

微晶纤维素/白炭黑复合填料对高乙烯基溶聚丁苯橡胶性能的影响

孙举涛^{1,2}, 梁云昊¹, 孙佳佳¹

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 亚热带农业生物资源保护与利用国家实验室, 广西南宁 530004)

摘要:研究微晶纤维素/白炭黑复合填料对高乙烯基溶聚丁苯橡胶性能的影响。结果表明:采用微晶纤维素部分等量替代白炭黑,随着微晶纤维素用量的增大,胶料的门尼粘度减小, t_{10} 延长, t_{90} 缩短,加工性能和硫化速率提高;硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率增大,耐磨性能下降;当微晶纤维素用量为 5 份时,硫化胶的撕裂强度最大,抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。

关键词:微晶纤维素;白炭黑;溶聚丁苯橡胶;加工性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)11-0670-04

白炭黑作为传统的橡胶填料不仅具有优良的补强作用,还可降低橡胶材料的生热和滚动阻力^[1]。但白炭黑密度较大,一定程度上增加了高分子材料的质量;加工时间长,混炼能耗大。因此,寻找新型补强材料成为研究的热点。近年来,天然可再生聚合物在补强橡胶方面的研究逐渐引起了人们的关注。研究表明,淀粉经过适当的改性可对橡胶起补强作用,并能降低轮胎的滚动阻力^[2-3]。纤维素具有与淀粉相似的化学结构^[4],并且其纳米晶须具有自缔合趋势,有利于在高分子材料中形成载重框架结构,但由于晶须之间的相互作用,也使得纤维素更容易团聚,影响其加工性能和物理性能^[5]。目前改性纤维素已广泛应用于天然橡胶^[6-7]、丁腈橡胶^[8]、丁苯橡胶^[9]和聚氨酯^[10]等高分子材料中,并取得了良好的补强效果。

高乙烯基溶聚丁苯橡胶(HV-SSBR)与白炭黑配合使用,是目前制备绿色轮胎胎面胶的常用配合方法。本工作以微晶纤维素部分等量替代白炭黑,研究微晶纤维素用量对 SSBR 胶料性能的影响。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372128);亚热带农业生物资源保护与利用国家实验室开放课题(SK1201402)

作者简介:孙举涛(1977—),男,山东即墨人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡胶加工和橡胶材料高性能化方面的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号 2557A,中国石油独山子石化公司产品;微晶纤维素,山东聊城鲁西药用辅料有限公司产品;白炭黑,牌号 1165MP,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;偶联剂 Si69,青岛德固赛化学有限公司产品。

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 #	
微晶纤维素	0	5	10	12	15	
白炭黑	50	45	40	38	35	
偶联剂 Si69	4	3.6	3.2	3	2.8	

注:其余组分及用量为 SSBR 100,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.76,促进剂 NS 1。

1.3 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 Rheomix 3000OS 型哈克密炼机(德国哈克公司产品)中进行,温度为 80℃,转子转速为 60 r·min⁻¹,混炼时间为 10 min,加料顺序为:SSBR→白炭黑(偶联剂 Si69)→微晶纤维素→氧化锌、硬脂酸→促进剂 NS;二段混炼在 SK-160B 型开炼机(上海双翼橡塑机械有限公司产品)上进行,待胶料包辊

后加入硫黄,左右割胶 3 次,薄通 6 次下片。

采用 GT-H2000-PA 型硫化仪(中国台湾高铁检测仪器有限公司产品)测定胶料的 t_{90} ,在 VC-150T-FTMO-3RT 型平板硫化机(佳鑫电子设备科技有限公司产品)上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

(1)门尼粘度、硫化特性、物理性能和耐磨性能均按相应的国家标准进行测试。

(2)采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,测试条件为:温度范围 $50\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 60 Hz ,应变范围 $1\%\sim 100\%$ 。

(3)动态力学性能采用 DMA242 型动态力学分析仪(德国耐驰公司产品)在双悬臂梁模式下对硫化胶进行温度扫描,测试条件为:频率 10 Hz ,温度范围 $-60\sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

微晶纤维素用量对 SSBR 胶料硫化特性的影响如表 2 所示。

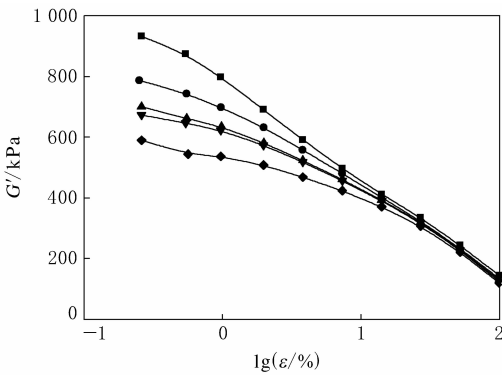
表 2 微晶纤维素用量对 SSBR 胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
门尼粘度[ML(1+4)					
100 $^{\circ}\text{C}$]	88.90	82.08	78.49	77.52	72.42
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)					
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	4.33	3.08	2.87	2.87	2.56
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	28.41	27.01	23.56	23.24	21.54
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	24.08	23.93	20.69	20.37	18.98
t_{s2}/min	2.06	2.43	3.14	3.29	3.96
t_{10}/min	2.25	2.99	3.23	3.34	3.83
t_{90}/min	37.78	35.05	30.10	27.08	26.49
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	35.53	32.06	26.87	23.74	22.66

从表 2 可以看出:随着微晶纤维素用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐减小,胶料的塑性提高,加工性能改善; M_H-M_L 减小,说明硫化胶的交联密度有所减小; t_{10} 延长, t_{90} 缩短,硫化速度($t_{90}-t_{10}$)明显加快,说明混炼胶的加工安全性和硫化效率提高。

2.2 填料分散性

微晶纤维素用量对 SSBR 胶料剪切储能模量(G')与应变(ϵ)关系曲线的影响如图 1 所示。



微晶纤维素用量/份:■—0;●—5;▲—10;▼—12;◆—15。

图 1 微晶纤维素用量对 SSBR 胶料 G' - $\lg\epsilon$ 曲线的影响

从图 1 可以看出,随着应变的增大,胶料的 G' 呈非线性下降,出现明显的 Payne 效应。以微晶纤维素部分等量替代白炭黑后,胶料的 Payne 效应明显减小,且随着微晶纤维素用量的增大,Payne 效应进一步减弱,说明微晶纤维素虽然用量增大,但它本身并不能构成较强的填料网络,而且影响了白炭黑网络结构的形成,使填料的网络化程度减弱。

2.3 物理性能

微晶纤维素用量对 SSBR 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 微晶纤维素用量对 SSBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔 A 型硬度/度	66	64	63	62	60
100%定伸应力/MPa	3.22	2.70	2.72	2.65	2.32
300%定伸应力/MPa	15.32	11.11	10.20	8.86	7.21
拉伸强度/MPa	19.77	17.26	14.60	14.25	13.70
拉断伸长率/%	371	413	388	423	472
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	42	45	42	40	38
回弹值/%	15	14	15	16	15

从表 3 可以看出:随着微晶纤维素用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率总体增大;撕裂强度先增大后减小,当微晶纤维素用量为 5 份时,撕裂强度最大;回弹值变化不大。

2.4 耐磨性能

微晶纤维素用量对 SSBR 硫化胶耐磨性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出:随着微晶纤维素用量的增大,阿克隆磨耗量逐渐增大;当微晶纤维素用量小

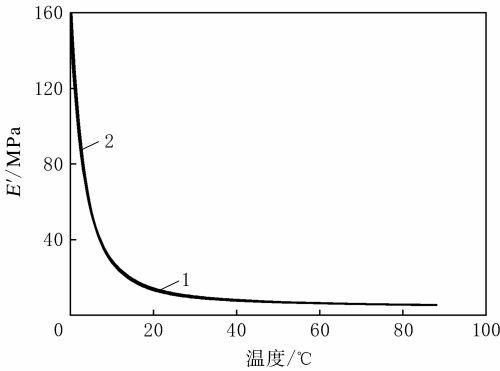
表 4 微晶纤维素用量对 SSBR 硫化胶耐磨性能的影响

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
阿克隆磨耗量/cm ³	0.23	0.44	0.58	0.73	0.98
DIN 磨耗量/cm ³	0.14	0.16	0.17	0.22	0.21

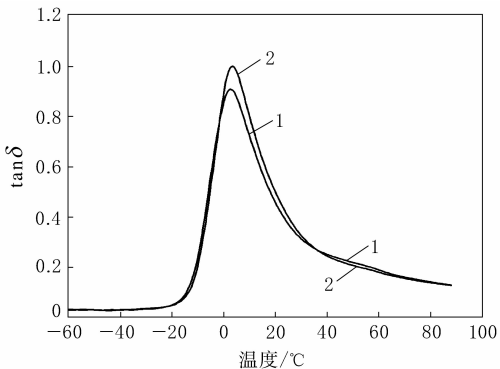
于 10 份时,硫化胶的 DIN 磨耗量变化不大。总体来看,微晶纤维素的加入降低了硫化胶的耐磨性能。

2.5 动态力学性能

当微晶纤维素用量为 5 份时硫化胶的综合物理性能较好,因此选用 5 份微晶纤维素进行动态力学性能测试。微晶纤维素对 SSBR 硫化胶储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)与温度关系曲线的影响如图 2 所示。



(a) E' -温度曲线



(b) $\tan\delta$ -温度曲线

1—空白;2—加入 5 份微晶纤维素。

图 2 微晶纤维素对 SSBR 硫化胶 E' 和 $\tan\delta$ 与温度关系曲线的影响

从图 2(a)可以看出,微晶纤维素对硫化胶 E' 的影响非常小。对于胎面胶,高弹态下的 E' 影响车辆的操纵性能,因此当微晶纤维素用量为 5 份时,不会影响轮胎的操纵性。从图 2(b)可以看

出,在 $-10\sim+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,加入 5 份微晶纤维素的硫化胶 $\tan\delta$ 值明显增大,而在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $\tan\delta$ 值有所减小。对于胎面胶, $-10\sim+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的 $\tan\delta$ 值越大,轮胎的抗湿滑性能越高; $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 值越小,轮胎的滚动阻力越低。因此用 5 份微晶纤维素部分等量替代白炭黑,可以明显提高胎面胶的抗湿滑性能,同时有效降低滚动阻力。

3 结论

(1)采用微晶纤维素部分等量替代白炭黑,有利于降低胶料的门尼粘度,在提高混炼胶加工安全性的同时缩短了硫化时间,提高了硫化效率。

(2)采用微晶纤维素部分等量替代白炭黑,随着微晶纤维素用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和耐磨性能下降,拉断伸长率增大;当微晶纤维素用量为 5 份时,硫化胶的撕裂强度最大。

(3)采用 5 份微晶纤维素等量替代白炭黑,可以明显提高胎面胶的抗湿滑性能,同时有效降低滚动阻力。

参考文献:

[1] 徐苏华,古菊,罗远芳. 纳米微晶纤维素对白炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报,2011,28(6):39-44.

[2] Liu C, Shao Y, Jia D M. Chemically Modified Starch Reinforced Natural Rubber Composites[J]. Polymer, 2008, 49 (8):2176-2181.

[3] 林路,古菊,谢东,等. 改性淀粉/丁苯橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. 复合材料学报,2010,27(2):16-23.

[4] 古菊,林路,罗远芳,等. 纳米微晶纤维素替代炭黑补强天然橡胶[J]. 华南理工大学学报,2012,40(4):101-106.

[5] Capadona J R, Kadiravan Shanmuganathan, Stephanie Trittschuh. Polymer Nanocomposites with Nanowhiskers Isolated from Microcrystalline Cellulose[J]. Biomacromolecules, 2009, 10(4):712-716.

[6] Bipinbal P K, Joseph M J, Kutty S K. Cellulose Microfiber-Natural Rubber Composites Prepared by Latex Masterbatching; Processing Characteristics and Mechanical Properties[J]. International Conference on Advances in Polymer Technology, 2010, 12(26):300-308.

[7] 陈红莲,高天明,黄茂芳,等. 纳米纤维素/天然橡胶复合材料的制备及表征[J]. 广州化工,2012,40(11):72-74.

[8] Vera Lúcia da C. Lapa, Patrícia D. de Oliveira, Leila Léa Y. Visconte, et al. Investigation of NBR-Cellulose II. Nanocom-

- posites by Rheometric and Equilibrium Swelling Properties [J]. Polymer Bulletin, 2008, 60(2): 281-290.
- [9] Carmen Lane Giri Zine, Alberto Justino da Conceicao, Leila L. Y. Visconte, et al. Styrene-Butadiene Rubber/Cellulose II/Clay Nanocomposites Prepared by Cocoagulation-Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120

- (3): 1468-1474.
- [10] Wu Q J, Marielle Henriksson, Liu X H. A High Strength Nanocomposite Based on Microcrystalline Cellulose and Polyurethane[J]. American Chemical Society, 2007, 8(12): 3687-3692.

收稿日期: 2015-05-26

Effect of Microcrystalline Cellulose/Silica Composite Filler on Properties of High Vinyl SSBR

SUN Ju-tao^{1,2}, LIANG Yun-hao¹, SUN Jia-jia¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. State Key Laboratory for Conservation and Utilization of Subtropical Agro-bioresources, Nanning 530004)

Abstract: The effect of microcrystalline cellulose/silica composite filler on the properties of high vinyl SSBR was investigated. Microcrystalline cellulose was used to replace part of the silica in the filler system while the total addition level of filler kept the same. The results showed that, as the addition level of microcrystalline cellulose increased, the Mooney viscosity of the compound decreased, t_{10} was extended, t_{90} was shortened, the processability was improved and cure rate was enhanced. The Shore A hardness, modulus at 300% elongation and tensile strength of the vulcanizates decreased, the elongation at break increased, and the wear resistance decreased. When the addition level of microcrystalline cellulose was 5 phr, the vulcanizates possessed the best tear strength, high wet skid resistance and low rolling resistance.

Key words: microcrystalline cellulose; silica; SSBR; processability; dynamic property

固特异牧马人将成为塔科马原配胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com) 2015 年 8 月 20 日报道:

固特异牧马人全地形冒险芳纶轮胎(见图 1)成为 2016 款丰田塔科马 TRD 越野级皮卡的原配胎。



图 1 固特异牧马人全地形冒险轮胎

丰田汽车公司选择唯一的固特异牧马人轮胎配备其 2016 款塔科马 TRD 越野级中型皮卡。固特异轮胎橡胶有限公司将提供牧马人全地形冒险芳纶轮胎, 规格为 P265/70R16。

“数十年来, 固特异和丰田已经建立了帮助越野爱好者征服世界最艰难地形的声誉,” 固特异北美原配胎销售副总裁 Johann Finkelmeier 说, “我们的牧马人全地形冒险芳纶轮胎专为 2016 款塔科马进行了调整: 在提供卓越的日常高速公路行驶性能的同时还提供即时越野性能。”

固特异表示, 牧马人全地形冒险芳纶轮胎拥有多项创新技术, 包括有助于胎侧抗切割和刺扎的 Durawall 技术。其开放的胎面花纹可在潮湿和泥泞等路面条件下提供越野牵引性能, 而特殊的胎面胶配方和啮合边缘则有助于提高雨雪道路上的抓地力。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)