

改性淀粉/炭黑/丁苯橡胶复合材料的耐疲劳性能研究

杨磊¹, 吴友平^{1*}, 王振华²

(1. 北京化工大学 先进弹性体研究中心, 北京 100029; 2. 中国化工橡胶总公司, 北京 100080)

摘要:采用硅烷偶联剂 KH-550 对淀粉进行改性, 制备改性淀粉/炭黑/丁苯橡胶复合材料, 并对其耐疲劳性能进行研究。结果表明: 与未加改性剂的胶料相比, 加入改性剂的混炼胶焦烧时间和正硫化时间缩短, 转矩变化不大, 硫化胶综合物理性能较好; 当改性剂用量为 1 份时, 复合材料的耐疲劳性能最好; 复合材料的耐疲劳性能与其 300% 定伸应力、抗切割性能及应力松弛相关。

关键词: 淀粉; 改性; 丁苯橡胶; 复合材料; 耐疲劳性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)09-0517-06

在生产实践中, 为了确定橡胶制品的耐久性能, 通常是在耐久性试验机上进行疲劳试验。研究橡胶的动态力学性能、疲劳寿命及其影响因素, 对预测橡胶制品的使用寿命以及改善橡胶制品的动态疲劳性能具有重大意义^[1]。

淀粉具有资源丰富、价格低廉、质量小、无污染的特点。在橡胶工业中, 通过一些改性技术可将淀粉用作橡胶的新型补强剂。采用乳液共混法制备的淀粉/丁苯橡胶(SBR)复合材料的综合性能明显优于直接加入淀粉法所制得的复合材料^[2]。而将淀粉作为填料会导致胎面胶的耐磨性能大幅度降低, 因此淀粉在胎面胶中的应用受到很大限制。张立群等^[2-5]研究表明, 采用间苯二酚-甲醛树脂和偶联剂改性的淀粉/SBR 复合材料物理性能显著提高, 淀粉作为橡胶的一种新型填料已显示出很强的竞争力。淀粉等量替代少量炭黑, 可以提高橡胶材料的抗撕裂性能^[6-8]。由此推断, 在一定的应变条件下, 淀粉对改善橡胶变形能力有一定的优势, 也就是说, 在耐疲劳性能方面淀粉的加入可能提高抗裂纹增长的能力。

本工作研究改性淀粉等量替代炭黑对炭黑/SBR 复合材料耐疲劳性能的影响, 并探讨其耐疲

劳机理。

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; 炭黑 N330, 德固赛上海有限公司产品; 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; 偶联剂 KH-550, 南京曙光化工集团有限公司产品。

1.2 基本配方

淀粉/炭黑/SBR 复合材料的基本配方如表 1 所示。

1.3 主要设备和仪器

160 mm×320 mm 开炼机, 广东湛江机械厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; P3555B2 型硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; CMT4104 型电子拉力机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; 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 OldB-Metravib 公司产品; MH274 型阿克隆磨耗机, 湖南长沙仪表机床厂产品; BM-III 型摆式摩擦仪, 江苏省沭阳县高速公路仪器有限公司产品;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073009)

作者简介: 杨磊(1984—), 男, 江苏扬州人, 硕士, 现就职于广州金发科技股份有限公司, 主要从事高分子材料复合改性的研究。

* 通信联系人

表 1 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的基本配方 份

组 分	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
SBR	100	100	100	100	100
炭黑 N330	50	45	45	45	45
淀粉	0	5	5	5	5
偶联剂 KH-550	0	0	0.5	1	1.5

注:配方其余组分及用量为氧化锌 3,硬脂酸 2,芳烃油 10,防老剂 4010NA 1,石蜡 1,硫黄 1.5,促进剂 D 0.6,促进剂 DM 1.2。

XL-30 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司产品;RCC-I 型橡胶动态切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;MZ-4003B 型立式疲劳机,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 淀粉/SBR 复合料

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,再将其加入丁苯胶乳中,搅拌 30 min 后加入氯化钙溶液(质量分数为 0.01~0.015),使其絮凝,过滤并水洗絮凝物 3 次,于 60 ℃ 下干燥至恒质量,即得到淀粉/SBR 复合料。

1.4.2 改性淀粉/SBR 复合料

将淀粉/SBR 复合料与偶联剂 KH-550 混合,在开炼机上塑炼 8 min,辊温为 120 ℃,即制得改性淀粉/SBR 复合料。

1.4.3 淀粉(改性淀粉)/炭黑/SBR 复合材料

将淀粉(改性淀粉)/SBR 复合料在开炼机上塑炼,再加入炭黑和助剂混炼。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃ × t₉₀。

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 物理性能

采用电子拉力机分别按 ASTM D 412《硫化橡胶和热塑性弹性体拉伸试验方法》和 ASTM D 624《硫化橡胶及热塑性弹性体抗撕裂强度的测定》测试硫化胶的拉伸性能和撕裂强度。

1.5.3 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%。

1.5.4 耐疲劳性能

采用立式疲劳机按 GB/T 1688—2008《硫化橡胶 伸张疲劳的测定》进行拉伸疲劳性能测试。试样为 2 mm 厚的哑铃状,试验机转速为 300 r · min⁻¹,初始应变为 100%,拉伸到试样断裂时记录疲劳次数,即为疲劳寿命。

1.5.5 SEM 分析

采用 SEM 观察淀粉/炭黑/SBR 复合材料脆性断裂面的微观相态。

1.5.6 抗切割性能

采用橡胶动态切割试验机进行硫化胶切割试验,测试条件:转速 720 r · s⁻¹,打击速度 120 r · s⁻¹,切割时间 20 min。

1.5.7 DTMA 分析

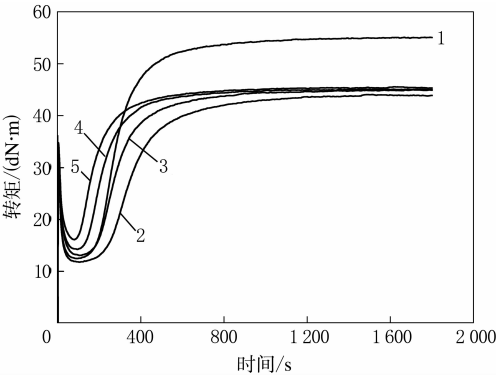
采用 DTMA 对硫化胶进行动态热力学性能分析,测试条件:拉伸模式,应变 2%,频率 10 Hz,升温速率 3 ℃ · min⁻¹,温度范围 -20~+80 ℃。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

淀粉/炭黑/SBR 混炼胶的硫化曲线和硫化特性参数如图 1 和表 2 所示。

从图 1 和表 2 可以看出:与未加改性剂的混炼胶相比,加入改性剂的混炼胶的焦烧时间和正硫化时间缩短,转矩变化减小;随着改性剂用量的增大,转矩变化不大,正硫化时间缩短。这充分说



配方编号:1—1#;2—2#;3—3#;4—4#;5—5#。
图 1 淀粉/炭黑/SBR 混炼胶的硫化曲线

表 2 淀粉/炭黑/SBR 混炼胶的硫化特性参数

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.44	11.76	13.05	14.22	16.10
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	55.11	44.09	44.99	45.13	45.58
t_{10}/min	3.30	4.00	3.30	2.50	1.94
t_{90}/min	8.34	11.20	8.95	7.02	6.95

明改性剂的加入不影响体系的转矩,即不改变橡胶的交联密度,且能够促进橡胶的交联,可能是因为改性剂中的氨基起到了部分促进剂的作用。

2.2 物理性能

淀粉/炭黑/SBR 复合材料的物理性能如表 3 所示。

表 3 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的物理性能

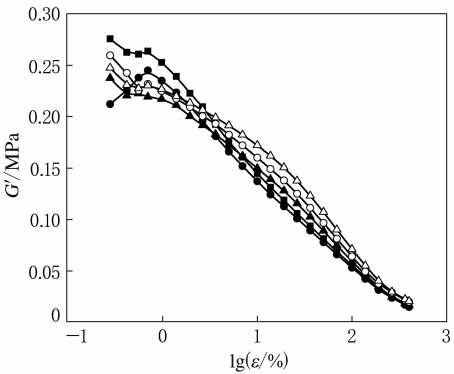
项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	68	65	66	66	66
100%定伸应力/MPa	2.3	1.7	1.8	1.7	1.6
300%定伸应力/MPa	11.2	6.2	7.7	6.8	6.9
拉伸强度/MPa	21.3	18.0	16.1	18.9	19.0
拉断伸长率/%	501	633	534	657	641
拉断永久变形/%	8	16	12	12	16
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	53	55	61	62	61

从表 3 可以看出:与纯炭黑胶料相比,加入改性剂的复合材料的拉伸强度和定伸应力减小,拉断伸长率和撕裂强度增大;随着改性剂用量的增大,复合材料的定伸应力总体略有减小,拉伸强度增大,拉断伸长率总体增大,撕裂强度基本不变;当改性剂用量超过 1 份时,复合材料的综合物理性能优于未加改性剂的复合材料。

2.3 RPA 分析

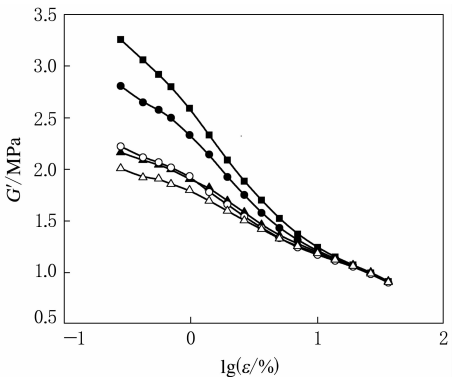
淀粉/炭黑/SBR 混炼胶和硫化胶的 RPA 分析结果分别如图 2~4 所示。图中 G' 为剪切储能模量, ϵ 为应变, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图 2 可以看出,加入改性剂后,混炼胶的起始模量低,而且随着应变的增大,模量降低的趋势减缓,并且随着改性剂用量的增大,这种变化趋势越明显。从图 3 同样可以看出这种规律:改性剂用量越大,起始模量越低,而且随着应变的增大,模量降低的趋势减缓。从图 4 可以看出,加入改性剂的复合材料 $\tan\delta$ 值都偏低。说明改性剂真正起到了桥梁作用,它连接着淀粉粒子和橡胶基体,在应变增大的过程中,模量降低的趋势减小,



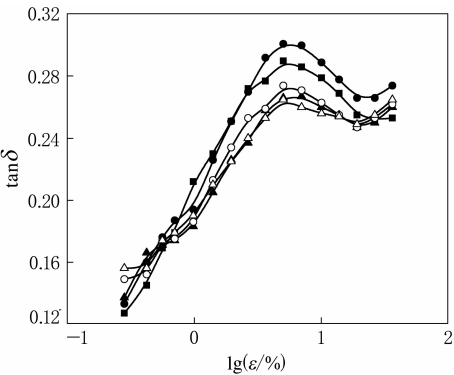
配方编号: ■—1#; ●—2#; ▲—3#; ○—4#; △—5#。

图 2 淀粉/炭黑/SBR 混炼胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线



注同图 2。

图 3 淀粉/炭黑/SBR 硫化胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线



注同图 2。

图 4 淀粉/炭黑/SBR 硫化胶的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线并且改性剂用量越大,这种减缓趋势越明显。

2.4 耐疲劳性能

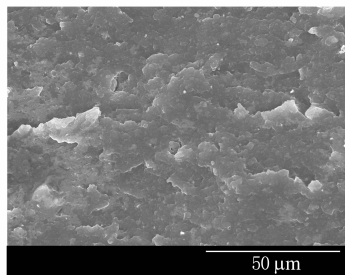
1#~5# 配方硫化胶的拉伸疲劳寿命分别为 34 000,176 000,110 000,571 000 和 410 000 次。可以看出,加入改性剂的复合材料的拉伸疲劳寿命先缩短后延长再缩短,当改性剂用量为 1 份时拉伸疲劳寿命最长。随着改性剂用量的增大,复

合材料的拉伸断裂疲劳次数先增大后减小,其最大拉伸断裂疲劳次数比纯炭黑胶料提高 20 倍左右。加入改性剂的复合材料边缘断口明显减少,说明改性剂与淀粉粒子产生较强的结合作用,该

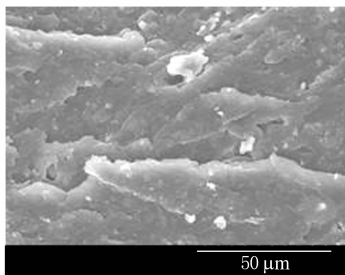
现象与纯炭黑胶料无明显区别。

2.5 SEM 分析

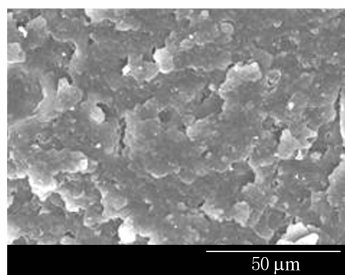
拉伸疲劳试样断裂面的 SEM 照片如图 5 所示。



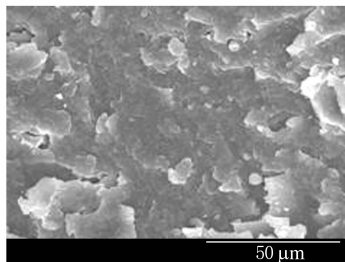
(a)1# 配方



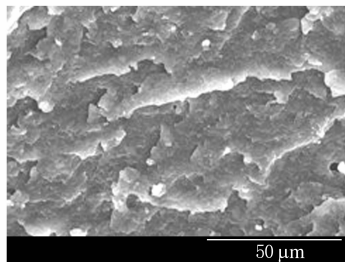
(b)2# 配方



(c)3# 配方



(d)4# 配方



(e)5# 配方

放大 1 000 倍。

图 5 拉伸疲劳试样断裂面的 SEM 照片

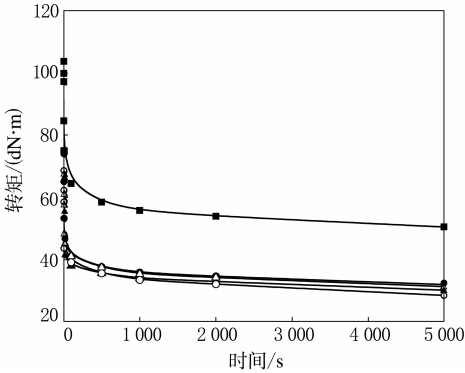
橡胶复合材料在经过拉伸疲劳断裂后,从断裂面形貌可以看出橡胶内部能量吸收的情况,也就是说,如果断裂面的形貌越破碎,材料在拉伸疲劳过程中吸收的能量越多。通过很多试验得出,材料内部能形成适当的空洞,对材料的耐疲劳性有利,加入少量淀粉有利于橡胶吸收能量,其断裂面破碎程度比纯炭黑胶料严重。从图 5 可以看出,加入改性剂的复合材料断裂面破碎程度远高于未加改性剂的复合材料,说明加入改性剂后也有利于能量的吸收。分析认为,未改性淀粉试样中,吸收能量的主导者是淀粉粒子,因为淀粉粒子与橡胶基体的结合差,在拉伸疲劳过程中,淀粉粒子比橡胶基体和炭黑粒子更容易活动,因此橡胶断裂面的破碎形貌主要由淀粉粒子造成,也就是 SEM 观察到的空洞。而加入改性剂后,淀粉粒子与橡胶基体之间通过化学键连接,由于改性剂用量有限,这种化学键连接的数量有限,因此在拉伸过程中,吸收能量的主导者还是淀粉粒子。但由

于淀粉粒子活动受限,这也相当于运动过程中的缓冲作用,当它们之间的化学键越来越不能阻止淀粉粒子的活动时,材料就逐渐往破坏方向发展,在此过程中也会发生分子链破碎,因此,其破碎程度比未改性淀粉试样严重。

2.6 应力松弛

淀粉/炭黑/SBR 复合材料的应力松弛曲线及特征数据分别如图 6 和表 4 所示。表中 M 为转矩初值, ΔM 为转矩初值与终值之差, $\Delta M/M$ 表示在相同初始转矩下各试样转矩的变化值,即可表示各试样应力松弛的相对大小。从图 6 和表 4 可以看出,当改性剂用量为 1 份时, $\Delta M/M$ 最大。从能量学角度分析,在一定的应变条件下,材料内部受到内应力,而后材料内部会发生应力松弛,目的就是消耗能量,以达到材料内部受力最小,因此,松弛越大,消耗的能量越多,内部受到的应力越小,材料越不容易被破坏。

淀粉/炭黑/SBR 复合材料的应力-应变曲线



注同图 2。

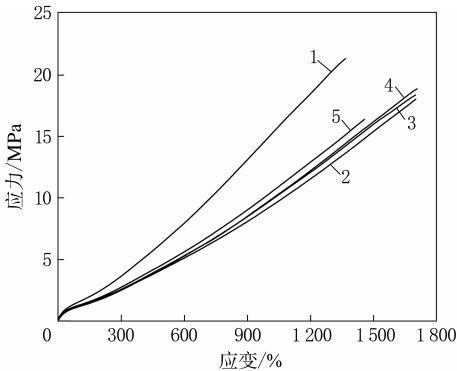
图 6 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的应力松弛曲线

表 4 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的应力松弛数据

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	53.34	42.09	36.38	39.87	36.15
5 000 s 时 $\Delta M/M/\%$	51.4	56.8	54.7	58.3	53.6

如图 7 所示。

在橡胶材料拉伸测试中,材料的 300%定伸应力与橡胶的疲劳性能密切相关,定伸应力越大,说明材料在拉伸状态下所受应力越大,材料内部越容易产生裂纹,且裂纹越容易扩展。在同一应力条件下,复合材料的应变随着改性剂用量的增大而减小;在同一应变条件下,复合材料所受应力随着改性剂用量的增大而增大。材料内部所受应力是导致材料疲劳破坏的因素之一,应力越大,材料内部越容易产生裂纹,且裂纹越容易扩展^[9-11]。从图 7 也可以看出,改性剂在橡胶内部起到桥梁作用,改性剂用量越大,应力-应变曲线越向上偏。



注同图 1。

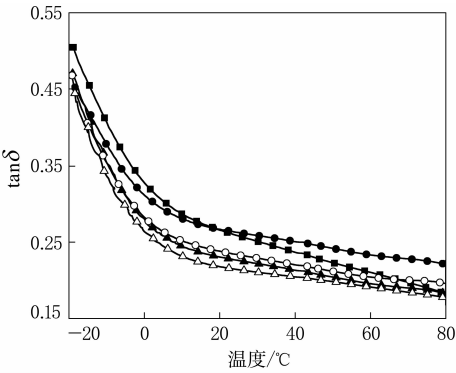
图 7 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的应力-应变曲线

2.7 抗切割性能

1#~5# 配方硫化胶的切割量分别为 1.73, 1.37, 1.39, 1.33 和 1.31 g。材料的切割过程可以视作恒能量输入的过程,橡胶在受冲击后一部分能量被材料本身吸收,另一部分能量则用于破坏材料的结构。橡胶材料吸收的能量越大,则用于破坏材料结构的能量越小,材料越不容易被破坏^[12-13]。因此,材料的抗切割性能与其耐疲劳性能有一定关系。当改性剂用量为 1~1.5 份时,复合材料的切割量较小,抗切割性能较好,因此其耐疲劳性能也较好。

2.8 DTMA 分析

淀粉/炭黑/SBR 复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线和 $\tan\delta$ 值分别如图 8 和表 5 所示。



注同图 2。

图 8 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

表 5 淀粉/炭黑/SBR 复合材料的 $\tan\delta$ 值

温度/℃	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
0	0.328	0.311	0.279	0.282	0.263
25	0.258	0.263	0.226	0.233	0.214
60	0.210	0.233	0.196	0.204	0.191

从图 8 和表 5 可以看出,加入改性剂的复合材料 $\tan\delta$ 值减小。DTMA 的测试模式与橡胶拉伸疲劳测试的加载方式相似,因此 DTMA 测试数据与橡胶的耐疲劳性能可能存在某种关系。

材料吸收能量与链段的破坏和断裂是一对矛盾,研究橡胶的耐疲劳性能其实就是分析这种关系^[14]。当加入改性剂后,淀粉粒子与橡胶基体之间的作用增强,相当于对淀粉粒子的活动能力加以限制,因此 $\tan\delta$ 值减小。改性剂 KH-550 链段

比较柔顺,在受力后可发生多种构象变化,而这种变化也是消耗能量的一种方式,因此综合分析认为, $\tan\delta$ 值越小,耐疲劳性能越好。但是对比耐疲劳性能试验,这种对应关系并不明显,因此DTMA分析只能作为参考方法,这还有待进一步研究。

3 结论

(1)加入改性剂能够缩短淀粉/炭黑/SBR混炼胶的焦烧时间和正硫化时间,但不影响转矩;随着改性剂用量的增大,混炼胶的转矩变化不大,正硫化时间缩短。

(2)当改性剂用量为1份时,淀粉/炭黑/SBR复合材料的耐疲劳性能最好。

(3)淀粉/炭黑/SBR复合材料的耐疲劳性能与其300%定伸应力、抗切割性能及应力松弛有关,拉伸疲劳寿命越长,300%定伸应力越低,耐疲劳性能和抗切割性能越好,应力松弛越大。

参考文献:

- [1] 冯希金. 轮胎疲劳寿命研究的进展[J]. 橡胶科技市场, 2005, 6(3): 8-12.
- [2] 张立群, 吴友平, 季美琴. 淀粉/聚合物复合物的制备方法[P]. 中国: CN 1517393, 2004-08-04.
- [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. 淀粉/SBR 复合材料结构和性能

研究[J]. 橡胶工业, 2007, 54(4): 197-202.

- [5] 齐卿, 吴友平, 梁桂花, 等. 偶联剂对淀粉/丁苯橡胶复合材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(5): 351-355.
- [6] 梁桂花, 张立群. 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、湿摩擦性能和磨损性能的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27(10): 579-584.
- [8] 刘宇燕, 危银涛, 杜星文. 橡胶疲劳性能的研究方法[J]. 橡胶工业, 1997, 44(5): 310-312.
- [9] Kluppel M. Evaluation of Viscoelastic Master Curves of Filled Elastomers and Applications to Fracture Mechanics[J]. Journal of Physics, 2009, 21(3): 35104-35109.
- [10] Mars W V, Fatemi A. A Literature Survey on Fatigue Analysis Approaches for Rubber[J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(9): 949-961.
- [11] Ngolemasango F E. Effect of Nature and Type of Flaw on the Properties of a Natural Rubber Compound[J]. Polymer Testing, 2009, 28(5): 463-469.
- [12] Katrin Reincke. Toughness Optimization of SBR Elastomers—Use of Fracture Mechanics Methods for Characterization[J]. Macromol. Mater. Eng., 2003, 288(2): 181-189.
- [13] Katrin Reincke. Influence of Process Oils on the Mechanical Properties of Elastomers[J]. Kautschuk Gummi Kunststoff, 2009, 62(10): 246-251.
- [14] Persson B N J. On the Nature of Surface Roughness with Application to Contact Mechanics, Sealing, Rubber Friction and Adhesion[J]. Journal of Physics, 2005, 17(1): 1071-1142.

收稿日期: 2012-03-07

Study on Fatigue Resistance of Modified Starch/ Carbon Black/SBR Composite

YANG Lei¹, WU You-ping¹, WANG Zhen-hua²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. China National Tire & Rubber Corporation, Beijing 100080, China)

Abstract: The starch was modified by silane coupling agent KH-550, and the modified starch/carbon black/SBR composites were prepared. The fatigue resistance of composite was investigated. The results showed that, compared to the compound with unmodified starch, the scorch time and optimum cure time of the compound with modified starch were reduced, the torque changed little, and the comprehensive physical properties of vulcanizate were better. When the addition level of KH-550 was 1 phr, the fatigue resistance of composite was the best. The fatigue resistance of composite was related to the modulus at 300% elongation, cut resistance and stress-relaxation property.

Key words: starch; modification; SBR; composite; fatigue resistance