

炭黑在溶聚丁苯橡胶和丁基橡胶中的分散与相互作用

傅国娟,曲明,史新妍*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:采用高结构炭黑N234分别填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)和丁基橡胶(IIR),对比研究填料在两种胶中的分散与相互作用,探究IIR替代SSBR提高胎面胶性能的可能性。结果发现:填料在IIR中的分散性较差,填料-填料相互作用更强,而在SSBR混炼胶中,填料-橡胶相互作用更强。相同硫化体系下,SSBR硫化胶的拉伸强度随炭黑用量增大呈线性增大,而IIR硫化胶在炭黑用量为30份时拉伸强度达到最大值,在炭黑高填充量下,其撕裂强度远高于SSBR。动态力学性能分析表明,IIR可以部分替代SSBR用于胎面胶,改善冬季轮胎或赛车轮胎的抓着性能。

关键词:溶聚丁苯橡胶;丁基橡胶;炭黑;胎面胶;动态性能

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ333.1/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)02-0074-05

由于对汽车安全、舒适、节能的要求逐渐提高,相应地,轮胎也要求具有优异的抗湿滑性能、耐磨性能和低滚动阻力特性,这3项性能被称为“魔鬼三角”。近年来,白炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)已广泛用于胎面胶,能够较好地改善这三方面的性能。为了进一步改善轮胎的性能,基于丁基橡胶(IIR)的结构和特殊的动态力学性能,即IIR含有密集的侧甲基,并且主链有相对高的饱和度,使链段的弛豫阻力增大,内耗较高,其损耗因子($\tan\delta$)不小于0.5的温度范围宽为65℃^[1],设想在胎面胶中加入IIR,可能对轮胎的抗湿滑性能有一定的改善,但国内外对炭黑填充IIR的性能研究较少。

本工作选用胎面胶常用的高结构炭黑N234分别填充IIR和SSBR,对比研究填料在两种胶料中的分散与相互作用,探讨IIR用于轮胎胎面胶的可能性和优势。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR(RB301)和SSBR(Buna VSL 4526-0 HM),德国朗盛化学有限公司产品;炭黑N234,卡博特化工有限公司产品;硬脂酸,广州金昌盛科技有限

公司产品;氧化锌(ZnO-80)、硫黄(S-80)、促进剂(CBS-80,DPG-80),莱茵化学有限公司产品。

1.2 基本配方

试验基本配方为:IIR(SSBR) 100,硬脂酸 2.5,氧化锌 2.5,硫黄 2,促进剂DPG-80 2.5,促进剂CBS-80 2.2,炭黑 变量。

1.3 试样制备

首先,采用美国法勒尔有限公司的KO MK4型密炼机进行密炼:初始温度 50℃,混炼温度 120~140℃,混炼时间 6 min。加料顺序:IIR(SSBR)→2/3炭黑→硬脂酸→剩余1/3炭黑→氧化锌→共混。然后,采用美国Reliable橡塑机械有限公司的6×13两辊开炼机进行开炼:辊温 40℃,薄通3次,依次加入促进剂和硫黄,左右各3刀打三角包,下片。

1.4 性能测试

结合胶含量测定。精确称取IIR(SSBR)0.5 g(m_1)封包于已知质量(m_2)的清洁镍网中,室温下浸于100 mL环己烷(正丁烷)中96 h,换新溶液再浸泡72 h,取出镍网真空干燥至恒质量(m_3),根据下式计算结合胶含量(ϕ):

$$\phi = (m_3 - m_2 - m_1 w_r) / m_1 w_r$$

式中, w_r 和 w_i 分别为混炼胶中填料和橡胶的质量分数。

混炼胶加工性能。采用美国阿尔法科技有限公司的RPA2000型橡胶加工分析仪,按照ASTM

作者简介:傅国娟(1988—),女,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶改性和加工方面的研究。

*通信联系人

D 6204《转子流速计测定橡胶非硫化流变特性的标准试验方法》以剪切模式对混炼胶进行连续4次应变扫描,测试条件为:温度 100 ℃,应变 0.28%~100%,频率 1 Hz。

硫化胶动态力学性能。采用德国GABO公司的EPLEXOR 500N型动态力学分析仪测试,条件为:频率 10 Hz,温度 -100~+100 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹。

拉伸性能。采用英国英斯特朗公司的3365型电子万能试验机,按照ASTM D 412《橡胶拉伸性能测定》测定。

其他性能均按相应的国标进行测试。

2 结果与讨论

2.1 结合胶含量

结合胶含量可表征填料与橡胶间的相互作用,结合胶含量越大,填料的补强性越好^[2-3]。IIR和SSBR混炼胶中结合胶含量如表1所示。

表1 IIR和SSBR混炼胶中结合胶质量分数

胶 种	炭黑用量/份			
	15	30	45	60
IIR	0.037 6	0.085 0	0.146 5	0.173 5
SSBR	—	0.159 6	0.311 9	0.505 1

当炭黑用量为15份时,在SSBR中无法测得结合胶含量,而在IIR中却能够测得,说明填料在IIR中的分散性比在SSBR中差。填料在IIR中用量较低时,即聚集形成填料网络,使填料与橡胶的相互作用变强。随着填料用量的增大,填料与橡胶间的接触面积增大,较多橡胶吸附在炭黑粒子表面而形成结合胶,结合胶在两者中的含量不断增大。SSBR的结合胶含量远大于IIR,说明填料与SSBR的相互作用较强。

2.2 门尼粘度

IIR和SSBR混炼胶的门尼粘度如图1所示。从图1可以看出,随着炭黑用量的增大,SSBR和IIR的门尼粘度均升高,这是由于填充炭黑后,部分橡胶分子链吸附在炭黑粒子表面,增大了炭黑粒子的有效填充体积。未加入炭黑时,IIR的门尼粘度值比SSBR低,但当炭黑用量为15份时,IIR的门尼粘度显著增大,之后缓慢上升,而SSBR的门尼粘度一直随炭黑用量几乎呈线性增大,但均低于IIR,二

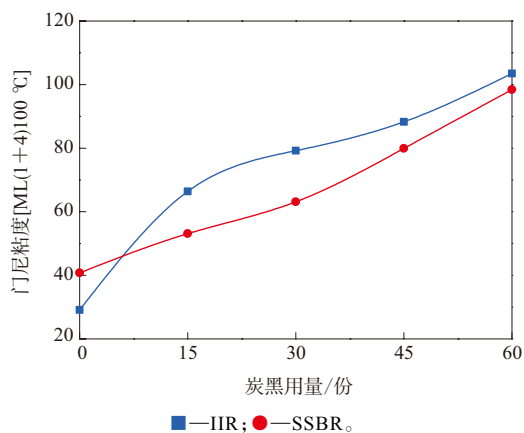
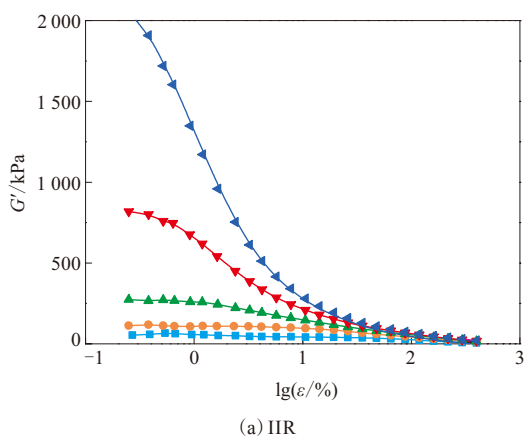


图1 IIR和SSBR混炼胶的门尼粘度

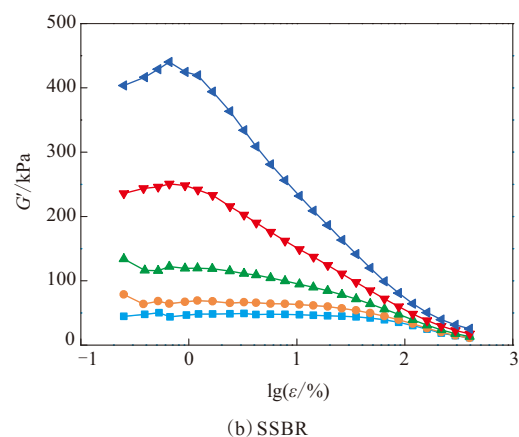
者存在较大区别。这说明填料在IIR中不易分散,IIR的加工性能远不如SSBR。

2.3 填料-填料和填料-橡胶相互作用

IIR和SSBR混炼胶的储能模量(G')-应变(ε)曲线如图2所示。从图2可以看出:应变很小时,IIR



(a) IIR



(b) SSBR

炭黑用量/份: ■—0; ●—15; ▲—30; ▼—45; ▲—60。

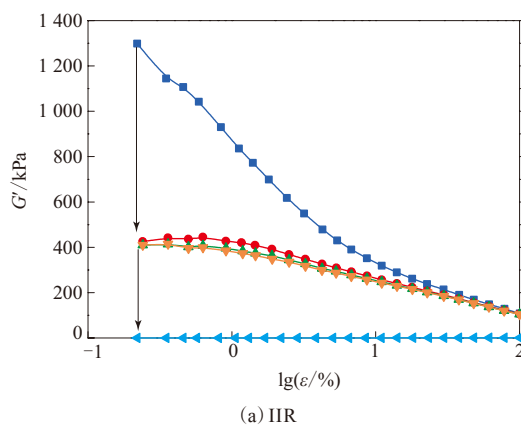
图2 IIR和SSBR混炼胶的 G' -lg ε 曲线

和SSBR的储能模量均随炭黑用量增大呈非线性增大;随着应变振幅的增大,储能模量呈典型的非线性下降。这就是所谓的Payne效应,并且炭黑用量越大,Payne效应越明显^[4-5]。IIR的Payne效应明显高于SSBR,主要是由于填料在IIR中不易分散。

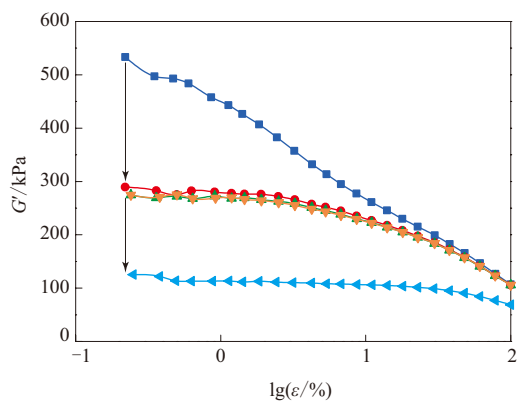
Payne效应主要与聚合物基体内形成的填料网络有关^[6-7]。包覆在填料网络内的橡胶至少部分“固定”,就应力-应变性能而言已失去弹性体的特征。因此,填料的有效体积会因填料网络化而大幅提高,进而提高模量。增大应变振幅会打破填料网络而释放包覆橡胶,降低模量。Payne效应可作为填料网络化的量度^[8-9]。为明确分析填料-填料和聚合物-填料的相互作用,对填充炭黑的胶料采用橡胶加工分析仪进行连续4次应变扫描。以填充45份炭黑为例,结果如图3所示。

从图3可以看出,连续4次应变扫描曲线明显不同。填充45份炭黑时,第1次应变扫描曲线明显

高于后3次扫描曲线,并且后3次扫描曲线基本重合。推测体系中有填料网络存在,在第1次应变扫描时填料网络遭到破坏,且不能瞬时恢复,而后3次扫描为填料网络完全破坏的理想胶料,随应变增大发生的是可逆的填料-橡胶相互作用的破坏与恢复,因此利用第1次应变扫描与第4次应变扫描初始模量之差($G_1' - G_4'$)来表征填料-填料的相互作用,用第4次应变扫描与未加填料混炼胶应变扫描的初始模量之差($G_4' - G_0'$)来表征填料-橡胶的相互作用,如图4所示。



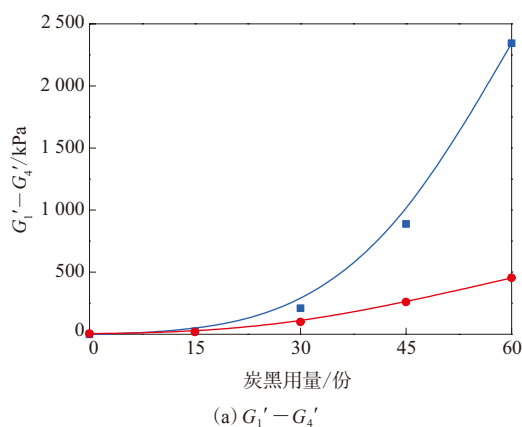
(a) IIR



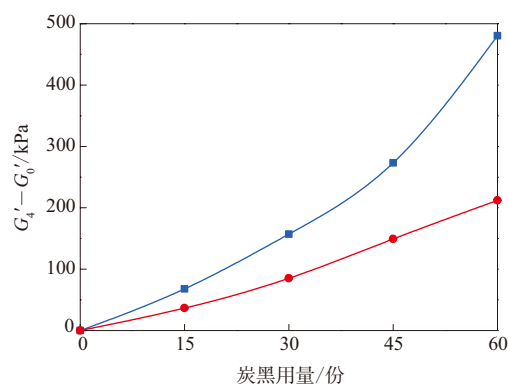
(b) SSBR

■, ●, ▲, ▼—第1~4次扫描; ◀—未填充。

图3 IIR和SSBR混炼胶的连续4次应变扫描曲线



(a) $G_1' - G_4'$



(b) $G_4' - G_0'$

注同图1。

图4 $G_1' - G_4'$ 和 $G_4' - G_0'$ 与填料用量的关系曲线

从图4(a)可以看出,填充30份炭黑时,填料-填料相互作用明显增大,说明IIR和SSBR在填充30份炭黑时开始形成填料网络。IIR的填料-填料相互作用明显大于SSBR,说明填料在IIR中容易团聚,不易分散,加工性能不如SSBR好。从图4(b)可以看出,IIR的模量差值高于SSBR,而在静态下测得的结合胶含量是IIR低于SSBR,即填料与IIR

的相互作用弱于SSBR,表明应变为0.28%~100%的4次扫描并不能完全打破橡胶中的填料网络,因此IIR呈现的模量差值仍然高于SSBR,其中还有部分填料网络在起作用。

2.4 动态力学性能

由于某些轮胎性能涉及的频率太高而无法测量,因此可应用时间-温度等效定律(即WLF温度-频率转换定律)将频率降低至较低温度下可测量的水平。在10 Hz下折算的温度可作为轮胎胶料聚合物和填料开发的判据^[10]。从粘弹性看,能满足高性能轮胎要求的理想材料在50~80℃下应具有低 $\tan\delta$,以降低滚动阻力和节能^[11]。炭黑用量对IIR和SSBR的 $\tan\delta$ 的影响如图5所示。

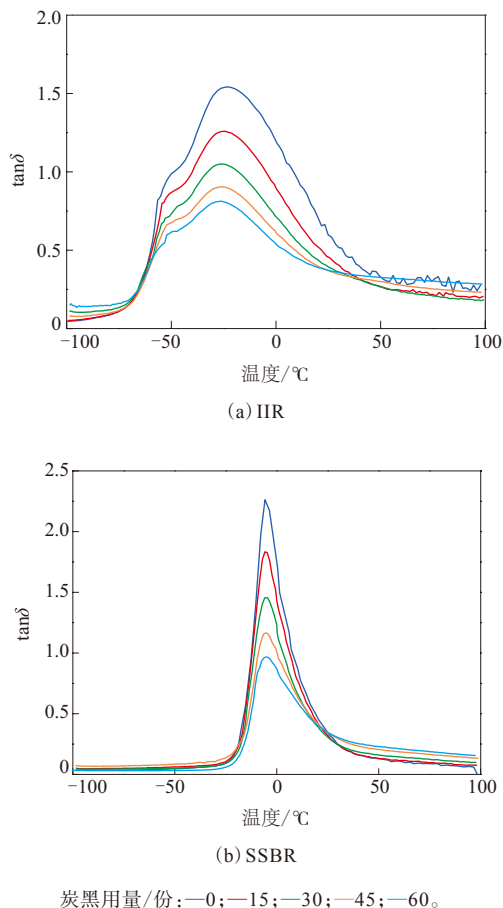


图5 炭黑用量对IIR和SSBR的 $\tan\delta$ 的影响

从图5可以看出,IIR在高于50℃后随着炭黑用量的增大, $\tan\delta$ 先减小后增大,填充30份炭黑时达到最低值;但SSBR的 $\tan\delta$ 在高于50℃后随着炭黑用量的增大而增大,因此就降低轮胎的滚动阻

力而言,IIR填充30份炭黑最佳,SSBR的填料用量越大,滚动阻力越高。

为了获得高抗滑和湿抓着性能,理想的材料还应在-20~0℃下具有高滞后特性,即高 $\tan\delta$ ^[11]。以填充30份炭黑为例,对比IIR与SSBR胶料的动态性能,如图6所示。

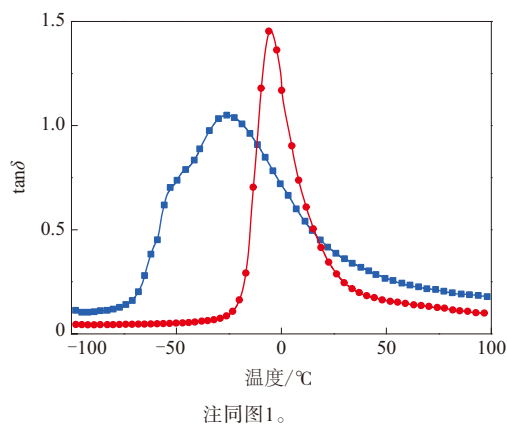


图6 填充30份炭黑的IIR和SSBR的 $\tan\delta$ -温度关系曲线

从图6可以看出,IIR的 $\tan\delta$ 在-20~-10℃内远高于SSBR,而在-10~0℃内又低于SSBR,说明IIR对提高轮胎的抗湿滑性能效果较好,但并不能完全替代SSBR。另外,在-60~-10℃下,IIR胶料的 $\tan\delta$ 值远高于SSBR,说明将IIR用于冬季轮胎或赛车轮胎可提高抓着力。

2.5 物理性能

IIR和SSBR硫化胶的物理性能如表2所示。从表2可以看出:在硫化体系相同的条件下,SSBR的拉伸强度随着填料用量的增大几乎呈线性增大,

表2 IIR和SSBR硫化胶的物理性能

项 目	炭黑用量/份				
	0	15	30	45	60
IIR					
100%定伸应力/MPa	0.53	0.68	0.92	1.38	1.94
300%定伸应力/MPa	1.05	1.57	2.32	4.38	6.24
拉伸强度/MPa	8.24	16.91	20.13	18.91	15.81
拉断伸长率/%	693	768	827	713	635
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	8	24	23	42	45
SSBR					
100%定伸应力/MPa	0.72	0.77	1.80	2.94	5.58
300%定伸应力/MPa	1.60	5.20	9.80	16.19	26.85
拉伸强度/MPa	1.67	9.13	15.44	21.28	26.35
拉断伸长率/%	306	398	391	365	292
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9	20	25	27	22

注:硫化条件为160℃×45 min。

撕裂强度逐渐增大;IIR填充30份炭黑时,拉伸强度和拉伸伸长率均达到最大值,炭黑用量超过45份后,其拉伸强度明显低于SSBR,但撕裂强度在炭黑用量超过45份后远大于SSBR,说明高填充量下IIR胎面胶的抗刺扎性能优于SSBR。

3 结论

(1) 炭黑在IIR中分散性比在SSBR中差,在低填充量下炭黑即出现聚集,Payne效应明显高于SSBR,而炭黑与SSBR的相互作用较强;IIR混炼胶的门尼粘度高于SSBR混炼胶,其加工性能不如SSBR。

(2) 炭黑填充IIR硫化胶的 $\tan\delta$ 值在 $-20\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内远高于SSBR,而在 $-10\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内低于SSBR,说明IIR对提高轮胎抗湿滑性能有一定效果;在 $-60\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,IIR硫化胶 $\tan\delta$ 远高于SSBR,说明IIR用于冬季轮胎或赛车轮胎可提高抓着力。

(3) 在相同硫化体系下,SSBR硫化胶的拉伸强度随着炭黑用量的增大呈线性增大,而IIR填充30份炭黑时,拉伸强度达到最大值,撕裂强度在炭黑用量超过45份后远大于SSBR。

致谢:感谢德国朗盛化学的支持。

参考文献:

- [1] 何显儒,张俊,黄光速,等. 丁基橡胶的阻尼性能及其应用[J]. 合成橡胶工业,2003,26(3):181-184.

- [2] 方亮,李秋影,许海燕,等. 炭黑表面活性对填料网络和填料与橡胶之间相互作用的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2008,34(5):684-687.
- [3] Choi S S. Filler-Polymer Interactions in Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds[J]. Korea Polymer Journal,2001,9(1):45-50.
- [4] Ma J H, Zhang L Q, Wu Y P. Characterization of Filler-Rubber Interaction, Filler Network Structure, and Their Effects on Viscoelasticity for Styrene-Butadiene Rubber Filled with Different Fillers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B,2013,52(8):1128-1141.
- [5] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science,1962,6(19):57-63.
- [6] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology,1998,71(3):520-589.
- [7] 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.
- [8] Berriot J, Lequeux F, Monnerie L, et al. Filler-Elastomer Interaction in Model Filled Rubbers, a ^1H -NMR Study[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2002,307:719-724.
- [9] Choi S S. Filler-Polymer Interactions in Both Silica and Carbon Black-filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds[J]. Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics,2001,39(4):439-445.
- [10] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响[J]. 轮胎工业,2007,27(10):579-584.
- [11] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,1999,72(2):430-448.

收稿日期:2015-08-22

Dispersion and Interaction of Carbon Black in SSBR and IIR

FU Guojuan, QU Ming, SHI Xinyan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, the dispersion of high structure carbon black N234 in SSBR and IIR and the rubber-filler interaction, filler-filler interaction were investigated, and the possibility of using IIR to replace SSBR in the tread compound was explored. The results showed that, the filler dispersion in IIR was worse than in SSBR, and the filler-filler interaction in IIR was stronger, while the filler-rubber interaction was stronger in SSBR. With same curing system, the tensile strength of SSBR vulcanizate increased linearly with the addition level of carbon black, however the tensile strength of IIR vulcanizate with 30 phr carbon black reached maximum, and the tear strength of IIR was much higher than SSBR at high filling level. The dynamic property analysis showed that, the grip performance of winter tire or race tire IIR was improved by using IIR to replace part of SSBR in the tread compound.

Key words: SSBR; IIR; carbon black; tread compound; dynamic property