

集成橡胶结构组成对其白炭黑补强胶料性能的影响

韩青源, 孙 钲, 李 旭, 吴友平*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029)

摘要: 研究集成橡胶(SIBR)的结构组成对其白炭黑补强胶料性能的影响。结果表明:SIBR的1,4-结构[1,4-丁二烯(Bd)和1,4-异戊二烯(Ip)]含量大、非1,4-结构[苯乙烯(St)、1,2-Bd和3,4-Ip)]含量小,生胶的玻璃化温度(T_g)低,胶料的硫化速率快,白炭黑分散性好,硫化胶的撕裂强度高,0 和60 °C时的损耗因子($\tan\delta$)小,抗湿滑性能差,滚动阻力低;SIBR相对分子质量大,硫化胶的拉伸强度高,耐磨性能好;SIBR分子链自由末端含量小和分子链偶联效应强,硫化胶的滚动阻力低;SIBR中Ip含量越大,分子链间的摩擦和内耗小,硫化胶的压缩疲劳温升低。

关键词: 集成橡胶; 结构组成; 1,4-结构; 白炭黑; 补强; 滚动阻力

中图分类号: TQ333.99; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-07

集成橡胶(SIBR)是苯乙烯(St)、异戊二烯(Ip)和丁二烯(Bd)的三元共聚物。由于同一分子具有不同的结构单元,SIBR兼具3种相应橡胶[顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)和天然橡胶(NR)]的性能,采用其作为主体材料,可以实现轮胎胶料的耐磨性能、滚动阻力和抗湿滑性能平衡。此外,由于多种结构单元在分子级别上融合,SIBR可以避免多种橡胶共混造成的微观相分离,因此SIBR是制造高性能轮胎胎面胶的理想材料。

SIBR中St的苯基、1,2-Bd和3,4-Ip提供其抗湿滑性能,1,4-Bd和1,4-Ip提供其耐低温性能。1,4-Bd和1,4-Ip含量越大,1,2-Bd和3,4-Ip含量越小,SIBR的玻璃化温度(T_g)越低,耐低温性能越好;分子链偶联可以有效降低SIBR中自由末端含量,减小滞后损失,从而降低滚动阻力^[1]。由于特殊的结构组成,SIBR具有较大的 T_g 范围和“宽形态”的损耗因子($\tan\delta$)曲线^[2],在较低温度下就发生玻璃化转变,具有与NR相当的耐低温性能;在0 °C时的 $\tan\delta$ 较大,抗湿滑性能优于SBR。

白炭黑作为应用仅次于炭黑的补强填充剂,在平衡集成橡胶的物理性能和动力学性能上具有一定的优势。本课题分析了SIBR的结构组成对其白炭黑补强胶料性能的影响,以期对SIBR的产

品设计及其在轮胎中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

1[#]、2[#]和3[#]SIBR,中国石油北京化工研究院燕山分院产品;沉淀法白炭黑,牌号Ultrasil VN3,青岛赢创化学有限公司产品。

1.2 试验配方

SIBR 100,白炭黑 50,偶联剂Si69 5,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4,硫黄 1.5,促进剂 3.2。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;X(S)K-160型双辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;XLB-D350×350型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;AV600型核磁共振(NMR)仪,瑞士布鲁克公司产品;STARe System型差式扫描量热(DSC)仪,瑞士Mettler Toledo公司产品;Breeze2 HPLC System型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国Waters公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Tecnai G220型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司产品;D-89610型硬度计,德国Oberdischibgen公司产品;CMT4204型电子拉力机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;YS-III型动态压缩疲劳试验机,北京澳玛琪科技发展有

作者简介: 韩青源(1995—),男,新疆石河子人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶加工研究。

*通信联系人

限公司产品;GT-7012-AH型阿克隆磨耗机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;VA3000型动态力学分析(DMA)仪,法国01dB-Metravib公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为100℃,转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶→白炭黑与偶联剂Si69混合物(物理混合)→小料→150℃下混炼5 min→排胶。二段混炼在开炼机上进行,加入促进剂和硫黄,薄通5—6遍,下片。

胶料硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 SIBR结构组成

(1)核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试:溶剂 氘代氯仿(CDCl_3),内标 四甲基硅烷(TMS),频率 400 MHz。

(2)DSC分析:温度范围 $-120\sim+100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气气氛。

(3)GPC分析:温度 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$;流动相四氢呋喃流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;色谱柱Mark-Houwink常数 K 0.00 016, α 0.706;标样 聚苯乙烯。

1.5.2 物理性能

按相应国家标准测试。

1.5.3 RPA分析

混炼胶测试应变范围 $0.1\%\sim 400\%$,温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ;硫化胶测试应变范围 $0.1\%\sim 40\%$,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz 。

1.5.4 形态分析

采用TEM观察试样截面:超薄冷冻切片,染色剂四氧化钨,加速电压 200 kV ,放大倍数 $19\ 500$ 。

1.5.4 DMA测试

拉伸模式,温度范围 $-80\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变 0.3% ,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 10 Hz 。

2 结果与讨论

2.1 SIBR的结构组成

2.1.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

SIBR的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图1所示,其主要结构组成的特征峰对应的化学位移及根据特征峰面积计算的主要结构组成含量分别如表1和2所示。

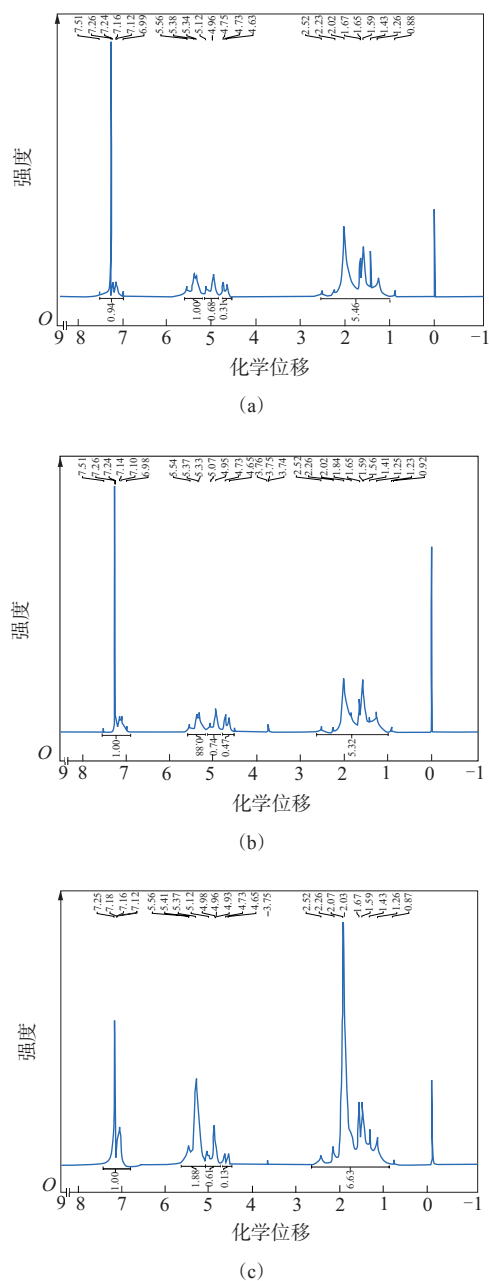


图1 SIBR的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

从图1及表1和2可以看出,SIBR的主要结构组成为St、1,4-Bd(顺/反式结构)、1,2-Bd、1,4-*Ip*(顺/反式结构)、3,4-*Ip*。另外,SIBR还含有极少量的1,2-*Ip*。

从表2可以看出:3[#]SIBR的1,4-结构(包括1,4-Bd和1,4-*Ip*)含量最大,非1,4-结构(包括St、1,2-Bd和3,4-*Ip*)最小;2[#]SIBR的1,4-结构含量最小,非1,4-结构含量最大;1[#]SIBR的1,4-结构和非1,4-结构含量均介于2[#]与3[#]SIBR之间。

表1 SIBR主要结构组成的¹H-NMR特征峰
对应的化学位移

结构组成	化学位移
苯基	6.05~7.50
1,4-Bd和1,2-Bd的双键(=CH—)	5.15~5.85
1,4- <i>Ip</i> 的双键(=CH—)和1,2-Bd 的双键(=CH ₂)	4.85~5.15
3,4- <i>Ip</i> 的双键(=CH ₂)	4.25~4.85
饱和键(—C—)	1.00~3.00

表2 SIBR主要结构组成的质量分数

结构组成	1 [#] SIBR	2 [#] SIBR	3 [#] SIBR
分类 I			
St	0.259	0.259	0.214
1,4-Bd	0.246	0.201	0.469
1,2-Bd	0.140	0.188	0.102
1,4- <i>Ip</i>	0.223	0.153	0.172
3,4- <i>Ip</i>	0.131	0.200	0.043
分类 II			
1,4-结构	0.469	0.354	0.641
非1,4-结构	0.530	0.647	0.359

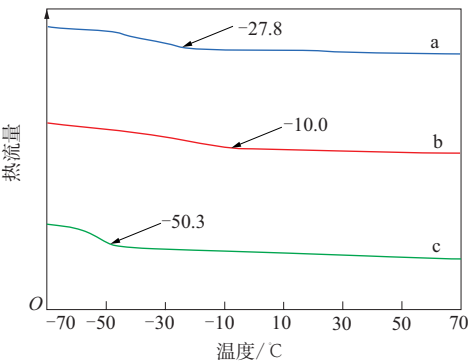
2.1.2 DSC分析

SIBR的DSC曲线如图2所示。

从图2可以看出:1[#],2[#],3[#]SIBR的 T_g 相差较大,分别为-27.8,-10.0和-50.3℃,这与SIBR的结构组成相关,其中3[#]SIBR的1,4-结构含量最大,非1,4-结构含量最小,分子链结构的规整性最高, T_g 最低;2[#]SIBR的1,4-结构含量最小,非1,4-结构最大,侧基结构增大了分子链的刚性, T_g 最高;1[#]SIBR的1,4-结构和非1,4-结构含量居中, T_g 也居中。

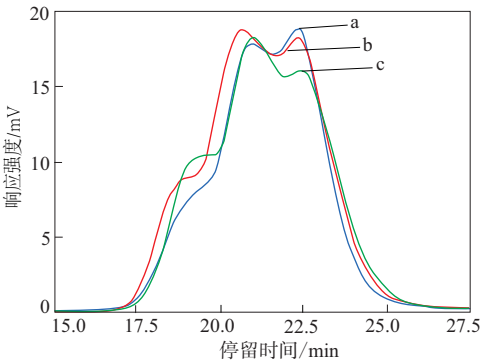
2.1.3 GPC分析

SIBR的相对分子量分布曲线如图3所示,根据图2计算所得的相对分子量数据如表3所示。



a—1[#]SIBR;b—2[#]SIBR;c—3[#]SIBR。

图2 SIBR的DSC曲线



注同图2。

图3 SIBR的相对分子量分布曲线

表3 SIBR的相对分子量及其分布情况

项 目	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	$M_p \times 10^{-5}$	峰面积/%	PDI
1 [#] SIBR					
峰1	9.9	11.6	6.4	12.4	1.2
峰2	2.7	3.1	2.3	41.6	1.2
峰3	0.7	0.9	1.0	46.1	1.3
合计	2.7	3.1		100	2.5
2 [#] SIBR					
峰1	12.2	13.7	8.1	11.0	1.1
峰2	2.9	3.5	2.8	46.6	1.2
峰3	0.7	0.9	1.0	42.4	1.3
合计	3.0	3.5		100	2.8
3 [#] SIBR					
峰1	7.9	9.1	5.5	18.1	1.2
峰2	2.2	2.5	2.2	44.7	1.2
峰3	0.6	0.7	0.9	37.1	1.3
合计	2.6	3.0		100	2.7

注:峰1,2,3为图3中各曲线从左至右的3个峰; $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ 和 M_p 分别为数均相对分子量、重均相对分子质量和峰位相对分子量;PDI为相对分子量分布指数。

从图3可以看出,1[#],2[#],3[#]SIBR的相对分子量均呈三峰分布,分子链为偶联结构^[5]。

从表3可以看出,1[#],2[#],3[#]SIBR的相对分子量相差不大,相对分子量质量分布很宽,其中2[#]SIBR的相对分子量稍大。

2.2 SIBR白炭黑胶料的性能

2.2.1 硫化特性

SIBR胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如图4和表4所示。

一般来说,转矩可以反映胶料硫化过程中交联网络的形成情况, $F_{max}-F_L$ 可以表征胶料的交联密度,其值越大,交联密度越大^[6]; $t_{90}-t_{10}$ 可以表征胶料硫化速率,其值越小,硫化速率越快。

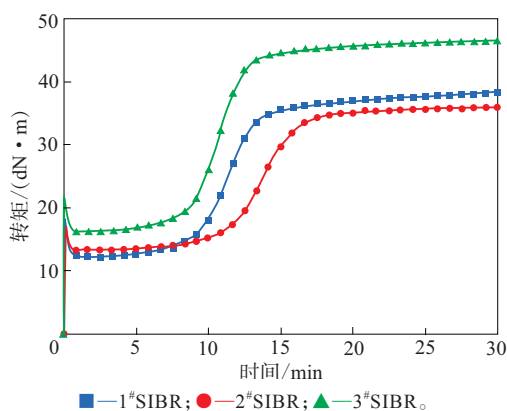


图4 SIBR胶料的硫化曲线(151 °C)

表4 SIBR胶料的硫化特性参数(151 °C)

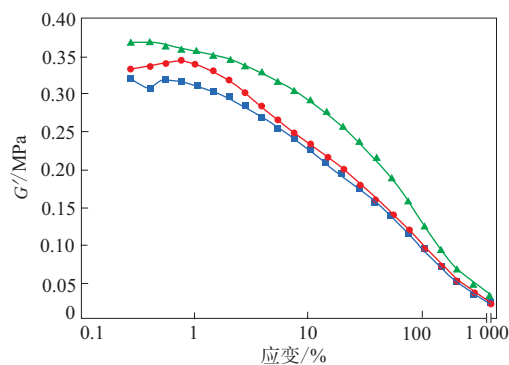
项 目	1#SIBR	2#SIBR	3#SIBR
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	12.17	13.27	16.20
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	38.23	36.01	46.57
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	26.06	22.74	30.37
t_{10} / min	8.52	10.33	8.18
t_{90} / min	15.20	16.87	13.35
$t_{90} - t_{10} / \text{min}$	6.68	6.54	5.17

从表4可以看出:3#SIBR胶料的交联密度最大,硫化速率最快,原因是3#SIBR中规整的1,4-结构含量最大,其分子链运动能力最强,特别是1,4-*Ip*中的甲基使其相邻的C=C双键具有较高的反应活性,从而加快了胶料的硫化速率;1#和2#SIBR胶料的硫化速率较慢,这是因为SIBR中1,2-*Bd*和3,4-*Ip*以及*St*的侧基使分子链的空间位阻效应较大^[6],硫化反应活性降低。

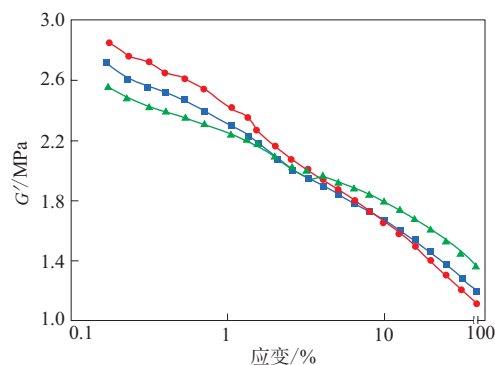
2.2.2 RPA分析

胶料的储能模量(G')通常随着应变的增大而逐渐减小。通常用应变达到最大时的储能模量(G'_∞)与初始应变时的储能模量(G'_0)的差值($\Delta G'$)来表征填料网络的聚集程度,即Payne效应。 $\Delta G'$ 越大,Payne效应越强,填料在橡胶基体中的分散程度越低。在小应变下,填料网络结构较强,胶料的 G' 较大;随着应变增大,填料网络结构不断破坏,胶料的 G' 大幅减小^[7]。SIBR胶料的 G' -应变曲线如图5所示。

从图5可以看出:混炼胶Payne效应由强到弱的顺序为3#SIBR,2#SIBR,1#SIBR;硫化胶Payne效应由强到弱的顺序为2#SIBR,1#SIBR,3#SIBR。3种SIBR胶料硫化前后的Payne效应强弱发生了变



(a) 混炼胶



(b) 硫化胶

注同图4。

图5 SIBR胶料的 G' -应变曲线

化,其中3#SIBR胶料的Payne效应在硫化后由最强变为最弱。从硫化速率分析,分析认为,3#SIBR中1,4-结构含量最大,硫化速率最快,从而阻碍了白炭黑在硫化过程中发生聚集,使硫化胶的Payne效应减弱。

结合表4与图5可以看出:混炼胶Payne效应的强弱顺序与 F_L 的大小顺序一致;硫化胶在高应变下 G' 的大小顺序与 $F_{\max}$ 的大小顺序也一致,由此说明在高应变下,填料网络遭到破坏, G' 大幅减小,硫化胶高应变下的 G' 主要由其交联密度贡献。

2.2.3 TEM

SIBR硫化胶的TEM照片如图6所示。

从图6可以看出:3#SIBR硫化胶中白炭黑的分散性最好,聚集体较少;1#和2#SIBR中白炭黑的分散性略差,存在一定量的聚集体。TEM的观察结果与Payne效应分析结果一致。

2.2.4 物理性能

SIBR硫化胶的物理性能如表5所示。

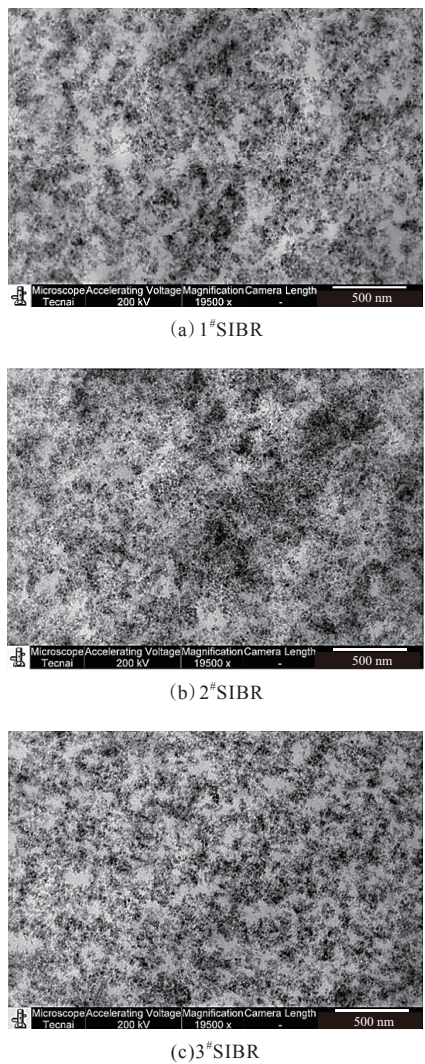


图6 SIBR硫化胶的TEM照片

表5 SIBR硫化胶的物理性能

项 目	1 [#] SIBR	2 [#] SIBR	3 [#] SIBR
邵尔A型硬度/度	61	63	66
300%定伸应力/MPa	15.2	11.5	13.5
拉伸强度/MPa	18.0	19.5	18.1
拉断伸长率/%	342	435	378
拉断永久变形/%	10	10	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	36	42

从表5可以看出:3[#]SIBR硫化胶的邵尔A型硬度最高;1[#]SIBR硫化胶的300%定伸应力最大;2[#]SIBR硫化胶的拉伸强度最大,主要原因是2[#]SIBR的相对分子质量比1[#]和3[#]SIBR大,其次是2[#]SIBR中非1,4-结构含量最大,该结构为分子链提供了较大刚性;3[#]SIBR硫化胶的撕裂强度最高,这可能是3[#]SIBR中1,4-结构含量大,填料网络聚

集程度低,改善了白炭黑的分散性,提高了橡胶-填料间的作用力。

2.2.5 压缩生热和磨耗

试验得出,1[#],2[#],3[#]SIBR硫化胶的压缩疲劳温升分别为20.4,20.4,21.6℃,阿克隆磨耗量分别为0.22,0.15,0.33 cm³。由此看出:3种SIBR硫化胶的压缩疲劳温升相差不大,其中3[#]SIBR硫化胶略高;2[#]SIBR硫化胶的阿克隆磨耗量较小,耐磨性能较好。

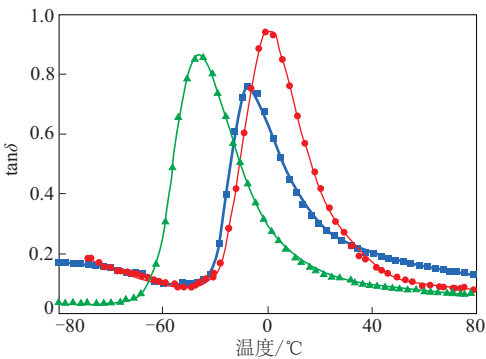
3种SIBR硫化胶中,2[#]SIBR硫化胶兼具较低的压缩疲劳温升和良好的耐磨性能,这可能是因为2[#]SIBR中Ip(包括1,4-*Ip*和3,4-*Ip*)含量较大,分子链柔顺性更好^[8];非1,4-结构含量并未过大,侧基结构导致的分子链运动困难并不明显;相对分子质量较大,分子链的自由末端含量较小,在交变压缩应力作用下分子链间摩擦弱。3[#]SIBR硫化胶压缩疲劳温升较高的原因是其Ip含量较小。

2.2.6 动态力学性能

采用DMA仪对SIBR硫化胶进行温度扫描,结果如图7和表6所示。

0℃时的tanδ反映橡胶的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;60℃时的tanδ反映橡胶的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低^[9]。

从图7和表6可以看出:2[#]SIBR硫化胶0℃时的tanδ较大,具有较好的抗湿滑性能,这是因为



注同图4。

图7 SIBR硫化胶的tan δ-温度曲线

表6 SIBR硫化胶的tan δ

项 目	1 [#] SIBR	2 [#] SIBR	3 [#] SIBR
0℃时的tanδ	0.64	0.94	0.29
60℃时的tanδ	0.16	0.10	0.08

2[#]SIBR的非1,4-结构含量最大,侧基结构有利于提高硫化胶抓着力;3[#]SIBR硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 较小,滚动阻力较低,这是因为3[#]SIBR的1,4-结构含量最大,非1,4-结构含量最小,柔顺的分子链有利于降低硫化胶的滚动阻力。

2[#]SIBR硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 比3[#]SIBR硫化胶略高,但远小于1[#]SIBR硫化胶,因此2[#]SIBR硫化胶在保证较好抗湿滑性能的同时也具有较低的滚动阻力。分析原因,橡胶滚动阻力的高低与橡胶分子链自由末端含量有关,2[#]SIBR的相对分子质量最大,自由末端含量小,同时分子链偶联也可以有效地减小橡胶分子链自由末端含量,从而使2[#]SIBR硫化胶具有较低的滚动阻力。

采用RPA对SIBR硫化胶进行应变扫描,结果如图8所示。

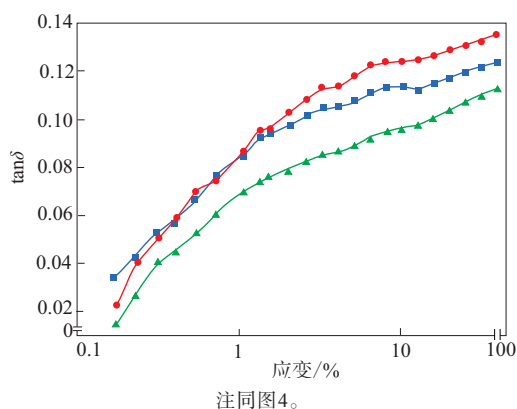


图8 SIBR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图8可以看出,1[#]—3[#]SIBR硫化胶的 $\tan\delta$ 随着应变的增大而不断增大,这是因为橡胶中填料网络结构在应变的作用下不断破坏,从而内耗不断增大。此外,小应变条件下1[#]—3[#]SIBR硫化胶的 $\tan\delta$ 大小顺序与DMA仪测试的60℃时的 $\tan\delta$ 大小顺序一致。

3 结论

(1) SIBR中1,4-结构含量大,胶料的硫化速率快,硫化过程中白炭黑难以聚集形成填料网络,白炭黑分散性好,硫化胶的撕裂强度高。

(2) SIBR中1,4-结构(1,4-Bd和1,4-*Ip*)含量大、非1,4-结构(*St*, 1,2-Bd和3,4-*Ip*)含量小,生胶的 T_g 低,硫化胶0℃和60℃时的 $\tan\delta$ 小,抗湿滑性能差,滚动阻力低。

(3) SIBR相对分子质量大,硫化胶的拉伸性能和耐磨性能好;分子链自由末端含量小和分子链偶联效应强,硫化胶的滚动阻力低。

(4) SIBR中 Ip 含量小,分子链间的摩擦和内耗小,硫化胶的压缩疲劳温升低。

参考文献:

- [1] 张华,张兴英,程珏,等.理想的胎面材料——集成橡胶SIBR(II)集成橡胶的结构及性能[J].弹性体,1997,7(4):44-48.
- [2] 陈晓东,欧阳伦炜,魏国通,等.集成橡胶的由来、概念、设计理论和内部结构[A].中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会2011年年会.广州:2011:179-185.
- [3] 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.
- [4] Wang Zhengsheng Wang Yurong, Li Yang, et al. Microstructure and Glass-transition Temperature of Novel Star N-SIBR[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2006, 102:5848-5853.
- [5] 董松,李杨.集成橡胶C-(BR-SBR)_n及C-(IR-SBR)_n结构研究[J].上海化工,2008,33(9):5-8.
- [6] 刘忠,孙翀,张萍.集成橡胶硫化特性的研究[J].橡胶工业,2013,60(12):733-737.
- [7] 张帅,赵素合,吴友平,等.不同填料填充集成橡胶对复合材料动态粘弹性能的影响[J].橡胶工业,2015,62(5):261-266.
- [8] 邹华,赵素合,张兴英,等.星形两嵌段SIBR的性能[J].合成橡胶工业,2001,24(4):207-210.
- [9] Halasa A F, Gross B B, Hsu W F. Multiple Glass Transition Terpolymers of Isoprene, Butadiene and Styrene[J]. Rub. Chem. Tech., 2010, 83:380-390.

收稿日期:2017-10-14

Influence of Chemical Composition of Integrated Rubber on Properties of Its Compound Reinforced by Silica

HAN Qingyuan, SUN Zheng, LI Xu, WU Youping

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

Abstract: The influence of the chemical composition of integrated rubber (SIBR) on the properties of

its compound reinforced by silica was studied. The results showed that, when the content of 1, 4-structure (1, 4-butadiene and 1, 4-isoprene) in SIBR was larger, and the content of non-1, 4-structure (styrene, 1, 2-butadiene and 3, 4-isoprene) was smaller, the glass transition temperature (T_g) of the raw rubber was lower, the curing rate of the compound was faster, the dispersion of silica was better, the tear strength of the vulcanizate was higher, the loss factor ($\tan\delta$) at 0 °C and $\tan\delta$ at 60 °C were smaller, the wet skid resistance was poorer, and the rolling resistance was lower. When the molecular weight of SIBR was larger, the tensile strength of the vulcanizate was higher, and wear resistance was better. When the content of the free chain end of SIBR was smaller and the coupling effect of molecular chain was stronger, the rolling resistance of the vulcanizate was lower. When the the content of isoprene in SIBR was larger, the internal friction and hysteresis between the molecular chains were lower, and the compression fatigue temperature rise of the vulcanizate was lower.

Key words: integrated rubber; chemical composition; 1, 4-structure; silica; reinforcing; rolling resistance