

新型无机纳米填料对 SBR 的补强性能

贾红兵, 金志刚, 吉庆敏, 胡国林, 张士齐

(南京理工大学 高分子材料系, 江苏 南京 210094)

摘要: 研究了纳米白炭黑、纳米二氧化钛、纳米氧化铝和白炭黑分别与炭黑并用对 SBR 的补强性能, 并与单独填充炭黑进行了对比。试验结果表明, 纳米白炭黑/炭黑并用体系能够显著提高 SBR 硫化胶的拉伸性能、热氧老化性能和疲劳性能, 而纳米氧化铝/炭黑和纳米二氧化钛/炭黑并用体系能够提高 SBR 硫化胶的耐磨性。

关键词: 纳米粒子; 炭黑; SBR; 物理性能; 疲劳性能; 耐磨性

中图分类号: T Q330.38 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)11-0647-05

纳米微粒是指颗粒尺寸为纳米量级的超细微粒, 其尺寸一般在 1 ~ 100 nm 之间。由于尺寸进入纳米量级, 使纳米粒子具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面界面效应及宏观量子隧道效应, 因而纳米粒子展现出许多奇异特性, 并对高性能陶瓷、合金的研究开发产生了重要影响^[1,2], 但是对新型纳米粒子在橡胶中的应用报道不多。本试验研究了大比表面纳米白炭黑、纳米二氧化钛、纳米氧化铝和白炭黑分别与炭黑并用对 SBR 的补强性能, 并与单独填充炭黑进行了对比。

1 实验

1.1 原材料

纳米白炭黑、纳米二氧化钛和纳米氧化铝, 中国科学院固体所提供, 产品指标如下: 纳米白炭黑, 非晶型, 粒径 20 nm, 比表面积 $643.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 松装密度 $0.15 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 纳米二氧化钛, 粒径 30 nm, 比表面积 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 纳米氧化铝, α 相, 粒径 30 nm, 比表面积 $127 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。高耐磨炭黑, 南京橡胶厂提供。沉淀法白炭黑, 苏州东吴化工厂产品。其它原材料均为橡胶工业常用原料。

1.2 试验配方

试验配方为: SBR 100; 氧化锌 4; 硫黄 2; 促进剂 CZ 1; 防老剂 4010NA 1; 硬脂酸 2; 油 4; 炭黑 45; 无机填料 10。

1.3 性能测试

采用 VECTOR-22 型红外光谱仪测定无机填料漫反射光谱; 采用 TOSHIBA-450 型电子显微镜进行扫描电镜 (SEM) 观察; 硫化胶的物理性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 无机纳米填料对 SBR 胶料性能的影响

不同结构的无机粒子与炭黑并用后对 SBR 胶料性能的影响如表 1 所示。由表 1 可见, 填充无机纳米粒子后, 胶料的焦烧时间和正硫化时间延长, 而硫化速度下降, 其中填充纳米白炭黑和白炭黑后, 胶料的硫化速度下降较大, 而填充纳米二氧化钛和纳米氧化铝后, 胶料的硫化速度下降较小。这一现象可从纳米粒子的表面化学结构得到解释, 几种无机粒子表面的红外光谱如图 1 所示。

从图 1 可见, 纳米白炭黑和白炭黑表面均含有孤立的羟基 ($3\,750 \text{ cm}^{-1}$ 处), 这种孤立羟基不相互形成氢键, 因此氢原子的正电性较强, 容易与硫化促进剂 CZ 中的氮发生氢键吸附, 加快了促进剂的分解, 使硫化速度下降较大^[3]。而纳米二氧化钛和纳米氧化铝表面不

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (27674013)

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

表 1 不同无机粒子与炭黑并用对 SBR 胶料性能的影响

项 目	白炭黑	纳米白炭黑	纳米氧化铝	纳米二氧化钛	炭黑
焦烧时间(150℃)/min	8.2	12.4	10.1	7.4	7.3
t_{90} (150℃)/min	24.0	38.0	20.6	18.6	17.2
硫化速度/ min^{-1}	0.063	0.039	0.095	0.090	0.100
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.6	10.0	11.6	10.0	9.18
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	44.3	48.4	49.3	47.5	34.2
$(M_H-M_L)/(\text{dN}\cdot\text{m})$	32.7	38.4	37.7	37.5	25.0
硫化胶性能(150℃ $\times$ t_{90})					
邵尔 A 型硬度/度	64	56	61	62	63
100%定伸应力/MPa	4.51	2.75	2.56	2.17	4.30
300%定伸应力/MPa	19.4	12.3	13.7	13.0	19.6
拉伸强度/MPa	25.3	26.7	25.8	25.5	24.9
扯断伸长率/%	400	450	460	490	370
扯断永久变形/%	11.7	14.1	9.2	8.7	9.6
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	37.0	42.4	38.5	37.2	35.9
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.157	0.132	0.080	0.060	0.183
100℃ $\times$ 6 h 老化后					
100%定伸应力/MPa	6.69	3.20	4.00	2.78	6.08
300%定伸应力/MPa	12.7	13.9	17.0	14.6	—
拉伸强度/MPa	28.6	26.2	26.7	21.3	20.8
扯断伸长率/%	340	450	400	380	296
扯断永久变形/%	6.0	6.7	10.4	4.8	6.8
100℃ $\times$ 24 h 老化后					
100%定伸应力/MPa	5.43	3.56	3.63	4.39	7.31
300%定伸应力/MPa	24.5	16.1	17.7	20.9	—
拉伸强度/MPa	26.1	25.3	25.1	23.4	21.5
扯断伸长率/%	320	400	386	333	240
扯断永久变形/%	6.0	4.5	4.7	2.8	3.6
100℃ $\times$ 48 h 老化后					
100%定伸应力/MPa	9.47	5.83	5.53	4.78	6.50
300%定伸应力/MPa	—	20.3	—	—	—
拉伸强度/MPa	21.9	22.9	20.8	18.4	14.1
扯断伸长率/%	207	320	250	230	212
扯断永久变形/%	3.1	3.1	2.5	3.1	3.1
100℃ $\times$ 72 h 老化后					
100%定伸应力/MPa	12.10	6.41	6.10	6.33	12.40
拉伸强度/MPa	16.5	19.8	19.1	18.0	14.8
扯断伸长率/%	136	280	240	173	105
扯断永久变形/%	4.0	4.2	3.3	2.8	2.5
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	21.4	40.8	20.7	31.2	20.2
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.198	0.142	0.136	0.125	0.212

含孤立羟基, 因此对胶料的硫化特性影响较小。此外, 填充无机纳米粒子后, 胶料的 M_H-M_L 值增大, 亦即胶料的交联密度增大, 这一现象可能与无机粒子表面具有较大粗糙度有关。

从表 1 可见, 填充无机纳米粒子后, 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率均有不同程度的提高。不同纳米粒子在老化前后对 SBR 硫化胶物理性能的影响大小顺序为纳米

白炭黑> 纳米氧化铝> 纳米二氧化钛> 白炭黑> 炭黑。由此可见, 纳米粒子的加入对提高硫化胶的力学性能具有明显的促进作用。对比胶料老化前后的性能发现, 胶料中填充纳米粒子后, 其耐老化性能提高。这是因为纳米粒子填充硫化胶在老化过程中物理性能的下降是由于主链断裂引起的, 炭黑表面基团(醌基、羧基等)对高分子链的断裂具有催化作用, 因此炭黑填

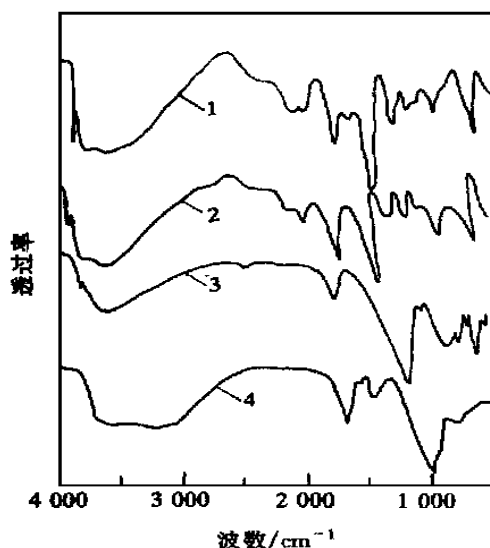


图 1 不同无机粒子的红外光谱图

1—纳米白炭黑; 2—白炭黑; 3—纳米氧化铝; 4—纳米二氧化钛

充硫化胶的抗老化能力较差。当其与纳米粒子并用后, 不仅提高了硫化胶的力学性能, 而且提高硫化胶的抗热氧化性能。

2.2 不同纳米粒子填充 SBR 硫化胶的疲劳性能

不同纳米粒子填充 SBR 硫化胶在疲劳时的裂口长度与疲劳次数之间的关系如图 2 所示。

由图 2 可见, 填充无机填料的硫化胶的耐疲劳性能有较大幅度的提高, 不同无机粒子对 SBR 硫化胶疲劳性能的影响大小顺序为纳米白炭黑> 纳米二氧化钛> 纳米氧化铝> 白炭黑。

硫化胶的疲劳性能与裂口的产生和增长有关。纳米粒子/炭黑并用体系填充硫化胶在重复疲劳过程中, 产生的应力集中可通过如下两种方式消除: ①炭黑与橡胶的作用。炭黑粒子与橡胶分子相对滑动, 这种移动所需的能量远远小于分子断裂或表面结合所需的能量, 使集中的应力松弛^[4]。②纳米粒子与橡胶的作用。由于纳米粒子的粒径较小, 比表面增大。庞大的比表面使纳米粒子表面键态严重失配, 表面活性中心、表面台阶和粗糙度增加, 其中活性

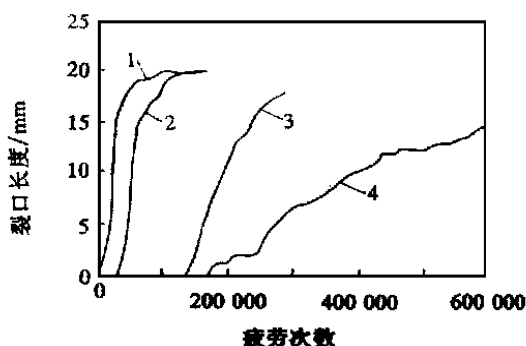


图 2 不同纳米粒子对 SBR 硫化胶疲劳性能的影响

1—白炭黑; 2—纳米氧化铝; 3—纳米二氧化钛; 4—纳米白炭黑

中心的存在有利于增加橡胶与填料粒子的交联点, 从而提高了粒子的补强性。而表面台阶和粗糙度的增加, 能够最大程度地阻止在外力作用下橡胶分子的滑移, 从而阻止微裂纹的扩展。因此纳米粒子半径越小, 比表面越大, 表面活性中心和粗糙度越高, 对硫化胶性能的影响也就越大。

2.3 不同纳米粒子填充 SBR 硫化胶的耐磨性和磨耗形态

不同纳米粒子与炭黑并用对 SBR 硫化胶耐磨性的影响见表 1, 其磨耗形态见图 3。

由表 1 可见, 填充纳米氧化铝和纳米二氧化钛能显著提高硫化胶的耐磨性, 相应的磨耗表面 SEM 照片[见图 3(c)和(d)]上磨纹较为细密, 而单独填充炭黑的硫化胶的耐磨性最差, 相应磨耗表面 SEM 照片[见图 3(e)]上磨纹较粗、较疏。不同纳米粒子对 SBR 硫化胶耐磨性的影响大小顺序为纳米二氧化钛> 纳米氧化铝> 纳米白炭黑> 白炭黑> 炭黑。

3 结论

(1)无机纳米粒子/炭黑并用补强体系能提高 SBR 硫化胶的拉伸性能和热氧化性能。不同纳米粒子的影响大小顺序为纳米白炭黑> 纳米氧化铝> 纳米二氧化钛> 白炭黑。

(2)纳米白炭黑/炭黑并用体系赋予 SBR 硫化胶优异的耐疲劳性能。

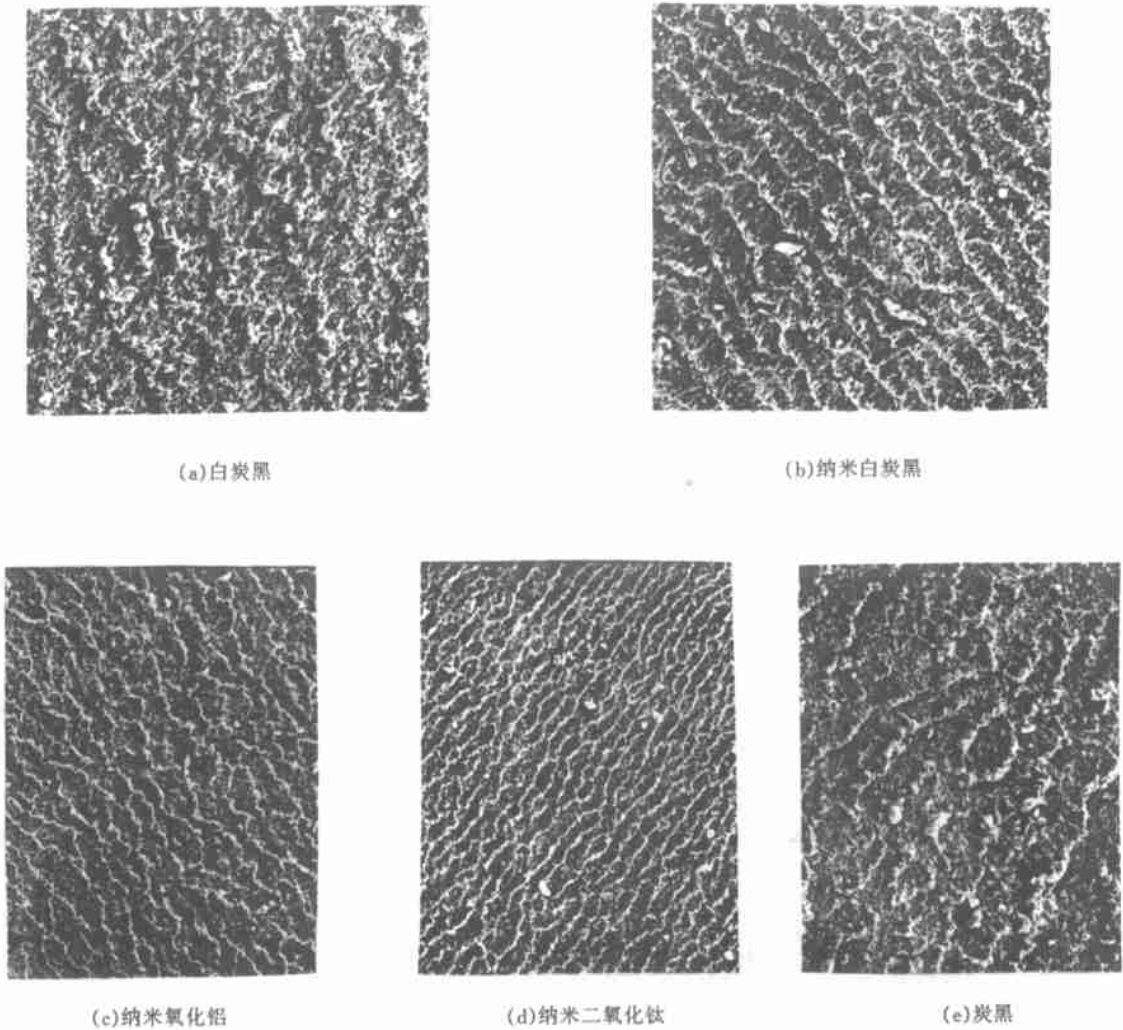


图 3 不同无机粒子填充 SBR 硫化胶磨耗表面的 SEM 照片(放大 75 倍)

(3) 纳米二氧化钛/炭黑和纳米氧化铝/炭黑并用体系能显著提高 SBR 硫化胶的耐磨性。

参考文献:

[1] 胡伯顺. 现代科学仪器——纳米科技及检测仪器专 辑 [M]. 北京: 现代科学仪器编辑部, 1988. 5-34.

[2] 张立德, 牟其美. 纳米材料学 [M]. 沈阳: 辽宁科技出版 社, 1999. 32.
[3] Wacner M P. Reinforcing silicas and silicates [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1976, 49(3): 703.
[4] 藤本邦彦. ゴムの不均质构造 たふびに疲労现象 [J]. 日 本ゴム協会誌, 1964, 37(8): 602

收稿日期: 2000-07-26

Reinforcement of nano-fillers to SBR

JIA Hong-bing, JIN Zhi-gang, JI Qing-min, HU Guo-lin, ZHANG Shi-qi
(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The reinforcements of nano-silica/carbon black, nano-titanium dioxide/carbon black, nano-aluminum oxide/carbon black and silica/carbon black respectively to SBR were investigated and compared to that of carbon black alone. The results showed that the tensile strength, thermo-oxidative

aging property and fatigue property of SBR vulcanizate were significantly improved by using nano-silica/carbon black; the abrasion resistance of SBR vulcanizate was improved by using nano-aluminum oxide/carbon black or nano-titanium dioxide/carbon black.

Keywords: nano-particle; carbon black; SBR; fatigue property; abrasion resistance

橡胶小辞典 9 条

炭黑表面特性 surface characteristics of carbon black 炭黑的一项重要性能。指炭黑表面基团的物理和化学性质。化学性质常用挥发分、pH 值或氢、氧含量来表征;物理性质常用孔隙度、粗糙度和吸附性来表征。

炭黑表面官能团 surface functional groups of carbon black 指炭黑表面的含氧化合物或基团。通过对炭黑在 400 ~ 1 600 ℃ 真空热分解所放出的气体的色谱分析并用格氏试剂、硼氢化合物、酸碱滴定以及重氮甲烷试剂等对炭黑的测定均表明,在炭黑巨大稠合芳环的周边上结合有羧基、酚基、醌基、内酯基等含氧有机官能团。在炭黑用作橡胶补强剂时,这些官能团在混炼或硫化过程中能与聚合物反应,使结合胶增加,官能团对橡胶的补强作用随胶种而异,对橡胶硫化及老化性能的影响较大。

炭黑微观结构 carbon black microstructure 指炭黑粒子中碳原子的排列。X 射线研究表明,炭黑是由平行排列的石墨平面束构成的,是一种介于石墨和非三维结构间的中间结构。炭黑粒子中的碳原子以六角平面构成二度有序的层平面的网状排列。六角形排列的原子间正是石墨的间距。这样的层平面,形成 3 ~ 5 层(乙炔炭黑为 6 ~ 7 层)。平均层面间距要比石墨中对应的间距大些。这些平面是平行的和等距的,但层与层之间受到扭转和平移,炭黑这种排列状态称乱层结构或湍流结构(二者英文名均为 turbostratic structure)。

炭黑准晶体 quasi crystalline structure of carbon black 炭黑的结构是介于石墨和非三维结构间的中间结构,即具有准石墨微晶的特征。准石墨微晶围绕炭黑粒子的中心排列成为弯曲的平行层面,外层较内层排列规则,更趋于石墨化;层内碳原子间仍为六角形有序排列。

炭黑聚集体 aggregate of carbon black

原指炭黑一次结构,现指炭黑中由外延的聚集粒子构成的离散的刚性的胶态物体,是由围绕一个或多个生长的同心取向石墨所构成的最小的可分散单元。

炭黑吸碘量 iodine adsorption of carbon black 在规定试验条件下,每千克炭黑吸附碘的克数。吸碘量用于表征炭黑表面积特性,通常与炭黑的氮吸附表面积相一致。在有表面多孔性、挥发分和抽出物存在时将会影响炭黑吸碘量。

炭黑吸油值 DBP adsorption of carbon black; oil-absorption of carbon black 即 DBP 值。在规定的试验条件下,100 g 炭黑吸收邻苯二甲酸二丁酯的体积(cm^3)数。用来表征炭黑的聚集程度。DBP 值可以计算炭黑聚集体之间的空隙体积,故是炭黑聚集和附聚程度的量度。炭黑用作橡胶填充剂时,其粒子的聚集程度影响炭黑硫化胶的使用性能。

炭黑 CTAB 比表面积 CTAB surface area of carbon black 一种测定炭黑比表面积的方法。在规定实验条件下,由每克炭黑吸附的溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)质量计算的炭黑表面积。炭黑在 CTAB 水溶液中吸附等温线具有一个较长的单分子吸附层的平坦段,表示炭黑对 CTAB 的吸附不受其表面焦油状物质或含氢、氧等官能团的影响,其结果按标准参比炭黑比表面积规定值来测定。

炭黑二苯胍吸着率 diphenyl guanidine adsorption of carbon black 每克炭黑吸着二苯胍的克数。此值表征炭黑表面吸附性能。二苯胍是一种橡胶促进剂,炭黑表面酸性基团含量多,比表面积大的炭黑二苯胍吸着率大,反之则小。炭黑二苯胍吸着率在某种程度上反映炭黑表面化学性质及其对橡胶硫化性能的影响。