

白炭黑杂化填料填充天然橡胶、丁苯橡胶及其并用胶的硫化特性、物理性能和耐磨性能

Paveena Tangudom¹, Sirinthorn Thongsang², Narongrit Sombatsompop¹

[1. Polymer Processing and Flow (P-PROF) Group, School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT), Bangkok 10140, Thailand; 2. Department of Tool and Materials Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT), Bangkok 10140, Thailand]

中图分类号: TQ332.6; TQ333.1+2; TQ330.38+3

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2015)02-0075-08

天然橡胶(NR)和合成橡胶被用于许多工业橡胶制品中。NR具有优异的拉伸和撕裂性能及良好的耐磨性能,适用于制备O形圈、密封件、轮胎和输送带等。丁苯橡胶(SBR)常用于磨损场合,但其拉伸和撕裂性能较差,与NR并用及织物补强均有助于提高其物理性能。

弹性体材料的磨损行为根据其表面物质的脱落机理可分为以下类型:(1)磨粒磨损;(2)疲劳磨损;(3)卷曲磨损。磨粒磨损为最严重的磨损类型,主要指材料在尖锐微突体顶端微切割和纵向刮擦过程中脱落的现象。疲劳磨损主要指橡胶材料在平钝微突体周期作用中表面出现小空洞然后演变为断裂脱落现象。卷曲磨损的形成主要发生在压缩橡胶的光滑表面,导致接触表面条纹脱落。这种条纹被称为沙拉马赫(Schallamach)纹,从接触区域的前端延伸至后端。磨损是一种复杂行为,与许多因素有关,如对偶材料纹理、摩擦测试设备、滑动距离、施加的负荷、速度及运行时间。磨损对橡胶疲劳性能的影响一般表现为分解、撕裂、牵引和滚动卷曲,伴随着弹性体性能(如拉伸强度、拉断伸长率和硬度)发生不可逆的变化。

对橡胶复合材料的摩擦和磨损机理已有许多研究。N. S. M. El-Tayeb等发现未填充的脱蛋白质天然橡胶(DPNR)磨损表面微碎片合并形成山脊状横条纹。但炭黑填充DPNR复合材料由磨损导致的山脊状条纹减少。C. K. Hong等的研

究表明,大量添加小粒径炭黑的胶料呈现出较好的耐磨性能和摩擦因数。D. Felhös等研究表明,增大氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料中白炭黑的用量,可提高耐磨性能和钢-橡胶间的摩擦因数。沙拉马赫纹出现在小用量白炭黑填充HNBR胶料的磨损表面。当白炭黑用量较大时,胶料磨损表面出现大碎片聚结体,而不是沙拉马赫纹。

同时填充不同补强填料的橡胶复合材料具有较好的耐磨性能。炭黑和沉淀法白炭黑(PSi)通常分别用于黑色和非黑色橡胶制品中。PSi比炭黑更难以分散在橡胶中,主要由于白炭黑表面含有大量的硅烷醇基团,这些基团间的氢键作用导致强烈的填料-填料相互作用。因此白炭黑表面处理对改善其分散性和胶料的物理性能十分必要。从自然资源中可获得白炭黑,如发电厂副产物粉煤灰和蔗渣灰(BASi),其二氧化硅质量分数分别为0.35和0.75,因此都可以作为橡胶补强填料的替代品。N. Sombatsompop等研究发现,在粉煤灰/NR胶料中添加偶联剂TESPT或Si69后,胶料的物理性能大幅提高。分析认为,物理性能提高主要是C—S键与橡胶分子链接,硅氧烷与粉煤灰白炭黑链接所致。研究发现,偶联剂Si69的最佳用量为粉煤灰白炭黑的2%~4%,NR和SBR胶料的物理性能均提高。S. Kankin等研究发现,BASi可作为NR胶料的替代填料,但推荐用量不大于15份。与PSi和炭黑填充硫化胶相比,BASi填充硫化胶的拉伸强度较小,原

因是 BASi 在橡胶基体中较差的分散及白炭黑的团聚。在杂化填料体系中, BASi 可用于替代 PSi 和炭黑, 最大杂化填料替代量为 75%, 但 BASi 用量不能超过 15 份。物理强度和溶胀试验结果表明, BASi 与 PSi 的相容性比炭黑好。

基于文献总结, 关于白炭黑杂化填料填充橡胶复合材料物理性能的研究较多, 对磨耗性能的研究较少。虽然橡胶复合材料的磨耗性能研究对密封件、轮胎和胶辊是实用的, 但仍未见研究。本工作采用不同对偶材料, 如干燥和潮湿的钢、混凝土和织物, 研究白炭黑杂化填料填充 NR, SBR 及其并用胶的物理性能和耐磨性能, 白炭黑杂化填料包括 BASi 和 PSi。

1 实验

1.1 原材料

NR, STR20, 泰国化学创新有限公司产品; SBR, 牌号 1502, 泰国 BST 弹性体有限公司产品; PSi, 牌号 Hi-Sil TOKUSIL233 (pH 值为 6.5~7.5, 密度为 $0.22 \sim 0.28 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 聚结体尺寸为 $50 \sim 100 \mu\text{m}$), 泰国 Tokuyama Siam 白炭黑有限公司产品; BASi, 泰国 T. N. Sugar 工业有限公司产品; 偶联剂 Si69, 泰国 Behn Meyer 化学有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 或 SBR 或 NR/SBR (50/50) 100, PSi 20, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 聚乙二醇 1, 硫黄 3, 促进剂 M 0.5, 促进剂 D 0.2, BASi 变量 (0, 5, 10, 15), 偶联剂 Si69 变量 (用量为 PSi 和 BASi 用量的 2%)。

1.3 试样制备

1.3.1 填料表面处理

在 100 mL 乙醇中加入 2.0 g 偶联剂 Si69, 搅拌 30 min, 然后加入 100 g 的 BASi 或 PSi, 搅拌 15 min, 以保证偶联剂均匀分散在 BASi 或 PSi 表面, 最后将处理过的 BASi 或 PSi 置于 100 °C 的烘箱中干燥 12 h 至恒质量。

1.3.2 复合材料

复合材料制备包括塑炼、混炼和硫化成型。先将生胶置于实验室两辊开炼机 (泰国 Yong Fong 机械有限公司生产) 上塑炼 5 min, 然后加入

填料、配合剂和促进剂混炼 25 min, 最后 5 min 内加入硫黄混炼。混炼胶静置于 25 °C、湿度 50% 条件下以待进一步测试。

胶料在平板硫化机 (MGLP-50AT 型, 泰国 Mach 集团有限公司生产) 中进行硫化, 硫化条件为 $160 \text{ °C} / 15 \text{ MPa} \times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 微观结构

BASi 的微观结构采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6380LV 型, 日本 JEOL 公司生产) 进行测试; 硫化胶拉伸断面的微观结构采用 SEM 进行测试, 加速电压为 20 kV; 磨粒磨耗后钢对偶材料表面采用光学显微镜进行测试, 混凝土和织物表面采用数码显微镜进行测试。

1.4.2 硫化特性

胶料的硫化时间和转矩采用圆盘振荡硫化仪 (GT-7070-S2 型, 中国台湾 Gotech Testing 仪器有限公司生产) 进行测试, 试验温度为 160 °C。

1.4.3 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度采用 A 型硬度计 (475 型, 美国 PTC 仪器公司生产) 按照 ASTM D 2240:2005 进行测试; 拉伸性能 (100% 定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率) 和撕裂强度 (直角形试样) 采用万能材料试验机 (LR 50K 型, 英国 Lloyd 仪器公司生产) 分别按照 ASTM D 412:2006 和 ASTM D 624:2000 进行测试, 拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 耐磨性能 (DIN 磨耗量) 采用 DIN 磨耗试验机 (英国 Hampden 测试仪器公司生产) 按照 DIN 53516 进行测试。

1.4.4 磨粒磨耗测试

采用室内销盘磨损试验机 (POP) 测试复合材料的磨粒磨耗, 如图 1 所示。试样采用橡胶夹夹住, 其不同对偶材料上的往复线性运动由气动系统控制, 速度为 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 滑动距离为 200 m, 负荷为 10 N, 空气环境。对偶材料钢、混凝土和织物的表面粗糙度采用粗糙度测试仪 (德国 Mahr 公司生产) 测试。压头 (圆锥角为 60° , 顶端球面半径为 $2 \mu\text{m}$) 在对偶材料上移动距离为 5.6 mm, 扫描速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 深度为 0.8 mm。钢、混凝土和织物的平均粗糙度分别为 (5.21 ± 0.83) , (9.44 ± 0.04) 和 (45.78 ± 0.31)

μm 。每滑动 100 和 200 m 后测试体积磨耗量。橡胶与对偶材料间的摩擦力采用 POP 摩擦计(带有多通道电脑采集数据)进行同步测试。测试分别在干燥和潮湿环境中进行,潮湿环境分别设置为钢、混凝土、织物上分别含油脂、水、涂料。

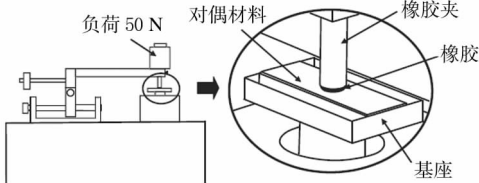


图 1 室内磨石构型和装置示意

2 结果与讨论

2.1 BASi 分析

图 2 所示为 BASi 的 SEM 照片。

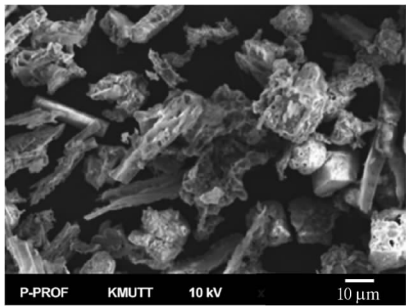


图 2 BASi 的 SEM 照片(放大 750 倍)

从图 2 可以看出,BASi 粒子形状不规则,具有渗透孔表面。采用光散射粒度分析仪(Master-sizer 2000 型,英国 Malvern 仪器公司生产)测得 BASi 的平均粒径为 $60\sim90\ \mu\text{m}$,表面积为 $0.154\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用 X 射线衍射仪(S8 Tiger 型,德国 Bruker 公司生产)分析 BASi 的化学成分,其二氧化硅质量分数为 0.684,其余组分为氧化铝、氧化铁和氧化钙等。BASi 中白炭黑在橡胶中的用量基于上述化学组成计算。

2.2 硫化特性

表 1 所示为 BASi/PSi 填充 NR 和 SBR 胶料及 NR/SBR 并用胶的硫化特性。

从表 1 可以看出,随着 BASi 用量的增大,胶料的硫化时间缩短。分析认为,BASi 粒子中的金属氧化物(如氧化铝和氧化铁)在硫化过程中可能起活化剂的作用并促进硫化,使锌-促进剂复合物

表 1 BASi/PSi 填充 NR 和 SBR 胶料及 NR/SBR 并用胶的硫化特性

BASi 用量/份	t_{90}/min	$\Delta M/(\text{dN}\cdot\text{m})$
NR 胶料		
0	5.6	57.33 ± 0.70
5	5.7	61.62 ± 0.77
10	5.6	63.82 ± 0.41
15	5.5	70.21 ± 1.80
SBR 胶料		
0	15.2	74.37 ± 1.42
5	14.3	78.77 ± 0.24
10	13.7	81.26 ± 0.58
15	11.1	86.03 ± 0.77
NR/SBR 并用胶		
0	8.9	64.13 ± 0.77
5	8.1	69.40 ± 0.51
10	7.4	74.96 ± 0.37
15	7.3	77.03 ± 1.90

更易生成,该复合物与硫作用形成交联剂($\text{AccS}_x\text{ZnS}_x\text{Acc}$)。与 NR 胶料相比,BASi 对 SBR 胶料硫化时间的影响更显著。

ΔM 为最大转矩与最小转矩之差,其可表征复合材料的刚度、填料含量、交联密度和橡胶-填料相互作用。从表 1 还可以看出,随着 BASi 用量的增大,胶料的 ΔM 增大。这主要由胶料的刚度增大及经偶联剂处理后 BASi 与橡胶分子间的键接作用所致。

2.3 物理性能

表 2 所示为 BASi/PSi 填充 NR 和 SBR 胶料及 NR/SBR 并用胶的物理性能。

从表 2 可以看出:随着 BASi 用量的增大,NR,SBR 和 NR/SBR 胶料的 100%定伸应力增大,这与 ΔM 结果保持一致,胶料的刚度增大,导致其在低应变下的抵抗应力增大;SBR 胶料的 100%定伸应力大于 NR 和 NR/SBR 胶料,这与纯 SBR 和纯 NR 的刚度有关,SBR 分子链中含有苯环基团,其刚度远大于 NR;此外,随着 BASi 用量的增大,SBR 胶料 100%定伸应力的变化较小。

从表 2 还可以看出,随着 BASi 用量的增大,SBR 胶料的拉伸强度和拉断伸长率总体呈增大趋势,但 NR 胶料呈减小趋势。分析认为,PSi 在 SBR 和 NR 胶料(含 BASi 和不含 BASi)中的分

表 2 BASi/PSi 填充 NR 和 SBR 胶料及 NR/SBR 并用胶的物理性能

BASi 用量/份	邵尔 A 型硬度/度	100%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	DIN 磨耗量/mm ³
NR 胶料						
0	44.00±0.00	1.04±0.04	24.20±0.66	1 043.32±26.32	47.83±1.38	73.0±4.5
5	45.67±0.58	1.22±0.04	22.01±0.60	1 005.78±30.01	43.66±1.16	61.7±9.8
10	49.75±0.50	1.29±0.03	21.94±0.48	959.51±18.54	43.59±1.03	64.6±0.3
15	52.25±0.50	1.41±0.03	19.53±0.52	940.15±18.95	39.31±1.08	95.1±8.2
SBR 胶料						
0	57.25±0.50	1.38±0.02	5.64±0.42	554.32±31.62	35.33±1.63	60.0±5.0
5	57.75±0.50	1.45±0.03	5.64±0.45	542.82±33.46	28.91±1.54	62.6±6.2
10	59.25±0.50	1.49±0.02	6.92±0.54	667.57±30.45	33.13±1.68	106.5±4.6
15	60.75±0.50	1.55±0.01	8.42±0.28	767.74±18.87	32.36±1.45	113.3±3.7
NR/SBR 胶料						
0	51.00±0.00	1.18±0.03	6.35±0.82	553.95±20.46	39.31±1.08	45.4±6.1
5	52.75±0.50	1.29±0.06	8.79±0.99	663.03±38.01	33.57±1.22	70.0±4.4
10	56.00±0.00	1.40±0.01	10.83±0.72	821.61±23.18	37.60±0.76	81.0±7.2
15	58.00±0.00	1.51±0.01	10.37±0.46	807.73±12.02	40.17±1.14	97.5±8.1

散性不同。

从表 2 还可以看出,随着 BASi 用量的增大,NR 胶料的撕裂强度逐渐减小。这是由于 BASi-NR 相互作用比 PSi-NR 弱所致。

图 3 所示为填料在 NR 基体中的分散模型及 NR 胶料拉伸断面的 SEM 照片。

和(b)】。

填料在 SBR 基体中的分散模型及 SBR 胶料的拉伸断面的 SEM 照片如图 4 所示。

PSi 聚集体 BASi 粒子 PSi 聚集体 BASi 聚集体PSi 聚集体

BASi 用量为零 BASi 用量为 5 份 BASi 用量为 15 份

PSi 聚集体 BASi 粒子 BASi 聚集体

BASi 用量为零 BASi 用量为 5 份 BASi 用量为 15 份

PSi 聚集体 BASi 粒子

(a)BASi 用量为零 (b)BASi 用量为 15 份

图 3 填料在 NR 基体中的分散模型及 NR 胶料拉伸断面的 SEM 照片(放大 350 倍)

从图 3 可以看出:当胶料中不含 BASi 时,PSi 在 NR 胶料中分散较好,PSi 粒子与橡胶分子通过偶联剂连接;当胶料中 BASi 用量较小时,BASi 在 NR 胶料中的分散良好。BASi 与 NR 的连接密度比 PSi 与 NR 小,原因是 BASi 表面的硅烷醇基团较少。因此,BASi/PSi/NR 胶料的拉伸强度和拉断伸长率均减小。此外,BASi 粒子间的相互作用随着 BASi 用量的增大而增强,这对 BASi 粒子的补强作用起消极影响[见图 3(a)

PSi 聚集体

BASi 用量为零 BASi 用量为 15 份

(a)BASi 用量为零 (b)BASi 用量为 15 份

图 4 填料在 SBR 基体中的分散模型及 SBR 胶料拉伸断面的 SEM 照片(放大 350 倍)

从图 4 可以看出,SBR 胶料中 PSi 粒子的分散与 NR 胶料不同。这可能与 SBR 的粘度大于 NR 有关。胶料的最小转矩可表征其粘度,NR 和 SBR 胶料的最小转矩分别为 10 和 18 dN·m。由于 SBR 胶料的粘度较大,PSi 在 SBR 胶料中的分散更困难,导致 PSi 补强 SBR 胶料的物理性能下降。在 PSi/SBR 胶料中添加 BASi,在剪切作用下使 PSi 聚结体的分散变好,补强作用增强。橡胶-PSi 作用增强导致胶料拉伸强度和拉断伸长率增大。BASi-BASi 相互作用随 BASi 用量增大而增强,然而 PSi 在基体中的分散是胶料拉伸强度和拉断伸长率增大的主要影响因素。

从表 2 还可以看出,随着 BASi 用量增大, SBR 胶料的撕裂强度变化较小。硬度为胶料表面抵抗硬度计压头侵入的能力,与胶料表面的变形有关。随着 BASi 用量的增大,3 种胶料的硬度均增大,增大趋势与定伸应力相似。耐磨性能以体积磨耗量表征,体积磨耗量越大,耐磨性能越差。随着 BASi 用量的增大,胶料的耐磨性能下降。这与橡胶-BASi 相互作用减弱及 BASi 用量较大时填料-填料相互作用形成有关。在磨耗过程中,脱落的 BASi 粒子起三体磨粒磨耗作用,促进橡胶与磨损接触面的磨耗,导致橡胶脱落。

2.4 磨粒磨耗性能

2.4.1 NR 胶料在干摩擦条件下的磨粒磨耗行为

采用钢、混凝土和织物对偶材料,NR 胶料在干摩擦条件下滑动 100 和 200 m 的比磨损率和摩擦力如表 3 所示。图 5 所示为 PSi/NR 和 BASi/PSi/NR 胶料(BASi 用量为 15 份)的磨损机理及对偶材料磨损后的数码照片。

表 3 NR 胶料在干摩擦条件下滑动 100 和 200 m 的比磨损率和摩擦力

滑动距离/m	比磨损率 $\times 10^3 / [mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}]$		摩擦力/N	
	BASi 用量为零	BASi 用量 15 份	BASi 用量为零	BASi 用量 15 份
钢				
100	0.05±0.07	0.02±0.03	34.0	35.5
200	0.82±0.25	0.38±0.29		
织物				
100	29.50±1.38	53.05±1.47	27.5	21.0
200	31.37±0.10	64.61±0.98		
混凝土				
100	18.56±1.84	10.91±1.64	18.0	19.0
200	18.00±3.10	18.07±0.85		

从表 3 可以看出,NR 胶料滑动 100 m 的比磨损率与 200 m 相差不大,采用钢对偶材料,胶料滑动的比磨损率最小。分析认为:一是钢的平均粗糙度最小,其表面微突点也小,仅对橡胶产生轻微磨耗;二是 NR 的氧化效应和摩擦生热导致其化学劣变,在钢表面形成涂抹所致。采用钢对偶材料,NR 胶料因磨耗温升导致的滑动摩擦力比采用织物和混凝土对偶材料大,橡胶具有更大的摩擦力主要是因为滞后,由于钢表面光滑,与橡胶具有更大的接触表面,导致橡胶分子链断裂

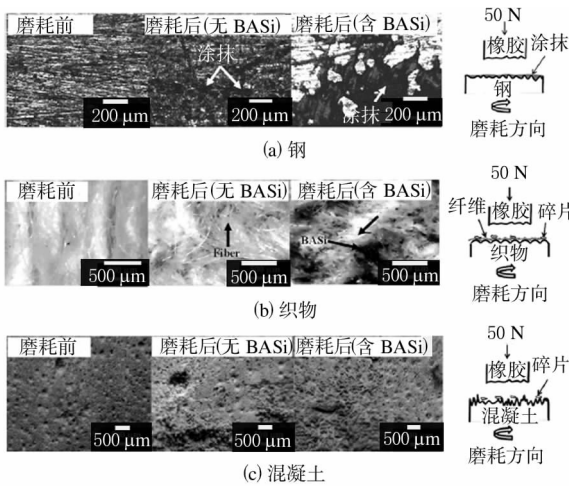


图 5 NR 胶料的磨损机理及对偶材料磨损后的数码照片

的机械化学反应,并在钢表面形成涂抹,这有助于阻止橡胶与钢表面的锋利粗糙点接触[见图 5(a)]。

从表 3 还可以看出,采用织物对偶材料,NR 胶料的比磨损率最大,这与对偶材料的平均粗糙度不一致。胶料较大的比磨损率与织物纤维的脱落有关,脱落的纤维起三体磨粒磨耗作用,促进橡胶与织物对偶材料接触表面的磨耗,从而导致橡胶更严重的脱落[见图 5(b)]。对于混凝土对偶材料,其表面变化较小,一些碎片嵌入凹槽中[见图 5(c)]。

从表 3 还可以看出,加入 BASi 对 NR 胶料的比磨损率影响不大(织物对偶材料除外)。依据三体磨粒磨耗机理,由于脱落的织物纤维和 BASi 粒子促进了橡胶的磨耗,导致胶料在织物对偶材料表面摩擦的比磨损率增大。

从图 5 可以看出,采用不同的对偶材料,BASi/PSi/NR 胶料中的 BASi 粒子在摩擦过程中均脱落,特别是采用织物对偶材料,其上覆盖了织物纤维和 BASi 粒子。

2.4.2 SBR 胶料在干摩擦条件下的磨粒磨耗行为

采用钢、混凝土和织物对偶材料,SBR 胶料在干摩擦条件下滑动 100 和 200 m 的比磨损率和摩擦力如表 4 所示。

从表 4 可以看出,SBR 胶料的比磨损率整体高于 NR 胶料,混凝土对偶材料除外。这与 SBR

表 4 SBR 胶料在干摩擦条件下滑动 100 和 200 m 的比磨损率和摩擦力

滑动距离/m	比磨损率 $\times 10^3 / [mm^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}]$		摩擦力/N	
	BASi 用量为零	BASi 用量 15 份	BASi 用量为零	BASi 用量 15 份
钢				
100	2.37 ± 0.70	9.44 ± 0.59	33.5	36.0
200	2.44 ± 0.21	7.83 ± 0.21		
织物				
100	57.01 ± 1.46	56.80 ± 7.57	28.5	26.5
200	67.28 ± 0.48	81.64 ± 0.88		
混凝土				
100	14.45 ± 0.32	9.45 ± 0.58	21.0	1.0
200	15.92 ± 0.58	13.15 ± 0.42		

胶料的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率较小有关,因此其更易被破坏。SBR 胶料滑动 100 m 的比磨损率与滑动 200 m 相似,但织物对偶材料除外,其在织物表面滑动 200 m 的比磨损率比滑动 100 m 大,这与织物纤维在磨耗过程中脱落有关。由于脱落的纤维在织物与 SBR 胶料间严重摩擦,因此 SBR 胶料在织物上的比磨损率最大。

采用织物对偶材料,NR 和 SBR 胶料磨耗表面的 SEM 照片如图 6 所示。

从图 6 可以看出,SBR 胶料的山脊状图纹较小。图 7 所示为 PSi / SBR 和 BASi / PSi / SBR 胶

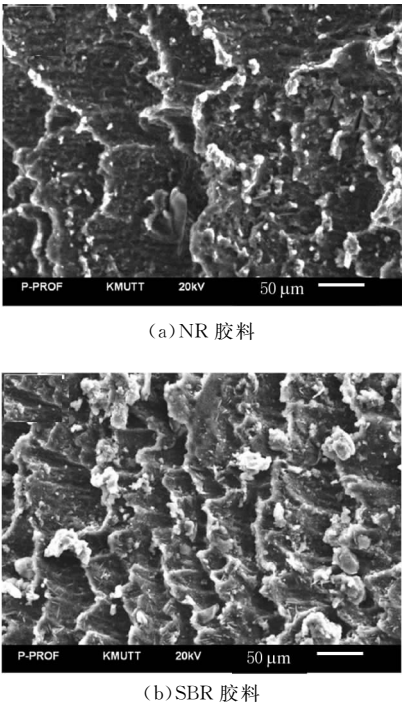


图 6 NR 和 SBR 胶料在织物对偶材料表面磨耗后的 SEM 照片(放大 300 倍)

料(BASi 用量为 15 份)的磨损机理及对偶材料磨损后的数码照片。

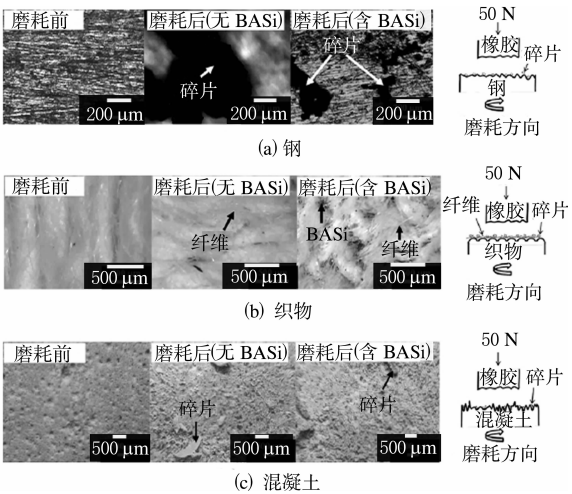


图 7 SBR 胶料的磨损机理及对偶材料磨损后的数码照片

从表 4 还可以看出,SBR 胶料在钢材上的比磨损率最小,而橡胶与钢间的摩擦力最大。摩擦力大导致生热,从而加速 SBR 胶料的氧化降解,使 SBR 胶料硬化。这归因于橡胶分子的相互链接,而 NR 胶料由于分子链断裂而软化。分析原因可能是由于 SBR 在钢表面无涂抹。钢表面的 SBR 碎片包含小块碎片[见图 7(a)]。随着滑动距离的增大,采用混凝土对偶材料,SBR 胶料的比磨损率变化较小,这是因为小碎片嵌入了混凝土表面[见图 7(c)]。

与 PSi/SBR 胶料相比,BASi/PSi/SBR 胶料采用钢和织物对偶材料摩擦的比磨损率较大,这是由于脱落的 BASi 粒子刮擦橡胶造成三体磨粒磨耗。但 BASi/PSi/SBR 胶料在混凝土对偶材料表面摩擦的比磨损率与 PSi/SBR 胶料相差不大。原因是滑脱的 BASi 粒子嵌入混凝土的凹槽中。从图 7 可以看出,所有对偶材料表面均有 BASi 粒子,特别是织物对偶材料。

2.4.3 NR/SBR 并用胶在干摩擦条件下的磨粒磨耗行为

采用钢、混凝土和织物对偶材料,NR/SBR 胶料滑动 100 和 200 m 后的比磨损率和摩擦力如表 5 所示。图 8 所示为 PSi / NR / SBR 和 BASi / PSi/NR/SBR 胶料(BASi 用量为 15 份)的磨损机理及对偶材料磨损后的数码照片。

表 5 NR/SBR 并用胶在钢、混凝土和织物表面
滑动 100 和 200 m 的比磨损率和摩擦力

滑动距离/m	比磨损率 $\times 10^3 / [\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}]$		摩擦力/N	
	BASi 用	BASi 用	BASi 用	BASi 用
	量为零	量 15 份	量为零	量 15 份
钢				
100	0.12 ± 0.04	0.75 ± 0.50	50.0	43.0
200	1.28 ± 0.15	1.97 ± 0.56		
织物				
100	52.38 ± 6.00	60.31 ± 3.54	24.0	19.5
200	49.52 ± 1.31	56.99 ± 1.40		
混凝土				
100	10.67 ± 0.24	14.71 ± 1.03	20.5	15.5
200	15.11 ± 0.51	16.71 ± 0.47		

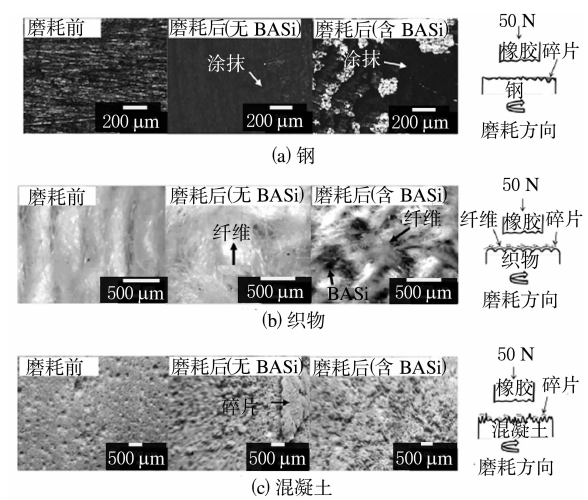


图 8 NR/SBR 并用胶的磨损机理及对偶材料
磨损后的数码照片

从表 5 可以看出, NR/SBR 并用胶在 3 种对偶材料上滑动 100 m 的比磨损率与滑动 200 m 相差不大。采用钢对偶材料, 胶料的比磨损率较小, 摩擦力较大。比磨损率较小是钢对偶材料表面微突点小, 对橡胶的刮擦力小所致。较大的摩擦力导致生热, 会加快胶料的氧化降解, 造成钢表面的涂抹[见图 8(a)]。与混凝土对偶材料相比, 胶料在织物对偶材料上的比磨损率较大。这与织物纤维在摩擦过程中脱落有关[见图 8(b)]。胶料在混凝土对偶材料上摩擦的比磨损率与在其他对偶材料上显著不同, 这与碎片嵌入混凝土表面条纹中有关[见图 8(c)]。

从表 5 还可以看出, 采用织物对偶材料, BASi/PSi/NR/SBR 并用胶的比磨损率比 PSi/NR/SBR 并用胶大, 这是由织物的断链及 BASi 粒子的脱落所致。

2.4.4 干湿摩擦条件下耐磨性能比较

采用钢、织物和混凝土对偶材料, 胶料在干湿条件下磨损后的 SEM 照片如图 9 所示, NR, SBR 和 NR/SBR 并用胶在干湿摩擦条件下滑动 200 m 的比磨损率对比数据如表 6 所示。BASi 填充胶料磨损后钢、织物和混凝土对偶材料的光学显微镜照片如图 10~12 所示。

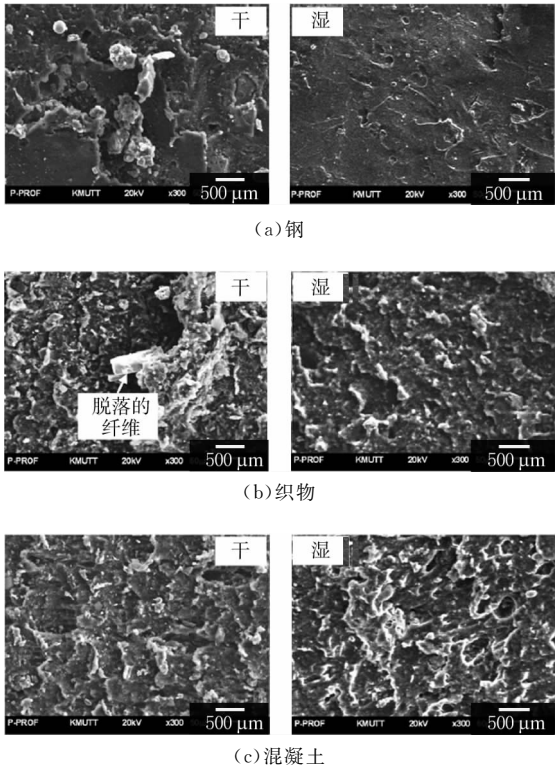


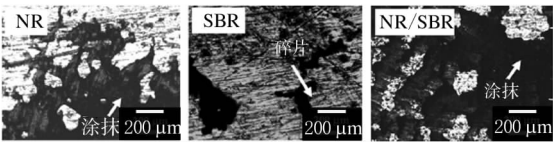
图 9 胶料磨损后的 SEM 照片(放大 300 倍)

从表 6 可以看出, 与干摩擦条件相比, 胶料在湿摩擦条件下的比磨损率较小, SBR 胶料在混凝土对偶材料上的比磨损率除外。采用涂油脂钢对偶材料时, 胶料比磨损率减小是由于油脂在对偶材料上生成了油脂膜, 在摩擦过程中降低胶料与钢表面微突体的接触, 降低胶料的变形所致[见图 9(a)]。同样胶料在钢表面也无涂抹(见图 10)。对于织物(涂料)湿摩擦条件, 涂料保护了橡胶与织物微突体的接触, 降低了织物的断裂(见图 11), 进而减轻了橡胶磨损[见图 9(b)]。采用混凝土对偶材料, NR 胶料和 NR/SBR 并用胶在湿摩擦条件下的比磨损率下降是因为在摩擦过程中水流入混凝土条纹中, 且覆盖了混凝土所致(见图 12), 这减小了橡胶与微突体间的接触面积[见图

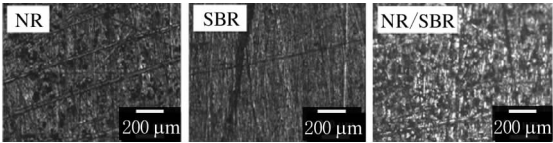
表 6 胶料干湿摩擦条件下滑动 200 m 的比磨损率($\times 1\,000$)对比

$\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$

对偶材料	NR 胶料		SBR 胶料		NR/SBR 并用胶	
	BASi 用量为零	BASi 用量 15 份	BASi 用量为零	BASi 用量 15 份	BASi 用量为零	BASi 用量 15 份
钢						
干摩擦	0.82 ± 0.25	0.38 ± 0.29	2.44 ± 0.21	7.83 ± 0.21	1.28 ± 0.15	1.97 ± 0.56
湿摩擦(油脂)	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
织物						
干摩擦	31.37 ± 0.10	64.61 ± 0.98	67.28 ± 0.48	81.64 ± 0.88	49.52 ± 1.31	56.99 ± 1.40
湿摩擦(涂料)	4.72 ± 0.76	5.11 ± 1.25	0.57 ± 0.81	8.01 ± 6.59	5.21 ± 0.68	14.04 ± 0.67
混凝土						
干摩擦	18.00 ± 3.10	18.07 ± 0.85	15.92 ± 0.58	13.15 ± 0.42	15.11 ± 0.51	16.71 ± 0.47
湿摩擦(水)	10.92 ± 0.29	7.32 ± 1.17	11.82 ± 2.35	13.69 ± 0.19	13.18 ± 0.73	18.68 ± 1.67

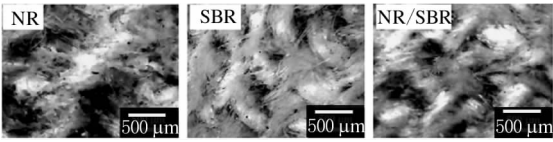


(a)干摩擦条件

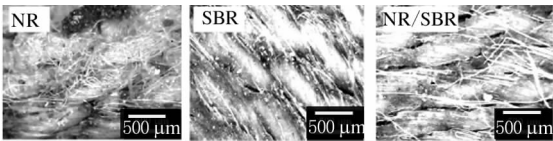


(b)湿摩擦条件

图 10 磨损后钢对偶材料的光学显微镜照片



(a)干摩擦条件



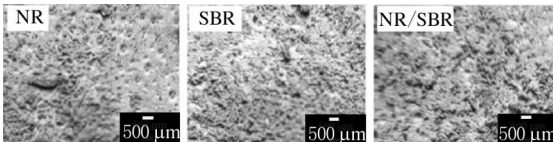
(b)湿摩擦条件

图 11 磨损后织物对偶材料的光学显微镜照片

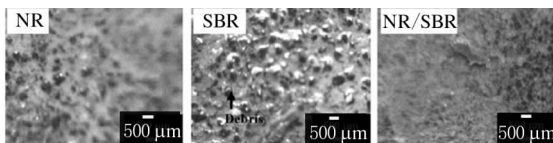
9(c)].采用混凝土对偶材料,PSi/SBR 胶料在湿摩擦条件下的比磨损率仅比干摩擦条件略小,这是因为水覆盖在混凝土表面,减少了能与胶料摩擦的接触点。相反,BASi/PSi/SBR 胶料湿摩擦条件下的比磨损率比干摩擦条件下大。水流入混凝土沟槽导致 BASi 颗粒漂浮在混凝土表面,从而形成了三体磨粒磨损。

3 结论

(1)随着BASi用量的增大,NR,SBR和NR/



(a)干摩擦条件



(b)湿摩擦条件

图 12 磨损后混凝土对偶材料的光学显微镜照片

SBR并用胶的硬度和定伸应力增大,耐磨性能下降;NR 胶料的撕裂强度下降,但 SBR 和 NR/SBR 并用胶的撕裂强度变化不大。

(2)BASi 可作为 PSi 协同补强填料用于 SBR 和 NR/SBR 并用胶中,使 SBR 和 NR/SBR 并用胶的拉伸强度和拉断伸长率增大,但 NR 体系中未出现这种现象。

(3)胶料在织物对偶材料上的磨粒磨耗高于在钢和混凝土对偶材料上。

(4)采用混凝土和钢对偶材料,BASi 对胶料的比磨损率影响较小;采用织物对偶材料,BASi 填充胶料的比磨损率大幅增大。

(5)采用钢和织物对偶材料,胶料在湿摩擦条件下的比磨损率比在干摩擦条件下小,但采用混凝土对偶材料时,胶料的磨耗与橡胶类别有关。

(北京橡胶工业研究设计院 肖大玲摘译
北京安泰宇恒科技有限公司 刘俊杰校)

译自英国“Materials and Design”,53,

856~864(2014)