

白炭黑改性剂对溶聚丁苯橡胶性能的影响

邵光谱, 丁乃秀*, 彭迁迁, 刘天孟, 刘光烨

(青岛科技大学 高性能聚合物研究院, 山东 青岛 266042)

摘要: 将偶联剂Si69和KH550、活性剂PEG4000和DPG用作白炭黑改性剂, 研究其对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明: 改性剂种类和用量对硫化胶性能有较大影响, Si69, KH550, PEG4000和DPG的最佳用量分别为4, 8, 4和6份; 在最佳改性剂用量下, 与未改性白炭黑胶料相比, 改性白炭黑胶料的加工安全性好, 硫化速率快, 物理性能、耐磨性能和抗湿滑性能提高; 在4种改性剂中, Si69和KH550改性白炭黑在橡胶中的分散性较好, 胶料具有较高的物理性能、耐磨性能、抗湿滑性能及较低的滚动阻力。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 偶联剂; 活性剂; 白炭黑; 改性; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺3/⁺7; TQ333.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)01-0027-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.01.0027

溶聚丁苯橡胶(SSBR)因具有滚动阻力低、抗湿滑性能和耐磨性能好等优点, 成为绿色轮胎的首选橡胶材料^[1]。

补强剂是轮胎胎面胶性能的主要影响因素。白炭黑可以在保证胶料抗湿滑性能的基础上降低滚动阻力, 因而成为高性能轿车子午线轮胎胎面胶的主要补强剂^[1]。但未改性白炭黑在橡胶基体中不能很好地分散, 填料与聚合物之间难以形成偶联键, 导致硫化效率低和补强效果差, 因此需要对白炭黑进行表面改性^[2]。

本工作将偶联剂Si69和KH550、活性剂PEG4000和DPG用作白炭黑表面改性剂(以下简称改性剂), 考察其对白炭黑填充SSBR胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号3840, 中国石油石油化工研究院产品; 白炭黑, 山东振兴化工有限公司产品; Si69, KH550, DPG和PEG4000, 市售品。

1.2 配方

SSBR 100, 白炭黑 50, 氧化锌 3, 硬脂酸

1.5, 硫黄 1.8, 促进剂CZ 1.2, Si69, KH550,

作者简介: 邵光谱(1993—), 男, 山东淄博人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子功能复合材料的应用研究。

*通信联系人(nxding1717@163.com)

PEG4000或DPG 变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; GT-M2000A型无转子硫化仪、GT-7042-REA型弹性试验机和GT-TCS-2000型万能拉力试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; MZ-4060型DIN磨耗机, 江苏明珠试验机械有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; SDTA 861e型动态热力学分析(DMA)仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行, 提前用天然橡胶洗车。生胶塑炼后, 先加氧化锌和硬脂酸进行混炼, 再分批加入白炭黑和改性剂, 混炼均匀后加硫磺和促进剂, 薄通数次, 下片, 冷却停放。

试样用平板硫化机硫化, 硫化条件为160 °C/15 MPa × ($t_{90} + 2$ min)。

1.5 性能测试

RPA2000橡胶加工分析仪应变扫描。(1)混炼胶测试条件: 温度 60 °C, 频率 1 Hz, 应变范围 0.28%~100%; (2)硫化胶测试条件: 温度 60 °C, 频率 10 Hz, 应变范围 0.28%~40%。

动态力学性能测试。测试条件: 频率 10 Hz, 最大振幅 10 μm, 最大动态负荷 5 N, 温度范围 -40~80 °C, 升温速率 3 °C · min⁻¹。

其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 改性剂用量对白炭黑填充SSBR胶料拉伸性能的影响

改性剂用量对白炭黑填充SSBR胶料拉伸性能的影响如图1所示。

从图1(a)和(b)可以看出:随着Si69或KH550用量的增大,胶料的拉伸强度先提高后降低;Si69和KH550用量分别为4和8份时,胶料的拉伸强度达到最大值。分析原因,Si69和KH550促进了白炭黑与橡胶大分子间的物理吸附和化学交联,使胶料的交联密度增大,白炭黑补强效果提高;但当Si69和KH550用量过大时,白炭黑上偶联的大分子数量过多,一部分Si69和KH550不起偶联作用,橡胶分子因受束缚增大而不易滑动,应力分布不均匀,导致胶料的拉伸强度下降。

从图1(c)可以看出,随着PEG4000用量的增大,胶料的拉伸强度呈明显下降趋势。

从图1(d)可以看出:随着DPG用量的增大,

胶料的拉伸强度呈上升趋势;当DPG用量超过6份后,胶料的拉伸强度变化趋于平缓。这是因为DPG中的碱性基团优先吸附在白炭黑表面,使白炭黑活性减弱,填料网络化被强烈抑制,改善了白炭黑在橡胶中的分散性,从而提升胶料性能;当DPG用量大于6份时,DPG与白炭黑已充分反应,因此胶料性能提升并不明显。

从图1可以看出,随着改性剂用量增大,KH550,PEG4000和DPG胶料的拉断伸长率变化趋势均为先增大后减小,Si69胶料的拉断伸长率呈逐渐降低趋势。

综合考虑胶料的拉伸强度和拉断伸长率变化,本试验中改性剂Si69,KH550,PEG4000和DPG的最佳用量分别为4,8,4和6份。

2.2 改性剂种类对白炭黑填充SSBR胶料性能的影响

在最佳用量下进一步研究改性剂种类对白炭黑填充SSBR胶料性能的影响。

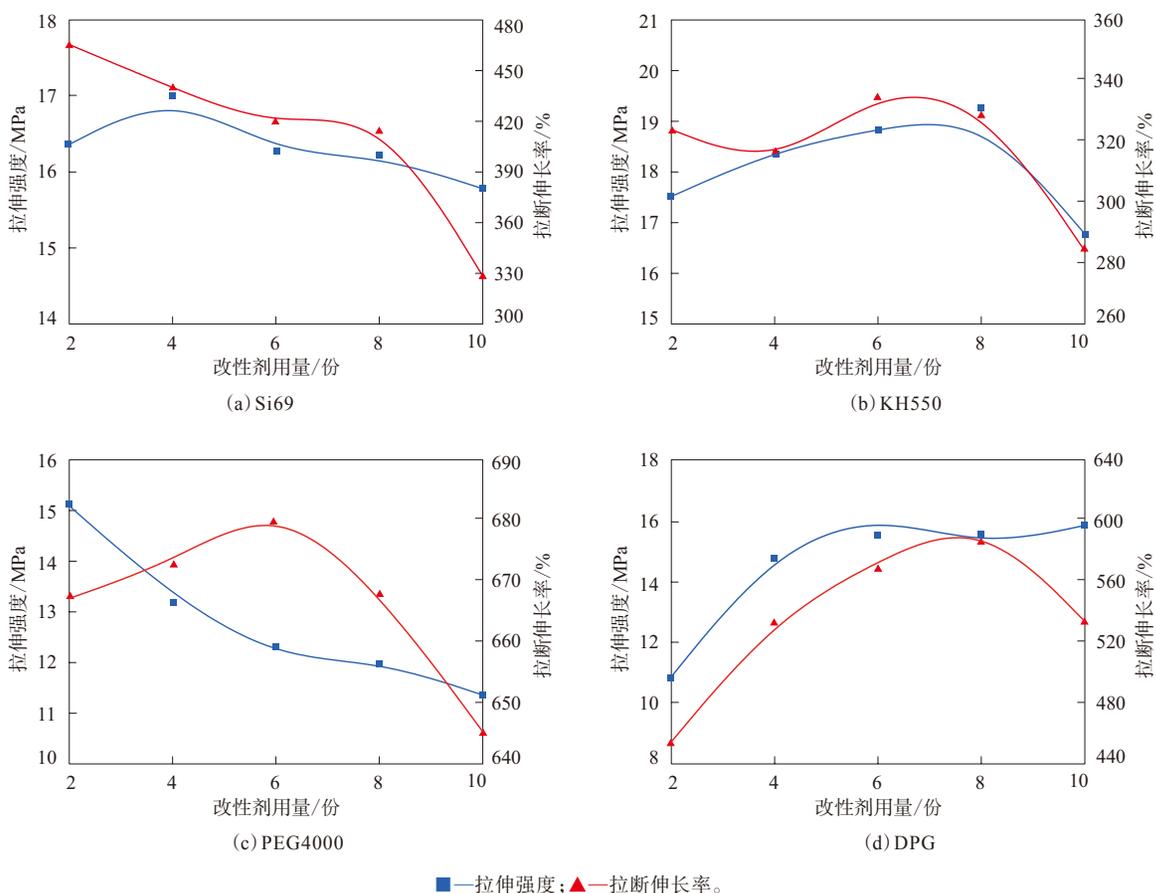


图1 改性剂用量对白炭黑填充SSBR胶料拉伸性能的影响

2.2.1 硫化特性

4种改性剂对白炭黑填充SSBR胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 改性剂种类对白炭黑填充SSBR胶料硫化特性的影响

项 目	空白	改性剂			
		Si69	KH550	PEG4000	DPG
$F_L/(dN \cdot m)$	10.58	4.14	5.13	7.27	5.05
$F_{max}/(dN \cdot m)$	27.07	23.83	23.25	21.94	22.49
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	16.49	19.69	18.12	14.67	17.44
t_{10}/min	4.35	6.23	4.86	7.20	7.40
t_{90}/min	38.98	24.70	22.50	17.32	26.37

从表1可以看出:与未改性白炭黑胶料相比,添加改性剂的白炭黑胶料的 F_{max} 减小(刚性降低), t_{10} 延长, t_{90} 明显缩短。分析原因,偶联剂(Si69和KH550)与白炭黑表面羟基反应,白炭黑从亲水性变为疏水性,增大了橡胶-白炭黑结合力,使白炭黑团聚现象减弱;活性剂(PEG4000和DPG)通过色散作用、极性相互作用、氢键作用和酸-碱作用吸附在白炭黑表面,湿润白炭黑酸性表面,活化硫化体系,从而提高胶料的硫化速率^[2],因此添加改性剂的白炭黑胶料的加工安全性较好,硫化速率快。

从表1可以看出:4种改性剂胶料中,DPG胶料的 t_{10} 最长,具有很好的加工安全性,这是因为DPG没有促进基(C-S),硫化起步慢^[3];KH550胶料的 t_{10} 最短,可能是因为氨基对胶料硫化起较强的促进作用;4种改性剂胶料的 F_{max} 相差不大,通过 $F_{max}-F_L$ 反映的胶料交联密度可知,Si69胶料的交联密度最大。

2.2.2 物理性能

4种改性剂对白炭黑填充SSBR胶料物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:与未改性白炭黑胶料相比,添加Si69,KH550和DPG的白炭黑胶料拉伸强度和撕裂强度明显提高,这是由于白炭黑表面羟基或硅羟基与改性剂反应,使白炭黑与橡胶基体的相容性增大所致;KH550胶料的拉伸强度明显高于其他3种改性剂胶料,Si69胶料的拉伸强度比KH550胶料低约2 MPa,可能是因为Si69改性白炭黑产生的C=C和S-S键在硫化过程中发生部分

表2 改性剂种类对白炭黑填充SSBR胶料物理性能的影响

项 目	空白	改性剂			
		Si69	KH550	PEG4000	DPG
邵尔A型硬度/度	74	68	69	55	64
300%定伸应力/MPa	11.8	10.10	15.91	2.91	4.48
拉伸强度/MPa	13.15	17.06	19.15	13.28	15.03
拉断伸长率/%	356	441	334	673	535
回弹值/%	25	30	27	35	31
压缩永久变形 ¹⁾ /%	9	11	10	15	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	45	48	38	34
DIN磨耗量/mm ³	683.9	369.4	357.6	568.5	516.0

注:1)23℃×72h。

键接,不利于大分子链拉伸取向;PEG4000对胶料拉伸强度的影响不大,但PEG4000胶料的拉断伸长率最大,其次为DPG胶料,而KH550胶料的拉断伸长率最小,可能是因为孤立的C=C键在硫黄硫化体系中反应活性较低所致。一般情况下,拉断伸长率与交联密度成反比,即随着交联密度的增大,拉断伸长率下降^[4]。对比表1可知,4种改性剂胶料中,KH550胶料的交联密度较大,拉断伸长率较小,PEG4000胶料的交联密度较小,拉断伸长率较大。

从表2可以看出,与未改性白炭黑胶料相比,添加改性剂的胶料回弹值增大,硬度和DIN磨耗量减小,其中Si69和KH550胶料的DIN磨耗量减小尤为明显,这是因为Si69和KH550使白炭黑与橡胶大分子间形成较稳定体系,白炭黑与橡胶基体的相容性明显改善,白炭黑分散更均匀,应力集中减小,因此胶料的耐磨性能提高^[5]。

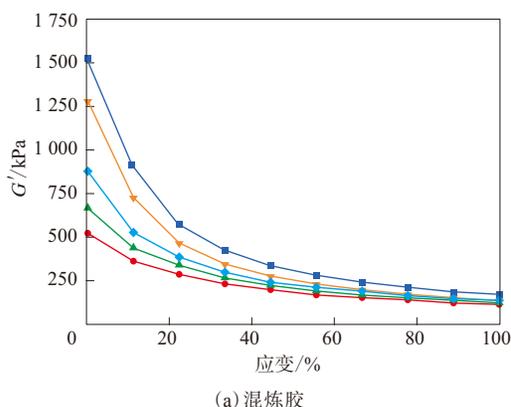
2.2.3 动态力学性能

2.2.3.1 应变扫描

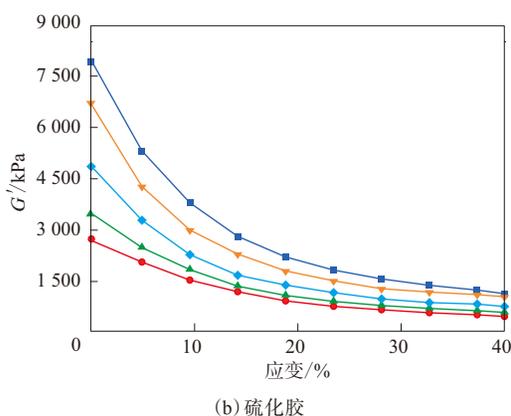
不同改性剂改性白炭黑填充SSBR胶料的储能模量(G')-应变曲线如图2所示。

从图2可以看出,不同改性剂改性的白炭黑填充SSBR混炼胶和硫化胶的 G' 均随应变的增大而减小,这种现象称之为Payne效应。一般认为, G' 最大值与趋于稳定时的 G' 值之差($\Delta G'$)可以反映材料中形成的网络结构,胶料的 $\Delta G'$ 值越大,Payne效应越强,填料在橡胶中的分散性越差,即填料聚集体间的相互作用力越大,填料网络化程度越高^[6]。

从图2可以看出:未改性白炭黑由于自聚作用易形成填料聚集体,阻碍分子链运动,因此未改



(a) 混炼胶



(b) 硫化胶

■—空白。改性剂: ●—Si69; ▲—KH550;
▼—PEG4000; ◆—DPG。

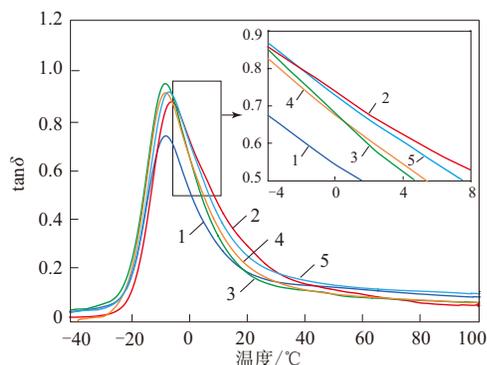
图2 不同改性剂改性白炭黑填充SSBR胶料的应变扫描曲线

性白炭黑胶料的 $\Delta G'$ 值大;添加改性剂的胶料 $\Delta G'$ 值均比未改性白炭黑胶料小,即Payne效应减弱,聚合物与填料之间具有更好的相互作用;添加不同改性剂的混炼胶和硫化胶的Payne效应按由强到弱的顺序均为:PEG4000,DPG,KH550,Si69。这说明在相同工艺条件下,Si69改性白炭黑在橡胶中的分散性最好,未改性白炭黑在橡胶中的分散性最差。

2.2.3.2 温度扫描

不同改性剂改性白炭黑填充SSBR胶料的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图3所示。

从图3可以看出,与未改性白炭黑胶料相比,添加4种改性剂的白炭黑胶料的 $\tan\delta$ 峰值增大,这是因为加入改性剂使白炭黑在橡胶中的分散性变好,填料网络化程度降低,吸附于橡胶基体上的填料聚集体减少,使 $\tan\delta$ 峰值增大。



1—空白。改性剂:2—Si69;3—KH550;4—PEG4000;5—DPG。

图3 不同改性剂改性白炭黑填充SSBR的 $\tan\delta$ -温度曲线

一般用0和60℃时的 $\tan\delta$ 值表征抗湿滑性能和滚动阻力,硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 值越大,抗湿滑性能越好;60℃时的 $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越低^[7]。从图3可以看出:添加改性剂的白炭黑胶料0℃时的 $\tan\delta$ 值明显大于未改性白炭黑胶料,即改性白炭黑可显著提高胶料的抗湿滑性能,其中Si69胶料0℃时的 $\tan\delta$ 值最大,即抗湿滑性能最好;Si69,KH550,PEG4000胶料60℃时的 $\tan\delta$ 值均小于未改性白炭黑胶料,即滚动阻力降低,其中KH550胶料的滚动阻力最低。

3 结论

(1) 改性剂种类和用量对白炭黑填充SSBR胶料的物理性能有较大影响,改性剂Si69,KH550,PEG4000和DPG的最佳用量分别为4,8,4和6份。

(2) 与未改性白炭黑胶料相比,添加改性剂的白炭黑胶料的加工安全性提高,硫化速率快,白炭黑在橡胶基体中分散得更均匀,胶料的物理性能、耐磨性能和抗湿滑性能提高。

(3) 在4种白炭黑改性胶料中,PEG4000胶料的焦烧时间最长、硫化速率最快;Si69与KH550胶料的白炭黑分散性较好,具有较好的物理性能、耐磨性能、抗湿滑性能以及较低的滚动阻力。

参考文献:

- [1] 刘全章,赵洪国,胡海华,等.表面改性白炭黑增强溶聚丁苯橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2014,37(2):144-148.
- [2] 刘爱梅.白炭黑表面改性及其对SSBR补强性能的影响研究[D].青岛:青岛科技大学,2013.
- [3] 杨清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 周宏斌,董方清,贾红兵,等.偶联剂Si69用量对硫化胶物理性能的影响[J].橡胶工业,2014,37(2):144-148.

- 影响[J]. 橡胶工业,1997,44(10):597-600.
- [5] 崔杰,彭占杰,徐萌萌,等. 硅烷偶联剂对白炭黑补强SSBR性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2015,36(3):38-41.
- [6] 陈建煌,李新,曹国栋,等. 国产稀土顺丁橡胶结构与性能的研究[J]. 橡胶工业,2014,61(5):277-282.
- [7] 丁乃秀,栗磊,徐帅锋,等. 不同粒径和结构度炭黑填充集成橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2014,61(3):161-165.
- 收稿日期:2018-08-16

Effect of Silica Modifier on Properties of SSBR

SHAO Guangpu, DING Naixiu, PENG Qianqian, LIU Tianmeng, LIU Guangye

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

Abstract: Coupling agent Si69 and KH550 and active agent PEG4000 and DPG were used as silica modifiers and their effects on the properties of silica filled SSBR were studied. The results showed that the type and dosage of modifier had great effect on the properties of the vulcanizates, and the optimum dosage of Si69, KH550, PEG4000 and DPG were 4, 8, 4, 6 phr, respectively. Using modifier with the optimum dosage, compared with the compound filled with unmodified silica, the compound with modified silica possessed better processing safety and faster vulcanization rate, and the physical properties, wear resistance and wet-skid resistance were improved. For the four kinds of modifiers, the silica modified by Si69 and KH550 had a better dispersion. The compound filled with Si69 and KH550 modified silica had better physical properties, higher wear resistance and wet-skid resistance and lower rolling resistance.

Key words: SSBR; coupling agent; active agent; silica; modification; physical property; dynamic mechanical property

• 国内外动态 •

GRI在斯里兰卡生产农业子午线轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年10月29日报道:

全球橡胶工业股份有限公司(GRI)首席执行官Mahesha Ranasoma博士说,该公司已经发布了在斯里兰卡制造的第1款高通过性子午线轮胎——Green XLR F77轮胎(见图1)。

该公司表示,Green XLR F77轮胎为农民提供

更高的效率和产量。它具有多向胎面花纹,可确保高通过性,适用于公路/非公路路况。其大的胎面宽度提供高牵引性和稳定性,大的中心花纹块/沟槽比提供出色的道路性能并降低对土壤损害。它还具有最佳的海陆比以及双角度花纹块和双层花纹加强筋。

GRI总经理Prabhash Subasinghe表示:“随着可耕地日益枯竭,世界人口不断增长,增加粮食产量的唯一途径就是提高现有土地的生产率。为满足这一需求缺口,轮胎技术的重大飞跃对于节省农民的时间和金钱至关重要。正是基于这一目标,GRI通过推出一系列农业轮胎来为农业提供支持,这些轮胎能够为农民带来有保证的性能和卓越的价值。”

GRI于2018年4月推出了Green XLR 65, 70, 85和95系列拖拉机子午线轮胎。轮胎采用特殊复合材料和胎面设计,为终端用户提供长使用寿命和高价值;胎面在柔软表面上的沉降较少,从而可以将土壤压实最小化及生产率最大化。

(张 钊摘译 赵 敏校)



图1 Green XLR F77轮胎