

白炭黑填充丁苯橡胶复合体系的粘弹和加工性能研究

苏巨桥^{1,2}, 赵中国², 廖霞^{2,3}, 杨其^{2,3*}

(1. 贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550005; 2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065; 3. 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:通过动态热机械分析仪、原子力显微镜和甲苯溶胀法对白炭黑补强的溶聚丁苯橡胶(SSBR)和乳聚丁苯橡胶(ESBR)复合体系进行综合对比。结果表明,白炭黑填充的SSBR体系相较于ESBR体系,抗湿滑性能、干路面抓着力、转弯性能和滚动阻力均得以改善,而在磨损和冰路面抓着力方面略差。140~150℃的混炼加工温度可以较好地控制白炭黑絮凝网络,利于获得良好的物理性能和较低的疲劳裂纹扩展速度。

关键词:白炭黑;溶聚丁苯橡胶;絮凝网络;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38[†]3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)02-0132-05

环保和能源问题使得以低能耗、低排放、低污染为基础的低碳经济成为全社会的共识和目标。研究发现,汽车能耗与轮胎滚动阻力有密切关系,轮胎的滚动阻力降低10%,轿车将节约燃料1.2%,载重汽车节约燃料4%^[1]。一般情况下,胎面产生的滚动阻力占轮胎总滚动阻力的49%或更多^[2],因此,开展胎面胶的低滚动阻力研究具有现实意义。

轮胎滚动阻力为轮胎行驶单位距离所损耗的能量,主要由轮胎的动态变形和本身质量所引起,与轮胎的花纹、结构、配方和加工以及使用条件如充气压力、负荷、行驶速度和路面状况等有密切关系^[3]。轮胎滚动阻力包括滚动轮胎与路面间的摩擦力、轮胎材料内摩擦产生的阻力、滚动轮胎受到的空气阻力以及胎面花纹噪声消耗的能量等。低滚动阻力胎面主要采用溶聚丁苯橡胶(SSBR)与天然橡胶(NR)或顺丁橡胶(BR)并用,补强体系为炭黑/白炭黑并用,并对白炭黑表面进行化学改性^[4]。白炭黑补强的SSBR硫化胶综合平衡了磨损、抗湿滑性能和滚动阻力。白炭黑和SSBR是具有前途的绿色轮胎用材料,从车辆操

纵安全、减小油耗和节能以及减少石油和煤炭系能源的使用方面都具有现实意义。在过去十几年间,大量关于白炭黑补强SSBR的研究主要集中在SSBR品种、白炭黑含量等配方变量方面,有关加工方面的研究较少。

本工作对白炭黑含量补强的SSBR体系与抗湿滑性能密切关联的转弯性能、冰路面和干路面的抓着力性能进行细化模拟分析。通过对不同加工温度下白炭黑/SSBR复合体系的填料-橡胶相互作用进行分析,对体系中白炭黑依赖温度的凝聚行为进行讨论,进一步研究环保绿色轮胎产品的工业化应用所涉及的基本科学问题和工程问题,推进绿色材料的更好应用。

1 实验

1.1 主要原材料

乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1500E,中国石油兰州石化公司产品;SSBR,牌号Tufdene F3440,日本旭化成株式会社产品;沉淀法白炭黑,牌号Ultrasil VN3,德国德固萨公司产品;硅烷偶联剂NXT,美国康普顿公司产品;甲苯(分析纯),成都长联化学试剂公司产品。

1.2 试验配方

ESBR(SSBR) 100(137.5),白炭黑 62,

基金项目:国家重点实验室聚合物材料支持项目(SKLPME-2014-2-08);国家自然科学基金资助项目(51421061)

作者简介:苏巨桥(1975—),男,山东日照人,贵州轮胎股份有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶复合材料方面的研究。

*通信联系人

硅烷偶联剂NXT 7, 环保芳烃油 37.5 (ESBR胶料), 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1, 硫黄 1.5, 促进剂CZ 1.7, 促进剂DPG 1.5。

1.3 主要设备和仪器

Banbury BR1600型3 L密炼机, 美国法雷尔公司产品; 250 mm (10英寸) 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品; GT-7012-D型磨耗试验机, 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; XLB-Q 500×500型250 t蒸汽平板硫化机, 青岛巨融机械技术有限公司产品; Nanoscope Multimode, Explore型原子力显微镜 (AFM), 美国Veeco仪器公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼。

一段混炼在密炼机中进行, 工艺为: SSBR或ESBR $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 小料 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 1/2白炭黑、硅烷偶联剂 $\xrightarrow{90\text{ s}}$ 剩余白炭黑、环保油 (ESBR胶料) $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 排胶; 二段混炼在开炼机上进行, 工艺为: 一段混炼胶、硫黄、促进剂, 薄通打三角包6次, 混炼均匀后下片。

1.5 测试分析

(1) 物理性能均按相应国家标准测试。

(2) 动态力学性能: 采用DMA对硫化胶进行温度扫描。测试条件: 拉伸模式, 频率 10 Hz, 应变 0.08%, 温度范围 $-70\sim+90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3) 动态流变温度与应变扫描: 采用高ARES系统进行流变性能测试, 选用8 mm平行板夹具, 采用高精度电加热炉进行精确温控。动态温度扫描条件: 角频率 $6.28\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, 应变 0.2%, 温度范围 $40\sim140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4) 交联密度

在室温下, 将硫化胶试样置于甲苯溶剂中浸泡72 h, 从溶剂中取出, 迅速用滤纸将试样表面的甲苯吸干, 用分析天平称量试样的质量, 真空干燥。根据文献[5]中的Flory-Rhener公式计算交联密度。

(5) 填料-聚合物相互作用

采用AFM在轻敲模式下表征白炭黑-橡胶相互作用。相图扫描范围为 $1\text{ }\mu\text{m}\times1\text{ }\mu\text{m}$, 相对比角

度为 $0^{\circ}\sim25^{\circ}$ 。试样测试前在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下褪火15 min, 然后在室温下测试。

2 结果与讨论

目前工业上主要采用偶联剂TESPT改性白炭黑, 在实际的加工应用中表现出较差的焦烧安全性、胶料挤出气孔大等缺点, 这与其分子结构有关^[6]。同时, 较多的游离硫参与早期硫化, 导致较高的初始硬度和较低的拉断伸长率和回弹值, 这些对于降低滚动阻力和提高路面抓着性能不利。硅烷偶联剂NXT作为具有两亲官能团的改性剂, 含有最低的硫含量 (分子结构只有一个硫原子), 对改善焦烧安全性和挤出加工有利, 因此本研究采用NXT作为白炭黑表面改性剂。

2.1 白炭黑填充SBR性能

2.1.1 硫化特性和物理性能

白炭黑补强SBR复合体系的硫化特性和物理性能如表1所示。

表1 白炭黑补强SBR复合体系的硫化特性和物理性能

项 目	SSBR	ESBR
门尼粘度[ML (1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	77	50
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$) /min	20.2	27.9
硫化仪数据 (151 $^{\circ}\text{C}$)		
F_L / (dN $\cdot$ m)	3.69	0.91
F_{max} / (dN $\cdot$ m)	15.87	12.73
t_{90} /min	22.85	18.58
硫化胶性能 (151 $^{\circ}\text{C}\times25\text{ min}$)		
100%定伸应力/MPa	2.4	1.5
300%定伸应力/MPa	9.4	5.0
拉伸强度/MPa	15.6	18.4
拉断伸长率/%	445	608
拉断永久变形/%	10	26
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	102	136
DIN磨耗量/ mm^3	116.7	108.3

从表1可以看出, SSBR的 t_{90} 延长, 硫化速率较慢, 这是由于SSBR的乙烯基含量较高, 而1,2-结构属于典型的烯丙基结构, 具有较高的活性, 引发速率较快, 反应速率则较慢, 加上SSBR的丁二烯含量低于ESBR, 因此SSBR的硫化速率比ESBR稍慢。同时, SSBR的门尼粘度较高 (由SSBR较高的重均相对分子质量所致), 这意味着在实际应用中, 需要在配方和加工方面做相应调整。SSBR的定伸应力较高, 根据Flory的硫化胶网络结构理论, SSBR较高的相对分子质量减少了游离末端级分

对机械强度的影响。SSBR硫化胶的生热明显低于ESBR硫化胶,这与SSBR分子链结构本身较少的滞后损失有关^[7],同时SSBR分子链与白炭黑较好的相互作用也减少了填料间的内摩擦损耗。

2.1.2 动态力学性能

研究表明,轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能和干湿路面操纵性能等与胎面胶的动态损耗特性密切相关。根据时温等效原理,要获得低滚动阻力和良好的抗湿滑性能,胎面胶在低频下应有较小的损耗因子($\tan\delta$),在高频下应有较大的 $\tan\delta$ ^[8]。本试验采用频率为10 Hz、0℃下的 $\tan\delta$ 值表征硫化胶的抗湿滑性能,60℃下的 $\tan\delta$ 值表征硫化胶的滚动阻力。白炭黑填充SSBR或ESBR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图1所示。

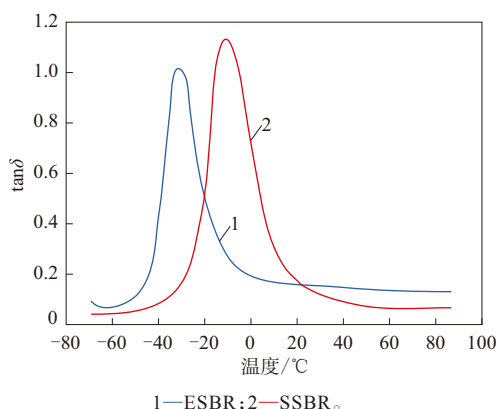


图1 白炭黑填充SSBR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图1可以看出:SSBR硫化胶在0℃附近的 $\tan\delta$ 值远大于ESBR硫化胶,表明前者的抗湿滑性能优于后者;SSBR硫化胶在60℃附近的 $\tan\delta$ 值小于ESBR硫化胶,预示着前者的滚动阻力低于后者。可见,在白炭黑改善滚动阻力的基础上^[3],白炭黑补强的SSBR硫化胶进一步降低了滚动阻力,且抗湿滑性能明显改善。从表1可见,SSBR的磨损性能略差于ESBR,这与其它研究的结果是一致的^[7],这应与SSBR的分子链段结构和复杂的磨损机理有关,有待进一步研究。总的说来,白炭黑补强的SSBR硫化胶平衡了磨损、抗湿滑性能和滚动阻力三方面性能,特别适合路况较好、对抗湿滑性能及滚动阻力要求较高的使用环境。

根据研究,可以用60℃下的动态复数模量(E^*)衡量轮胎的转弯性能,采用0℃下的 $1/E^*$ 表

征冰路面抓着性能,损耗模量($E''/1.8E^*$)表征干路面抓着性能,以评价胎面胶的操纵安全性^[9]。SSBR与ESBR的路面抓着性能如表2所示。

表2 SSBR与ESBR的路面抓着性能

粘弹参数	SSBR	ESBR
E^* (60℃)	7.72	10.91
$1/E^*$ (0℃)	0.035 4	0.038 1
$E''/1.8E^*$ (0℃)	0.305	0.105

从表2可以看出,SSBR硫化胶的 E^* 明显比ESBR低,说明SSBR胎面胶的转弯安全性明显好于ESBR。同时,SSBR在0℃下的 $1/E^*$ 略低于ESBR,表明前者冰路面的抓着力略逊于后者。SSBR在0℃下的 $E''/1.8E^*$ 相比ESBR提高了约190%,表明SSBR具有优异的干路面抓着性能。综合研究表明,SSBR在降低滚动阻力和提高抗湿滑性能方面具有良好的应用价值,这是SSBR分子链的高乙烯基和苯乙烯基链段结构决定的。

2.2 白炭黑-SSBR相互作用

为改善白炭黑填充SSBR体系的加工和动态性能,进一步研究了加工温度对白炭黑-SSBR相互作用的影响。不同加工温度下白炭黑/SSBR复合体系交联密度与物理性能如表3所示。

表3 不同加工温度下白炭黑/SSBR复合体系交联密度与物理性能

项 目	混炼温度/℃				
	90	110	130	150	170
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	7.39	8.18	8.32	8.48	8.90
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	82	88	86	87	97
硫化胶性能(151℃ $\times$ 25 min)					
100%定伸应力/MPa	3.41	3.38	2.97	3.34	3.81
300%定伸应力/MPa	9.36	10.22	9.12	9.97	11.22
拉伸强度/MPa	24.8	29.7	29.6	28.4	29.9
拉断伸长率/%	653	732	743	695	667
1级裂口增长疲劳次数 $\times 10^{-4}$	8	14	16	16	16
10^4 次疲劳裂口增长长度/mm	0.21	0.51	0.10	0.75	0.75

从表3可以看出,随着加工温度的提高,交联密度逐渐提高,表明体系物理交联和化学交联总体提高。相应地,定伸应力有所提高,而拉断伸长率因为分子链的限制性运动而略有下降。门尼粘度在高温下提高明显,这应与白炭黑的絮凝有关^[10],对挤出加工不利。高温混炼对应硫化胶的裂纹扩展速度亦加快。

分析认为,对于相同硫化体系,体系交联密度的提高主要来自填料与橡胶之间的物理交联作用。为证实这一点,进一步通过AFM在轻敲模式下对白炭黑-SSBR相互作用进行观察,结果如图2所示。

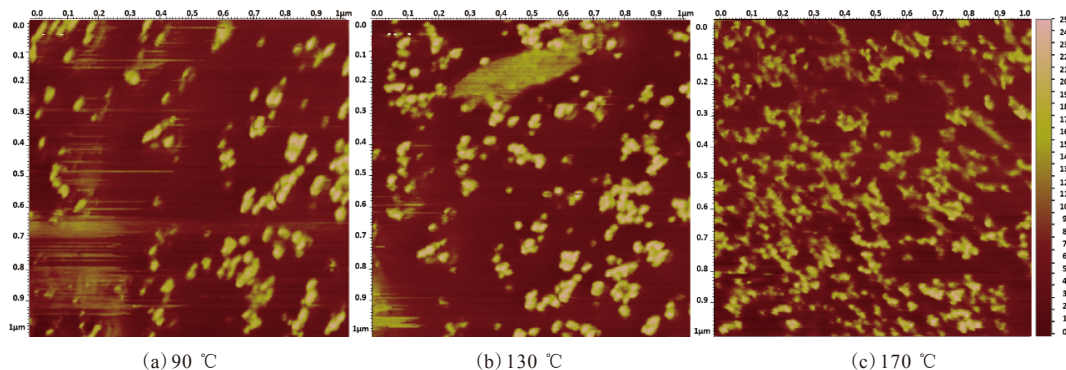


图2 不同混炼温度下白炭黑/SSBR复合材料的AFM照片

下,适当提高加工温度有利于机械强度的改善,但过高的加工温度对动态疲劳裂纹扩展等性能并不有利,需要综合衡量。从表3可以看到,随着混炼加工温度的提高,裂纹疲劳增长速度的确呈现了先减小再增大的趋势。

2.3 白炭黑依赖温度的絮凝作用

因为白炭黑自身硅烷醇的表面结构,高温加工将使白炭黑的絮凝现象加剧^[11-12],导致挤出胎面的气孔等加工问题,出现异常的花纹沟裂等成品轮胎质量问题。流变学手段可以提供聚合物微观结构的变化^[12],通过ARES高级流变扩展系统对此特定的白炭黑/SSBR配方体系的粒子絮凝行为进行研究。

白炭黑/SSBR复合体系动态温度扫描结果如图3所示,扫描均由加热和冷却循环过程组成。

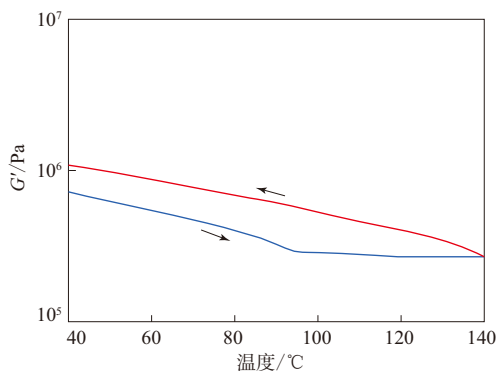


图3 白炭黑/SSBR复合体系动态温度扫描

从图2可以看出,随着加工温度的提高,亮区区域增大,反映了白炭黑-SSBR的相互作用增强,即玻璃态结构在AFM轻敲模式下的响应^[11],直接证实了随着加工温度的提高填料-SSBR相互作用会有所加强。这表明在白炭黑充分改性的前提

从图3可以看出,白炭黑在温升过程中形成的絮凝网络在在高温段较为明显,橡胶随着温度的不断提高解缠结而导致的储能模量(G')下降趋势因为白炭黑絮凝网络的不断生成而趋于减缓。降温以后, G' 单调升高,而没有回到初始值。这仍然要从填料-填料、聚合物-填料相互作用来解释。

(1)降温过程中,分子刚性增大,模量提高,但这升降温过程中,基体本身有没有提供额外的贡献,如结构重排导致的取向或自由基自交联。为此,对SSBR基体进行了完全相同的动态温度扫描(见图4),证实了橡胶基体本身在温度升降循环过程中对 G' 单调升高没有额外贡献,同时也排除了橡胶体系在试验过程中降解对模量变化的干扰。(2)聚合物-填料相互作用为稳定的共价键作用,在温度升降循环过程也不会有明显变化,即结合胶含量保持不变。(3)不可逆的粒子絮凝贡献增量模量,因此温升过程产生的粒子絮凝网络是最终 G' 的增量。实际上,升温导致的基体流动性提高和解缠也有助于絮凝过程的实现。

本试验直接证实了白炭黑絮凝结构在高粘度高缠结的复合橡胶体系中依然存在,此效应不能忽略。简言之,粒子絮凝过程是网络结构的重建,形成了紧凑的分形结构,此过程的不可逆性构成了 G' 增量,这是因为絮凝的分形粒子网络结构具有更低的吉布斯自由能^[12]。考虑到疲劳裂纹的扩展问题,絮凝过程在混炼胶加工过程中应该加以

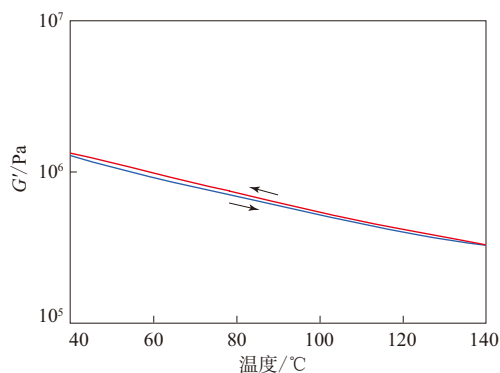


图4 SSBR基体动态温度扫描

严格控制。

3 结论

(1) 白炭黑填充的SSBR体系相较于ESBR明显改善抗湿滑性能、干路面抓着力、转弯性能和滚动阻力,而在磨耗和冰路面抓着力方面略逊于白炭黑填充的ESBR。

(2) 在140~150℃的混炼加工温度下,复合体系可以得到较好的控制,从而获得良好的物理性能和较低的疲劳裂纹扩展速度。

参考文献:

- [1] 薛凤先,王泽鹏,朱由锋. 轮胎滚动阻力(因素)测定和数字计算方法[J]. 橡胶工业,2006,53(3):174-178.

- [2] 吴桂忠,郑光亮,曲学新. 影响轿车子午线轮胎滚动阻力的因素初探[J]. 轮胎工业,2001,21(3):131-134.
- [3] 刘其林,董长征. 降低轮胎滚动阻力方法的初步探讨[J]. 轮胎工业,1999,19(4):131-136.
- [4] 蒋琦,张新华. 节能环保重载轮胎研发的技术路径及产业化价值[J]. 橡胶工业,2012,59(3):51-57.
- [5] Brant D A, Miller W G, Flory P J. Energy Estimates for Statistically Coiling Polypeptide Chains[J]. Journal of Molecular Biology, 1967, 23(1):47-65.
- [6] 孙晋,宋义虎,郑强,等. 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷的合成及其在SSBR/SiO₂复合体系中偶联效果研究[J]. 高分子学报, 2007,50(5):446-450.
- [7] 王元霞,吴友平,赵素合. SSBR和ESBR胎面胶性能研究[J]. 橡胶工业,2009,56(8):468-471.
- [8] John T. Fillers for Balancing Passenger Tire Tread Properties[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003,75(3):527-547.
- [9] Futamura S. Analysis of Ice and Snow Traction of Tread Material[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996,69(4):648-653.
- [10] 林桂,吴友平,钱燕超,等. 纳米填料/橡胶体系在贮存中的结构形态变化(I):填料与橡胶及填料与填料的相互作用[J]. 合成橡胶工业,2004,27(5):324-329.
- [11] Robertson C G, Lin C, Bogoslovov R, et al. Flocculation, Reinforcement and Glass Transition Effects in Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 84(4):507-519.
- [12] Wu X J, Wang Y, Yang W, et al. A Rheological Study on Temperature Dependent Microstructural Changes of Fumed Silica Gels in Dodecane[J]. Soft Matter, 2012,8(40):10457-10463.

收稿日期:2017-10-06

Viscoelastic and Processing Properties of Silica-filled SBR Composites

SU Juqiao^{1,2}, ZHAO Zhongguo², LIAO Xia², YANG Qi²

(1. Guizhou Tire Co., Ltd, Guiyang 550005, China; 2. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The properties of silica-filled SSBR and ESBR composites were investigated by DMA, AFM and toluene swelling. The results showed that, compared with silica-filled ESBR composites, the wet skid resistance, dry grip, cornering and rolling resistance of silica-filled SSBR composites were better, but wear resistance and ice grip were worse slightly. Meanwhile, it was found that when the processing temperature was in the range of 140~150℃, the silica flocculation network could be better controlled and the resulted composites possessed good physical properties and low crack growth rate.

Key words: silica; SSBR; flocculation network; wet skid resistance; rolling resistance

欢迎订阅2018年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志