

乳液共混法制备白炭黑/乳聚丁苯橡胶 复合材料及其性能研究

杨卫宾^{1,2}, 苏巨桥^{2,3}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008; 3. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610044)

摘要:采用乳液共混法制备白炭黑/乳聚丁苯橡胶(ESBR)复合材料,研究ESBR胶乳破乳的影响因素、机理和动力学过程以及复合材料性能。结果表明:添加白炭黑或改性白炭黑的ESBR胶乳使用饱和氯化钠溶液的破乳效果改善;ESBR胶乳的絮凝程度随着饱和氯化钠溶液用量的增大而增大,破乳后期破乳速率迅速增大;破乳机理是以无机粒子为吸附中心的熵减最小化;乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料的拉伸强度比传统机械共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料降低,耐磨性能不具优势,但低温抗湿滑性能明显改善。

关键词:白炭黑;改性;乳聚丁苯橡胶;乳液共混法;破乳;拉伸性能;耐磨性能;抗湿滑性能

中图分类号:TQ331.4⁺1;TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)03-0155-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.03.0155



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

无机粒子/聚合物复合材料既具有无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性,又具有有机聚合物的韧性^[1]、加工性能和介电性能,成为近年来研究的热点。在橡胶行业中,乳液共混法(又称湿法)因具有更好的粒子分散性和工业化前景,越来越受到重视。目前涉及破乳剂用量及破乳历程等环节的报道较少,而这些都是乳液共混法研究和工业化应用的重要参考依据^[2-3]。

丁苯橡胶(SBR)是丁二烯与苯乙烯通过乳液共聚而形成的共聚物,聚合生成的胶乳是SBR粒子在乳化剂的作用下与水形成了水包油的稳定的分散体系。由于亲油基和亲水基的作用使包有乳化剂的SBR粒子表面形成带负电荷的吸附层和带正电荷的扩散层。胶乳的稳定分散体系是不同极性胶乳粒子间吸引力和排斥力相互作用达到动态平衡。因此,胶乳实际上是一种热力学不稳定体系^[4]。随着温度的升高,界面分子的热运动加剧、界面粘度下降、界面膜分子排列松散,降低了胶乳粒子对其表面乳化剂的吸引力,从而加速橡胶粒

子的分离,降低了胶乳的稳定性,使胶乳易发生破乳^[5]。本工作采用乳液共混法制备白炭黑/乳聚丁苯橡胶(ESBR)复合材料,研究ESBR胶乳破乳的影响因素、机理和动力学过程以及白炭黑/ESBR复合材料的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

ESBR胶乳,中国石油兰州石化公司产品;白炭黑,牌号VN3,德国德国萨公司产品;氧化锌,贵州中江化工有限公司产品;偶联剂NXT,南京曙光化工有限公司产品;饱和氯化钠溶液(破乳剂),自制。

1.2 配方

ESBR胶乳(以干胶计) 100,白炭黑VN3 40,偶联剂NXT 4,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂RD 1,防老剂4020 1,硫黄 1.2,促进剂CBS 1.5,促进剂DPG 0.6。

1.3 主要设备和仪器

Banbury BR1600型3L密炼机,美国法雷尔公司产品;250 mm开炼机,上海橡胶机械厂产品;Instron 5567型拉力试验机,美国英斯特朗公司产

作者简介:杨卫宾(1983—),男,陕西渭南人,贵州轮胎股份有限公司工程师,在职硕士研究生,主要从事橡胶工艺管理及配方开发工作。

E-mail: yangweibin@gtc.com

品;GT-7012-D型磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;DMAQ800型动态力学分析仪和高级流变扩展系统(ARES),美国TA公司产品。

1.4 试样制备

X1试样(胶乳中不含白炭黑的空白样)。ESBR胶乳的破乳方法:在室温下将ESBR胶乳边搅拌边缓慢滴加饱和氯化钠溶液进行破乳→抽滤、洗涤、干燥待用。一段混炼工艺为:将干燥后的ESBR加入密炼机,再加入白炭黑、偶联剂NXT、氧化锌、硬脂酸、防老剂等混炼均匀→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→促进剂CBS、促进剂DPG、硫黄混炼均匀→薄通6次→下片,制得白炭黑/ESBR复合材料。

X2试样。使用未改性的白炭黑与ESBR胶乳进行共混,ESBR胶乳的破乳方法为:ESBR胶乳、白炭黑→搅拌均匀→室温下边搅拌边缓慢滴加饱和氯化钠溶液进行破乳→抽滤、洗涤、干燥待用。一段混炼工艺为:将干燥后的白炭黑/ESBR复合物加入密炼机,再加入偶联剂NXT、氧化锌、硬脂酸和防老剂等→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺同X1试样。

X3试样。使用改性白炭黑与ESBR胶乳进行共混。白炭黑改性方法为:将偶联剂NXT在醇水混合溶液中搅拌,混合均匀→60℃下水解30 min→白炭黑→80℃下搅拌,混合均匀→反应4 h对白炭黑进行表面改性→抽滤、水洗制得产品。ESBR胶乳的破乳方法为:改性白炭黑、ESBR胶乳混合1 h→室温下边搅拌边缓慢滴加饱和氯化钠溶液进行破乳→抽滤、洗涤、干燥备用。一段混炼工艺为:将干燥后的白炭黑/ESBR复合物加入密炼机,再加入氧化锌、硬脂酸和防老剂等→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺同X1试样。

X4试样。一段混炼中加入偶联剂NXT,其他均同X3试样。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×30 min。

1.5 性能测试

胶料性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 改性白炭黑对ESBR胶乳破乳效果的影响

图1示出了改性白炭黑对ESBR胶乳破乳效果

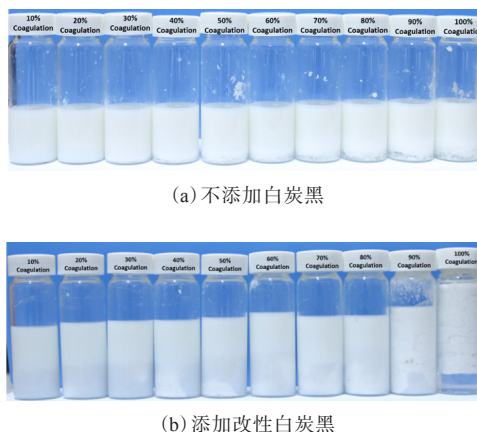


图1 改性白炭黑对ESBR胶乳破乳效果的影响。

的影响。从图1(a)可以看出,在不添加白炭黑的情况下,使用饱和氯化钠溶液对ESBR胶乳(X1)的破乳效果不是很显著,如果要改善破乳效果,则需要使用破乳效果更好的饱和氯化钙溶液。

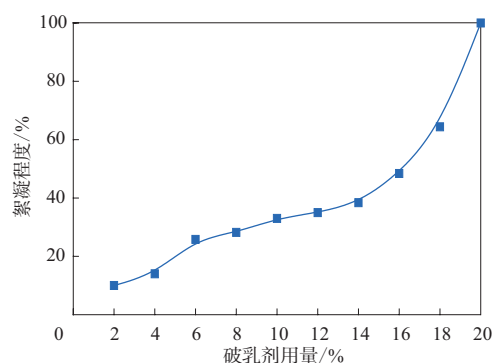
从图1(b)可以看出,在添加双功能团水解改性白炭黑的情况下,使用饱和氯化钠溶液对ESBR胶乳(X3和X4)的破乳效果明显改善,破乳良好,即只使用饱和氯化钠溶液便可获得良好的破乳效果,无需使用饱和氯化钙溶液。这说明白炭黑表面改性后对破乳过程的贡献非常明显,这与改性白炭黑与ESBR胶乳的相容性改善有关。

此外,在添加未改性白炭黑的情况下,使用饱和氯化钠溶液对ESBR胶乳(X2)破乳效果有所改善,但为进一步改善破乳效果,仍需使用少量饱和氯化钙溶液。白炭黑对ESBR胶乳的破乳过程具有一定的促进作用。

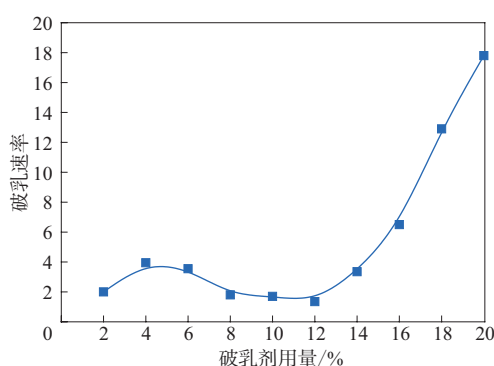
2.2 破乳动力学

为定量研究破乳速率,收集了在ESBR胶乳(添加改性白炭黑)破乳各个阶段生成的ESBR并进行称量,绘制出不同阶段的ESBR胶乳破乳程度(以絮凝程度表征)和破乳速率(以破乳百分率增量表征)与破乳剂用量(以氯化钠溶质与纯胶乳质量百分比表征)的关系曲线,如图2所示。

从图2可以看出:ESBR胶乳的絮凝程度随着饱和氯化钠溶液用量增大而增大;ESBR胶乳早期破乳速率缓慢,但在破乳后期,破乳速率迅速增大,破乳过程呈现出非线性特征,这与溶液中的破乳剂浓度有关。



(a) 絮凝程度



(b) 破乳速率

图2 破乳程度和破乳速率与破乳剂用量的关系曲线

2.3 熵减最小化的无机粒子破乳吸附中心机理

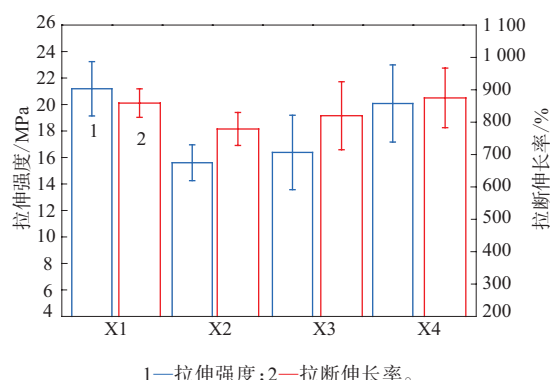
聚合物分子链吸附到粗糙表面后,由于局部表面曲率的存在,使得分子链可以在更大程度上呈现出卷曲的分子形态而不是伸直链形态,可能的分子链构象仍保持在较高的水平,使得由于分子链吸附于固体表面而导致的熵值减小程度最小,热力学上呈相对稳定状态。相对于刚性链分子,柔性链分子由于本身就具有较高的熵,在吸附到粗糙表面后更容易根据表面凹凸情况呈现出不同的分子构象,因此聚合物分子链易于吸附到粗糙的表面。

2.4 复合材料性能

2.4.1 拉伸性能

图3示出了不同制备方法的白炭黑/ESBR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率。

从图3可以看到,与传统机械共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料相比,乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率降低。分析认为,剪切力场在形成填料-聚合物结合



1—拉伸强度;2—拉断伸长率。

图3 白炭黑/ESBR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率
橡胶的过程中是不能被替代的,这里存在能量转化,即机械能转化成强的填料与聚合物间相互作用,此结合橡胶结构具有在较高温度或其他条件下类似于橡胶的玻璃化转变^[6],稳定的结合橡胶结构在填料与聚合物之间形成了稳定的共价键^[7],并构成橡胶补强的基础。乳液共混法制备白炭黑/ESBR复合材料过程中,填料与聚合物乳液的相互作用比较弱,在后期机械加工过程中虽然得到一定弥补,但填料与聚合物相互作用仍比较弱,拉伸强度相对降低。

2.4.2 DIN磨耗性能

图4示出了白炭黑/ESBR复合材料的DIN磨耗指数。

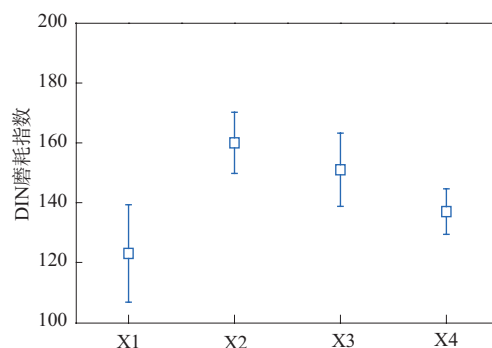


图4 白炭黑/ESBR复合材料的DIN磨耗指数

从图4可以看出:与传统机械共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料相比,乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料的耐磨性能不具优势,但波动性较小。分析认为,除复合材料与路面的复杂摩擦作用外,磨耗本身受聚合物玻璃化温度直接影响,一般而言,玻璃化温度越低,磨耗性能越好,而填料-聚合物相互作用会影响玻璃化温度,这意

意味着乳液共混法在需要较强填料-聚合物相互作用的磨耗等有关性能方面均不具优势。

2.4.3 动态力学性能

图5示出了白炭黑/ESBR复合材料的损耗因子($\tan\delta$)-温度关系曲线。

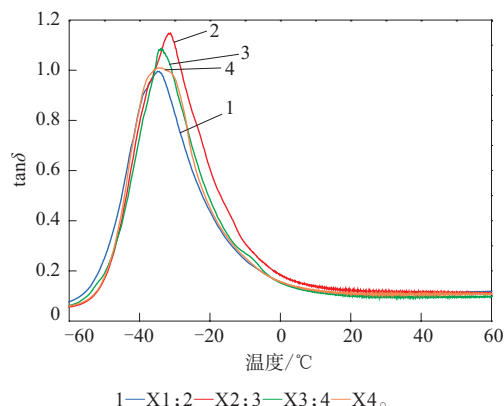


图5 白炭黑/ESBR复合材料的 $\tan\delta$ -温度关系曲线

从图5可以看出,乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料玻璃化温度比传统共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料低1~3 °C。这说明乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料中白炭黑与聚合物乳液吸附充分,能达到分子级别的分散,因此白炭黑与聚合物乳液相互作用更好,填料-填料网络结构较少,粒子内摩擦贡献较小, $\tan\delta$ 略低。另一方面,60 °C左右不同体系的 $\tan\delta$ 差异很小,这是因为随着温度的升高,分子链的松弛能力和解缠能力明显提高。乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料低温抗湿滑性能明显改善,这对于机械强度要求不是很苛刻,但对抗湿滑操控安全性要求较高的轿车轮胎来说尤为重要。

图6示出了ESBR及白炭黑/ESBR复合材料的储能模量(G')-频率关系曲线。

从图6可以看出:乳液分散条件下,未改性白炭黑粒子能在ESBR中很好地分散,这是传统机械法混炼所达不到的,因此絮凝网络受到强烈抑制,同时团聚体内“包容橡胶”结构减少,使得填料有效体积分数减小^[8],整个填料絮凝结构微弱,对 G' 的贡献极小;未改性白炭黑与聚合物的结合很弱^[9],对 G' 贡献也很小,复合材料在动态低频区更多地展示了聚合物本身线性结构的存在。

从图6还可以看出:同样在低频区,X3和X4白

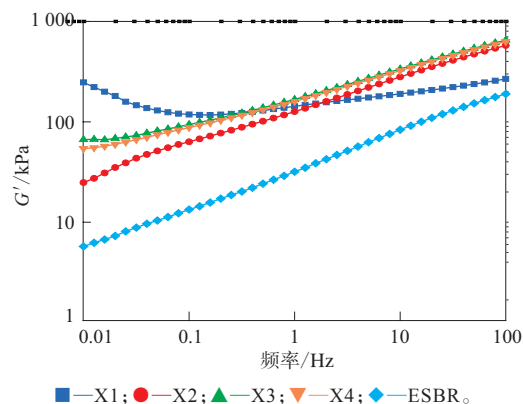


图6 ESBR及白炭黑/ESBR复合材料的

G' -频率关系曲线

炭黑/ESBR复合材料出现明显的模量升高,即第二平台^[10],这是因为改性白炭黑与聚合物体系同样没有明显填料网络贡献,但填料-聚合物相互作用和化学交联对 G' 有贡献,X3复合材料中白炭黑改性不够充分,填料间相互作用较强,低频模量更高一点;传统机械法混炼的微观分散较差,填料聚集体絮凝明显,低频网络贡献明显,同时,没有运动受限的分子链缠结亦可能对低频网络缠结有贡献,两种贡献叠加使体系在低频出现上翘。

图7示出了ESBR和白炭黑/ESBR复合材料的松弛模量-松弛时间关系曲线。

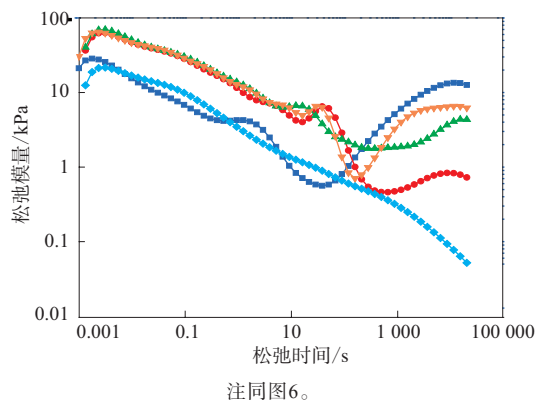


图7 ESBR和白炭黑/ESBR复合材料的

松弛模量-松弛时间关系曲线

从图7可以看出:未改性白炭黑/ESBR共混物创造了一个很特殊的复合体系,即实现了填料的优异分散,又没有形成更多的填料-聚合物相互作用;因为没有运动受限,未填充的ESBR松弛最为显著。同样,X1白炭黑/ESBR复合材料松弛较为明显,松弛最快,而X2,X3和X4白炭黑/ESBR复合

材料中刚性的白炭黑粒子对体系中橡胶基体的分子运动限制比较明显,松弛较慢,这也证实了动态力学测试的分析结果。

3 结论

(1)添加白炭黑或改性白炭黑的ESBR胶乳使用饱和氯化钠溶液的破乳效果明显改善;ESBR胶乳的絮凝程度随着饱和氯化钠溶液用量的增大而增大,破乳后期破乳速率迅速增大;破乳机理是以无机粒子为吸附中心的熵减最小化。

(2)乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料的拉伸强度比传统机械共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料降低,耐磨性能不具优势,但低温抗湿滑性能明显改善,这对于机械强度要求不是很苛刻,但对抗湿滑操控安全性要求较高的轿车轮胎来说很重要。

(3)乳液共混法制备的白炭黑/ESBR复合材料中填料粒子分散良好,团聚絮凝程度降低。

参考文献:

- [1] Paul D R, Robeson L M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49 (15): 3187-3204.

- [2] 郑骏驰,叶欣,韩冬礼,等. 乳液共混法制备天然橡胶复合材料研究进展[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (6): 377-382.
- [3] 陆铭,丁爱武,王婷. 湿法白炭黑/天然橡胶母胶在全钢载重子午线轮胎带束层中的应用[J]. 轮胎工业, 2015, 35 (5): 279-284.
- [4] 郑忠. 分子力与胶体的稳定和聚沉[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [5] 陈锋,杨总. 乳状液破乳方法综述[J]. 石油化工应用, 2009, 28 (2): 1-3.
- [6] Robertson C G. Flocculation, Reinforcement, and Glass Transition Effects in Silica-filled Styrene-butadiene Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2011, 84 (4): 507-519.
- [7] Meera A P. Nonlinear Viscoelastic Behavior of Silica-filled Natural Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Physical Chemistry, 2009, 113 (42): 17997-18002.
- [8] Medalia A I. Morphology of Aggregates: VI. Effective Volume of Aggregates of Carbon Black from Electron Microscopy: Application to Vehicle Absorption and to Die Swell of Filled Rubber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1970, 32 (2): 115-131.
- [9] Fröhlich J, Niedermeier W, Luginsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement[J]. Composites Part A, Applied Science and Manufacturing, 2005, 36 (4): 449-460.
- [10] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (2): 163-177.

收稿日期: 2019-11-03

Preparation and Properties of Silica/ESBR Composites by Emulsion Blending Method

YANG Weibin^{1,2}, SU Jujiao^{2,3}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Guizhou Tire Co., Ltd., Guiyang 550008, China; 3. Sichuan University, Chengdu 610044, China)

Abstract: The silica/ESBR composites were prepared by emulsion blending method, and the factors affecting the demulsification of ESBR latex, the mechanism and kinetics process as well as the properties of the composites were studied. The results showed that, the demulsification of ESBR latex filled with silica or modified silica was improved by using saturated sodium chloride solution. The flocculation degree of ESBR latex increased with the increase of the amount of saturated sodium chloride solution, and the demulsification rate increased rapidly at the late stage of demulsification. The demulsification mechanism was the minimization of entropy reduction with inorganic particles as the adsorption center. The silica/ESBR composite prepared by emulsion blending method possessed lower tensile strength than that of the silica/ESBR composite prepared by traditional mechanical blending method, and the wear resistance was not superior, but the wet skid resistance at low temperature was significantly improved.

Key words: silica; modification; ESBR; emulsion blending method; demulsification; tensile property; wear resistance; wet skid resistance