

Sulfron 3000 对 NR/BR 胶料性能的影响

林 浩, 赵冬梅, 程安仁, 万淑霞

(北京首创轮胎有限责任公司, 北京 102400)

摘要:探讨了采用帝人特威隆公司的预处理芳纶短纤维 Sulfron 3000 补强天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)复合材料的性能,通过复合材料的静态拉伸应力-应变特性观察 Sulfron3000 的补强效果。采用 RPA 和 DMA 研究复合材料的动态力学性能,论证了用 Sulfron3000 补强的 NR/BR 复合材料具有更低的滚动阻力。DMA 和 RPA 测试表明,采用 Sulfron3000 补强的 NR/BR 复合材料在 0℃下的 $\tan\delta$ 基本保持不变,而在 60℃下的 $\tan\delta$ 值有所降低,这对于在保持抗湿滑性能的基础上降低滚动阻力具有重要意义。

关键词:Sulfron 3000;天然橡胶;顺丁橡胶;芳纶;短纤维;补强

短纤维-橡胶复合材料(简称 SFRC)的应用研究始于 20 世纪 70 年代。1972 年,美国孟山都公司发表了第一个专利“纤维素短纤维补强弹性体”,并成功地将其应用于中低压胶管等制品生产中。后来很多公司相继投入大量人力、物力从事相关的研发工作,SFRC 在较短的时间内得到快速发展。目前,短纤维的品种除了纤维素短纤维外,还有锦纶、聚酯、维纶、腈纶、芳纶、丙纶、麻、丝、碳纤维、金属短纤维、胶原纤维等。短纤维的应用范围已经覆盖了几乎所有的橡胶制品,如轮胎、胶管、胶带、胶鞋、密封件以及坦克履带垫等。

日本 Ishida 通过实验证实,加入短纤维可以使胶料在低温(0℃以下的冰面上)下的摩擦系数提高 15%,适用于防滑无镶钉轮胎。高性能芳纶短纤维在轮胎中的应用研究表明,在工程机械轮胎和载重轮胎胎面胶中添加 1~3 份间位和对位芳纶短切纤维,可以改善胶料的耐屈挠性能、耐磨性能、滞后损失和生热性能,并降低轮胎的滚动阻力。

本工作试图通过研究预处理的芳纶短纤维 Sulfron 3000 对天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)胶料性能的影响,探讨 Sulfron 3000 用于 NR/BR 胶料的可能性。

1 实验

1.1 原材料

NR, SIR 20*, 印度尼西亚产品;BR, 牌号

9000, 中国石化北京燕化石油股份有限公司产品; Sulfron 3000, 帝人特威隆公司产品;炭黑 N234, 沙河市炭黑厂产品;其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

由于 Sulfron 3000 的主要成分为对位芳纶短纤维 Twaron(40%~50%),以硬脂酸作为活化剂,另外还包含有少量的促进剂 MBTs 和抗硫化返原剂 HTS 等助剂,因此在配方设计时适当地降低硬脂酸的用量。

基本配方:生胶(NR/BR) 100,氧化锌 4,防老剂 3.0,硫化剂和促进剂 2.5,补强剂 55,增塑剂 6,硬脂酸和 Sulfron 3000 变品种、变量(详见表 1),其它 7.7。

表 1 Sulfron 3000 应用试验配方

组 分	A	B	C	D
硬脂酸	2.5	2	2	1.5
Sulfron 3000	0	0.5	1	2
配方组分合计	172.8	175.8	173.8	175.8

1.3 试样制备

小配合试验胶料的一段混炼在 1.57 L 密炼机中进行,密炼机转子转速 $115 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砷压力 0.35 MPa。密炼工艺:生胶→Sulfron 3000、炭黑和小料→软化剂→清扫→排胶→开炼机下片。

二段混炼在开炼机(速比为 1:1.4)上,加料

顺序:一段混炼胶→停放 16 h→硫黄和促进剂→下片。

试样硫化条件为 151 °C×30 min。

1.4 性能测试

RPA2000 加工性能分析仪测试:研究未硫化试样 100 °C 时的频率扫描特性以及硫化试样 60 °C 时的频率扫描特性。

测试试样常规拉伸性能、撕裂性能、弹性和压缩疲劳性能,侧重于宏观结果。

静态拉伸试验:考察试样与压出方向平行和垂直的拉伸应力-应变特性曲线,侧重于讨论其过程参数。

DMA 测试:研究试样在 -20~100 °C 的温度扫描特性,拉伸应变 2.0%,频率 10 Hz,分析 tanδ 值的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 分散性能

取未硫化试样在 RPA 2000 加工性能分析仪上做频率扫描,温度为 100 °C,应变为 1.95%,扫描结果见图 1。

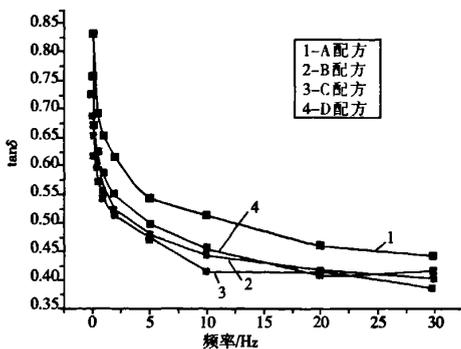


图 1 未硫化试样的频率扫描图

从图 1 可见,加入 Sulfron 3000 后,tanδ 值呈下降趋势,这是因为短纤维不可能象纳米级炭黑那样分散,未硫化胶的分散性能和加工性能变差。

取硫化试样进行炭黑分散度试验,进一步验证混炼胶的分散性能,硫化胶的炭黑分散度见表 2。从表 2 同样可以看出,加入 Sulfron 3000 后,胶料的分散性出现变差的趋势,而且在不同的方向上存在一定的规律,即 MD 方向上的炭黑分散度要大于 PMD 方向,对于炭黑填充混炼胶来说

应该不存在这种情况。另外从理论上来说,加入 Sulfron 3000 后,混炼时对炭黑的剪切力应该比不加 Sulfron 3000 时更大,胶料中炭黑的分散性应该更好,而不是变差。

分散性最差的 D 配方硫化胶 PMD 方向的分散性见图 2。

表 2 试验配方硫化试样的炭黑分散度

项 目	A		B		C		D	
	PMD	MD	PMD	MD	PMD	MD	PMD	MD
炭黑分散度	7.5	7.5	3.5	4.5	3.0	5.0	1.5	3.0

注:1)PMD 表示与机械加工方向垂直;2)MD 表示与机械加工方向相同。

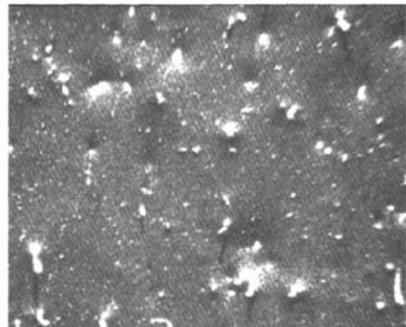


图 2 D 配方硫化试样在 PMD 方向的炭黑分散状态

对图 2 进行分析,发现其中存在类似短纤维的线状或条状物质,而 Sulfron 3000 的纤维直径是 12 μm,纤维长度是 6 mm,仅纤维直径就已经达到炭黑分散度仪的分辨率范围。从炭黑分散仪中能看见短纤维,说明炭黑分散度仪不适合用来评价胶料中纤维和炭黑的真实分散性能,至少不能用来评价添加、不添加或者添加不同用量短纤维的胶料的分散性能。

2.2 Sulfron 3000/NR/BR 复合材料的常规物理性能

Sulfron 3000/NR/BR 复合材料的常规物理性能见表 3。由表 3 可知,加入 Sulfron 3000 后,在 MD 方向胶料 300% 定伸应力有增大的趋势,但在 PMD 方向 300% 定伸应力基本上未发生变化,拉伸强度和拉断伸长率均呈下降趋势;撕裂强度(直角裁刀)也呈下降趋势,且 PMD 方向值小于 MD 方向值。从 300% 定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度来看,Sulfron 3000 存在一定的取向性。加入 Sulfron 3000 后,压缩生热略

表3 Sulfron 3000/NR/BR 复合材料的常规物理性能

项 目	A		B		C		D	
	PMD	MD	PMD	MD	PMD	MD	PMD	MD
试样方向	PMD	MD	PMD	MD	PMD	MD	PMD	MD
300%定伸应力/MPa	11.4	11.6	11.6	11.4	11.1	12.1	11.1	13
拉伸强度/MPa	25.6	25.8	25.8	24.2	24.5	24.8	23.5	24.6
拉伸伸长率/%	575	580	580	549	559	522	534	504
拉伸永久变形/%	24	26	26	22	26	22	22	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	124	128	96	123	93	111	112	113
回弹值/%		42.3		42.0		41.7		42.3
压缩永久变形/%		3.3		5.0		4.5		4.7
压缩疲劳生热/℃		31.2		31.0		30.4		30.8

有下降,但压缩永久变形稍有增大;其它性能相当。

2.3 Sulfron 3000/NR/BR 复合材料静态拉伸的应力-应变特性

Sulfron 3000 对复合材料静态拉伸应力-应变特性的影响如图3和4所示。

从图3和4可以看出,在MD方向,复合材料的拉伸应力-应变关系随 Sulfron 3000 加入量的不同而异,即在相同的应变下,应力随 Sulfron 3000 加入量的增加而增大,而且随应变增大,应力增加的幅度也增大,拉伸伸长率随 Sulfron

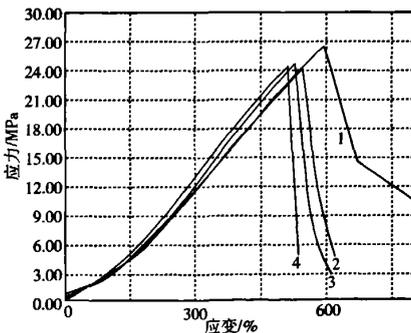
3000 加入量的增加而减小;但在 PMD 方向,加入 Sulfron 3000 后,复合材料的拉伸应力-应变曲线基本上重合,即相差不大。

从 MD 和 PMD 两个方向的性能差异可以说明,Sulfron 3000 在混炼和压出过程中存在取向现象,在 MD 方向可以起到增加模量的作用,在 PMD 方向虽然不能增加模量,但用量在 2 份以下对复合材料性能也没有明显的不良影响。

2.4 Sulfron 3000/NR/BR 复合材料的动态力学性能

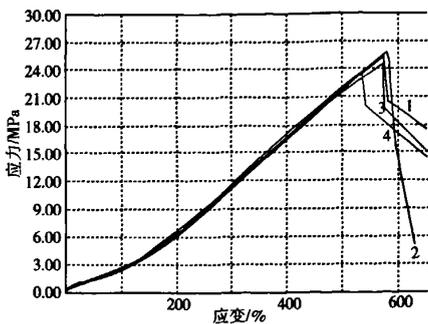
在 RPA2000 加工性能分析仪上做硫化胶在温度 60℃、应变 1.95% 下的频率扫描。图5为复合材料动态力学损耗因子 tanδ 随扫描频率的变化曲线。

由图5可以看出,用 Sulfron 3000 补强的复合材料的动态力学损耗因子 tanδ 均低于对比胶料,说明采用短纤维补强对降低胶料 60℃ 的 tanδ 值有利,也就是说能降低胶料的滚动阻力。从 Sulfron 3000 用量来看,用量为 1 份时 tanδ 值最低,硫化胶的滚动阻力最低。这从另一个方面印证了压缩生热值的变化趋势。而且随着频率增加,tanδ 值有上升的趋势。



曲线 1,2,3,4 分别对应配方 A,B,C,D.

图3 复合材料 MD 方向静态拉伸的应力-应变曲线



注同图3。

图4 复合材料 PMD 方向静态拉伸的应力-应变曲线

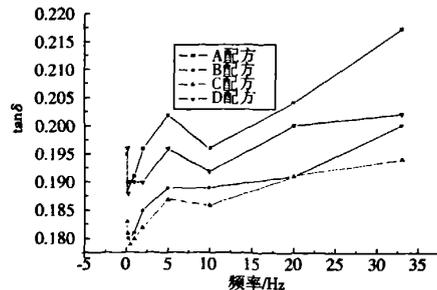


图5 复合材料在 RPA2000 加工性能分析仪上的动态力学损耗曲线

在DMA仪上做硫化胶在频率10 Hz、应变2.0%下的温度扫描,扫描温度为-20~100℃,结果见图6。

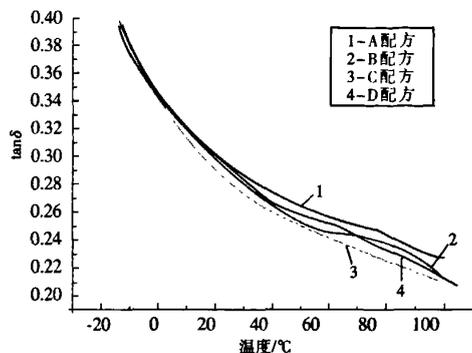


图6 复合材料在DMA仪上的动态力学损耗曲线

从图6可以看出,Sulfron 3000用量增大,在-20~20℃下复合材料的tanδ值变化较小,说明复合材料的湿抓着性变化不大;在20~100℃下复合材料的tanδ值变化较大,添加Sulfron 3000复合材料的tanδ值低于对比胶料,当Sulfron 3000加入量为1份时,tanδ值最小,且随着温度的上升,tanδ变化增大。这一特点对于改

善轮胎胎面胶的抗湿滑性能和降低滚动阻力很有意义,理想的轮胎胎面胶的动态力学性能应是较高的0℃动态损耗值(湿牵引性能和抗湿滑性能好)以及较低的75℃动态损耗值(生热、高速性能及滚动阻力小)。

3 结论

1. 加入Sulfron 3000的复合材料,混炼胶的加工性能会变差。

2. 加入Sulfron 3000的复合材料,Sulfron 3000存在取向性,在平行压出方向及相同的变形下复合材料模量有所提高,拉伸强度、拉断伸长率及撕裂强度(直角裁刀)下降,但用量在1份以下对拉伸强度影响较小。

3. 添加Sulfron 3000的复合材料在温度60℃、应变2%下的tanδ值有所下降,Sulfron 3000的最佳用量为1份。

4. 采用Sulfron 3000补强的NR/BR复合材料能在保持0℃动态损耗值不下降的前提下降低75℃动态损耗值,这对在保持轮胎胎面胶抗湿滑性的同时降低滚动阻力具有重要意义。

2009年《中国橡胶》、2007~2008年版《中国橡胶工业年鉴》征订启事

《中国橡胶》由中国橡胶工业协会主办,是中国橡胶行业具有权威性、指导性的综合类国内外正式发行期刊。2002年和2006年本刊连续两届获全国石油和化工行业优秀期刊评选二等奖。主要栏目有决策参考、视点专题、市场信息、管理交流、科技资讯、外企在华、贸易摩擦、协会视窗、品牌创造、环球广角、消息传递、业界英才、先进企业、专利信息、它山之石、知识长廊等。主要面向橡胶及相关行业生产、技术、营销、管理方面中、高级管理人员,兼院校师生,以及一切有志于橡胶工业发展的有识之士。

本刊为半月刊,大16开。逢5日、20日出版,国内外公开发行人。国际标准刊号:ISSN 1009-5640;国内统一刊号:CN 11-3674/TQ;国外发行代号:1455SM;国内邮发代号:82-184;定价:

每期8元,全年192元。全国各地邮局及本刊编辑部均可订阅。

2007~2008年版《中国橡胶工业年鉴》以2006年内容为主,并有部分2007年的数据及情况分析预测,是为橡胶及相关企业规划发展、生产经营、科研开发、贸易投资等提供指导和服务的权威性文献和资料性工具书,共20余个栏目,资料丰富,内容详实,全书60万字,每本260元。此书由《中国橡胶》编辑部邮购。若需《年鉴》电子版请与《中国橡胶》编辑部联系。

编辑部地址:北京市朝阳区拂林路9号景龙国际B座501室 邮编100107

电话:010-84928207,010-84936888 转111

传真:010-84928207

E-mail:zgxfxb@sina.com