

白炭黑和白炭黑/炭黑并用补强末端基改性溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶的性能研究

刘华侨^{1,2}, 潘弋人¹, 汪传生^{1*}, 李红卫²

[1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266000]

摘要: 研究白炭黑和白炭黑/炭黑并用补强单、双末端基改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶的性能。结果表明:SSBR末端基改性,尤其是双末端基改性,能够显著提高SSBR与白炭黑的相容性,从而提高SSBR/BR并用胶的综合物理性能和动态力学性能;SSBR的末端基改性效果在白炭黑/炭黑并用时不能有效发挥,白炭黑/炭黑并用补强末端基改性SSBR/BR并用胶的综合物理性能和动态力学性能均逊于白炭黑补强末端基改性SSBR/BR并用胶。

关键词: 功能化;溶聚丁苯橡胶;端基改性;顺丁橡胶;白炭黑;炭黑;Payne效应;动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺1/⁺3; TQ333.1/.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)02-0104-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.02.0104



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

2018年5月17日新轮胎标签法提案COM(2018)296发布,滚动阻力、抗湿滑性能和噪声分级标准提高,对轮胎行业技术升级提出了更高的要求。溶聚丁苯橡胶(SSBR)和白炭黑组合使用,尤其是采用纯白炭黑补强体系是应对新轮胎标签法提案的有效途径^[1-2]。

作为合成橡胶,SSBR因其苯乙烯结构与乙烯基结构含量灵活可变,具有非常广的玻璃化温度(T_g)设计范围($-50\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$)^[3]。此外,通过在SSBR合成过程中选择是否偶联及改变偶联剂种类,可灵活调整SSBR的平均相对分子质量及其分布。随着SSBR第1代产品诞生到如今第5代升级产品问世,单末端基改性、双末端基改性及改性官能团位置设计等改性方法对SSBR的各项性能产生了极大的影响^[4-5]。

本工作选取了分子链设计(苯乙烯和乙烯基含量、相对分子质量及其分布)基本相同的单末端基改性和双末端基改性SSBR,针对性地研究改性方式对白炭黑以及白炭黑/炭黑并用补强

末端基改性SSBR/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号F2150和MF2150,韩国LG公司产品,技术参数如表1所示;BR,牌号9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;炭黑N234和N330,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,牌号1165MP,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;环保芳烃油V700,德国汉圣公司产品。

表1 SSBR技术参数

| 项 目 | 牌 号 | |
|-----------------------------------|--------|--------|
| | F2150 | MF2150 |
| 改性方式 | 单末端基改性 | 双末端基改性 |
| 苯乙烯质量分数 | 0.21 | 0.21 |
| 乙烯基物质的量分数 ¹⁾ | 0.5 | 0.5 |
| 油质量分数 | 0.05 | 0.05 |
| T_g (差式扫描量热法)/ $^\circ\text{C}$ | -24 | -24 |

注:1)相对丁二烯。

1.2 试验配方

试验配方如表2所示。

1.3 主要设备和仪器

0.6 L哈克密炼机,青岛科技大学产品;XK-

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003);青创科技计划项目(2019KJB007)

作者简介: 刘华侨(1989—),男,山东胶南人,特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师,青岛科技大学在职博士研究生,主要从事高分子材料加工技术及装备的研究工作。

*通信联系人(wcsmta@qust.edu.cn)

表2 试验配方 份

| 组 分 | 配方编号 | | | |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] |
| SSBR F2150 | 73.7 | 0 | 73.7 | 0 |
| SSBR MF2150 | 0 | 73.7 | 0 | 73.7 |
| 白炭黑 | 70 | 70 | 35 | 35 |
| 偶联剂Si69 | 11.2 | 11.2 | 5.6 | 5.6 |
| 炭黑N234 | 0 | 0 | 35 | 35 |
| 炭黑N330 | 0 | 0 | 2.8 | 2.8 |

注:配方其余组分及用量为BR 30,氧化锌 3,硬脂酸 2,环保芳烃油V700 32.5,防老剂4020 2,硫黄 1.5,促进剂CZ 1.2,促进剂DPG 1。

160型两辊开炼机和XLD-400×400×2型硫化机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;UT-2060型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;EPLEXOR[®] 150 N型动态热机械分析仪,德国GABO公司产品;SU8000型扫描电子显微镜(SEM),日本日立高新技术公司产品。

1.4 试样制备

为保证白炭黑充分分散和反应,采用三段混炼工艺混炼。一、二段混炼在0.6 L哈克密炼机中进行,转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,填充率为75%,一段混炼工艺为:加入生胶、小料、1/3白炭黑和1/2油,40 s后加入1/3白炭黑,90 s后加入1/3白炭黑、1/2油,之后每隔1 min提压砣排气,140 °C时加入氧化锌,155 °C时排胶;二段混炼工艺为:加入一段混炼胶,每隔2 min提压砣排气,145 °C时排胶;三段混炼在XK-160型两辊开炼机上进行,加入硫黄、促进剂,胶料打卷过辊7次后下片。

混炼胶在XLD-400×400×2型硫化机上硫化,硫化条件为150 °C/10 MPa×1.5 t_{90} 。

1.5 测试分析

混炼胶的Payne效应采用RPA2000橡胶加工分析仪进行测试,应变扫描,频率 1 Hz,温度 60 °C,应变范围 0.1%~40%。硫化胶的动态力学性能采用EPLEXOR[®] 150 N型动态热机械分析仪进行测试,温度扫描,拉伸模式,温度范围 -65 ~ 65 °C,频率 10 Hz,升温速率 2 °C·min⁻¹。胶料其余性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 Payne效应

Payne效应表征胶料中填料-填料网络结构和相互作用效果,在循环应力或应变扫描作用下,填料-填料网络破坏方式及填料与橡胶反应程度直接表征填料的分散程度。在扫描过程中填料-填料网络被打破,胶料的剪切储能模量(G')降低,填料分散越好,胶料的Payne效应越小。

SSBR/BR并用胶的Payne效应曲线如图1所示。

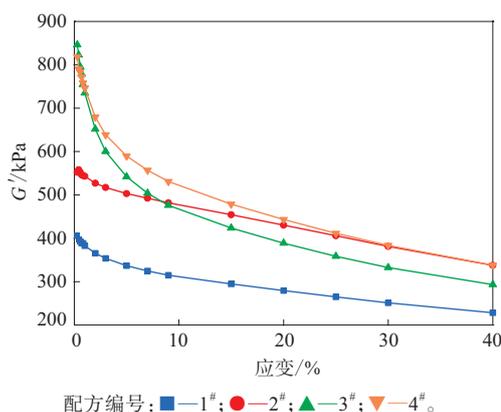


图1 SSBR/BR并用胶的Payne效应曲线

从图1可以看出,采用白炭黑/炭黑并用补强的3[#]和4[#]配方并用胶小应变下的 G' 均高于采用白炭黑补强的1[#]和2[#]配方并用胶,这是因为SSBR的官能团化提高了其与白炭黑的相容性。此外,采用双末端基改性SSBR的2[#]和4[#]配方并用胶在大应变下的 G' 均高于采用单末端基改性SSBR的1[#]和3[#]配方并用胶,这是因为与单末端基改性SSBR相比,双末端基改性SSBR的改性率及官能团数量增大,增加了与白炭黑直接反应的连接点,在炼胶过程中的硅烷化反应阶段即与白炭黑发生反应,白炭黑粒子挂链,从而提高了并用胶的 G' 。

通常采用 $(G'_{1\%} - G'_{40\%}) / G'_{1\%}$ 值量化评价胶料Payne效应的大小($G'_{1\%}$ 和 $G'_{40\%}$ 分别为应变1%和40%的 G')。1[#]—4[#]配方并用胶的 $(G'_{1\%} - G'_{40\%}) / G'_{1\%}$ 值分别为0.44,0.39,0.65和0.59,可以看出2[#]和4[#]配方并用胶的 $(G'_{1\%} - G'_{40\%}) / G'_{1\%}$ 值分别小于1[#]和3[#]配方并用胶,进一步说明改性基团数量增大提高了SSBR与白炭黑的相容性,有利于白炭黑的分散和Payne效应的降低。

2.2 硫化特性

SSBR/BR并用胶的硫化特性如表3所示。

表3 SSBR/BR并用胶的硫化特性(150 °C)

| 项 目 | 配方编号 | | | |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] |
| $F_L/(dN \cdot m)$ | 1.96 | 2.87 | 2.60 | 2.53 |
| $F_{max}/(dN \cdot m)$ | 11.94 | 12.26 | 12.23 | 11.61 |
| $F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$ | 9.98 | 9.39 | 9.63 | 9.08 |
| t_{10}/min | 6.20 | 8.35 | 4.74 | 5.70 |
| t_{50}/min | 10.13 | 12.35 | 7.70 | 8.60 |
| t_{90}/min | 21.79 | 24.67 | 15.23 | 18.97 |

从表3可以看出,2[#]配方并用胶的 F_{max} 最大,这是因为双末端基改性SSBR的改性基团数量较多,与白炭黑直接反应生成较多连接点,间接增大了交联密度。

从表3还可以看出,采用白炭黑补强的1[#]和2[#]配方并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 均长于采用白炭黑/炭黑并用补强的3[#]和4[#]配方并用胶,这是因为白炭黑表面羟基数量较大,硅烷偶联化反应仅能消除很小一部分羟基基团,且白炭黑的硅烷化反应因密炼工艺升温速率及焦烧的限制,无法达到100%的程度,因此白炭黑越多,硫化阶段残存反应越多,硫化曲线随时间延长缓慢上升,所以硫化过程中各关键硫化时间均偏长。

2.3 物理性能

白炭黑与炭黑的补强机理不同。炭黑主要是与橡胶分子链形成缠结或者互穿网络结构,胶料在力的作用下发生形变,橡胶分子链在力的作用方向发生拉伸,在从卷曲到延展过程中与炭黑表面发生摩擦,即炭黑发挥补强作用。白炭黑主要是与橡胶分子链之间形成以硅烷偶联剂为“架桥”的化学连接,从而形成橡胶-填料交联网络,橡胶分子链受力时受到分子间力的制约,即是白炭黑的补强作用。

SSBR/BR并用胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,与采用单末端基改性SSBR的1[#]和3[#]配方并用胶相比,采用双末端基改性SSBR的2[#]和4[#]配方并用胶的邵尔A型硬度和定伸应力提高,拉伸伸长率减小,拉伸强度变化不大。白炭黑补强双末端基改性SSBR的2[#]配方并用胶较白炭黑补强单末端基改性SSBR的1[#]配方并用胶的定伸应力提高幅度大于白炭黑/炭黑补强相

表4 SSBR/NR并用胶的物理性能

| 项 目 | 配方编号 | | | |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] |
| 邵尔A型硬度/度 | 55 | 57 | 56 | 58 |
| 10%定伸应力/MPa | 0.34 | 0.37 | 0.40 | 0.42 |
| 50%定伸应力/MPa | 0.91 | 1.08 | 1.03 | 1.10 |
| 100%定伸应力/MPa | 1.51 | 1.94 | 1.73 | 1.94 |
| 200%定伸应力/MPa | 3.73 | 5.43 | 4.44 | 5.09 |
| 300%定伸应力/MPa | 7.42 | 10.58 | 8.76 | 9.63 |
| 拉伸强度/MPa | 15.64 | 15.21 | 15.30 | 15.39 |
| 拉伸伸长率/% | 465 | 380 | 446 | 437 |

应并用胶,这是因为双末端基改性SSBR改性基团数量较多,与白炭黑直接反应生成较多的连接点,间接增大了白炭黑补强并用胶的交联密度的缘故;而白炭黑/炭黑并用补强时双末端基改性SSBR/BR并用胶的定伸应力提高幅度较小,这是因为一方面改性基团降低了橡胶与炭黑的相容性,另一方面白炭黑含量减小,双末端基改性SSBR反应点和硅烷偶联剂提供的“连接点”相对于白炭黑而言富足充裕,无法有效地体现双末端基改性的优势。

2.4 动态力学性能

SSBR/BR并用胶的动态力学性能如图2和3所示,其中 E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图3可以看出,采用双末端基改性SSBR的2[#]和4[#]配方并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线相对于采用单末端基改性SSBR的1[#]和3[#]配方并用胶分别向右偏移4~6 °C,这是因为双末端基改性SSBR相对于单末端基改性SSBR拥有更多的功能化基团,与白炭黑直接反应挂链的连接点更多,形成更强的橡胶-填料网络。

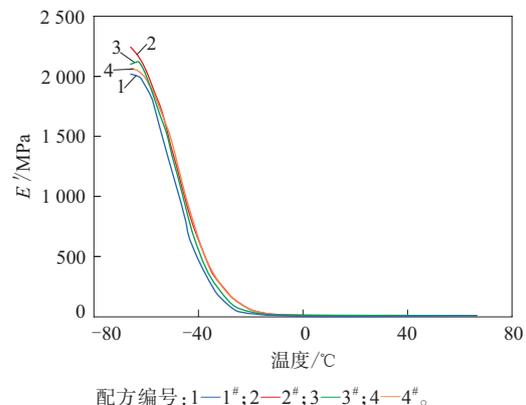
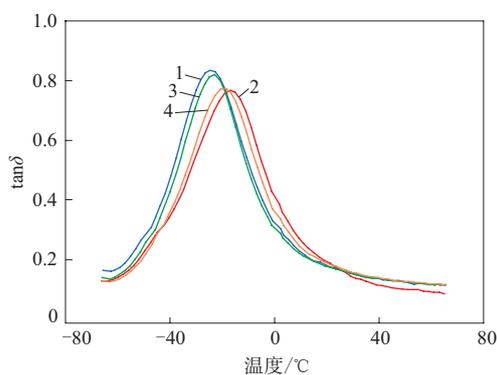


图2 SSBR/BR并用胶的 E' -温度曲线



注同图2。

图3 SSBR/BR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

SSBR/BR并用胶的动态力学性能参数如表5所示。

表5 SSBR/BR并用胶的动态力学性能参数

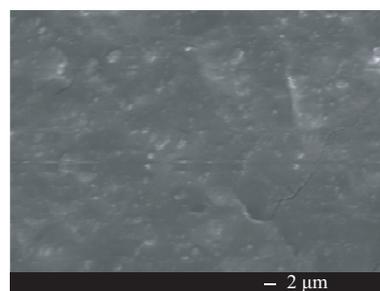
| 项 目 | 配方编号 | | | |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] |
| $T_g/^\circ\text{C}$ | -22.8 | -16.5 | -22.8 | -18.6 |
| $\tan\delta$ | | | | |
| 0 $^\circ\text{C}$ | 0.327 | 0.421 | 0.312 | 0.361 |
| 40 $^\circ\text{C}$ | 0.140 | 0.117 | 0.142 | 0.141 |
| 60 $^\circ\text{C}$ | 0.121 | 0.095 | 0.122 | 0.120 |

从表5可以看出,相对于采用单末端基改性SSBR的1[#]和3[#]配方并用胶,采用双末端基改性SSBR的2[#]和4[#]配方并用胶0 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 更大,60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 更小。白炭黑补强双末端基改性SSBR的4[#]配方并用胶较白炭黑补强单末端基改性SSBR的3[#]配方并用胶的0 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 增大幅度以及60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 减小幅度大于白炭黑/炭黑并用补强相应并用胶。胶料0和60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 分别与轮胎的抗湿滑性能和滚动阻力有很好的相关性,0 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 越大,胶料的抗湿滑性能越好,60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 越小,硫化胶的滚动阻力越低,因此双末端基改性SSBR相对于单末端基改性SSBR具有更好的动态力学性能,尤其是白炭黑补强时。

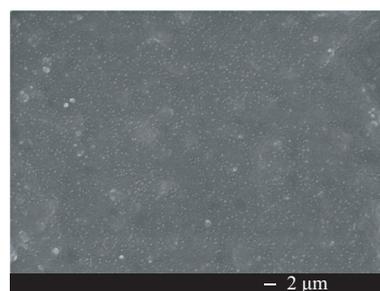
2.5 SEM分析

SSBR/BR并用胶的SEM照片如图4所示。

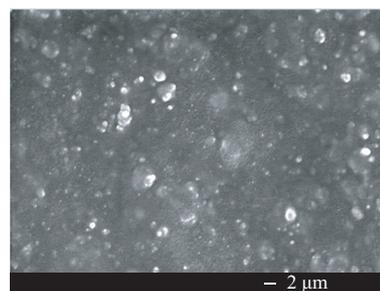
从图4可以看出:采用双末端基改性SSBR的2[#]和4[#]配方并用胶中填料的分散程度分别高于采用单末端基改性SSBR的1[#]和3[#]配方并用胶,且填料在白炭黑补强双末端基改性SSBR的4[#]配方并用胶中的分散效果优于在白炭黑/炭黑并用补强双末端基改性SSBR的4[#]配方并用胶中;4种配



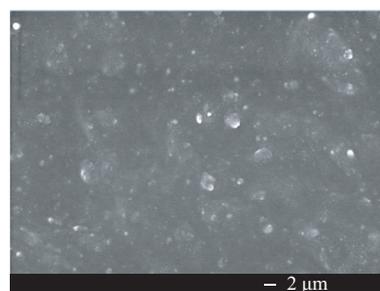
(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方



(c) 3[#]配方



(d) 4[#]配方

图4 SSBR/BR并用胶的SEM照片(放大2万倍)

方并用胶中,填料在白炭黑/炭黑并用补强单末端基改性SSBR的3[#]配方并用胶中的分散效果最差。这是因为端基改性SSBR与白炭黑的相容性更好,更有利于白炭黑的分散,但在炭黑体系下无法发挥端基改性的优势;同时,双末端基改性SSBR相对于单末端基改性SSBR官能团数量更多,与

白炭黑的反应点更多,更有利于白炭黑的反应和分散。

3 结论

(1)白炭黑补强末端基改性SSBR/BR并用胶的动态力学性能优于白炭黑/炭黑并用补强末端基改性SSBR/BR并用胶,且Payne效应更小,填料在其中的分散效果更好。

(2)与单末端基改性SSBR/BR并用胶相比,双末端基改性SSBR/BR并用胶的综合物理性能和动态力学性能更优,且在白炭黑补强时性能提高幅度较大,在白炭黑/炭黑并用补强时性能提高幅度较小。

(3)末端基改性SSBR与白炭黑配合更能发挥

彼此的性能特点和优势。

参考文献:

- [1] 孙举涛,刘爱梅,赵树高.混炼工艺对丁腈橡胶改性白炭黑填充溶聚丁苯橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2014,61(11):671-675.
- [2] 于晓波,高健鸿,吴友平.白炭黑/炭黑并用对溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响[J].合成橡胶工业,2014,37(2):125-128.
- [3] 王世伟.SSBR的结构和性能与轮胎滚动阻力的相关性[D].青岛:青岛科技大学,2013.
- [4] 邵红琪,尉行,贺昊皓,等.溶聚丁苯橡胶种类对高填充白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料性能的影响[J].轮胎工业,2019,39(11):670-673.
- [5] 陈松,李红卫,刘华侨,等.末端基改性溶聚丁苯橡胶在全天候轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2019,39(6):344-348.

收稿日期:2019-12-16

Properties of Silica and Silica/Carbon Black Reinforced End-modified SSBR/BR Blend

LIU Huaqiao^{1,2}, PAN Yiren¹, WANG Chuansheng¹, LI Hongwei²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Tire Technology Alliance, Qingdao 266000, China)

Abstract: The properties of silica and silica/carbon black reinforced single-end and both-end modified solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR)/butadiene rubber (BR) blend were studied. The results showed that the compatibility between SSBR and silica was significantly improved with the end-modification of SSBR, especially both-end modification, and the comprehensive physical properties and dynamic mechanical properties of SSBR/BR blend were improved. However, the end-modification effect of SSBR didn't play an effective role in silica/carbon black reinforced end-modified SSBR/BR blend, and the comprehensive physical properties and dynamic mechanical properties of silica/carbon black reinforced end-modified SSBR/BR blend were inferior to those of silica reinforced end-modified SSBR/BR blend.

Key words: functionalization; SSBR; end-modification; BR; silica; carbon black; Payne effect; dynamic mechanical property

一种高位移改性硅橡胶及其制备方法 由广东基地光电有限公司申请的专利(公开号 CN 110204882A, 公开日期 2019-09-06)“一种高位移改性硅橡胶及其制备方法”,涉及的硅橡胶配方为:硅烷基聚醚树脂 20~60,导热填料 20~50,增塑剂 5~30,触变剂 0.1~5,稳定剂 1~3,偶联剂 2~12,催化剂 0.1~2。其中,增塑剂为环氧改性氨基甲酸酯,其制备方法为:取

乙二醇二缩水甘油醚、聚醚、异氰酸酯置于反应釜中,加入质量分数为0.03的开环剂和二甲苯,通氮气保护,升温至83~88℃,反应1.5~2h,减压蒸馏以脱低分子挥发物。该发明生产工艺简单,产品品质容易控制;通过引入环氧基团、聚醚和氨酯键,提高了硅橡胶的柔韧性和拉断伸长率;胶料在常温下无毒、无味,物理性能良好。

(本刊编辑部 赵敏)