

乳液法制备有机粘土/白炭黑/丁苯橡胶纳米复合材料的微观结构和动态力学性能

Wook-Soo Kim¹, Suk Hee Jang¹, Yong Gu Kang¹, Min Hyun Han¹, Kyu Hyun², Wonho Kim²

(1. Research and Development Division, NEXEN TIRE Corporation, Yangsan 626-230, Korea; 2. Department of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30 Jangjeon-Dong, Gumjung-Gu, Busan 609-735, Korea)

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38+3 文献标志码: B 文章编号: 1006-8171(2013)10-0613-05

由于欧盟标签法的强制实施及高昂的油价, 导致许多研究致力于提高轮胎的燃油经济性。众所周知, 如果轮胎的滚动阻力下降 10%, 那么燃油经济性可提高 1%~2%。轮胎由胎面、胎侧、钢丝圈、内衬层和胎体组成, 1 条轮胎约 50% 的滚动阻力受胎面影响。

通过动态力学分析(DMA)仪测得的损耗因子($\tan\delta$)值常用来评价轮胎的抗湿滑性能和燃油经济性。抗湿滑性能可通过提高 0 °C 下的 $\tan\delta$ 值改善, 滚动阻力可通过降低 60 °C 下的 $\tan\delta$ 值改善。胎面胶的能量耗散是由于轮胎在重复的滚动过程中填料网络的反复破坏和重建。能量损耗的降低可通过增大填料颗粒间的距离或减小填料的比表面积实现。

白炭黑已成为一种炭黑替代填料, 用于改善胎面胶在 60 °C 下的滞后性能, 关于在双相填料(炭黑/白炭黑)填充丁苯橡胶(SBR)体系中增大白炭黑用量已有大量研究。在混炼过程中添加硅烷偶联剂, 如双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(偶联剂 Si69)的乙氧基可与白炭黑的羟基产生化学键, 且同样偶联剂 Si69 的硫化物基团能与含有双键的二烯橡胶产生化学键。这些化学键增进了白炭黑的分散及填料-橡胶间的相互作用, 这种作用力可降低 60 °C 下的能量耗散。

最近有文献报道, 添加 18 份白炭黑、35 份炭黑和 7 份有机粘土[经 N,N 二甲基十二烷胺(改性剂 DDA)改性]的 SBR 纳米复合材料的抗湿滑性能和滚动阻力性能比白炭黑(25 份)/炭黑(35 份)/SBR 复合材料好。该研究结果表明 SBR 复

合材料的滞后性能可通过以粘土部分替代白炭黑进行改善。

本工作以有机粘土部分替代白炭黑填充 SBR 胶料, 以验证其提高 0 和 60 °C 滞后性能的原因, 对填充 7 份粘土/53 份白炭黑 SBR 胶料的分散性、交联密度、物理性能和动态力学性能进行研究, 并与填充 60 份白炭黑的 SBR 胶料进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR 胶乳, 牌号 1502, 结合苯乙烯质量分数为 0.235, 固形物质量分数为 0.25, 韩国锦湖石化公司产品; 钠基蒙脱土(Na^+ -MMT), 阳离子交换量为每克 1.15 毫当量, 日本 Kunimine 公司产品; 改性剂 DDA、偶联剂 Si69 和白炭黑(牌号为 Zeosil-175, 粒径为 20~35 μm , 比表面积为 50~180 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 韩国 Rhodia 公司产品。

1.2 配方

A1 和 A2 配方中白炭黑用量分别为 53 和 60 份, 不含改性有机粘土(DDA-MMT); A3 配方中白炭黑用量为 53 份, DDA-MMT 用量为 7 份; A1~A3 配方的其他组分为 SBR 100, 环保油 TDAE 25, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 偶联剂 Si69 4.8, 防老剂 BHT 1, 硫黄 2.2, 促进剂 NS 1.5, 促进剂 D 0.2。

1.3 试样制备

1.3.1 DDA-MMT 悬浮液

首先将 7 g 的 Na^+ -MMT 加入 700 mL 蒸馏

水中,在 65 ℃下搅拌 24 h。然后加入 2 g 改性剂 DDA,采用热板搅拌器,速率为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,在 65 ℃下搅拌 15 h 制备 DDA-MMT 悬浮液。

1.3.2 DDA-MMT/SBR 乳液共凝聚物

在室温下,将 DDA-MMT 悬浮液和 420 g 的 SBR 胶乳置于高速搅拌器中,在室温下以转速 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 30 min 制备 DDA-MMT/SBR 胶料。将 1.5 mL 硫酸(乳液促凝剂)加入 300 mL 蒸馏水中制备凝聚液,然后将凝聚液加入 DDA-MMT/SBR 乳液悬浮液中,乳液凝聚。对 DDA-MMT/SBR 胶料进行冲洗直至其 pH 值为 7,然后在 50 ℃的烘箱中干燥 20 h。

1.3.3 DDA-MMT/白炭黑/SBR 纳米复合材料

DDA-MMT/白炭黑/SBR 纳米复合材料采用三段混炼工艺进行混炼。一段混炼在 8 英寸两辊开炼机上进行,将 DDA-MMT/SBR 胶料置于 50 ℃的两辊开炼机(辊速比为 1:1.4)上混炼 3 min;二段混炼在本伯里捏炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow[3 \text{ min}]{110 \text{ }^{\circ}\text{C}}$ 白炭黑、偶联剂 Si69、TDAE $\xrightarrow{5 \text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸和防老剂 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 排胶 (130~140 ℃);三段混炼在两辊开炼机上进行,将二段混炼胶、硫黄、促进剂 NS 和促进剂 D 在 40 ℃下混炼 3 min,下片。

三段混炼胶在 160 ℃的振荡盘式硫化仪(韩国 MYUNG-JI Tech 公司产品)中测试 t_{90} ,复合材料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 ℃/14 MPa $\times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 层状结构

有机粘土的层间距采用 Rigaku-D/MAX 2500/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪(日本理学公司产品)进行测试,试验条件为:室温, Cu-K α 射线源,扫描速率 $1 (^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $1^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 。

1.4.2 微观结构

在液氮中采用切片机裁切试样,厚度为 70 nm,采用 JEM2100F 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司产品)观察有机粘土在基体中的分散和剥离状态,工作电压为 200 kV。

1.4.3 动态力学性能

复合材料的应变扫描储能模量(E')采用

DMA 仪(法国 MetraviB 公司产品)进行测试,试验条件为:频率 100 Hz,温度 60 ℃,应变 0.1%~20%。

复合材料的温度扫描 $\tan\delta$ 值采用 DMA 仪(美国 TA 仪器公司产品)进行测试,试验条件为:频率 10 Hz,振幅 30 μm ,温度 $-70 \sim +120$ ℃,升温速率 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4.4 溶胀率

复合材料的溶胀率按 ASTM D 471—1979 进行测试。试样规格为 30 mm $\times$ 5 mm $\times$ 2 mm,在 30 ℃的甲苯中分别浸泡 1,2,3,6,9,12 和 24 h,复合材料溶胀率的计算公式如下:

$$Q = \frac{(W_1 - W_0)/d_2}{W_0/d_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中, Q 为溶胀率(%), W_0 和 W_1 分别为溶胀前后试样的质量, d_1 和 d_2 分别为 SBR 和甲苯的质量浓度,其值分别为 0.94 和 $0.87 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

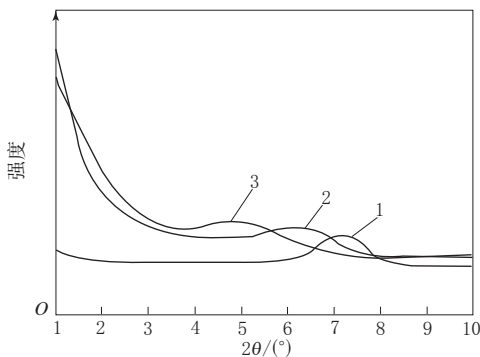
1.4.5 物理性能

试样的拉伸性能采用 KSU-05 M-C 型万能材料试验机(韩国 UTM KSU 公司产品)按 ASTM D 412 进行测试。试样为哑铃形,规格为 100 mm $\times$ 25 mm $\times$ 2 mm,标距长度和宽度分别为 20 和 5 mm,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,拉伸负荷为 5 kN。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为 Na^+ -MMT, Na-MMT/SBR 和 DDA-MMT/SBR 的 XRD 曲线。



1— Na^+ -MMT; 2—Na-MMT/SBR; 3—DDA-MMT/SBR。

图 1 Na^+ -MMT, Na-MMT/SBR 和 DDA-MMT/SBR 的 XRD 曲线

从图 1 可以看出:Na⁺-MMT 衍射峰位置在 7.10°处,其层间距为 1.24 nm;Na-MMT/SBR 混炼胶衍射峰位置在 6.45°处,其层间距为 1.37 nm,这是由于 MMT 悬浮液和 SBR 胶乳混合后,在其凝固(助凝剂为硫酸)过程中絮凝离子(H⁺和 SO₄²⁻)生成层间结构;DDA-MMT/SBR 复合材料在 4.0°~6.5°处存在较宽的衍射峰,衍射峰强度最高处处于 4.84°,层间距为 1.82 nm。分析认为,DDA 与硅酸盐层作用生成层间结构,絮凝离子也导致层间结构的形成。

2.2 TEM 分析

图 2 和 3 所示分别为 Na⁺-MMT/SBR 和 DDA-MMT/SBR 复合材料的 TEM 照片。

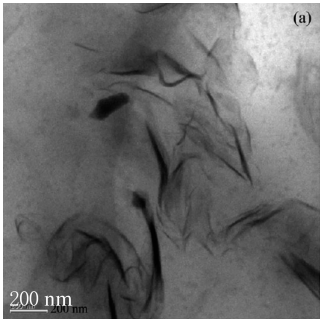
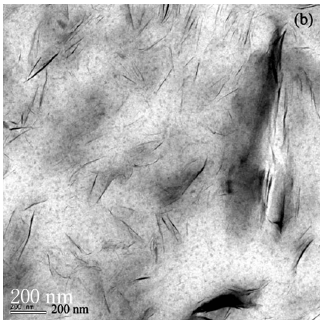
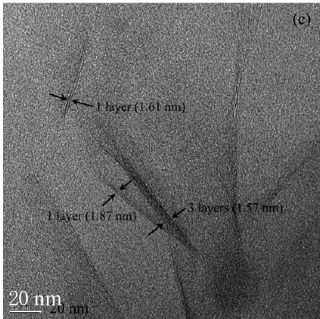


图 2 Na⁺-MMT/SBR 复合材料的 TEM 照片



(a)



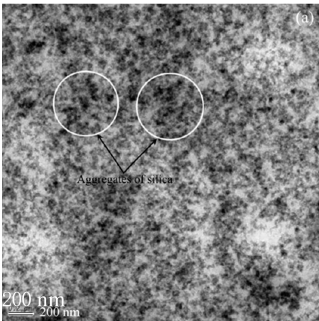
(b)

图 3 DDA-MMT/SBR 复合材料的 TEM 照片

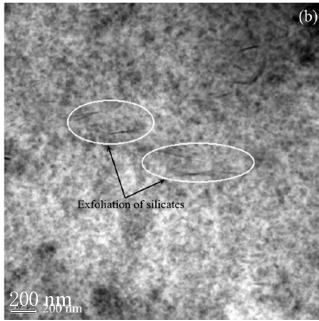
TEM 照片可用来判断硅酸盐的剥离状态,其不能用 XRD 衍射峰进行观测。从图 2 可以看出,Na⁺-MMT/SBR 复合材料中硅酸盐形成聚结体结构,亲水性硅酸盐在非极性 SBR 基体中的分散较不均匀。

从图 3(a)可以看出,DDA-MMT/SBR 复合材料中的硅酸盐剥离分散在橡胶基体中,但也存在一些聚结体。从图 3(b)可以看出,硅酸盐剥离成 1~3 层,层间距分别为 1.57,1.61 和 1.87 nm,该结论与 XRD 分析结果相似。

图 4 所示为白炭黑/SBR 和 DDA-MMT/白炭黑/SBR 复合材料的 TEM 照片。



(a)白炭黑/SBR 复合材料



(b)DDA-MMT/白炭黑/SBR 复合材料

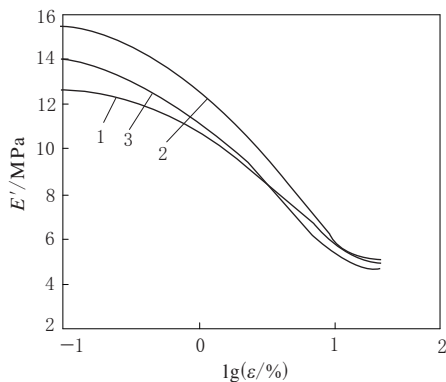
图 4 白炭黑/SBR 和 DDA-MMT/白炭黑/SBR 复合材料的 TEM 照片

从图 4 可以看出,DDA-MMT/白炭黑/SBR 复合材料中白炭黑的分散性比白炭黑/SBR 复合材料好。这是因为 DDA-MMT/白炭黑/SBR 复合材料中白炭黑含量更低的缘故。从图 4(b)还可以看出硅酸盐在橡胶基体中的剥离结构,且有机改性硅酸盐与白炭黑未形成硅酸盐-白炭黑网络结构。

2.3 Payne 效应

小应变下 Payne 效应可表征复合材料中填料

的分散状态。3种复合材料的 E' -应变(ϵ)关系曲线如图5所示。



配方编号:1—A1;2—A2;3—A3。

图5 3种复合材料的 E' -lg ϵ 关系曲线

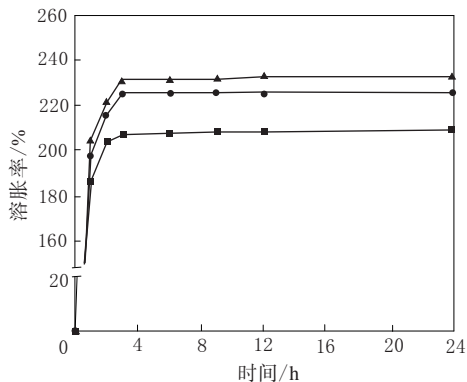
从图5可以看出,3种复合材料均呈现典型的非线性Payne效应,随着 ϵ 的增大,复合材料由于填料-填料网络结构下降导致 E' 减小。当 ϵ 为0.1%~1%时,复合材料 E' 降幅的大小顺序为A2,A3,A1。在白炭黑/SBR复合材料中,A1复合材料的 E' 值小。这是因为A1配方中白炭黑用量比A2配方小7份,白炭黑在A1配方中分散较好。在橡胶态时,复合材料中填料含量越大,其小应变下的 E' 越大,且增幅与填料的有效体积分数成正比。换言之,橡胶基体中填料分散性下降导致的聚结体中截留的聚合物含量增大使填料的有效体积分数增大,因此复合材料的 E' 增大。

从图5还可以看出,虽然A2和A3复合材料中总填料含量相同,但A3复合材料小应变下的 E' 更小。分析认为,DDA-MMT表面的亲水性比白炭黑低,前者在基体中的分散性更好。另外,橡胶基体中分布的DDA-MMT层间结构未形成硅酸盐-白炭黑网络结构。

2.4 溶胀性能

3种复合材料溶胀率与溶胀时间的关系曲线如图6所示。

从图6可以看出,A3复合材料的溶胀率最小,因此其交联程度最大。分析认为,A3复合材料的DDA-MMT中存在氨基基团,该基团在硫化反应发生过程中可促进交联。这也进一步证实了DDA-MMT/SBR复合材料的硫化速率和交联程



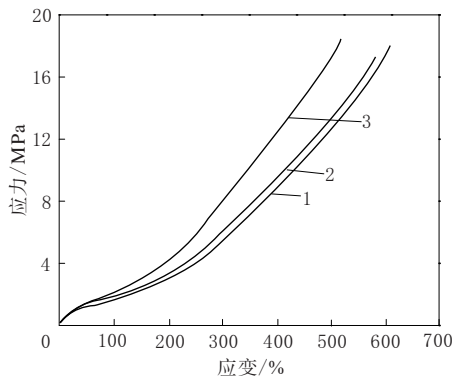
配方编号:▲—A1;●—A2;■—A3。

图6 3种复合材料溶胀率与溶胀时间的关系曲线

度较SBR硫化胶有大幅提高。此外,众所周知,氨基基团可促进SBR和NR胶料的硫化。

2.5 物理性能

3种复合材料应力-应变的关系曲线如图7所示。



注同图5。

图7 3种复合材料应力-应变的关系曲线

从图7可以看出,A1,A2和A3复合材料的300%定伸应力依次增大,分别为5.49、5.98和7.92 MPa。复合材料定伸应力与通过溶胀率预测的交联密度成正比。A3复合材料中7份有机粘土等量替代白炭黑,其300%定伸应力比A2复合材料提高32%,A2复合材料中白炭黑用量比A1复合材料增大7份,其300%定伸应力比A1复合材料提高9%。

分析认为,由于氨基改性剂提高了复合材料的交联程度及双相填料(DDA-MMT/白炭黑)中独特的层间结构,其补强效果比单独使用白炭黑更好。A1,A2和A3复合材料的拉伸强度相

差不多,分别为 18.4,18.0 和 18.5 MPa。

2.6 动态力学性能

图 8 示出 3 种复合材料 $\tan\delta$ -温度关系曲线。从图 8 可以看出,A1,A2 和 A3 复合材料的

玻璃化温度分别为 $-37.2,-37.4$ 和 $-34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$; A3 复合材料的玻璃化温度最高,这是因为 A3 复合材料的交联程度比 A1 和 A2 复合材料大。复合材料的玻璃化温度升高或橡胶的体积分数增大,复合材料 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 增大。复合材料 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 大小顺序为 $\text{A3}>\text{A1}\approx\text{A2}$ 。 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 随着填料粒子间距离的增大而减小,大小顺序为 $\text{A2}>\text{A1}\approx\text{A3}$ 。A1 与 A3 复合材料 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 相差不多,主要是因为 DDA-MMT 未与白炭黑形成填料网路所致。

3 结论

(1)采用乳液法制备 DDA-MMT/SBR 复合材料,DDA-MMT 均匀分散在橡胶基体中。

(2)A1 复合材料的应变扫描曲线与 A3 复合材料相近,表明 DDA-MMT 未与白炭黑形成填料网络。

(3)A3 复合材料的 300%定伸应力和玻璃化温度最高, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 最大,其 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 与 A1 复合材料相差不多。说明与同等份数白炭黑相比,DDA-MMT/白炭黑双相填料应用于胎面胶中能提高抗湿滑性能,降低滚动阻力。

(本刊编辑部 肖大玲摘译

中石伟业科技股份有限公司 刘俊杰校)

译自美国“Journal of Applied Polymer Science”,
128[4],2344~2349(2012)

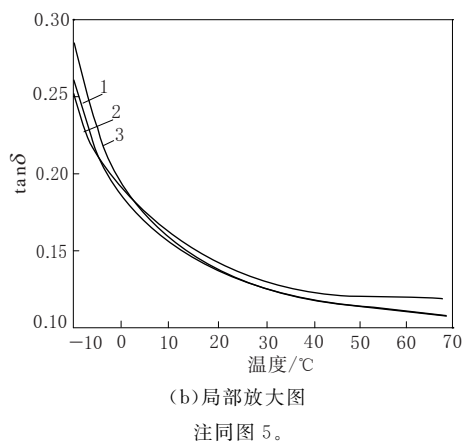
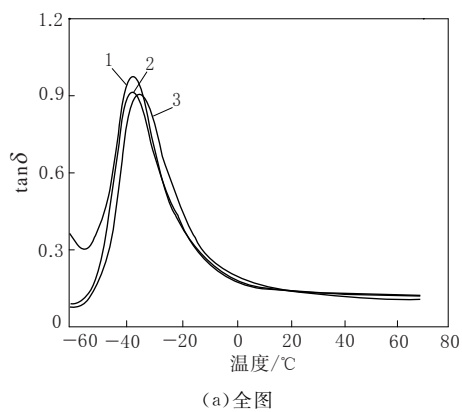


图 8 3 种复合材料 $\tan\delta$ -温度关系曲线

全球轮胎展规模持续扩大

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013 年 7 月 22 日报道:

轮胎工业协会(TIA)声称,其所支持的 2013 年全球轮胎展(GTE)的注册展商总数已经超过 2012 年。GTE 与 2013 年 11 月 5—8 日在拉斯维加斯举办的专业设备市场协会(SEMA)展联合举办。

到目前为止,与 2012 年 6 月底相比,GTE 新增加了 40 家公司参展,即参展商数量增长了 20%,展览空间的净面积增大了 $1\,953\text{ m}^2$,即增大 16%。

TIA 执行副总裁 Roy Littlefield 表示,已经超过去年的数字显示出轮胎行业对今年的展会是多么有激情,GTE 是轮胎行业的聚集地,它可以更好地为人们提供联络的机会,以了解新产品并推进业务向前发展。目前有来自世界各地的 255 家轮胎公司已经签约参展,其中有 52 家公司是第 1 次参展。2012 年 GTE 的统计数据显示,90%的参加展会购买者计划在展会后 12 个月内购买参展公司的产品或者服务。

Littlefield 还表示,这些统计数据明确表明,购买者以其在展会上看到的情况做出购买决定,因此每年参展商数量都会持续增长。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)