

淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的性能研究

杨磊, 吴友平*

(北京化工大学 先进弹性体研究中心, 北京 100029)

摘要:采用改性淀粉部分替代炭黑制备淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料, 研究间苯二酚-甲醛(RF)树脂或偶联剂 KH-550 改性淀粉对复合材料性能的影响。结果表明:偶联剂 KH-550 的改性效果优于 RF 树脂;RF 树脂或偶联剂 KH-550 能够对淀粉和橡胶基体的界面起到增强作用;与加入 RF 树脂改性淀粉的复合材料相比,加入偶联剂 KH-550 改性淀粉的复合材料耐磨性能较差,但抗湿滑性能较好。

关键词:SBR;淀粉;改性剂;复合材料;耐磨性能;抗湿滑性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0581-05

淀粉具有资源丰富、价廉、质轻、无污染的特点。在塑料工业中,已大量应用淀粉及其衍生物开发出各种可降解的塑料产品,而在橡胶工业中,通过一些改性技术将淀粉用作橡胶的新型补强剂已引起全世界橡胶工作者的关注。有研究表明,与直接加入淀粉制备的淀粉/SBR 复合材料相比,采用乳液共混法制备的复合材料的综合性能明显优异^[1]。但由于淀粉粒径大、与橡胶基体界面结合较差,因此复合材料的物理、耐磨等性能较差。齐卿等^[2-4]和梁桂花^[5]研究表明,采用间苯二酚-甲醛(RF)树脂和氨基硅烷偶联剂改性后的淀粉/SBR 复合材料的强伸性能显著提高,淀粉作为一种新型橡胶填料已显示出很强的竞争力。淀粉是多羟基聚合物,具有一定的亲水性,将淀粉作为填料填充于胎面胶中,势必会对胎面胶的耐磨性能和抗湿滑性能产生不可忽视的影响。淀粉/SBR 复合材料并不能直接运用到橡胶工业生产中,但由于淀粉具有某些特殊性能,因此可采用少量淀粉替代部分炭黑填充到橡胶基体中来研究复合材料综合性能的变化,以实现橡胶复合材料综合性能的提高^[6]。目前国内外对淀粉/炭黑/橡胶复合材料的性能及其机理的研究较少。本工作采用改性淀粉部分替代炭黑制备淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料,研究 RF 树脂或偶联剂 KH-550 改

性淀粉对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯胶乳,牌号 1502,苯乙烯质量分数为 0.235,固形物质量分数为 0.203,吉林化学工业股份有限公司有机合成厂产品;BR,牌号 9000,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;炭黑 N234,山西绛县炭黑厂产品;支链淀粉,粒径为 5~20 μm,吉林大成特种玉米淀粉股份有限公司产品;氨基硅烷偶联剂 KH-550,南京曙光化工集团有限公司产品。

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#
SBR	75	75	75	75	75
BR	25	25	25	25	25
炭黑 N234	70	65	65	65	65
淀粉	0	5	5	5	5
RF 树脂	0	0	0.6	0	0.6
偶联剂 KH-550	0	0	0	1.5	1.5

注:配方其余组分和用量为氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 1.5,石蜡 1.5,芳烃油 25,硫黄 1.4,促进剂 CZ 1.5。

1.3 设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机,广东湛江机械厂产品;25 t 电热平板硫化机,上海橡胶机械厂产

作者简介:杨磊(1984—),男,江苏扬州人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料性能的研究。
* 通信联系人

品;CMT4104 型电子拉力机,深圳新三思材料检测有限公司产品;MH274 型阿克隆磨耗机,湖南长沙仪表机床厂产品;P3555B2 型硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;AV3000 型动态热力学分析仪(DTMA),法国 01dB-Mettravib 公司产品;BM-Ⅲ 型摆式摩擦仪(BPST),江苏沐阳高速公路仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 淀粉糊

将适量淀粉水悬浮液(质量分数约为 0.02)置于 95 ℃ 的恒温水浴中搅拌 30 min,淀粉即可充分糊化为半透明状的凝胶液。

1.4.2 RF 树脂溶液

将甲醛与间苯二酚以摩尔比为 3 : 1 进行混合,置于小烧杯中加适量水稀释,采用微量氢氧化钠溶液催化,在室温下迅速反应,即制得 RF 树脂溶液(pH 值为 9)。

1.4.3 淀粉糊改性

将一定量 RF 树脂溶液加入到制备好的淀粉糊中,继续于 95 ℃ 的恒温水浴中搅拌 30 min,即制得改性淀粉糊。

1.4.4 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料

将改性淀粉糊加入丁苯胶乳中,搅拌 30 min 后制得淀粉/SBR 混合液,加入氯化钙溶液(质量分数为 0.010~0.015)使其絮凝,然后滤去水分,用自来水将絮凝物洗涤 3 次,于 60 ℃ 下干燥 48 h 至恒质量。将所得胶料与 BR 在开炼机上混炼,偶联剂 KH-550 先于其他配合剂加入。混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 150 ℃ × t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

采用硫化仪测定胶料的硫化特性,硫化温度为 150 ℃。

1.5.2 RPA 分析

采用 RPA 分别对混炼胶和硫化胶进行应变扫描,测试条件:温度 60 ℃,频率 10 Hz,应变范围 0.7%~400%。

1.5.3 DTMA 分析

采用 DTMA 对硫化胶进行动态热力学分析,测试条件:剪切模式,应变 5%,频率 10

Hz,升温速率 3 ℃ · min⁻¹,温度范围 -20~+100 ℃。

1.5.4 物理性能

采用电子拉力机分别按照 ASTM D 412《常规硫化橡胶和热塑性弹性体拉伸性能的标准试验方法》和 ASTM D 624《常规硫化橡胶和热塑性弹性体抗撕裂强度的标准试验方法》测试硫化胶的拉伸性能和撕裂强度。

1.5.5 耐磨性能

采用阿克隆磨耗机对硫化胶进行耐磨性能测试,胶条宽度为 12.7 mm,厚度为 3.2 mm。将胶条粘在直径为 68 mm、厚度为 3.2 mm、邵尔 A 型硬度为 75~80 度的胶轮上,预磨 10 min 后按 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

1.5.6 抗湿滑性能

采用 BPST 对硫化胶进行抗湿滑性能测试,摩擦面为毛玻璃,水膜以刚好铺满毛玻璃表面为宜,摆锤滑过距离为 126 mm。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的硫化仪数据如表 2 所示。

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
$M_L/(dN \cdot m)$	14.88	14.28	18.98	19.46	21.07
$M_H/(dN \cdot m)$	53.74	44.28	46.59	45.20	45.99
t_{10}/min	5.10	5.72	4.67	2.68	3.47
t_{90}/min	11.47	13.72	13.10	7.35	9.20

从表 2 可以看出,与 2# 配方胶料相比,3#~5# 配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短, M_H 增大;RF 树脂的加入对胶料的 t_{90} 影响不大,偶联剂 KH-550 的加入大大缩短了胶料的 t_{90} ,但 M_H 基本相同。由此可知,偶联剂 KH-550 的加入可以缩短 t_{10} ,加快硫化速度。未改性淀粉与橡胶基体的界面结合较差,导致 M_H 减小,而采用改性剂对淀粉进行改性后,胶料的 M_H 相差不大,这表明改性剂起到了增强淀粉和橡胶基体界面结合的作用,而且 RF 树脂和偶联剂 KH-550 的改性效果相接近。而 RF

树脂/偶联剂 KH-550 并用体系较为复杂,相对纯炭黑体系的 t_{90} 值仍有所减小,其中偶联剂 KH-550 起着至关重要的作用。

2.2 RPA 分析

淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料混炼胶和硫化胶的应变扫描结果如图 1~3 所示,图中 G' 为剪切储能模量, ϵ 为应变, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图 1 可以看出,与 1[#] 配方相比,3[#]~5[#] 配方胶料的初始 G' 均较大,其中 5[#] 配方胶料的初始 G' 最大。这说明改性剂 RF 树脂和偶联剂 KH-550 都改善了淀粉与橡胶基体的界面作用,但由于 RF 树脂与偶联剂 KH-550 分子链的柔顺性相差很大,导致改性后复合材料的 G' 相差也很大。与图 1 中混炼胶曲线相比,图 2 中 4[#] 和 5[#] 配方硫化胶的初始 G' 均减小。这是因为偶联剂

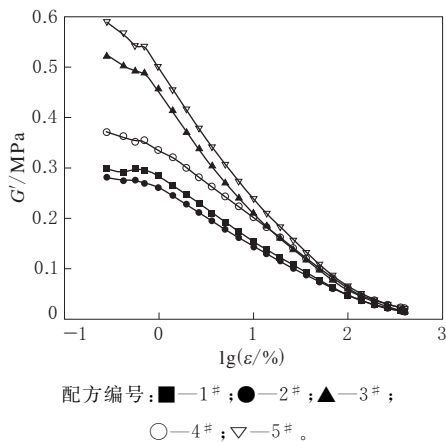


图 1 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料混炼胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线

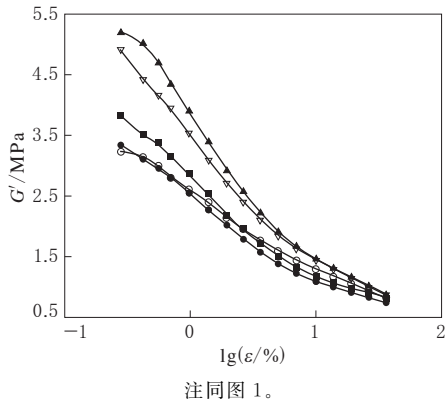


图 2 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料硫化胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线

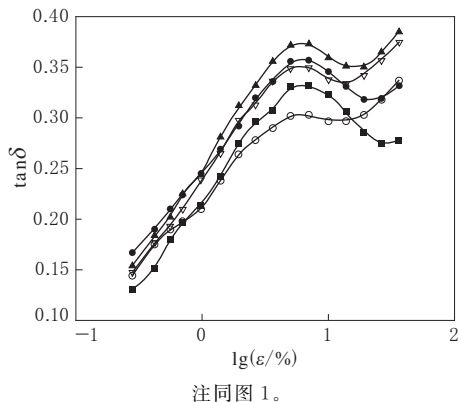


图 3 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料硫化胶的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线

KH-550 分子链柔顺性很好,施加应变后不影响橡胶分子链的运动和构象的变化。

从图 3 可以看出,随着 ϵ 的增大,1[#]~5[#] 配方胶料的 $\tan\delta$ 均呈增大趋势。当 ϵ 约为 5% 时,3[#] 配方胶料的 $\tan\delta$ 值最大,4[#] 配方胶料的 $\tan\delta$ 值最小。这是因为偶联剂 KH-550 分子链柔性大,在剪切力作用下,既能连接淀粉与橡胶基体的界面,又能缓冲两者之间的作用力,减小 $\tan\delta$ 值;而 RF 树脂分子链的刚性较大,在剪切力作用下,分子链无法改变,不能缓冲两者间的作用力,从而加大了两者的摩擦, $\tan\delta$ 值也随之增大。

2.3 DTMA 分析

淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的 $\tan\delta$ -温度 (T) 曲线如图 4 所示。

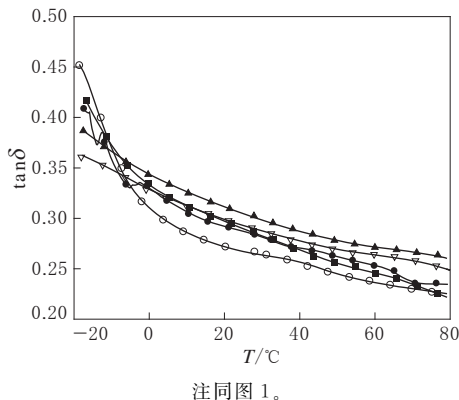


图 4 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的 $\tan\delta$ - T 曲线

从图 4 可以看出,随着温度的升高,1[#]~5[#] 配方胶料的 $\tan\delta$ 均呈减小趋势。在温度为 0~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,3[#] 配方胶料的 $\tan\delta$ 值最大,而 4[#] 配方胶料的 $\tan\delta$ 值最小,变化规律与图 3 所示结果相

同。这说明偶联剂 KH-550 比 RF 树脂更能体现连接填料和橡胶基体的桥梁作用,主要原因可能是由于改性剂自身的特性,偶联剂 KH-550 分子链柔性大,在连接填料和橡胶基体的同时,更能缓冲两者之间的摩擦,减小 $\tan\delta$ 值;而 RF 树脂分子链的刚性较大,它在连接填料和橡胶基体的同时,加大两者之间的摩擦, $\tan\delta$ 值也随之而增大。

2.4 物理性能

淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的物理性能如表 3 所示。

表 3 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的物理性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	67	65	72	67	67
100%定伸应力/MPa	1.4	1.3	1.6	1.5	1.6
300%定伸应力/MPa	5.3	4.0	5.4	5.6	5.3
拉伸强度/MPa	15.1	12.2	13.0	13.0	11.8
拉断伸长率/%	652	697	644	628	601
拉断永久变形/%	20	28	28	28	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	66	74	61	66	71

从表 3 可以看出:与 1# 配方胶料相比,2#~5# 配方胶料的拉伸强度较小,拉断永久变形较大;与 2# 配方胶料相比,3# 和 4# 配方胶料的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度均较大,拉断伸长率和撕裂强度较小,拉断永久变形基本无变化。这充分说明改性剂对淀粉和橡胶基体的界面起到了增强作用。

2.5 抗切割和耐磨性能

淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的抗切割性能和耐磨性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出:与 1# 和 2# 配方胶料相比,3#~5# 配方胶料的切割质量较小,其中 3# 配方胶料的切割质量最小,抗切割性能最好。与 1# 配

表 4 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的
抗切割性能和耐磨性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
切割质量/g	1.18	1.18	1.06	1.15	1.08
切割质量相对值 ¹⁾	100	100	90	98	92
阿克隆磨耗量/cm ³	0.29	0.78	0.65	0.90	0.75
阿克隆磨耗量相对值 ¹⁾	100	269	224	310	257

注:1)以 1# 配方胶料所测值为 100 的相对指数。

方胶料相比,2#~5# 配方胶料的阿克隆磨耗量较大;与 2# 配方胶料相比,3# 配方胶料的阿克隆磨耗量较小,4# 配方胶料的阿克隆磨耗量较大。这是由于 RF 树脂分子链的刚性较大,加入 RF 树脂改性淀粉的复合材料邵尔 A 型硬度偏大,导致复合材料的切割质量和阿克隆磨耗量较小。而偶联剂 KH-550 分子链的柔顺性较大,分子链受力后会变形,该变形可以缓冲链段和填料之间的作用,但对填料的束缚力不强,会给耐磨性能带来不利影响,也正因为这种微弱的束缚力会导致更多淀粉填料脱落,导致阿克隆磨耗量增大^[7-8]。综合来看,经改性后的淀粉与橡胶基体的界面结合作用增强,抗切割性能有所提高,但耐磨性能降幅较大。

2.6 抗湿滑性能

淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的抗湿滑性能如表 5 所示。

表 5 淀粉/炭黑/SBR/BR 复合材料的抗湿滑性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
BPST 系数	31.2	28.8	31.8	32.4	32.4
BPST 系数相对值 ¹⁾	100	92	102	104	104

注:同表 4。

从表 5 可以看出:2# 配方胶料的 BPST 系数最小,而 4# 和 5# 配方胶料的 BPST 系数最大。橡胶复合材料的抗湿滑性能不仅与橡胶基体材料有关,也与填料的种类密切相关,而在测试橡胶复合材料的抗湿滑性能时,橡胶试样的表面处理也至关重要。这是因为在测试前对试样进行打磨预处理,各配方胶料的损伤不同,粗打磨对 2# 配方胶料的损伤较大,表面淀粉颗粒脱落形成很多空洞,这些空洞在抗湿滑测试过程中充满水,起到水润滑的作用,从而导致 BPST 系数相对于其他配方较小;3# 和 4# 配方胶料的界面改性剂对淀粉颗粒的束缚较大,在打磨过程中,淀粉颗粒不容易脱落,淀粉颗粒较大,起到刺破水膜的作用,导致 BPST 系数增大,同时可能由于 3# 配方胶料的硬度较大,与地面接触时的接触面积小于 4# 配方胶料,因此 RF 树脂改性淀粉复合材料的 BPST 系数较小^[9-14]。

3 结论

(1) RPA 和 DTMA 分析结果表明, 与加入 RF 树脂改性淀粉的复合材料相比, 加入偶联剂 KH-550 改性淀粉复合材料的 $\tan\delta$ 值较小, 从而表明偶联剂 KH-550 的改性效果优于 RF 树脂。

(2) 与加入未改性淀粉的复合材料相比, 加入 RF 树脂或偶联剂 KH-550 改性淀粉的复合材料的物理性能较好, 改性剂对淀粉和橡胶基体的界面起到增强作用。

(3) 与加入 RF 树脂改性淀粉的复合材料相比, 加入偶联剂 KH-550 改性淀粉的复合材料的耐磨性能较差, 但抗湿滑性能较好。

参考文献:

- [1] 张立群, 吴友平, 季美琴, 等. 淀粉与聚合物复合物的制备方法[P]. 中国: CN 1517393, 2004-08-04.
- [2] 齐卿, 吴友平, 田明, 等. 酚醛树脂对淀粉/SBR 复合材料结构和性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(1): 1-5.
- [3] 齐卿, 吴友平, 田明, 等. 偶联剂 KH-792 对淀粉/SBR 复合材料结构和性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(2): 1-5.
- [4] 齐卿, 吴友平, 梁桂花, 等. 偶联剂对淀粉/SBR 复合材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(5): 351-355.
- [5] 梁桂花. 淀粉/丁苯橡胶复合材料的制备与应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [6] 梁桂花, 张立群, 冯予星, 等. 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的性能

研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(1): 5-9.

- [7] 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.
- [8] Pan X D. Contribution of Fine Filler Particles to Energy Dissipation during Wet Sliding of Elastomer Compounds on a Rough Surface[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40: 4657-4667.
- [9] Grosch K A. The Rolling Resistance, Wear and Traction Properties of Tread Compounds[J]. Rubber Chem. and Technol., 1996, 69(3): 495-568.
- [10] Pan X D. Significance of Tuning Bulk Viscoelasticity via Polymer Molecular Design on Wet Sliding Friction of Elastomer Compounds[J]. Tribology Letters, 2005, 20: 209-219.
- [11] Moore D F. A Review of Squeeze Films[J]. Wear, 1965, 8(4): 245-263.
- [12] Pan X D. Impact of Reinforcing Filler on the Dynamic Moduli of Elastomer Compounds under Shear Deformation in Relation to Wet Sliding Friction[J]. Rheol. Acta, 2005, 44: 379-395.
- [13] Persson B N J, Tartaglino U, Albohr O, et al. Rubber Friction on Wet and Dry Road Surfaces; the Sealing Effect[J]. Phys. Rev. B, 2005, 71(3): 035428, 1-8.
- [14] Persson B N J, Tartaglino U, Tosatti E, et al. Rubber Friction on Wet Rough Substrates at Low Sliding Velocity; the Sealing Effect[J]. Kautsch. Gummi Kunstst., 2004, 57(10): 532-537.

收稿日期: 2011-04-26

Properties of Starch/Carbon Black/SBR/BR Composites

YANG Lei, WU You-ping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The starch was modified by resorcinol-formaldehyde (RF) resin or coupling agent KH-550, and the modified starch/carbon black/SBR/BR composites were prepared. The influence of modified starch on the properties of composites was investigated. The results showed that, the modification effect of coupling agent KH-550 was better than that of RF resin, and the interfacial adhesion of starch and rubber matrix could be strengthened by RF resin or coupling agent KH-550. Compared with the RF resin modification, the coupling agent KH-550 modified starch filled composites possessed worse wear resistance and better wet skid resistance.

Key words: SBR; starch; modifier; composite; wear resistance; wet skid resistance

启事 第六届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文集有售, 每本 100 元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话兼传真: (010) 51338678。