

炭黑 / 白炭黑原位接枝技术对橡胶力学性能的影响

王雪飞 杨军

(株洲时代新材料科技股份有限公司 株洲 412007)

关键词：橡胶 原位接枝 改性剂 力学性能 动态性能

本文采用炭黑、白炭黑原位接枝改性工艺，应用双亲活性的有机分子作为改性剂，在一定温度的混炼条件下，借助硫化助剂的参与，一方面与炭黑 / 白炭黑表面的官能团发生反应，另一方面与橡胶分子链上的双键等官能团发生接枝反应，完成整个原位接枝反应过程。研究了原位接枝改性对炭黑或白炭黑填充各种橡胶胶料力学性能的影响。

由于橡胶分子结构及炭黑、白炭黑表面的官能团的差异，不同品种橡胶、炭黑、白炭黑采用原位接枝改性剂的种类也不同，原位接枝改性应选择各自合适的改性剂。从表 1、表 2 可以看出使用炭黑或白炭黑原位接枝改性后，橡胶的拉伸强度、定伸应力获得不同程度的普遍提高，压缩永久变形改善明显。这主要与炭黑或白炭黑原位接枝后交联密度获得显著提高有关。

表 1 不同橡胶炭黑原位接枝改性前后力学性能

项 目	NR		SBR		CR		EPDM	
	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后
硬度，度	60	56	64	61	74	73	72	70
300% 定伸强度，MPa	8.9	14.2	8.7	13.5	/	/	/	/
200% 定伸强度，MPa	4.5	7.1	4.4	6.8	18.2	25.4	12.6	15.8
扯断伸长率，%	516	402	548	454	252	208	228	220
拉伸强度，MPa	22.1	24.6	21.5	24.9	22.1	26.7	15.8	18.3
压缩永久变形 / % (70 × 24h)	28	19	34	24	20	11	12	8

表 2 不同橡胶白炭黑原位接枝改性前后力学性能

项 目	NR		SBR		CR		EPDM	
	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后
硬度，度	79	71	61	57	67	63	81	72
300% 定伸强度，MPa	8.5	16.7	2.4	5.4	4.4	14.0	5.3	15.6
200% 定伸强度，MPa	5.2	10.8	/	/	3.0	7.8	3.6	8.3
扯断伸长率，%	405	390	848	701	668	470	581	396
拉伸强度，MPa	16.3	20.4	18.8	25.8	23.0	24.6	21.2	23.5
压缩永久变形 / % (70 × 24h)	54	16	38	22	32	14	48	19

橡胶的原位接枝改性剂的用量与炭黑、白炭黑的用量存在最佳用量配比，丁苯橡胶采用中超耐磨炭黑改性，考察了改性剂用量对橡胶性能的影响，当 ISAF 炭黑/改性剂用量为 30/3.0 时，胶料性能最佳，此时，拉伸强度提高 2.7MPa，定伸应力提高达到 50%，压缩永久变形降低了 26%（图 1），胶料的玻璃化转变温度区域移向高温方向，在常温至高温条件下，原位接枝改性后 tg 值低于改性前胶料，与改性前相比，60 下 tg 由 0.175 下降到 0.161，动态性能有所改善。

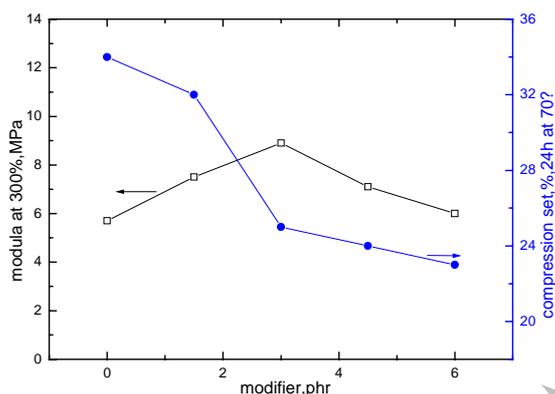


图 1 定伸应力、压缩永久变形性能

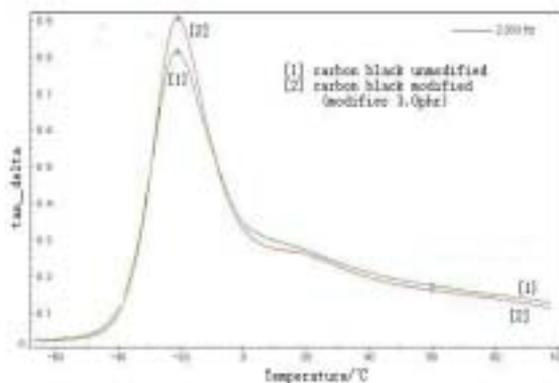


图 2 DMTA 分析

在白炭黑总分数为 50phr，通过对原位接枝改性剂品种进行选择，考察了改性剂用量对 EPDM 橡胶的力学性能结果见图 3~图 5 所示，从图中可以看出使用白炭黑原位接枝改性后，EPDM 橡胶的硬度降低明显，拉伸强度、定伸应力获得大幅度提高，压缩永久变形及磨耗性能改善明显。当白炭黑/改性剂用量为 50/9 时，胶料性能最佳。此时，拉伸强度提高了 4.0MPa，定伸应力提高近 300%，压缩永久变形由 51%降低到 11%，阿克隆磨耗体积由 0.195 降低到 0.080。

当白炭黑用量为 50phr，改性剂用量为 9phr 时的 DMTA 分析结果表明（图 6），改性后，胶料的玻璃化转变温度区域移向高温方向，同时，在常温至高温条件下，原位接枝改性后 tg 值低于改性前胶料，60 条件下的阻尼因子由 0.151 降低到 0.123，这说明原位接枝改性后，橡胶的动态性能得到了明显改善。

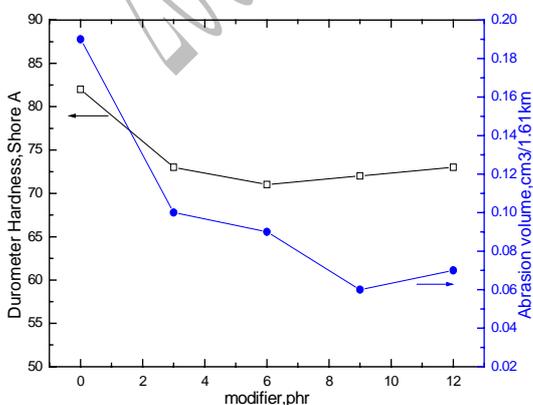


图 3 硬度、磨耗性能

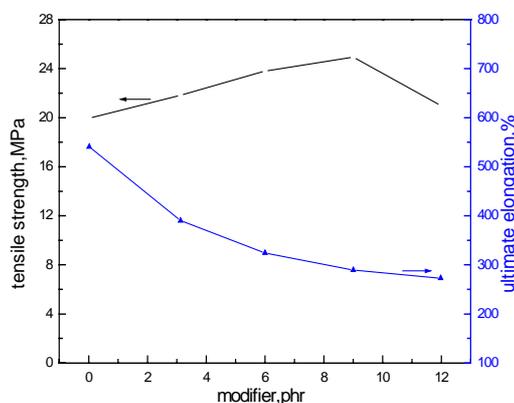


图 4 拉伸强度、伸长率

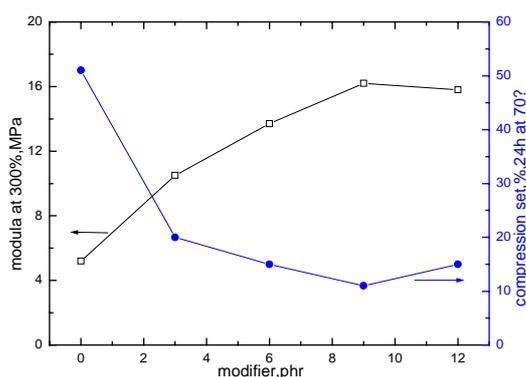


图 5 定伸应力、压缩永久变形

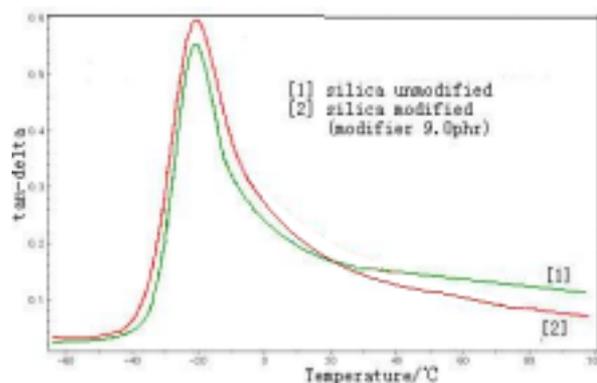


图 6 DMTA 分析

致谢

本工作得到国家 863 项目资助 (2001AA334010)。

THE EFFECT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF RUBBER FILLED WITH CARBON BLACK OR SILICA MODIFIED BY IN-SITU GRAFTING

Xuefei WANG , Jun YANG

Zhuzhou Times New Material Technology CO., LTD, Zhuzhou 412007, China

Mechanical properties of rubber filled with carbon or silica, which was treated by adding modifier in-situ grafting, were studied in this paper, and the effect of different content of the modifier were discussed in this paper, too. The test results show that mechanical properties, including tensile strength, modulus, compression set and dynamic properties improved in different extent when carbon black or silica modified. The mechanical and dynamic properties of SBR filled with carbon black modified were the best when the ratio of the modifier to ISAF was 3/30. And the mechanical and dynamic properties of EPDM filled with silica modified were best when the ratio of modifier to silica was 9/50.

Keyword: rubber In-Situ Grafting Modifier Mechanical properties

Dynamic Properties