

填充剂与 NR/BR 相互作用研究

贾红兵, 陈跃红, 张先如, 张士齐, 刘卫东

(南京理工大学 高分子系, 江苏 南京 210094)

摘要: 利用氨离解物理吸附键的方法, 研究了炭黑、白炭黑/偶联剂及炭黑/偶联剂/白炭黑与 NR/BR 的相互作用及其对硫化胶性能的影响。结果表明: 橡胶-炭黑相互作用中共价键占 40%, 物理作用占优势, 橡胶-偶联剂-白炭黑相互作用中共价键占 66%; 橡胶-偶联剂-白炭黑-炭黑相互作用中共价键占 71%~73%, 大于白炭黑或炭黑单用的情况。

关键词: 炭黑; 白炭黑; NR; BR; 相互作用

中图分类号: TQ330.38; TQ332.1⁺2; TQ333.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)11-0650-04

橡胶补强是从 1904 年采用炭黑开始的, 1912 年在轮胎胎面中加入炭黑后, 大幅度提高了轮胎的行驶里程和使用寿命, 橡胶补强剂及补强机理因此成为研究热点。众多研究者从补强剂与橡胶之间的流体力学作用、物理作用和化学作用以及补强剂自身网络作用对橡胶补强的影响进行了广泛深入的研究。Donnet^[1]认为: 流体力学效应在补强总作用中约占 5%~15%, 补强剂与橡胶的物理作用和化学作用有重要的影响。Wolff^[2]根据 SBR-炭黑 N330 结合橡胶在 100℃甲苯中的溶解试验, 认为炭黑-橡胶的化学作用最多占 23%, 主要是物理作用, 他还根据氨离解物理吸附键的实验, 认为白炭黑-橡胶的物理吸附达 85%。Wagner^[3]根据陶土和白炭黑偶联前后硫化胶磨耗指数的变化, 认为化学作用对补强的贡献占 45%, 物理作用占 55%。Donnet^[1]认为橡胶的填充补强是很重要的工艺问题。由此可见, 对橡胶补强的文献观点和理论有许多矛盾之处。本实验采用氨离解物理吸附键的方法^[4], 研究了炭黑、白炭黑/偶联剂 KH-846 及炭黑/白炭黑/偶联剂 KH-846 与 NR/BR 的相互作用及其对硫化胶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料及试验配方

NR, 1[#]烟胶片, 马来西亚产品; BR, 齐鲁石化公司产品; 沉淀法白炭黑, 南京橡胶厂提供; 双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物(偶联剂 KH-846)。试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方 份

组 分	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
炭黑 N330	—	55	50	40	20	10	—
白炭黑	—	—	5	15	30	45	55
偶联剂	—	—	0.8	3	5	7	8.5

注: 配方其它组分: NR/BR 65/35, 硫黄 2.5, 促进剂 CZ 0.8, 硬脂酸 2, 防老剂 4010NA 3, 防老剂 RD 2, 氧化锌 5, 凡士林 7。

1.2 性能测试

拉伸性能实验按 GB/T 528—1998 标准在 Shimadzu DZ10KN 电子拉力试验机上进行(拉伸速度 500 mm·min⁻¹)。撕裂强度按 GB/T 529—1999 标准测定。

用平衡溶胀法测试的交联密度由下式求得^[5]:

$$\nu = [\ln(1 - V_r) + V_r + \lambda V_r] / V_s (V_r^{1/2} - V_r/2)$$

其中 ν ——交联密度, mol·cm⁻³;

V_s ——溶剂的摩尔体积, cm³·mol⁻¹;

V_r ——溶胀试样中硫化胶的体积分数;

λ ——聚合物与溶剂的相互作用参数。

对于 NR, $\lambda=4.2$, V_r 的计算公式如下:

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29674013)

作者简介: 贾红兵(1967-) 女, 江苏扬州人, 南京理工大学高分子系副教授, 博士, 主要从事高分子材料方面的教学与科研工作。

$$V_r=[(W_d-W_0b)/\rho_r]/[(W_d-W_0b)/\rho_r+(W_s-W_d)/\rho_s]$$

式中 W_d ——溶胀试样干燥后的质量, kg;
 W_s ——试样溶胀后质量, kg;
 W_0 ——试样起始质量, kg;
 b ——配方中(填料+氧化锌)的质量分数;
 ρ_r ——橡胶密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
 ρ_s ——溶剂密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

本交联密度测定用苯作溶剂, $V_s=89.4\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho_s=865\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 精确称取 0.5 g 样品, 用细绳将试样悬挂在苯溶剂或氨氛下苯溶剂

中, 使之不与容器壁接触, 溶胀 5 d 后, 取出, 吸干试样表面的溶剂, 迅速称重, 再于 100℃下干燥至恒重后, 称重。

2 结果与讨论
2.1 不同填充体系硫化胶的物理性能

表 2 所示为不同填充体系 NR/BR 胶料硫化特征和物理性能。从表 2 可见, 体系中加入不同用量的白炭黑和偶联剂后, 均使胶料的正硫化时间发生改变, 白炭黑的用量越大, 胶料的正硫化时间越长, 这是因为白炭黑表面的 Si—OH 具有较强的吸附力, 由于它对配合剂, 特别是对硫化促进

表 2 NR/BR 硫化胶的硫化特性及物理性能

项 目	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
$t_{90}(143\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	5.3	4.7	5.2	5.5	7.2	7.4	9.7
100%定伸应力/ MPa	0.84	2.6	2.4	2.6	2.1	2.2	2.5
拉伸强度/ MPa	2.5	8.3	8.9	10.1	11.3	15.8	13.9
扯断伸长率/ %	340	220	250	265	360	460	390
扯断永久变形/ %	2.9	3.6	3.9	4	8.5	20.2	12.3
邵尔 A 型硬度/ 度	46	66	64	64	63.8	68	71.8
100℃×72 h 老化后							
拉伸强度/ MPa	1.8	5.1	5.6	6.5	7.6	11.3	10.1
扯断伸长率/ %	220	120	160	160	200	280	240
邵尔 A 型硬度/ 度	53	73	71	71	70	74	75
拉伸强度保持率/ %	72	61.4	62.9	64.4	67.3	71.5	72.7
扯断伸长率保持率/ %	64.7	54.5	64	60.4	55.6	60.9	61.5

剂的吸附, 使得正硫化时间延迟^[6]。

从表 2 可见, 无填料的体系(1 号配方)NR/BR 硫化胶的强度较低, 加入炭黑后, 拉伸强度提高, 当白炭黑与炭黑复合使用后, 硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形增大, 说明补强能力提高。

在未补强的硫化胶的拉伸过程中, 一条橡胶链断裂后, 它所受的应力由相应的链负担, 易相继断裂, 故强度较低。当有炭黑存在时, 在炭黑粒子之间有众多的橡胶链, 一条链拉直了, 可在炭黑表面产生滑移, 使其它链也分担应力, 故炭黑起着均匀应力的作用, 减少了整体的破裂, 当伸长变大时, 炭黑粒子也会移动使硫化胶应力松弛, 起缓和应力的作用, 由此提高硫化胶的强度。当炭黑胶料中加有偶联剂 KH-846 改性的白炭黑时, KH-846 能使白炭黑与橡胶有效地结合起来, 提高白

炭黑的补强性。

2.2 不同填充剂与 NR/BR 的相互作用

本实验用氨离解法测定了炭黑 N330、白炭黑、偶联剂 KH-846 填充的硫化胶氨离解前后交联密度和拉伸强度的变化, 结果如表 3 所示。

从表 3 可见, 氨离解对 NR/BR 无填料(配方 1)体系的交联密度影响小, 氨处理前后变化不大

表 3 氨处理前后胶料的交联密度及拉伸强度

项 目	配方编号				
	1	2	5	6	7
氨处理后					
交联密度/ ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.21	0.23	0.32	0.33	0.37
拉伸强度/ MPa	1.7	6.5	10.0	14.2	11.0
氨处理前					
交联密度/ ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.22	0.27	0.37	0.39	0.46
拉伸强度/ MPa	2.5	8.3	11.3	15.8	14.0

(下降 5%)。这表明氨离解仅破坏橡胶分子间的物理作用,而对橡胶分子间的化学作用影响不大。氨离解对 NR/BR 无填料硫化胶拉伸强度影响较大,氨处理后拉伸强度下降 32%,表明化学键对拉伸强度的贡献率为 68%,物理键对拉伸强度的贡献率为 32%,由此可见,无填料体系中,硫黄、促进剂、活化剂与橡胶形成的交联网络的化学键对拉伸强度起主要作用。表 4 所示为扣除硫化体系对共价交联键及拉伸强度的影响后,填料对交联网络和拉伸强度的影响。从表 4 可见,炭黑 N330/NR/BR (配方 2)胶料的交联网络中交联密度在氨处理后保持率为 40%,说明交联网络共价键只有 40%,而以氢键为主的物理吸附占 60%,因此炭黑增强橡胶物理作用占优势,与 Wolff 的研究结果相吻合^[2]。这是因为补强用炉法炭黑在吸附 NR 模拟化合物 2-甲基-2-辛烯时,也只有不到 5%的炭黑表面位置产生化学吸附,其余 95%的炭黑表面位置产生范德华型的物理吸附^[7]。从表 4 中氨处理前后拉伸强度的变化可见,氨处理后胶料的强度保持率为 82.7%;表明炭黑-橡胶之间化学键对拉伸强度的贡献率为 82.7%,从氨处理前后交联密度和拉伸强度的变化可见,化学键对拉伸强度起决定作用。白炭黑/偶联剂 KH-846/NR/BR 体系(配方 7)在扣除硫化体系的共价交联键后,填料-偶联剂-橡胶的共价交联键占 66.7%,氢键交联键占 33.3%,相互作用中化学交联占优势;拉伸强度在硫化胶经氨离解后保持率仍达 80.9%,表明白炭黑/偶联剂/橡胶体系中,由于偶联剂的作用,填料与橡胶的相互作用以化学键为主^[8],化学作用对拉伸强度的

贡献率也比物理作用大。但是与 2 号配方硫化胶相比,5 号配方化学交联键所占比例多 26.7%,而化学键对拉伸强度的贡献率却少 1.8%,表明炭黑与白炭黑增强机理不完全相同。

炭黑 N330/白炭黑/偶联剂 KH-846/NR/BR 体系(配方 5 和 6),填料-橡胶相互作用的共价键(通过偶联剂)高达 71%~73%,氢键占 27%~29%,增强以化学作用为主,其相互作用共价键比白炭黑和炭黑 N330 单用的高,这是炭黑和白炭黑相互催化和协同效应的结果。5 号和 6 号配方硫化胶中氨处理后强度保持率高达 94%,同样表明炭黑和白炭黑的协同作用。

3 结论

(1)炭黑/白炭黑并用具有协同效果,对 NR/BR 硫化胶具有较好的增强效果。

(2)橡胶-炭黑相互作用的共价键占 40%,增强作用中物理作用占优势。

(3)橡胶-偶联剂-白炭黑相互作用中共价键占 66%,增强作用以化学作用为主。

(4)橡胶-偶联剂-白炭黑-炭黑相互作用中共价键占 71%~73%,大于单用白炭黑或炭黑的硫化胶。

(5)相互作用中的共价键对拉伸强度起决定作用。

参考文献:

- [1] Donnet J B. 胶料中橡胶与炭黑的相互作用[J]. 张国年译. 橡胶工业, 1998, 45(11): 659-663.
- [2] Wolff S. Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers [J]. Rubber Chem. Technol., 1996, 69: 325-329.
- [3] Wagner M P. 'Nonblack fillers' in 'rubber technology', 3, Part 2 [M]. 3rd. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1987. 52.
- [4] Petr Vondracek and Miroslav Schatz. NH₃-modified swelling of silica filled silicone rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23(9): 2 681-2 683.
- [5] Rani J E, George K E. Studies on the cure characteristics and vulcanizate properties of (50/50)NR/SBR blend [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35: 1 003-1 006.
- [6] 贾红兵. 新型溶聚丁苯橡胶及其纳米填充硫化胶结构与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1998.
- [7] Donnet J B, Vaet A. 炭黑[M]. 王梦蛟译. 北京: 化学工业出版社, 1982. 65.

表 4 扣除硫化网络贡献后炭黑、白炭黑对交联网络的贡献

项 目	配方编号			
	2	5	6	7
氨处理后				
交联密度/(kmol·m ⁻³)	0.02	0.11	0.12	0.16
拉伸强度/MPa	4.8	8.3	12.5	9.3
氨处理前				
交联密度/(kmol·m ⁻³)	0.05	0.15	0.17	0.24
拉伸强度/MPa	5.8	8.8	13.3	11.5
交联密度保持率/%	40	73	70.6	66.7
拉伸强度保持率/%	82.7	94.3	94	80.9

[8] 朱玉俊. 聚合物力学改性[M]. 北京: 北京科技出版社, 1991. 156.

收稿日期: 2002-05-18

Interaction between filler and NR/BR

JIA Hong-bing, CHEN Yue-hong, ZHANG Xian-ru, ZHANG Shi-qi, LIU Wei-dong

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The interaction between carbon black, silica/coupling agent or carbon black/coupling agent/silica and NR/BR and its influence on the properties of vulcanizate were investigated by NH_3 absorption method. The results showed that the covalent bonds accounted for 40% in the rubber-black bonds, while the physical bonds were predominant; the covalent bonds accounted for 66% in rubber-coupling agent-silica bonds; and the covalent bonds accounted for 71%~73% in rubber-coupling agent-silica-black bonds.

Keywords: carbon black; silica; NR; BR; interaction

2003 年《化工科技》征订启事

《化工科技》是由国家科委和新闻出版署批准、中国石油天然气集团公司主管、中国石油天然气股份有限公司吉林石化公司主办、国内外公开发行的国家级化工领域技术类期刊, 是国家级火炬计划项目《中国期刊网》全文收录期刊, 《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊, 已被 CA, EI, SCI 等国际学术界公认的权威检索期刊所收录。

《化工科技》主要报道全国化工领域重大科研成果和技术改造成果, 重点报道化工企业急需的易于工业化的科研成果和对生产具有普遍意义的技术改造成果, 对国家、省、市级的自然科学基金资助项目、国家教委博士后基金资助项目和各种科技攻关项目以及各种获奖项目优先报道。《化工科技》还以较大篇幅发布化工产品、化工设备、化工仪表和技术转让广告。《化工科技》为双月刊, 大 16 开本, 国内外公开发行。国际标准刊号为 ISSN 1008-0511, 国内统一刊号为 CN 22-1268/TQ, 邮发代号为 12-113, 每期订价 16.50 元, 全年 99.00 元。本刊邮发与自办发行相结合, 欢迎订阅。

联系地址: 吉林省吉林市遵义东路 27 号; 邮政编码: 132021; 联系电话: (0432)3973377; 传真: (0432)3977065; E-mail: hgkjen@sina.com; 开户行: 吉林市工商行吉化支行; 户名: 吉林市吉研高新技术开发公司; 帐号: 0802211809000075514。

橡胶小辞典 3 条

旋塞衬套 cock bushing 系采用石棉橡胶板冲切成一定形状, 再涂以胶粘剂相互贴合、经模压硫化而制成的筒状密封制品。此产品耐热性好, 强度高, 启闭灵活, 塞杆不易磨损, 拆装方便。主要用于锅炉水位器旋塞, 无眼衬套主要用于渗透性强的联苯及联苯醚混合物的反应釜及管道中。

石棉橡胶盘根 asbestos rubber packing 以橡胶为胶粘剂, 用石棉布或石棉线作为主要材料, 经过涂胶、折叠或编织、压型、硫化而制成的密封制品。根据制造方法的不同分为折叠型和编织型两种。可用于往复运动、旋转运动和螺旋运动用密封。其工作温度为 250~450℃, 工作压力为 4.5~6.0 MPa。

橡胶密封胶 rubber sealant 系以橡胶为主体材料, 配合增粘树脂、软化剂、硫化剂、补强填充剂等配合剂经混炼、溶解等工序加工制作而成的一类密封材料。一般用于机械、仪表、管道及建筑构件接合部位, 防止外部灰尘、水、气体等侵入机构内部, 或防止内部介质泄漏, 从而达到密封、隔音、隔热、绝缘及缓冲的目的。按形态可分为液态密封胶(如热熔密封胶)。液态密封胶又可分为无溶剂型、溶剂型和乳液型。按主体材料可分为硅橡胶密封胶、聚氨酯密封胶、丁基密封胶和聚硫密封胶等。