	炭黑N990
硫化仪数据(160℃)				
$F_L/(N \cdot m)$	0.09	0.09	0.08	0.07
$F_{max}/(N \cdot m)$	0.83	0.85	0.74	0.68
t_{10}/min	1.63	1.92	2.22	2.45
t_{90}/min	3.58	4.03	4.28	4.62

表3 炭黑品种对NR胶料物理性能和蠕变性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
炭黑品种	炭黑N330	炭黑N550	炭黑N774	炭黑N990
硫化胶性能(160℃×8 min)				
邵尔A型硬度/度	51	51	47	44
100%定伸应力/MPa	1.83	1.64	1.31	0.99
拉伸强度/MPa	24.68	22.58	23.90	22.61
拉断伸长率/%	543	542	569	576
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	61	56	48
压缩永久变形 ¹⁾ /%	15.03	15.77	17.21	16.83
85℃×960 h压缩蠕变指数 ²⁾				
	0.200 1	0.184 8	0.208 6	0.229 5
90℃×70 h热空气老化				
邵尔A型硬度变化/度	+1	+3	+2	+1
拉伸强度变化率/%	+9.08	-1.02	+7.42	-0.05
拉断伸长率变化率/%	+2.05	+2.05	+12.96	+6.04

注:1) 70℃×22 h,压缩率为25%;2) 硫化条件为160℃×12 min。

差;炭黑N550胶料的压缩蠕变指数最小,抗蠕变性能最好。

研究表明^[6],在一定炭黑用量下,NR胶料蠕变量随炭黑粒径增大而减小,即大粒径炭黑胶料的蠕变小。然而,胶料模量不仅由炭黑粒径决定,还受炭黑结构的影响。高结构炭黑(如炭黑N550)比低结构炭黑(如炭黑N774和N990)模量(或硬度)大。因此,填充较少量的高结构炭黑就可以使胶料达到预定模量(或硬度)。从压缩蠕变指数的测试方法和计算公式可以看出,在相同载荷下,试样的 ε_1 对蠕变量具有决定性作用。炭黑N990胶料的硬度和定伸应力较低、施加载荷的初始形变较大,因此压缩蠕变指数较大;炭黑N550胶料的硬度和定伸应力较高、施加载荷的初始形变较小,因此压缩蠕变指数较小。

2.3 制品性能

采用炭黑N550的2[#]配方试制某运动型多用途汽车(SUV)发动机悬置总成橡胶件,并与炭黑

N774的3[#]配方橡胶件对比,蠕变对发动机悬置总成橡胶件动静刚度的影响见表4。从表4可以看出:试验橡胶件和生产橡胶件蠕变前的静刚度相差不多,动刚度相差较大,蠕变后的静刚度和动刚度均增大,动刚度的变化率大于静刚度;与生产橡胶件相比,试验橡胶件蠕变量较小,动刚度的变化率明显小于生产橡胶件,说明试验橡胶件抗蠕变性能较好。在一定温度和外力(拉力、压力或扭力)下,发动机悬置总成橡胶件的蠕变量越小,其刚度变化率越小,更有利于降低车辆的噪声,减小车辆振动与声振粗糙度(NVH)性能。

表4 蠕变对发动机悬置总成橡胶件动静刚度的影响

项 目	试验橡胶件	生产橡胶件
蠕变前		
静刚度/(N·m ⁻¹)	285.0	277.2
动刚度 ¹⁾ /(N·m ⁻¹)	472.0	425.0
蠕变后 ²⁾		
蠕变量/mm	1.45	2.70
静刚度变化率/%	+22.10	+25.75
动刚度变化率/%	+23.30	+42.87

注:1) 试验载荷为696 N,频率为25 Hz,振幅为±0.2 mm;

2) 试验载荷为696 N,温度为(85±5)℃,时间为240 h。

3 结论

(1) 随着炭黑粒径增大、比表面积减小,NR胶料的 F_L 和 F_{max} 总体减小, t_{10} 和 t_{90} 延长,结合胶含量减小。

(2) 炭黑N330与N774胶料的抗蠕变性能相当,炭黑N990胶料的抗蠕变性能较差,炭黑N550胶料的抗蠕变性能较好。

(3) 采用炭黑N550胶料的发动机悬置总成橡胶件蠕变量小,动刚度变化率小,抗蠕变性能较好。

参考文献:

- [1] 君轩. 橡胶的蠕变[J]. 世界橡胶工业, 2010, 43(8): 48.
- [2] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 343-346.
- [3] 杨雪梅. 碳纤维/橡胶复合材料蠕变性能研究[J]. 物理测试, 2001, 19(2): 5-7.
- [4] 梁兴宇, 周木英. 橡胶工业手册 第三分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 351.
- [5] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 194-197.
- [6] 王付胜. 低蠕变橡胶减振器胶料配方研究概述[J]. 现代橡胶技术, 2007, 33(3): 18-20.

收稿日期: 2016-07-27

Effect of Carbon Black on Creep Properties of NR

LI Yunhua, HAO Weigang

(Nuobo Rubber Products Co., Ltd, Baoding 072550, China)

Abstract: The effect of carbon black on the creep properties of natural rubber (NR) was studied. The results showed that with the increase of the particle size and decrease of the specific surface area, the F_{max} of the compound decreased, t_{10} and t_{90} increased, and bonding rubber content decreased. It was found that the compounds with carbon black N330 and N774 showed similar creep resistance, the compound with carbon black N990 showed poor creep resistance, and the compound with carbon black N550 possessed good creep resistance. The compound with carbon black N550 was suitable for the application in engine mount assembly, which had low creep rate and small change rate of dynamic stiffness.

Key words: carbon black; creep; natural rubber; engine mount assembly

益阳橡胶塑料机械集团专用新工装提升硫化机质量

中图分类号: TQ330.4⁺7 文献标志码: D

益阳橡胶塑料机械集团有限公司加强技术和工艺创新, 近期设计和制作了焊接专用新工装。该新工装将之前只能手工焊接轮胎硫化机关键件

改进为自动埋弧焊焊接, 这不仅提高了硫化机的焊接效率, 而且大大提升了硫化机的焊接质量, 彻底解决了高强度硫化机底座和模梁等由于手工焊接造成的质量不稳定问题。

(李中宏)