

白炭黑粒径对丁苯橡胶微米和纳米复合材料分子链动态性能和摩擦性能的影响

Mohammad-Reza Pourhossaini, Mehdi Razzaghi-Kashani

(Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran 14115-114, Islamic Republic of Iran)

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38+3 文献标志码: B 文章编号: 1006-8171(2015)03-0165-06

橡胶材料在硬表面的摩擦性能与橡胶内部摩擦有关且具有整体性已被证实。Grosch 进一步的研究表明,橡胶材料摩擦性能与滑动速度的相关性跟其粘弹性与温度的相关性一致。因此,摩擦因数-速度关系主曲线类似于动态性能损耗因子-频率曲线。虽然软橡胶在硬表面摩擦的本质与橡胶内部滞后以及界面间粘合性能不同,但研究认为,由于静电力作用使橡胶产生附着和分离,形成纳米级粗糙表面从而导致小幅变形,因此平滑表面的粘合具有滞后性。Heinrich 和 Kluppel 采用该橡胶摩擦观点,基于橡胶的粘弹特性和粗糙表面的不确定特性,采用 Greenwoode-Williamson 自仿射理论开发了一种物理模型。他们阐述该模型适用于填充大量白炭黑和炭黑的硫化胶。

补强填料能大幅提高硫化胶的物理性能和粘弹性能。通过分子模拟和/或试验研究评估,硫化胶性能的整体改善与不可渗透填料粒子周围分子链的密度分布、构象和弛豫动力学有关。大部分的研究将其结果与聚合物薄膜在平坦表面的性能改善进行比较。填料粒子周围固定的橡胶分子及其渐变的玻璃化温度被认为是聚合物复合材料在橡胶态区域模量随温度升高而下降的重要原因。动态力学性能与温度和频率的关系被证明可有效评价填料对复合材料动力学及相关物理和断裂性能的影响。添加补强填料使复合材料的玻璃化转变区域向更高温度移动,并使橡胶态的松弛时间延长。在橡胶态,慢动态链的运动以及储能模量随着温度升高而呈现 Arrhenius 似的下降是高填充复合材料的特性,相应的活化能已被解释为

壳和桥接填料粒子的玻璃态分子链运动所需的能量。同样,当白炭黑用量较大时,丁苯橡胶(SBR)分子链在白炭黑粒子周围强烈的固定作用使复合材料呈现第2个损耗峰,第1个损耗峰(主峰)对应为未填充 SBR 玻璃化转变峰。采用不同表面改性剂对白炭黑进行改性以及双功能硅烷类物质对 SBR 硫化胶弹性和粘弹行为优化的积极影响已被研究。

虽然球形粒子周围的聚合物链的动态性能与硬平面表面的聚合物链类似,但一条高分子链与多个粒子的接触与平面的接触不同,且平面与球形粒子的曲率也不同。因此,粒子的粒径、表面能和几何异构性是其补强效果的重要因素。随着粒子粒径的减小,填料表面的高能吸附点密度增大。此外,填料的粒径及其分布将确定粒子聚集及橡胶在填料网络中的局限性。增大填料的用量或表面对增大炭黑与橡胶的界面面积的影响已有研究,并且对分子链运动的活化能也进行了估算。但白炭黑聚集体尺寸对橡胶链动态性能和橡胶复合材料粘弹行为以及相关性能如在粗糙表面的摩擦性能的研究较少。

本工作采用纳米和微米尺寸的气相法白炭黑填充 SBR,研究粒子尺寸及用量(大于和小于渗流阈值)对硫化胶橡胶链动态性能的影响。为了区分粒子尺寸与表面积的影响,研究了填料聚集体与橡胶基体的界面面积以及填料的体积分数对复合材料性能的影响。填料周围橡胶分子链运动活化能用于研究白炭黑粒子尺寸对橡胶链动态性能和硫化胶摩擦性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号 1502,伊朗 Bandar Imam Petrochemica(BIPC)公司产品;气相法白炭黑 Aerosil OX50 和 Aerosil 200,Evonic 工业公司产品。

1.2 试验配方

ESBR 100,氧化锌 0.5,硬脂酸 0.5,硫黄 2.5,促进剂 NS 3,白炭黑 变品种、变用量。

1.3 试样制备

为了降低白炭黑 Aerosil OX50 和 Aerosil 200 粒子间的相互作用和聚集,将低相对分子质量的端羟基聚丁二烯(HTPB)接枝至白炭黑表面(这种新型改性方法前期已有解释),使白炭黑粒子被聚合物链完全覆盖,以保证两种白炭黑具有相近的表面能。表面能相近的填料对橡胶基体化学交联密度的影响相似。该改性方法使两种白炭黑粒子与橡胶基体在硫化过程中通过 HTPB 双键形成平均的化学共价键。上述优势使填料聚集体周围橡胶链动态性能仅受填料粒径的影响。

未改性和改性白炭黑粒子的表面张力采用滴形分析法和 Girifalco-Good-Fowkes(GGF)模型按照 ASTM D 724 测试接触角得出。

将橡胶与改性白炭黑在甲苯中混合,干燥后在两辊开炼机上加入其他配合剂进行混炼。微米白炭黑(Aerosil OX50)用量分别为 5,10,20,30,40,50 和 60 份,纳米白炭黑(Aerosil 200)用量分别为 2,4,6,8,10,15 和 20 份。该用量保证了微米和纳米复合材料中填料聚集体与橡胶基体间具有相似的界面面积范围。填料的几何比表面积(A_{GSS})根据填料聚集体的几何特性进行计算,假设填料为球形粒子,公式如下:

$$A_{GSS}=\frac{A}{m}=\frac{A}{\rho V}=\frac{6}{\rho d}$$
 (1)

式中, A 为球形聚集体的表面积; m , ρ , V 和 d 分别为聚集体的质量、密度、体积和平均直径。

1.4 性能测试

(1) 聚集体尺寸。采用扫描电子显微镜(SEM)测试橡胶微观结构,然后对聚集体的平均直径进行估算。采用 A_{GSS} 而不采用 BET 比表面

积是因为后者通过测量渗入白炭黑粒子孔中的氮气量而得,使接近聚合物链白炭黑的表面积测试值变大。与氮吸附比表面积不同的是部分聚合物分子链渗入白炭黑孔中,与粒子表面充分作用。

(2) 硫化特性。采用 Hiwa 900 型硫化仪测试胶料的硫化特性,采用 Collin 热硫化机对胶料进行硫化。

(3) 动态力学性能。采用 DMA-8000 型动态热力学分析(DMTA)仪(Perkin-Elmer 公司产品)测试填料粒子对橡胶链动态性能的影响,弯曲模式,温度范围为 $-100\sim+100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率为 1 Hz,应变为 0.2%。

(4) 摩擦性能。复合材料的摩擦因数通过在不同的平坦表面上测试橡胶环的旋转速度和负荷得出,线性速度和接触压力负荷分别为 $361\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 0.5 MPa。该试验条件与测试轿车轮胎接地印痕时的平均滑动速率和接触压力相似。橡胶环采用压缩成型模式进行硫化。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

白炭黑 Aerosil OX50 和 Aerosil 200 的理化性质如表 1 所示。

表 1 白炭黑的理化性质

项 目	白炭黑	
	Aerosil 200	Aerosil OX50
类型	纳米白炭黑	微米白炭黑
氮吸附比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	200±25	50±15
主要粒子尺寸/nm	12	40
含水质量分数	≤0.015	≤0.015
粉体密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.050	0.130
羟基密度/ nm^{-2}	4.4~4.6	2.0~3.3
表面张力/ $(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	80	44

从表 1 可以看出,与 Aerosil 200 相比,Aerosil OX50 的平均粒径较大,比表面积较小,为微米白炭黑。

2.2 基于接触角测试白炭黑的表面张力

为了研究 HTPB 接枝法对白炭黑表面改性的影响,采用滴形分析法测试不同溶剂中样品的表面张力。表 2 所示为两种白炭黑和 SBR 基体的计算表面张力、极性表面张力和色散力。

从表2可以看出,未改性纳米白炭黑 Aerosil

表 2 白炭黑的表面张力 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$					
项 目	SBR	Aerosil 200		Aerosil OX50	
		未改性	改性	未改性	改性
$^D\Gamma$	28.32	27.35	28.97	22.81	27.48
$^P\Gamma$	4.19	52.28	1.64	21.42	3.16
Γ	32.51	79.64	30.60	44.23	30.64
Γ_{SL}	0	26.89	0.59	6.96	0.08
ΔG	—	−52.75	−30.01	−37.27	−30.56

注： $^D\Gamma$ 为色散力； $^P\Gamma$ 为极性表面张力； Γ 为总表面张力； Γ_{SL} 为 SBR 与白炭黑的界面张力； ΔG 为浸润自由能。

200 的总表面张力比未改性微米白炭黑 Aerosil OX50 大,这是因为前者的极性表面张力较大所致。改性纳米白炭黑 Aerosil 200 的极性表面张力大幅减小,导致其总表面张力与改性微米白炭黑 Aerosil OX50 相差无几,且与 SBR 的总表面张力相近。通过 GGF 方程可计算 SBR 与白炭黑的界面张力,即测试聚合物-填料的相互作用。浸润自由能为粉末状填料粒子的总表面张力与 SBR 与白炭黑的界面张力之差,可表征填料在橡胶基体中的分散。 Γ_{SL} 表示经 HTPB 接枝改性白炭黑与基体相容性的改善。表面改性可区分填料粒径与表面化学效应对聚集体周围或填料网络中固定橡胶链的动态性能的影响。

2.3 断面的 SEM 分析

比较两种未改性和改性白炭黑在 SBR 基体中的分散,纯 SBR 的 SEM 照片如图 1 所示,微米和纳米复合材料的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2(a)和(b)可以看出:HTPB 改性白炭黑填充 SBR 复合材料中的填料-填料相互作用减弱,聚集体尺寸变小;纳米白炭黑聚集体的平均粒径为 50 nm,这说明已生成纳米尺寸的复合材料。对于微米白炭黑,虽然表面改性在一定程度上提高了其在复合材料中的分散,但其分散性不如纳米白炭黑。微米白炭黑聚集体的平均粒径为 200

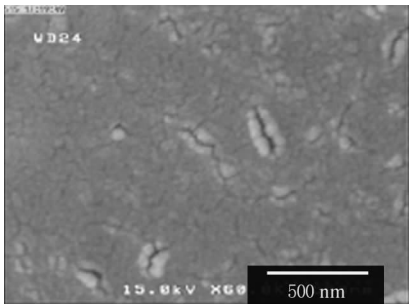
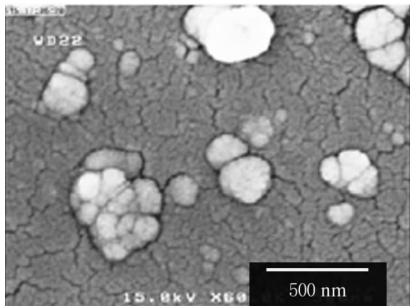
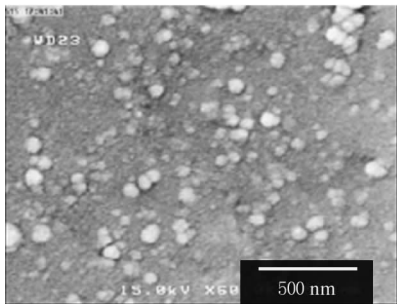


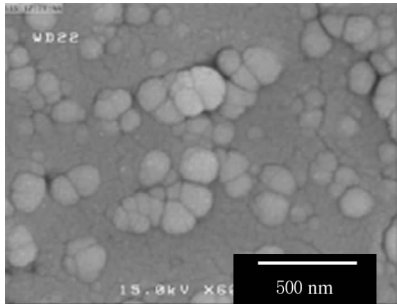
图 1 纯 SBR 的 SEM 照片(放大 6 万倍)



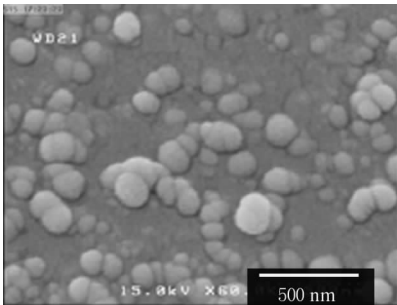
(a)未改性纳米白炭黑(15 份)/SBR 复合材料



(b)改性纳米白炭黑(15 份)/SBR 复合材料



(c)未改性微米白炭黑(40 份)/SBR 复合材料

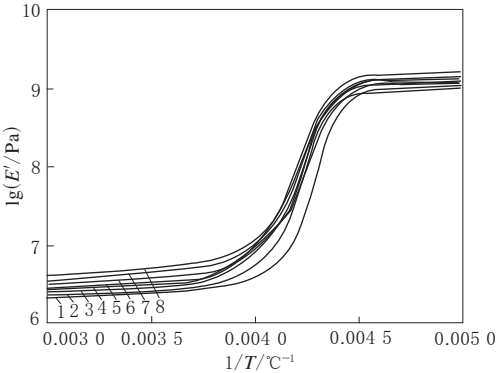


(d)改性微米白炭黑(40 份)/SBR 复合材料
放大 6 万倍。

图 2 白炭黑/SBR 复合材料的 SEM 照片
nm,因此微米白炭黑/SBR 为微米复合材料。

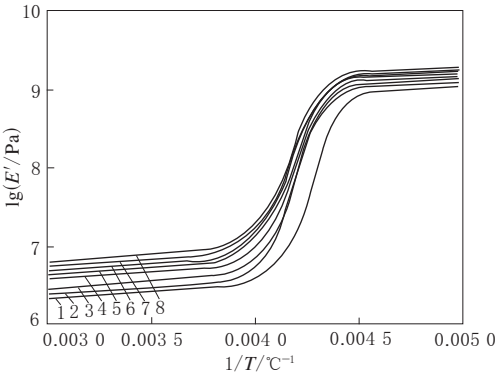
2.4 动态力学性能分析

对比纯 SBR 及纳米/微米复合材料中橡胶链的松弛动态性能,储能模量(E')与温度倒数($1/T$)的关系曲线如图 3 和 4 所示。



白炭黑 Aerisil 200 用量/份:1—0;2—2;3—4;4—6;
5—8;6—10;7—15;8—20。

图3 白炭黑/SBR 纳米复合材料的 $\lg E'-1/T$ 曲线



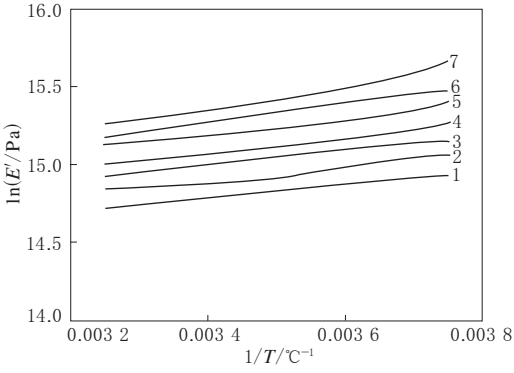
白炭黑 Aerisil OX50 用量/份:1—0;2—5;3—10;4—20;
5—30;6—40;7—50;8—60。

图4 白炭黑/SBR 微米复合材料的 $\lg E'-1/T$ 曲线

从图3和4可以看出,与纯SBR相比,添加填料后微米和纳米复合材料从玻璃态至橡胶高弹态的 E' 均增大。橡胶高弹态区域的模量源于橡胶基体交联、填料的流体效应及与自由移动橡胶相比固定橡胶具有更慢的松弛动力效应和更高模量的贡献。固定橡胶以壳的形式存在,吸留橡胶分子链具有渐变玻璃化温度,这是界面效应的原因,而不是流体力学模型预测效应的贡献。随着温度的升高,固定橡胶分子链逐渐进入橡胶态,该区域的 E' 缓慢减小。当填料用量更大时,尤其当填料用量大于渗流阈值时,高度固定分子链与相邻填料粒子桥接,上述效应更加明显。

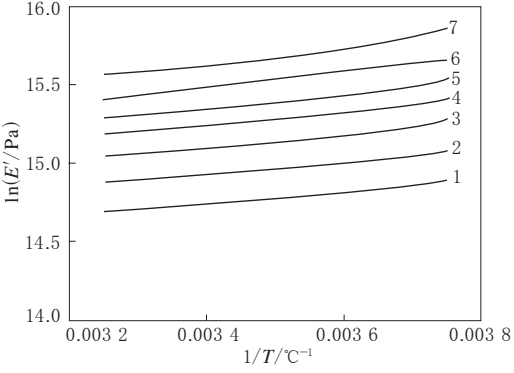
随着温度的升高,橡胶态时慢动态橡胶链运动,模量减小。图5和6所示分别为复合材料在橡胶态时 E' 与 $1/T$ 的关系曲线。

储能模量与温度的关系可采用阿累尼乌斯方程(如下式)表示,纳米和微米复合材料中1 mol



白炭黑 Aerisil 200 用量/份:1—2;2—4;3—6;4—8;
5—10;6—15;7—20。

图5 纳米复合材料高弹态时的 $\ln E'-1/T$ 曲线



白炭黑 Aerisil OX50 用量/份:1—5;2—10;3—20;4—30;
5—40;6—50;7—60。

图6 微米复合材料高弹态时的 $\ln E'-1/T$ 曲线

橡胶分子链运动时所需的活化能分别如表3和4所示。

$$\frac{E}{E_0} = \exp\left[\frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \tag{2}$$

式中, E 为温度 T 时的储能模量, E_0 为温度 T_0 时的储能模量, E_{act} 为分子链运动的活化能, R 为气体常数。

表3 纳米复合材料中分子链运动的活化能

改性纳米白炭黑 用量/份	体积分数× 100	总界面面 积 ¹⁾ /m ²	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)
2	0.81	109.09	3.80
4	1.61	218.18	3.90
6	2.38	327.27	3.98
8	3.13	436.36	4.16
10	3.87	545.45	4.42
15	5.62	818.18	5.03
20	7.27	1 090.91	6.18

注:1)100 g 橡胶。

表 4 微米复合材料中分子链运动的活化能

改性微米白炭黑 用量/份	体积分数× 100	总界面面 积 ¹⁾ /m ²	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)
5	2.00	68.18	3.26
10	3.87	136.36	3.35
20	7.27	272.73	3.42
30	10.29	409.09	3.52
40	12.99	545.45	3.88
50	15.42	681.82	4.19
60	17.61	818.18	4.55

注:同表 3。

总界面面积为每 100 g 橡胶中填料聚集体的几何比表面积(根据 SEM 照片估算)。首先计算分子链运动所需活化能与填料体积分数的关系,如图 7 所示。

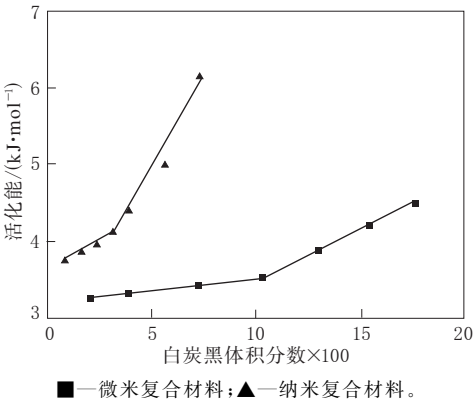


图 7 复合材料活化能与填料体积分数的关系

从图 7 可以看出:填料用量增大,两种复合材料分子链运动的活化能均增大;当两种填料的体积分数相同时,纳米复合材料分子链运动的活化能更大。分析认为,与微米颗粒相比,纳米颗粒的粒径更小,比表面积更大,纳米粒子间的间隙更小,因此活化能更大。

图 8 所示为纳米和微米复合材料分子链运动的活化能与填料-基体的界面面积关系曲线。如前所述,该归一化方法将在相同的界面面积下对比粒径的影响。

从图 8 可以看出,首先,当总界面面积相同(纳米白炭黑的体积分数更小)时,纳米复合材料的活化能仍然比微米复合材料大,但其差别比相同填料体积分数时小(见图 7)。这可能与填料周围橡胶分子链的动态性能不同有关。其次,两种复合材料活化能增长速率均存在临界点。总界面面积的临界点为 400 m²(100 g 橡胶),这与纳米和

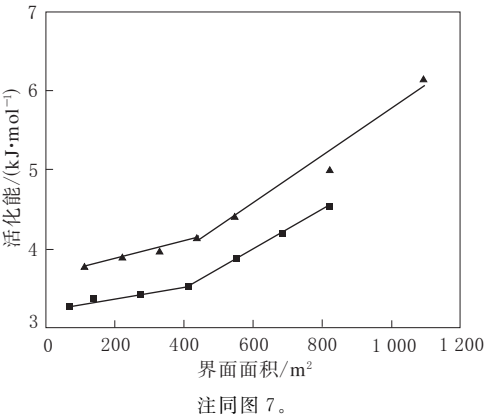


图 8 复合材料活化能与界面面积的关系

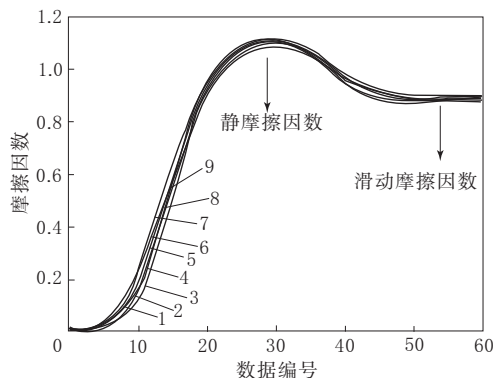
微米复合材料慢动态链区域的渗流阈值有关,纳米和微米复合材料中填料的渗流阈值分别为 8 和 30 份。该转折点预示着填料粒子周围固定分子链在渗流阈值前后的机理存在差别。第三,纳米复合材料活化能随界面面积增大的速率比微米复合材料大。

可假设两种机理解释这些观察结果。当填料用量小于慢动态渗流阈值时,固定橡胶主要是由于填料聚集体周围的壳和吸留橡胶所致。与微米白炭黑相比,随着填料用量的增大,纳米白炭黑周围橡胶的慢动态性能增强,活化能及其增长率更大。当填料用量达到渗流阈值时,引入新的机理,即高度固定橡胶与周围粒子桥接,需要更多的能量以获得与橡胶基体类似的构象流动性(见图 8)。与微米复合材料相比,纳米复合材料中填料粒子粒径更小,粒子间的距离更小,聚集体依据橡胶回转半径俘获较薄具有更低的玻璃化温度的聚合物层。因此,纳米复合材料的转折点在填料更低用量处,活化能增长率更高。

2.5 摩擦性能

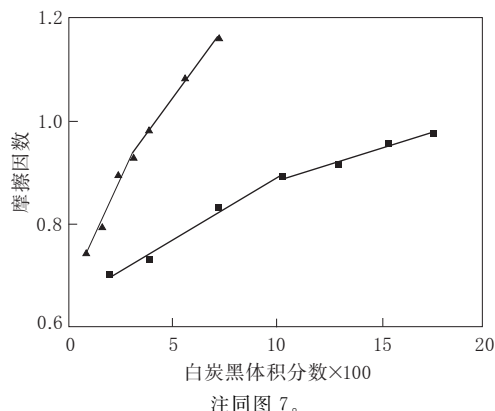
橡胶的摩擦与其粘弹行为(主要为滞后特性)密切相关。上文已讨论了填料对复合材料粘弹行为的影响。为了研究填料对橡胶摩擦性能的影响,测试了微米和纳米复合材料在一定公称压力(P)和滑动速度(v)下的摩擦因数。复合材料(含 40 份微米白炭黑, $P = 0.268\text{ MPa}$, $v = 350\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)的摩擦因数曲线如图 9 所示。该图显示了试验的重现性和报道的摩擦因数在曲线稳态(滑动)区域的位置。

图 10和11所示分别为复合材料摩擦因数与



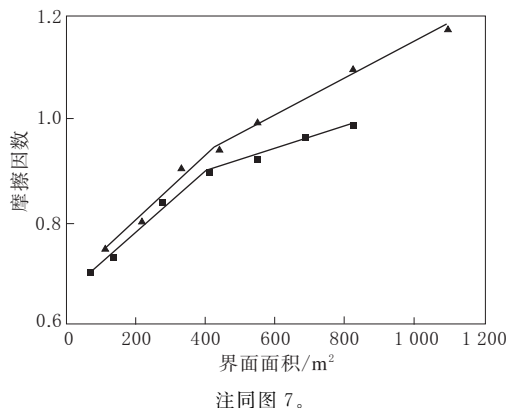
运行次数:1~9 依次为 1~9。

图9 微米复合材料摩擦因数与数据采集号的关系



注同图7。

图10 复合材料摩擦因数与填料体积分数的关系



注同图7。

图11 复合材料摩擦因数与界面面积的关系

填料体积分数和填料-橡胶界面面积(100 g 橡胶)的关系。从图10可以看出,在相同的填料体积分数下,纳米复合材料的摩擦因数比微米复合材料大。从图11可以看出,摩擦因数随界面面积的增大而增大的趋势与图8相似。

首先,随着两种白炭黑用量的增大或界面面积的增大,复合材料的摩擦因数增大;其次,当界

面面积相同时,纳米复合材料的摩擦因数大于微米复合材料,尽管两者间差别比摩擦因数随体积分数变化的的小(见图10);第三,当聚集界面面积为400 m²时,两条曲线均出现转折点,与渗流阈值有关。

图11转折点与图8中的趋势不同,曲线的斜率减小。可采用 Heinrich-Kluppel 模型进行分析,摩擦因数受胶料损耗模量的影响,也受粗糙界面实际接触面积的影响,可用其储能模量来定义。填料用量超过渗流阈值后,由于填料网络的形成,不仅复合材料的损耗模量增大,而且弹性模量也增大。由于在恒定公称压力下进行摩擦测试,更大的填料用量导致更高的弹性模量,转化为更低的接触面积和摩擦因数。但另一方面,更高损耗模量导致更高的摩擦因数。这两种相反的效应导致填料用量超过渗流阈值后的曲线斜率降低(见图10和11),与活化能变化趋势相反(见图7和8)。活化能受粒径影响的解释与橡胶摩擦机理相似,源于固定的壳/吸留橡胶和/或与填料粒子桥接的高度固定分子链的能量耗散。

3 结论

HTPB接枝是一种新型的纳米和微米白炭黑改性方法,可保证形成反应性表面,使纳米白炭黑与微米白炭黑具有相似的表面能,从而形成纳米和微米SBR复合材料。

采用动态热力学分析仪测试复合材料中白炭黑聚集周围橡胶分子链的动态性能。将橡胶态橡胶链流动性的逐步提高及复合材料相应的储能模量减小用于估算分子链运动过程中的活化能。结果显示,即使填料聚集与基体间的总界面面积相同,随着填料用量的增大,纳米白炭黑固定的橡胶分子链更多,活化能更高,特别是填料用量大于慢动态渗流阈值时。填料对复合材料摩擦因数的影响与其对动态性能的影响相似,分子链动态行为对摩擦性能表现出强烈的影响。不同粒径填料周围固定的分子链对复合材料的宏观性能产生重要影响。

(北京橡胶工业研究设计院 肖大玲摘译

北京安泰宇恒科技有限公司 刘俊杰校)

译自美国“Polymer”,55,2279~2284(2014)