

溶聚丁苯橡胶种类对高填充白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料性能的影响

邵红琪¹, 尉行², 贺灵皓², 朱光苗^{3*}

[1. 山东省科学技术情报研究院, 山东 济南 250101; 2. 大冢材料科技(上海)有限公司, 上海 200233; 3. 青岛大学 应用技术学院, 山东 青岛 200266]

摘要:研究端基改性和多官能化主链改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)对高填充白炭黑/SSBR复合材料性能的影响。结果表明:4种SSBR胶料的门尼粘度基本相同;与端基改性SSBR相比,多官能化主链改性SSBR胶料的焦烧时间延长,硫化胶的硬度和定伸应力减小,填料分散性改善,Payne效应减弱,同时胶料的损耗因子明显降低。

关键词:溶聚丁苯橡胶;端基改性;多官能化主链改性;白炭黑;Payne效应;损耗因子

中图分类号:TQ330.1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2019)11-0670-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.11.0670



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着世界能源危机和全球环境污染的加剧,各国对节能减排和环境保护的重视程度越来越高,为了减少车辆行驶过程中燃油的消耗和温室气体的排放,需最大程度地提高轮胎安全性,减少油耗,降低噪声,这就要求轮胎具有低的滚动阻力、良好的抗湿滑性能和优异的耐磨性能,这些性能与胎面胶的滞后损失、湿摩擦性能及磨耗性能密切相关^[1-5]。自从米其林集团推出节能型轮胎以来,采用沉淀法白炭黑部分或全部替代炭黑被证明是制造高性能轿车轮胎的可行方法^[6]。白炭黑/橡胶纳米复合材料具有滚动阻力小、湿滑路面抓着力强等优点,但白炭黑表面有很多硅羟基,属极性无机填料,与橡胶相互作用差,不易分散,且其易吸附硫化促进剂进而影响胶料的硫化速度和硫化程度,因此一般与硅烷偶联剂配合使用,以提高白炭黑的分散程度及白炭黑与橡胶界面的结合能力^[7-9]。

本工作研究4种改性方式和玻璃化温度(T_g)不同的溶聚丁苯橡胶(SSBR)对高填充白炭黑/SSBR复合材料加工性能、物理性能和动态力学性能的影响。

作者简介:邵红琪(1988—),男,山东德州人,就职于山东省科学技术情报研究院,硕士,主要从事新材料情报研究工作。

*通信联系人(laoshmm@163.com)

1 实验

1.1 主要原材料

端基改性SSBR,牌号HPR850,日本合成橡胶公司产品;牌号SOL5251H,韩国锦湖石油化学公司产品。多官能化主链改性SSBR,牌号LRE-100和LRE-200,大冢化学(上海)有限公司产品。沉淀法白炭黑,牌号HD165MP,BET比表面积为 $165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,确成硅化学股份有限公司产品。SSBR的技术参数如表1所示。

表1 SSBR的技术参数

项 目	HPR850	SOL5251H	LRE-100	LRE-200
苯乙烯质量分数 $\times 10^2$	27	21	23	21.5
乙烯基质量分数 $\times 10^2$	59	55	61	61
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	65	77	51	54
充油量/份	0	0	15	0
$T_g/^\circ\text{C}$	-23	-33	-23	-28

1.2 试验配方

试验配方如表2所示,与端基改性SSBR胶料配方相比,多官能化主链改性SSBR胶料配方中促进剂DPG用量减小一半。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.6 $\times$ (0~180)型密炼机、XK-200型开炼机和XLB-400型平板硫化机,青岛科高橡塑

表2 试验配方					份
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
HPR850	80	0	0	0	
SOL5251H	0	80	0	0	
LRE-100	0	0	92	0	
LRE-200	0	0	0	80	
环保型芳烃油V700	50	50	38	50	
促进剂CBS+促进剂DPG+硫黄	4.3	4.3	3.7	3.7	

注:配方其余组分及用量为顺丁橡胶(BR9000) 20,白炭黑HD165MP 100,偶联剂Si69 12.8,氧化锌/硬脂酸 4,防老剂4020/微晶蜡Antilux111 4。
机械技术装备有限公司产品;MV3000型门尼粘度仪和MDR3000型硫化仪,德国Montech公司产品;Zwick Z010型拉力试验机和邵尔A型硬度仪,德国Zwick公司产品;DMA+1000型动态力学分析仪,法国Metravib公司产品。

1.4 试样制备

试样的制备分两步进行。首先将生胶、白炭黑和非硫化助剂置于密炼机内混炼40 s,加入环保型芳烃油V700,150 ℃下排胶;然后在开炼机上加入一段混炼胶和硫化剂,薄通8次后下片待用。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 ℃×*t*₉₀。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度

门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]按照ASTM D 1646—2007进行测试。

1.5.2 硫化特性

按照GB/T 16584—1996进行测试,测试温度为150 ℃,测试时间为60 min。

1.5.3 物理性能

拉伸性能按照ASTM D 412—2006进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,其他物理性能均按照相应国家标准进行测试。

1.5.4 动态力学性能

采用动态力学分析仪对硫化胶进行应变(ϵ)扫描。应变范围 0.14%~100%,频率 10 Hz,温度 25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料

加工性能的影响如表3所示。

表3 SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料加工性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	66	65	65	77
门尼焦烧时间 <i>t</i> ₅ (130 ℃)/min	22.7	19.6	30.4	34.7

通常通过门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化曲线表征胶料的加工流动性、加工安全性和硫化特性。门尼粘度主要受填料-橡胶和填料-填料之间相互作用的影响,由于本研究配方体系中含有大量的外加增塑剂,因此各配方胶料的门尼粘度均较低。从表3可以看出:HPR850,SOL5251H和LRE-100胶料具有基本相同的门尼粘度,表明其加工性能相近;具有较低*T*_g的LRE-200胶料的门尼粘度稍高,这对加工性能稍有利。

从表3门尼焦烧数据可以看出,多官能化主链改性的SSBR胶料的焦烧时间延长,这主要是因为随着官能团的增加和填料-橡胶相互作用的改善,填料的分散性提高,从而与硫化助剂接触的表面积更大,所以焦烧时间延长。

SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料硫化曲线的影响如图1所示。

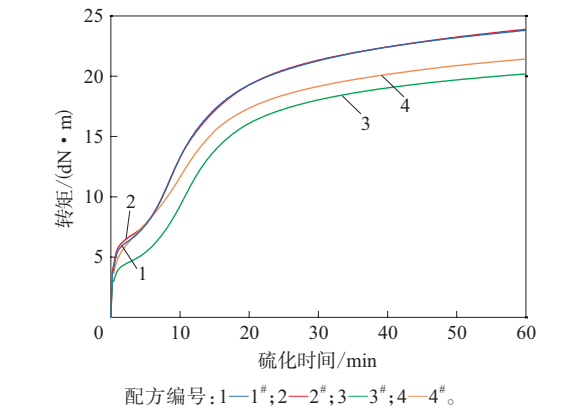


图1 SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料硫化曲线的影响

硫化曲线的转矩表征了复合材料在测试过程中抵抗外力的能力。由图1可知:端基改性的SSBR HPR850和SOL5251H胶料的硫化曲线基本重合;多官能化主链改性的SSBR LRE-100和LRE-200胶料的转矩明显降低,其中LRE-100胶料降幅最大。最小转矩和门尼粘度均表征了胶料的加工性

能;最大转矩则表征了胶料硫化程度的变化,其值减小可导致胶料硬度减小。

2.2 物理性能

SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料物理性能的影响如表4所示。

表4 SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	66	65	60	62
10%定伸应力/MPa	4.73	4.41	3.80	4.54
100%定伸应力/MPa	2.11	2.03	1.77	1.85
300%定伸应力/MPa	2.93	2.92	2.59	2.25
拉伸强度/MPa	18.9	19.6	18.3	15.2
拉断伸长率/%	473	504	517	491
撕裂强度(直角形)/(kN·m ⁻¹)	50	47	69	51
回弹值/%	31.2	37.9	37.1	37.0

硫化胶的硬度和定伸应力均表征其抵抗外力不变形的能力,其中定伸应力与拉伸形变有关,硬度与压缩形变有关。由表4可知:多官能化主链改性SSBR硫化胶的硬度比端基改性SSBR硫化胶小,同时SOL5251H硫化胶的硬度比HPR850硫化胶小,这主要是因为与白炭黑相互作用的官能团数量的增多及官能团与填料作用力的提高,使得填料更好地分散,流体力学的效应减弱;小拉伸形变条件下的10%定伸应力与硬度具有很好的相关性,也说明了填料的分散存在因官能团的改变而变化的效果;SOL5251H硫化胶的拉伸强度在4种硫化胶中最大,而LRE-200硫化胶的拉伸强度则较差;由于填料分散性的改善,LRE-100和LRE-200硫化胶具有较佳的抗撕裂性能。

2.3 动态力学性能

SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料储能模量(G')- $\lg \varepsilon$ 曲线的影响如图2所示,相关 G' 数值如表5所示,其中 G'_0 为小应变(0.14%)下的储能模量, G'_∞ 为大应变(100%)下的储能模量。

在较小应变下橡胶的 G' 随应变的增大变化很小,当应变达到一定值后, G' 急剧下降。填充橡胶在连续增大应变作用下表现出的这种非线性行为称为Payne效应。通常以 $G'_0 - G'_\infty$ 值表征Payne效应的程度,即填料的聚集程度。从表5可以看出,SOL5251H胶料的 $G'_0 - G'_\infty$ 值最大,即此体系填

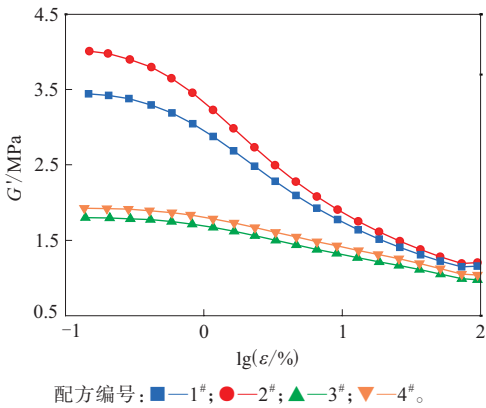


图2 SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线的影响

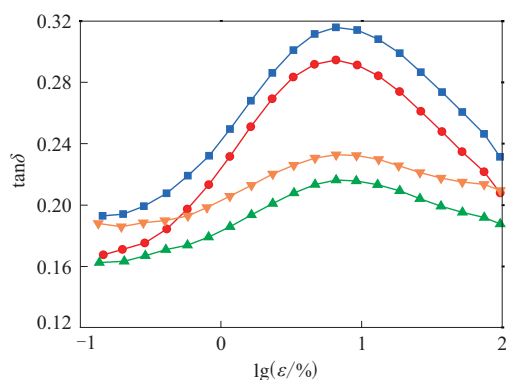
项 目	配方编号				MPa
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
G'_0	3.44	4.00	1.80	1.93	
G'_∞	1.16	1.21	0.98	1.05	
$G'_0 - G'_\infty$	2.28	2.79	0.82	0.88	

料Payne效应最强,说明在高白炭黑填充端基改性SSBR体系中填料的分散很不理想,存在较严重的团聚情况,而采用了多官能化主链改性SSBR后,胶料的Payne效应明显减弱,填料的分散性得到明显改善。

损耗因子($\tan \delta$)根据其定义取决于粘、弹性模量。弹性模量代表与应变同相的动态应力,是返还系统的能量的量度,而粘性模量滞后90°,与损耗能量分量有关。因此在给定输入功的情况下, $\tan \delta$ 是转化成热量的功(或胶料吸收的功)与返还系统的功的比值。储能模量主要与在动态应变过程中减弱的填料网络有关,损耗模量与这些结构的打破和重建有关。因此, $\tan \delta$ 的数值主要受与填料有关的结构的状态影响,即较好的填料分散性将带来较低的 $\tan \delta$ 。

SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料 $\tan \delta$ - $\lg \varepsilon$ 曲线的影响如图3所示。

从图3可以看出,多官能化主链改性的SSBR LRE-100和LRE-200胶料的 $\tan \delta$ 比端基改性的SSBR胶料低很多,这也与Payne效应结果一致。同时可以发现,虽然SOL5251H胶料具有较强的Payne效应,但其 $\tan \delta$ 比HPR850胶料低,这主要是由于SOL5251H的 T_g 偏低的缘故。



注同图2。

图3 SSBR种类对高填充白炭黑/SSBR复合材料 $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线的影响

3 结论

(1) 在高填充白炭黑/SSBR体系中,4种改性SSBR胶料的门尼粘度均较低,但多官能化主链改性的SSBR胶料的焦烧时间延长,归因于随着官能团的增多和填料-橡胶相互作用的改善,与硫化助剂相接触进行吸附的表面积增大。此外,由于填料分散性的改善,多官能化主链改性的SSBR胶料硫化曲线的转矩降低。

(2) 多官能化主链改性的SSBR硫化胶的硬度和定伸应力比端基改性的SSBR硫化胶小,同时SOL5251H硫化胶的硬度比HPR850硫化胶小,这是由填料分散较佳引起;4种硫化胶中,SOL5251H硫化胶具有最大的拉伸强度,而LRE-200硫化胶

的拉伸强度较小。

(3) 多官能化主链改性的SSBR胶料的Payne效应明显减弱,填料的分散性得到明显改善,同时 $\tan \delta$ 明显减小。

参考文献:

- [1] 曲亮靓,解希铭,于国柱,等. 橡胶-填料相互作用对丁苯橡胶/白炭黑复合材料性能的影响[J]. 中国科学,2014,44(11):1723-1732.
- [2] 赵平,谢其诚,李文东,等. 环保芳烃油对充油SBR性能的影响[J]. 轮胎工业,2007,27(3):151-158.
- [3] 牟守勇,程利,姜萍,等. SSBR改善胎面胶动态力学性能的研究[J]. 特种橡胶制品,2009,30(3):37-40.
- [4] 聂万江,耿新亭,李文东,等. 不同苯乙烯含量的充油溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2011,31(6):351-357.
- [5] 王军. 锡偶联溶聚丁苯橡胶在高性能子午线轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 轮胎工业,2001,21(12):720-724.
- [6] 王检,刘力. 不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(2):106-110.
- [7] Li Y, Han B Y, Wen S P. Effect of the Temperature on Surface Modification of Silica and Properties of Modified Silica Filled Rubber Composites[J]. Composites Part A,2014,62(17):52-59.
- [8] Wook-Soo Kim, Suk Hee Jang, Yong Gu Kang. Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Silica/Organoclay Nanocomposites Manufactured by a Latex Method[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,128(4):2344-2349.
- [9] 彭迁迁,丁乃秀. 白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究[J]. 橡胶工业,2019,66(3):184-188.

收稿日期:2019-07-18

Effect of SSBR Type on Property of Highly Filled Silica/SSBR Composite

SHAO Hongqi¹, WEI Hang², HE Jionghao², ZHU Guangmiao³

[1. Shandong Institute of Scientific and Technical Information, Jinan 250101, China; 2. Otsuka Material Science and Technology (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 200233, China; 3. Qingdao University, Qingdao 200266, China]

Abstract: The effect of chain-end modification and multi-functional main chain modification of solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) on the properties of highly filled silica/SSBR composite were investigated. The results showed that the Mooney viscosity of the four kinds of SSBR compound was basically the same; compared with end modified SSBR, the scorch time of the multi-functional main chain modified SSBR was extended, the hardness and modulus of the vulcanizate decreased, the dispersion of the fillers was improved, the Payne effect was reduced, and the loss factor was significantly reduced.

Key words: solution polymerized styrene-butadiene rubber; end modification; multi-functional main chain modification; silica; Payne effect; loss factor