

白炭黑/丁苯吡橡胶/顺丁橡胶复合材料的性能研究

张莉¹, 王虹¹, 翟军², 王宝庆², 张立群¹, 王益庆^{1,3*}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 淄博张店东方化学股份有限公司, 山东 淄博 255071; 3. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要: 对比研究白炭黑填充溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶(BR)、乳聚丁苯橡胶/BR和丁苯吡橡胶(VPSBR)/BR复合材料的性能。结果表明: 白炭黑在VPSBR/BR并用胶中的分散较好, 相应胶料定伸应力较高, 0℃下的 $\tan\delta$ 较大, 耐磨性能较好; 提高VPSBR/BR并用胶中BR用量可降低胶料60℃下的 $\tan\delta$, 且耐磨性能变化不大。

关键词: 丁苯吡橡胶; 顺丁橡胶; 白炭黑; 分散性; 耐磨性能; 抗湿滑性能

中图分类号: TQ333.1/.2; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)03-0133-05

白炭黑为橡胶第二大补强填料, 与炭黑相比其补强胶料滚动阻力低, 能耗小, 对干、湿路面均有相当好的抓着力^[1], 适用于制备绿色轮胎, 近年来在橡胶工业应用发展迅速。但白炭黑极性较强, 与非极性橡胶结合不好, 易团聚, 致使其本身的补强作用不能有效发挥, 限制了其在橡胶中的应用。丁苯橡胶(SBR)作为第一大合成橡胶, 与白炭黑的复合成为研究热点。溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有耐磨、耐屈挠和耐低温以及生热低、滚动阻力小等优点, 其综合性能优于乳聚丁苯橡胶(ESBR), 但逊于顺丁橡胶(BR)。SSBR的优良性能源于阴离子聚合, 相对分子质量及其分布可进行最优化设计, 但由于其合成条件严格, 导致其市场价格昂贵, 应用受限。ESBR目前生产规模最大, 国内发展迅速, 因此很多研究均致力于ESBR与白炭黑的复合应用。SBR极性弱, 与白炭黑结合能力差, 故大部分研究使用偶联剂对白炭黑进行表面改性^[2-3], 该方法有效降低了白炭黑的表面能, 减弱了填料的网络化^[4]。

新型丁苯吡橡胶(VPSBR)是加入第三单体4-乙烯基吡啶与苯乙烯、丁二烯乳液聚合制备的三元共聚物, 含有极性很强的吡啶基团, 白炭黑在其中的分散性及界面结合均有望提高。本工作采用VPSBR并用BR与白炭黑进行复合, 并与白炭黑

填充的SSBR/BR和ESBR/BR并用体系进行对比, 以期制备高性能轿车轮胎胎面胶新材料提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯吡胶乳, 4-乙烯基吡啶质量分数为0.03, 苯乙烯质量分数为0.2, 固形物质量分数为0.4, 淄博张店东方化学股份有限公司产品; SSBR、BR和白炭黑(牌号1371), 固特异公司提供; ESBR, 牌号SBR1502, 中国石油吉林石化公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方						份
组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
SSBR	80	0	0	0	0	
ESBR	0	80	0	0	0	
VPSBR	0	0	80	70	60	
BR	20	20	20	30	40	

注: 配方其余组分及用量分别为白炭黑 56, 偶联剂Si69 3, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 2.75, 促进剂 3.1, 硫黄 1.5。

1.3 试样制备

将丁苯吡胶乳置于pH值为1的盐酸溶液中破乳, 洗涤烘干, 得VPSBR。

将SBR和BR塑炼后在开炼机上加入白炭黑和其他配合剂, 停放16 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150℃× t_{90} 。

作者简介: 张莉(1988—), 女, 广西北海人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事橡胶纳米复合材料的性能研究。

*通信联系人

1.4 测试分析

(1) 硫化特性。采用北京环峰化工机械实验厂生产的P3555B2型盘式硫化仪进行测试,测试温度为150℃。

(2) 橡胶加工性能。采用美国阿尔法科技有限公司生产的RPA2000型橡胶加工分析仪对混炼胶和硫化胶试样进行应变(ϵ)扫描。混炼胶测试条件为:温度 60℃,频率 1 Hz,应变 0.28%~400%;硫化胶测试条件为:温度 60℃,频率 1 Hz,应变 0.28%~40%。

(3) 物理性能。按照相应国家标准在深圳新三思材料检测有限公司生产的CMT4104型电子拉力机上进行测试。

(4) 耐磨性能。采用江苏明珠试验机械有限公司生产的MH-74型阿克隆磨耗机按照相应国家标准进行测试,受力为26.7 N。采用上海第三光学仪器厂生产的光学显微镜观察磨耗表面形貌。

(5) 动态力学性能。采用法国01dB-Mettravib公司生产的VA3000型动态力学分析仪对硫化胶试样进行温度扫描,测试条件为:拉伸模式,应变 0.1%,频率 10 Hz,温度 -20~+90℃。

(6) 扫描电子显微镜(SEM)分析。采用日本日立公司生产的S4800型SEM对硫化胶试样冷冻脆断面进行观察,分析填料在橡胶基体中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 填料网络结构

Payne效应的强弱能够反映填料网络的强弱。各试验配方混炼胶的剪切储能模量(G')- $\lg\epsilon$ 曲线如图1所示。

从图1可以看到,相对于SSBR/BR并用体系,VPSBR/BR并用体系的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线平台区变长、 $\Delta G'$ 变小,即Payne效应较弱,填料网络强度较小,侧面反映了白炭黑在VPSBR/BR并用体系中分散较好。此外,随着VPSBR/BR并用体系中BR用量的增大,混炼胶的初始剪切储能模量增大,Payne效应变化不大,这主要与VPSBR结构密切相关,VPSBR分子链上存在极性很强的吡啶基团,而白炭黑表面存在大量极性的羟基,两者之间形成较

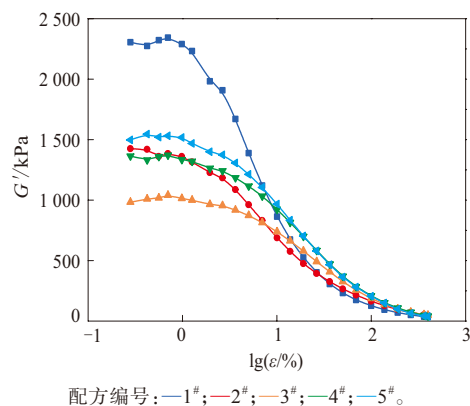


图1 各试验配方混炼胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线

强的相互作用力,既促进了界面的结合,又在一定程度上促进了白炭黑的分散。

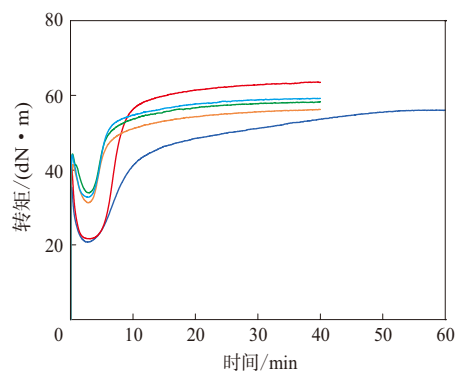
2.2 硫化特性

各试验配方胶料的硫化特性参数如表2所示,硫化曲线如图2所示。

表2 各试验配方胶料的硫化特性参数

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
t_{10}/min	5.10	5.43	3.88	3.97	3.95
t_{50}/min	8.82	7.20	5.18	5.22	5.20
t_{90}/min	35.10	13.78	18.32	16.03	15.33
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	20.73	21.62	31.28	33.93	32.73
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	56.07	63.62	56.19	58.27	59.27
$\Delta M^{(1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	35.34	42.00	25.19	24.37	26.54

注:1) $M_H - M_L$ 。



注同图1。

图2 各试验配方胶料的硫化曲线

从表2可以看出:SSBR/BR并用体系的硫化时间最长;VPSBR/BR并用体系中,随着BR用量的增大,复合材料的 t_{90} 缩短。这是由于VPSBR具有位阻效应较大的苯环和吡啶环侧基,对交联网络形成一定的阻碍作用,而BR分子链比较柔顺,

没有产生位阻效应的侧基,因此,随着并用胶中BR用量的增大,硫化反应活化能下降,使得硫化速度加快。

2.3 物理性能

各试验配方硫化胶的物理性能如表3所示。

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	77	77	76	78	79
100%定伸应力/MPa	2.7	2.7	3.4	3.7	3.8
300%定伸应力/MPa	11.9	11.1	14.8	14.3	14.2
拉伸强度/MPa	16.3	15.3	16.1	16.0	15.9
拉断伸长率/%	386	380	335	337	345
拉断永久变形/%	12	8	6	8	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	42	37	39	41

从表3可以看出:不同橡胶并用体系的拉伸强度和撕裂强度差别不大,VPSBR/BR并用体系的100%和300%定伸应力均高于SSBR/BR和ESBR/BR并用体系;提高VPSBR/BR并用体系中BR用量后,硫化胶的邵尔A型硬度、拉断伸长率和撕裂强度有所增大,定伸应力变化不大。

2.4 动态力学性能

各试验配方硫化胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图3所示,0和60℃下的tanδ如表4所示。

对于填充相同种类和用量填料的橡胶材料,

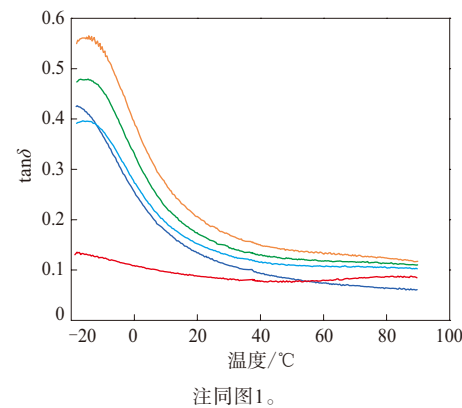


图3 各试验配方硫化胶的tanδ-温度曲线

温度/℃	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
0	0.255	0.108	0.390	0.332	0.273
60	0.074	0.079	0.132	0.117	0.107

粘弹性是影响其抗湿滑性能和滚动阻力的主要因素。0℃下的tanδ可以很好地表征材料的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好。从图3可以看出,VPSBR/BR硫化胶的tanδ-温度曲线均位于SSBR/BR硫化胶的上方,即VPSBR/BR硫化胶0℃下的tanδ值均比SSBR/BR硫化胶高,在一定程度上说明VPSBR/BR硫化胶的抗湿滑性能优异。60℃下的tanδ可以表征材料的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越小。从表4可以看出,随着BR用量的增大,VPSBR/BR硫化胶60℃下的tanδ减小,即滞后损失减小,反映滚动阻力减小,虽然仍比SSBR/BR和ESBR/BR硫化胶60℃下的tanδ高,但数值上已经能够满足低滚动阻力轮胎的要求。

各试验配方硫化胶的G'-lgε曲线如图4所示,tanδ-lgε曲线如图5所示。

从图4可以看出,硫化胶的G'变化趋势没有因为橡胶的硫化而发生变化。从图5可以看出,

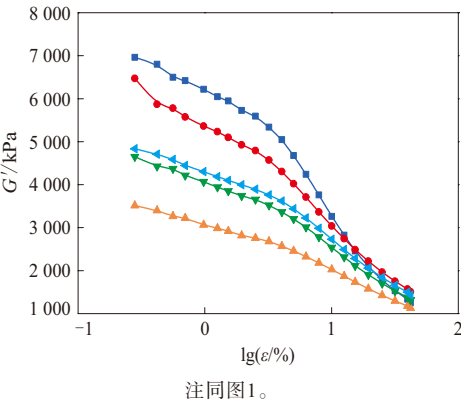


图4 各试验配方硫化胶的G'-lgε曲线

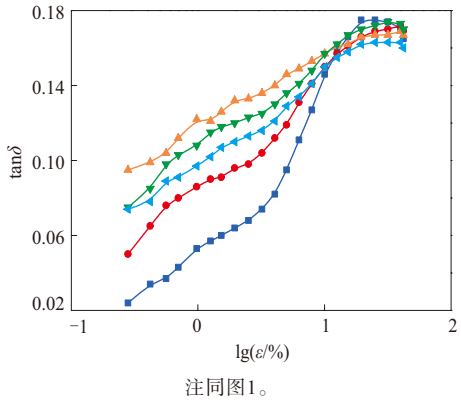


图5 各试验配方硫化胶的tanδ-lgε曲线

VPSBR/BR并用体系中,随着BR用量的增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 下降。由于BR分子链结构比较规整,侧基少且体积小,产生的滞后损失小,因此滚动阻力低;VPSBR分子链上带有刚性苯环和吡啶环,且吡啶基团具有极性,相比之下,VPSBR产生的滞后损失较大。因此,VPSBR/BR硫化胶的滞后损失会随并用胶中BR用量的增大而减小。

2.5 耐磨性能

各试验配方硫化胶的密度和阿克隆磨耗量如

表5所示。试样进行阿克隆磨耗试验后的表面形貌如图6所示。

从表5可以看出,VPSBR/BR硫化胶的磨耗性能最为优异,提高BR用量,耐磨性能略微降低。

表5 各试验配方硫化胶的密度和阿克隆磨耗量

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.178	1.179	1.203	1.197	1.196
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.139	0.159	0.078	0.076	0.075

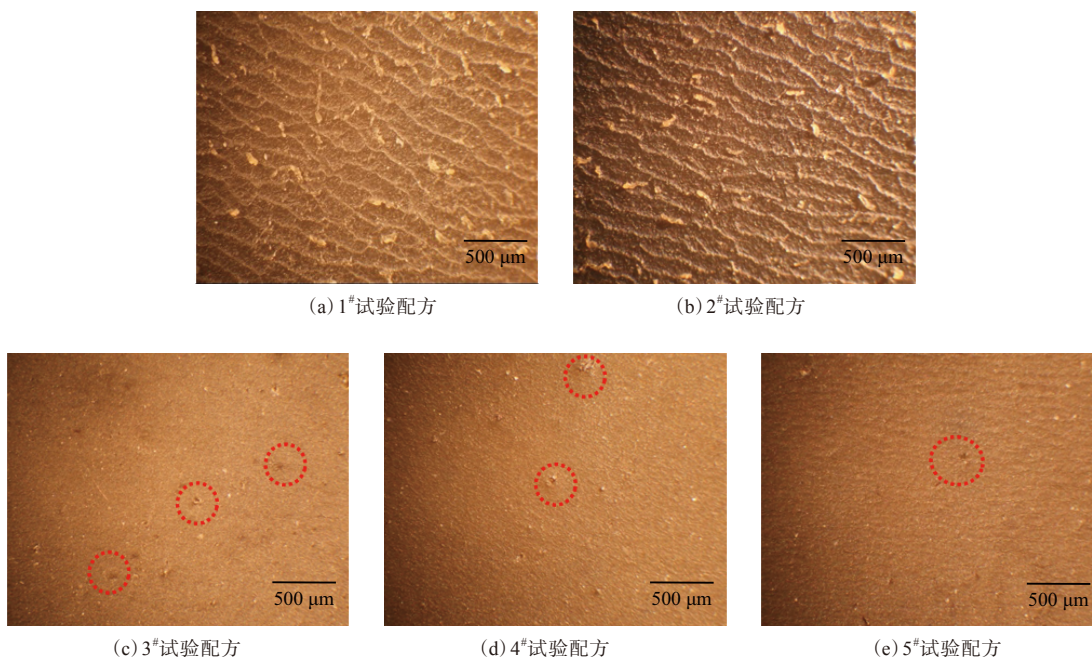


图6 各试验配方硫化胶的阿克隆磨耗表面形貌(放大40倍)

耐磨性能一般由两部分决定:第一,橡胶分子间作用力越大,即相对分子质量大或者有强的相互作用时耐磨性能较好,VPSBR中存在极性较强的吡啶基团,提高了分子链之间的相互作用力,这是本试验耐磨性能提高的一个因素;第二,填料分散性越好,即填料网络越弱时耐磨性能越好,正是由于VPSBR中存在极性吡啶基团,使白炭黑在VPSBR基体中的分散性提高,也是本试验耐磨性能提高的另一个重要因素,这正与前述混炼胶的Payne效应一致。

从图6可以看出,SSBR/BR和ESBR/BR硫化胶的磨耗图纹明显且相近,而VSBPR/BR硫化胶只存在少量的不连续坑洞,这直观说明了VPSBR

胶料具有优异的耐磨性能。

2.6 SEM分析

SEM可以用来研究橡胶填料粒子的微观结构和微观形态,1[#],2[#]和3[#]试验配方硫化胶冷冻脆断面的SEM照片如图7所示,其中,白色粒子为白炭黑颗粒,深色部分为橡胶基体。

从图7可以看出,白炭黑在3种不同橡胶基体中分散较良好。其中白炭黑在VPSBR/BR硫化胶中粒子不明显,且形态大小更为均匀;而白炭黑在SSBR/BR和ESBR/BR硫化胶中表面粒子与橡胶界面较为清晰,且有较多白炭黑粒子现于表面,同时存在大量团聚现象,分散性明显不如VPSBR/BR硫化胶中白炭黑。

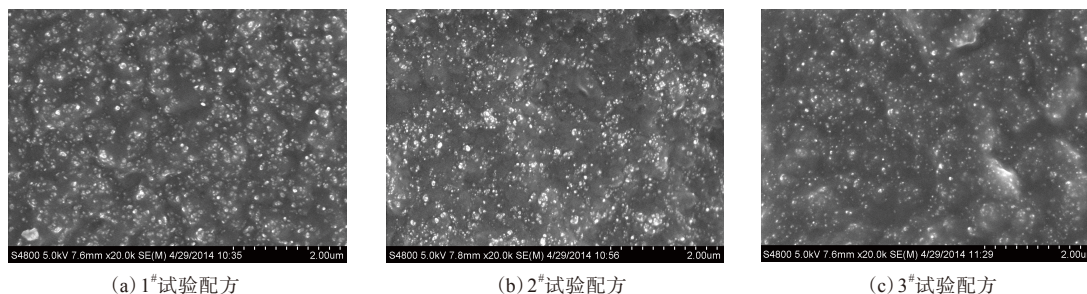


图7 各试验配方硫化胶断面的SEM照片

3 结论

(1) 不同SBR/BR硫化胶的拉伸强度相当;白炭黑填充VPSBR/BR体系的定伸应力较高,0℃下的 $\tan\delta$ 较大,耐磨性能优异。

(2) VPSBR与白炭黑相容性好,其特殊结构增强了白炭黑在橡胶基体中的分散性。

(3) 提高VPSBR/BR并用体系中BR用量,胶料的滚动阻力减小,同时0℃下的 $\tan\delta$ 变化不大,仍满足要求。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] Suzuki N, Yatsuyanagi F. Effects of Rubber/Filler Interactions on Deformation Behavior of Silica Filled SBR Systems[J]. Polymer, 2005, 46(1): 193-201.
- [3] Bertora A, Castellano M, Marsano E, et al. A New Modifier for Silica in Reinforcing SBR Elastomers for the Tyre Industry[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2011, 296(5): 455-464.
- [4] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨损性能的影响(续完)[J]. 轮胎工业, 2007, 27(12): 712-720.

收稿日期: 2015-09-08

Properties of Silica/Vinylpyridine-Butadiene-Styrene Rubber/Butadiene Rubber Composites

ZHANG Li¹, WANG Hong¹, ZHAI Jun², WANG Baoqing², ZHANG Liqun¹, WANG Yiqing¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Zibo Zhangdian Oriental Chemistry Co., Ltd, Zibo 255071, China)

Abstract: The properties of silica filled solution polymerized butadiene-styrene rubber (SSBR)/butadiene rubber (BR), emulsion polymerized butadiene-styrene rubber (ESBR)/BR and vinylpyridine-butadiene-styrene rubber (VPSBR)/BR composites were comparatively investigated. The results showed that, VPSBR/BR composite filled with silica had better silica dispersion, higher modulus, higher loss factor ($\tan\delta$) at 0℃ and the best wear resistance. With the increase of BR content in VPSBR/BR composites, the $\tan\delta$ of the composites at 60℃ decreased, and the wear resistance was kept excellent.

Key words: vinylpyridine-butadiene-styrene rubber; butadiene rubber; silica; dispersion; wear resistance; wet skid resistance

一种汽车用橡胶密封材料及其制备方法

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由柳州市颖航汽配有限公司申请的专利(公开号 CN 104592577A, 公开日期 2014-05-06)“一种汽车用橡胶密封材料及其制备方法”, 涉及的橡胶密封材料配方为: 天然橡胶 65~70, 氯丁橡胶 20~30, 白炭黑 6~8, 碳酸钙 0.5~0.8, 氧化锌 8~10, 硬脂酸 2~3, 甲基

含氢硅油 2~3, 乙二醇 0.3~0.5, 油酸二乙醇胺硼酸酯 0.6~0.8, 二甲基丙烯酸镁 4~6, 干性油醇酸树脂 3~5, 石蜡 1~2, 二乙醇胺硼酸酯 1.3~1.6, 过氧化二乙酰 2~4, 防老剂 0.5~2, 硫黄 1~3。该橡胶密封材料具有良好的抗疲劳性能, 适用于汽车各个部位的密封。

(本刊编辑部 赵敏)