

白炭黑补强天然橡胶/高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶并用胶性能的研究

张跃发¹, 邵华锋^{1*}, 王日国², 贺爱华¹

(1. 青岛科技大学 山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 山东华聚高分子材料有限公司, 山东 滨州 256500)

摘要:以天然橡胶(NR)/高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)并用胶为对比,研究白炭黑补强NR/TBIR并用胶的性能。结果表明:NR/TBIR混炼胶和白炭黑补强NR/TBIR混炼胶的强度分别较NR混炼胶和白炭黑补强NR混炼胶提高;随着TBIR用量增大,NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的压缩永久变形和DIN磨耗量分别较NR硫化胶和白炭黑补强NR硫化胶减小,耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能大幅提高,静摩擦因数和动摩擦因数增大;白炭黑补强NR/TBIR硫化胶较白炭黑补强NR硫化胶的白炭黑聚集体平均粒径减小,白炭黑在橡胶基体中的分散性改善。

关键词:天然橡胶;高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶;白炭黑;耐疲劳性能;摩擦因数;分散性

中图分类号:TQ332;TQ333.99;TQ330.38⁺3

文章编号:1000-890X(2019)04-0270-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0270

跑带作为特种输送带,需具有较好的耐疲劳性能、耐磨性能、耐老化性能以及较高的弹性。跑带胶料的主体材料主要为天然橡胶(NR),补强填料为白炭黑^[1]。NR具有优异的综合性能,但其耐疲劳性能较差,极大地影响了跑带的使用寿命和安全性。白炭黑具有较强的极性,在非极性橡胶中难以均匀分散,粒子易凝絮^[2]。杨文峰^[3]采用环氧树脂与NR共混制备了耐疲劳跑带。目前,国内外通常采用硅烷偶联剂对白炭黑表面进行改性^[4-5],以减少或消除白炭黑表面的活性硅羟基,使其由亲水性变为疏水性,改善其在橡胶基体中的分散性。

本实验室开发了高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR),发现其在轮胎胎面胶、胎侧胶、带束层胶、气密层胶等中应用,可以有效提高混炼胶的强度和模量,大幅提高硫化胶的耐屈挠疲劳性能^[6-13]。

本工作以NR/TBIR并用胶为对比,研究白炭

黑补强NR/TBIR并用胶的性能,以期开发出耐疲劳性能和耐磨性能较好以及摩擦因数较大的跑带胶料。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号SCR WF,门尼粘度[ML(3+4)100℃]为95,海胶集团金水加工分公司产品;TBIR,丁二烯物质的量分数为0.198,反式-1,4-结构物质的量分数大于0.95,门尼粘度[ML(3+4)100℃]为80,重均相对分子质量为540 000,相对分子质量分布指数为3.1,山东华聚高分子材料有限公司产品;沉淀法白炭黑,牌号Zeosil 1165MP,法国罗地亚公司产品。

1.2 试样制备

胶料配方见表1。胶料的密炼和开炼分别在RM-200A型转矩流变仪(哈尔滨哈普电气技术有限公司产品)和X(S)R-160A型两辊开炼机(上海科创橡塑机械设备有限公司产品)上进行。混炼胶室温停放48 h后采用HS-100T-RTMO型平板硫化机[佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品]进行硫化,硫化条件为150℃/10 MPa× t_{90} 。

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2015CB654700,2015CB654706);国家自然科学基金资助项目(51473083);山东省重大基础研究项目(ZR2017ZA0304)

作者简介:张跃发(1992—),男,山东青岛人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事橡胶加工及配方的研究。

*通信联系人(hfshao_sjtu@163.com)

表1 胶料配方

组 分	配方编号							
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
NR	100	90	80	70	100	90	80	70
TBIR	0	10	20	30	0	10	20	30
白炭黑	0	0	0	0	10	10	10	10
偶联剂Si69	0	0	0	0	1	1	1	1
环保芳炔油TDAE	0	0	0	0	5	5	5	5

注:配方其他组分和用量分别为氧化锌(Zn-80) 5,硬脂酸 2.5,防老剂RD 2,防老剂4020 2,硫黄 3,促进剂NOBS 0.8。

1.3 测试分析

1.3.1 差示扫描量热仪(DSC)分析

DSC分析采用8500型DSC(美国Perkin-Elmer公司产品)进行,试验条件为:温度范围 0~100℃,升温速率 10℃·min⁻¹,气氛 氮气。

1.3.2 应力-应变性能

应力-应变性能采用Zwick/Roell 2005型电子拉力试验机(德国Zwick/Roell公司产品)按照ISO 9026—2007进行测试。

1.3.3 硫化特性

硫化特性采用MDR 2000型无转子硫化仪(美国阿尔法科技有限公司产品)按照GB/T 16584—1996进行测试。

1.3.4 交联密度

交联密度采用XLDS-15型核磁共振交联密度测试仪(德国IIC公司产品)测试,试验温度为80℃。

1.3.5 物理性能

(1)硬度采用LX-A型邵氏A硬度计(江苏明珠试验机械有限公司产品)按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能和撕裂强度(直角形试样)采用电子拉力试验机分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试;回弹值采用冲击弹性试验机(中国台湾高铁科技股份有限公司产品)按照GB/T 1681—2009进行测试。

(2)压缩温升采用GT-RH-2000型压缩生热试验机(中国台湾高铁科技股份有限公司产品)进行测试,试验条件为:温度 (55±1)℃,冲程 (4.45±0.03) mm,负荷 (1±0.03) MPa。

(3)DIN磨耗量采用GT-7012-D型邵波尔磨耗试验机(中国台湾高铁科技有限公司产品)按照GB/T 9867—2008进行测试,试验条件为:负荷 (10±0.2) N,温度 (23±2)℃。

(4)耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能采用德墨西亚疲劳试验机(中国台湾高铁科技股份有

限公司产品)分别按照GB/T 13934—2006和GB/T 1688—1986进行测试。

(5)耐老化试验采用401A型老化箱(江苏明珠试验机械有限公司产品)按照GB/T 3512—2014进行,老化条件为100℃×48 h。

1.3.6 摩擦因数

摩擦因数采用GT-7012-AF型动静摩擦因数试验机(中国台湾高铁科技股份有限公司产品)按照企业标准进行测试,试验速度为120 mm·min⁻¹,滑动距离为130 mm。

1.3.7 填料分散性

填料分散性采用填料分散度仪(美国阿尔法科技有限公司产品)按照ASTM D 7723—2017进行测试。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析和应力-应变性能

TBIR常温下具有一定结晶性和较高强度,NR/TBIR混炼胶和白炭黑补强NR/TBIR混炼胶的DSC曲线如图1所示。

由图1可知,NR/TBIR混炼胶和白炭黑补强NR/TBIR混炼胶在35~42℃出现熔融峰,且随着TBIR用量增大,熔融焓增大,这表明TBIR使混炼胶具有一定程度的结晶性。

NR/TBIR混炼胶和白炭黑补强NR/TBIR混炼胶的应力-应变曲线如图2所示。

NR生胶强度较低。从图2可以看出,NR/TBIR混炼胶的强度较NR混炼胶提高5~15倍,白炭黑补强NR/TBIR混炼胶的强度较白炭黑补强NR混炼胶提高2~8倍。较高的强度有利于胶料在成型加工时的挺性,改善加工性能。

2.2 硫化特性和交联密度

NR/TBIR胶料和白炭黑补强NR/TBIR胶料的硫化特性和交联密度如表2所示。

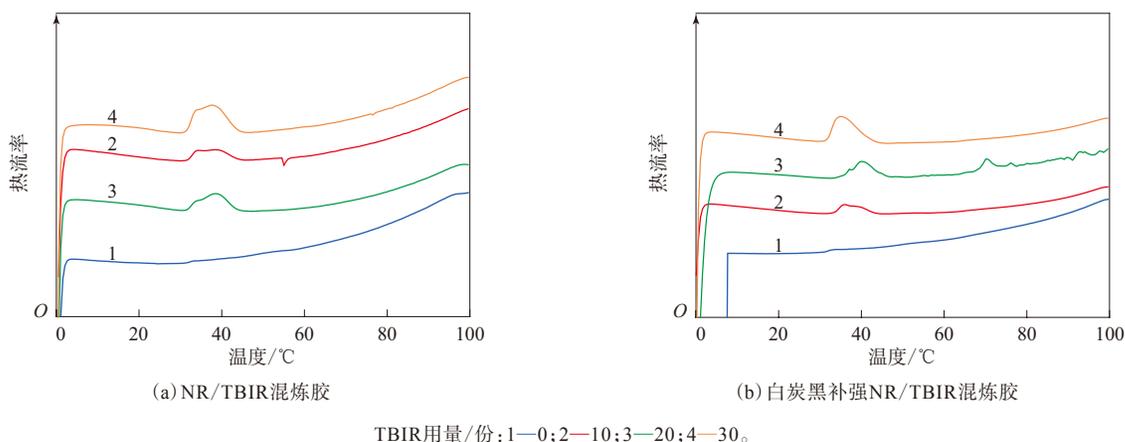


图1 NR/TBIR混炼胶和白炭黑补强NR/TBIR混炼胶的DSC曲线

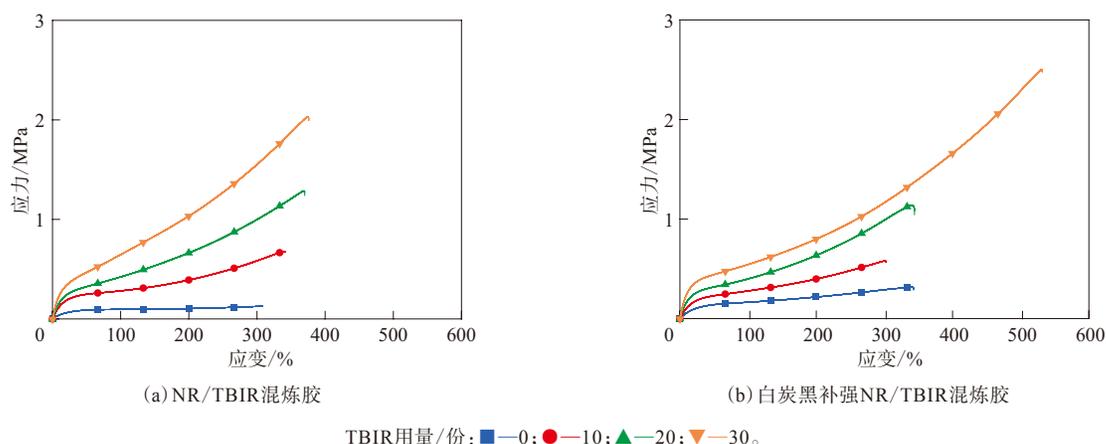


图2 NR/TBIR混炼胶和白炭黑补强NR/TBIR混炼胶的应力-应变曲线

表2 NR/TBIR胶料和白炭黑补强NR/TBIR胶料的硫化特性和交联密度

项 目	配方编号							
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	0.59	1.02	0.89	1.10	0.92	1.07	1.34	1.18
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	8.08	8.55	8.99	9.25	7.69	8.07	8.61	8.22
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.49	7.53	8.10	8.15	6.77	7.00	7.27	7.04
t_{10} / min	5.18	5.69	6.35	6.94	5.77	6.07	6.79	6.46
t_{90} / min	13.79	13.86	13.96	14.88	15.68	16.34	17.79	17.27
硫化速率指数 (V_c) / min^{-1}	11.60	12.21	13.15	12.30	10.06	9.72	9.12	9.28
交联密度 $\times 10^{-4} / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.288	1.313	1.331	1.312	1.035	1.295	1.118	1.107

注: $V_c = 100 / (t_{90} - t_{10})$ 。

从表2可以看出,加入TBIR后,胶料的硫化速率变化不大, $F_{\max} - F_L$ 和交联密度略有增大。

2.3 物理性能

NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:与NR硫化胶相比,NR/TBIR硫化胶的拉伸性能稍有下降,但仍保持较高水平;

随着TBIR用量增大,硫化胶的生热明显降低,压缩永久变形和DIN磨耗量减小,耐伸张疲劳性能和耐屈挠疲劳性能提高;添加30份TBIR的NR/TBIR硫化胶耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能提高近1倍。这表明TBIR可显著改善体系交联网络结构,使并用胶具有较低的生热、较好的耐疲劳性能和耐磨性能。

表3 NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号							
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
邵尔A型硬度/度	44	43	44	44	41	40	41	42
100%定伸应力/MPa	0.75	0.72	0.84	0.70	0.73	0.78	0.75	0.85
300%定伸应力/MPa	1.81	1.61	1.94	1.49	2.78	2.70	2.60	3.15
拉伸强度/MPa	18.6	19.2	15.3	13.5	19.6	22.2	20.8	20.9
拉伸伸长率/%	713	766	621	659	587	616	602	558
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	31	32	27	29	26	23	26
回弹值/%	74	77	76	77	69	69	70	69
压缩温升/℃	6.1	5.7	5.5	4.8	8.1	7.1	8.4	8.2
压缩永久变形/%	23.8	23.4	22.0	21.4	23.4	23.0	21.3	21.0
DIN磨耗量/cm ³	0.118	0.111	0.106	0.102	0.124	0.118	0.100	0.095
1级裂口屈挠疲劳次数×10 ⁻⁴	20	27	33	>40	6	8	9	11
6级裂口屈挠疲劳次数×10 ⁻⁴	26	>40	>40	>40	7	9	12	15
200%拉伸疲劳次数×10 ⁻⁴	2.9	4.4	5.4	5.8	3.1	3.8	4.8	6.1
100℃×48h老化后								
100%定伸应力/MPa	0.98	1.12	1.32	1.46	1.23	1.42	1.32	1.36
300%定伸应力/MPa	2.56	2.78	3.54	3.96	2.83	3.18	3.54	3.76
拉伸强度/MPa	11.4	12.3	11.3	10.7	14.4	16.7	15.3	14.7
拉伸伸长率/%	564	578	416	397	434	425	412	394

从表3还可以看出:与白炭黑补强NR硫化胶相比,白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的拉伸强度增大;随着TBIR用量增大,硫化胶的压缩永久变形和DIN磨耗量减小,耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能提高;添加30份TBIR的硫化胶耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能提高近1倍。

此外,NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的耐老化性能分别与NR硫化胶和白炭黑补强NR硫化胶相当。

2.4 摩擦因数

NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的摩擦因数指数如表4所示。

表4 NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的摩擦因数指数

项 目	配方编号							
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
静摩擦因数指数	100	109	109	112	100	106	106	110
动摩擦因数指数	100	110	121	135	100	103	110	120

表5 白炭黑补强NR/TBIR硫化胶中白炭黑的分散性

项 目	配方编号			
	B-1	B-2	B-3	B-4
白炭黑聚集体粒径/ μm	10.59	10.36	9.78	9.97
分散度/%	98.11	99.28	99.21	98.66

从表5可以看出,加入TBIR后,硫化胶中白炭黑聚集体的平均粒径由10.59 μm 减小至10 μm 以下,白炭黑在橡胶基体中的分散度增大,分散性改善。

从表4可以看出:NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的静摩擦因数和动摩擦因数均增大;与NR硫化胶相比,NR/TBIR硫化胶的静摩擦因数增大9%~12%,动摩擦因数增大10%~35%;与白炭黑补强NR硫化胶相比,白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的静摩擦因数增大6%~10%,动摩擦因数增大3%~20%。硫化胶动摩擦因数增幅较静摩擦因数大,说明加入TBIR的跑带具有较高的运动安全性。

2.5 填料分散性

白炭黑补强NR/TBIR硫化胶中白炭黑的分散性如表5所示。

3 结论

(1) NR/TBIR混炼胶和白炭黑补强NR/TBIR混炼胶的强度较相应NR混炼胶提高,NR/TBIR硫化胶和白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的交联密度较相应NR硫化胶略有增大。

(2) 与NR硫化胶相比,随着TBIR用量增大,NR/TBIR硫化胶的拉伸强度先增大后减小,压缩

生热降低,压缩永久变形和DIN磨耗量减小,耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能大幅提高,静摩擦因数和动摩擦因数增大。

(3) 与白炭黑补强NR硫化胶相比,白炭黑补强NR/TBIR硫化胶的拉伸强度增大,随着TBIR用量增大,硫化胶的压缩永久变形和DIN磨耗量减小,耐屈挠疲劳性能和耐伸张疲劳性能大幅提高,静摩擦因数和动摩擦因数增大。

(4) 白炭黑补强NR/TBIR硫化胶较白炭黑补强NR硫化胶的白炭黑聚集体平均粒径减小,白炭黑在橡胶基体中的分散性改善。

参考文献:

- [1] 孟宪德,王名东. 平衡硫化体系中的Si-69对白炭黑补强NR的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3): 99-103.
- [2] 吴荣懿,施利毅,朱惟德,等. 偶联剂/白炭黑补强体系对天然橡胶硫化和力学性能的影响[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2010, 16(4): 423-428.
- [3] 杨文峰. 一种跑步机的抗疲劳跑步带[P]. 中国:CN 104844844A, 2014-02-17.
- [4] Brinke J W T, Debnath S C, Reuvekamp L A E M, et al. Mechanistic Aspects of the Role of Coupling Agents in Silica-Rubber Composites[J]. Composites Science & Technology, 2003, 63(8): 1165-1174.
- [5] Kamal M M, Asmawi D H A. Influence of Mixing Procedure on Properties of Silica Filled Epoxidised Natural Rubber Compounds[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1024: 175-178.
- [6] He A H, Huang B C, Jiao S K, et al. Synthesis of a High-trans-1, 4-butadiene/isoprene Copolymers with Supported Titanium Catalysts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(7): 1800-1807.
- [7] Zhang Q F, Jiang X B, He A H. Synthesis and Characterization of Trans-1, 4-butadiene/isoprene Copolymers: Determination of Monomer Reactivity Ratio and Temperature Dependence[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(8): 1068-1076.
- [8] Jiang X B, Zhang Q F, He A H. Synthesis and Characterization of Trans-1, 4-butadiene/isoprene Copolymers: Determination of Sequence Distribution and Thermal Properties[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(6): 815-822.
- [9] 王浩,宋丽媛,马韵升,等. 反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶改性的高性能轿车轮胎胎面胶的结构与性能[J]. 高分子学报, 2018(3): 419-428.
- [10] 王浩,张剑平,王日国,等. 天然橡胶/高反式-1,4-丁二烯异戊二烯共聚橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 167-172.
- [11] 王浩,宋丽媛,王日国,等. 高耐疲劳轿车轮胎胎侧胶的配方设计与性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 313-317.
- [12] 王浩,崔虹虹,马韵升,等. 高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶在轿车轮胎带束层中的应用研究[J]. 高分子通报, 2016(10): 61-67.
- [13] 张剑平,宋丽媛,王浩,等. TBIR改性BIIR/NR及其在全钢轮胎气密层中的应用研究[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(6): 1334-1341.

收稿日期:2018-10-16

Properties of Silica Reinforced NR/TBIR Blends

ZHANG Yuefa¹, SHAO Huafeng¹, WANG Riguo², HE Aihua¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2 Shandong Huaju Polymer Materials Co., Ltd, Binzhou 256500, China)

Abstract: The properties of silica reinforced natural rubber (NR) /high trans-1, 4-butadiene isoprene rubber (TBIR) blend were investigated. The results showed that, the strength of NR compound was improved by blending with TBIR. With the increase of TBIR amount, the compression set and DIN wear of the NR/TBIR vulcanizate and silica reinforced NR/TBIR vulcanizate were reduced, the flexural fatigue resistance and tensile fatigue resistance were greatly improved, and the static friction coefficient and dynamic friction coefficient increased. The average particle size of silica aggregates in the silica reinforced NR/TBIR vulcanizate was smaller than that in the silica reinforced NR vulcanizate, and the dispersion of silica in rubber matrix was improved.

Key words: NR; TBIR; silica; fatigue resistance; friction coefficient; dispersion