

白炭黑与溶聚丁苯橡胶的链接位置对白炭黑/炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料性能的影响

白玉¹, 赵素合^{1,2*}, 张兴英^{1,2}, 佟园园¹, 张 帅¹

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究白炭黑/炭黑填充星形溶聚丁苯橡胶(SSBR)和分子链自由末端用硅氧烷基团封端改性星形 SSBR(S-SSBR)的物理性能、动态力学性能和微观结构。结果表明:随着偶联剂用量(硅氧烷基团物质的量)的增大,星形 SSBR 复合材料的拉伸强度先增大后减小,S-SSBR 复合材料的拉伸强度先减小后增大;星形 SSBR 和 S-SSBR 复合材料的 300%定伸应力呈增大趋势,压缩疲劳温升降低,0℃下损耗因子(tanδ)增大,60℃下 tanδ 值减小。当复合材料中硅氧烷基团的物质的量相同时,与星形 SSBR 复合材料相比,S-SSBR 复合材料定伸应力和 0℃下 tanδ 值的增幅、压缩疲劳温升和 60℃下 tanδ 值的降幅较大,填料的分散性较好。

关键词:溶聚丁苯橡胶;白炭黑;端基改性;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38+1/+3/+7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)01-0013-06

轮胎胎面胶的滚动阻力主要来源于滞后损失,降低滞后损失最有效的方法为减少或钝化硫化胶三维交联网络中的“自由末端”。部分锡偶联溶聚丁苯橡胶(SSBR)就是依据该思路工业化的首个节能且具有高抗湿滑性能的胎面用胶种,锡-碳键易向炭黑表面转链接,使胶料保持了优异的滚动阻力性能和补强特性。张兴英等^[1-2]开发了一种多官能团有机锂引发剂,采用一步法合成全偶联星形 SSBR,由于其大分子链中有 1/2 的自由末端被束缚,因此其滚动阻力性能、抗湿滑性能和耐磨性能更为显著^[3]。

近年来,节能、高性能轮胎胎面胶中已大量使用白炭黑,白炭黑具有亲水性,一般采用硅烷偶联剂对白炭黑进行有机活化改性,以期改善其与聚合物间的亲和性及产生填料-橡胶化学交联键^[4-5],以增强填料与聚合物间的相互作用,降低滞后损失。但是白炭黑与橡胶分子链的链接位置是任意的,白炭黑与活动能力较强的橡胶分子链

自由末端链接的可能性较小。因此,有必要研究偶联型 SSBR 的分子链两自由末端具有分别与炭黑和白炭黑链接的功能,从而进一步降低填充胶料的滚动损失,提高两种填料的分散和补强性,该思路迎合了轮胎工业制造绿色轮胎的需求。目前有关分子链双自由末端按需求官能化及其节能效果评价的研究鲜见报道。

本工作研究偶联剂用量(硅氧烷基团物质的量)对采用反应共混工艺制备的白炭黑/炭黑填充星形 SSBR 和白炭黑/炭黑填充分子链自由末端用硅氧烷基团封端星形 SSBR(S-SSBR)复合材料的物理性能和动态力学性能的影响,观察纳米填料在胶料中的分散状态;综合比较了两类胶料的低生热高补强特性,获得了白炭黑链接在橡胶分子链不同位置对胶料结构与性能影响的基础数据,为节能轮胎用胶料的研制和应用提供了理论基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

炭黑 N234,天津海豚炭黑有限公司产品;沉淀法白炭黑,牌号 Tixosil 383,平均粒径为 20~40 nm,比表面积为 100~200 m²·g⁻¹,罗地亚白

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50573005);国家“十五”科技攻关计划项目(2004BA310A41)

作者简介:白玉(1985—),女,吉林长春人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事绿色轮胎胎面胶结构与性能的研究。

* 通信联系人

炭黑(青岛)有限公司产品;偶联剂 Si69,南京曙光化工集团有限公司产品。星形 SSB,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司合成橡胶厂中试产品;分子链末端改性 SSB(S-SSB),实验室自制。几种 SSB 的具体分子结构参数如表 1 所示。

表 1 星形 SSB 和 3 种 S-SSB 的分子结构参数

项 目	星形 SSB	S-SSB 代号		
		0	1	2
重均相对分子质量	496 000	348 545	336 592	288 785
数均相对分子质量	313 000	197 442	193 529	163 437
多分散性	1.58	1.77	1.74	1.77
苯乙烯质量分数	0.237	0.260	0.261	0.246
1,2-丁二烯质量分数	0.375	0.488	0.411	0.461
无规度/%	100	100	100	100
封端率/%	0	0	8.62	28.5
偶联剂 Si69 质量分数 ¹⁾	0	0	0.002 2	0.015

注:1)100 份白炭黑中接入的偶联剂 Si69 质量分数(按硅氧烷基团换算)。4 种 SSB 均采用多锂引发剂阴离子聚合方法,星形 SSB 和 S-SSB-0 的聚合方法完全相同,S-SSB-1 聚合后期直接加入封端剂 γ -氯丙基三甲氧基硅烷,S-SSB-2 聚合后期加入解蒂剂后再加入封端剂 γ -氯丙基三甲氧基硅烷。

1.2 试验配方

(1)星形 SSB 复合材料:星形 SSB 100,炭黑 N234 30,白炭黑 20,氧化锌 4,硬脂酸 1,防老剂 RD 1.5,高芳油 5,三乙醇胺 1,硫黄 1.8,促进剂 DM 1.2,促进剂 D 0.6,偶联剂 Si69 0~1.6。

(2)S-SSB-0, S-SSB-1 和 S-SSB-2 复合材料中不添加偶联剂 Si69,按硅氧烷基团换算的偶联剂用量分别为 0,0.044 和 0.3 份;其余组分和用量同星形 SSB。

1.3 试验设备和仪器

55 mL Kgsa II 型哈克密炼机,福建厦门市整流器厂产品;YS-III 型压缩疲劳试验机,上海橡胶机械厂产品;VA3000 型动态力学分析仪,法国 01dB-Metravib 公司产品;RPA 2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Hitachi-800-1 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 星形 SSB 复合材料

胶料分二段进行混炼。一段混炼在哈克密炼

机中进行,转子转速为 $10 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加入星形 SSB、1/2 的白炭黑和 1/2 的偶联剂 Si69,在 50°C 下混炼 30 min,再升温至 90°C 共混 18 min 后排胶;二段混炼在开炼机上进行,将一段混炼胶、剩余白炭黑和偶联剂 Si69、炭黑以及其他配合剂进行混炼。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4.2 S-SSB 复合材料

除在加入白炭黑过程中不加入偶联剂 Si69 外,其余制备步骤与星形 SSB 复合材料相同。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

复合材料的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度分别按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》、GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试。动态压缩疲劳性能采用压缩疲劳试验机按 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》进行测试,试验条件为:温度 55°C ,负荷 1.01 MPa,冲程 4.45 mm,试验时间 25 min,压缩频率 30 Hz。

1.5.2 动态力学性能

温度扫描:复合材料的温度扫描曲线采用动态力学分析仪进行测试,试验条件为:拉伸模式,温度范围 $-100 \sim +100^\circ\text{C}$,升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 10 Hz,应变 0.1%。

应变扫描:复合材料的应变扫描曲线采用橡胶加工分析仪进行测试,试验条件为:频率 1 Hz,应变范围 0.28%~100%,温度 60°C 。

1.5.3 微观结构

复合材料中填料的微观结构采用 TEM 进行观察并拍照,试验条件为:加速电压 200 kV,放大倍数 5 万。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

偶联剂 Si69 用量对星形 SSB 复合材料物理性能的影响如表 2 所示。3 种 S-SSB 复合材

料的物理性能如表 3 所示。

从表 2 可以看出,随着偶联剂 Si69 用量的增大,星形SSBR复合材料的邵尔 A 型硬度保持稳定,300%定伸应力呈增大趋势,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率、拉断永久变形和压缩永久变形减小,压缩疲劳温升显著降低,撕裂强度变化不大。分析原因认为,随着偶联剂 Si69 用量的增大,白炭黑-偶联剂 Si69-SSBR 的相互作用增强,填料-聚合物网络逐渐增密,复合材料的交联密度随之增大。由于复合材料交联密度增大对拉伸强度的影响不是单值的^[6],复合材料的极限强度还与分子链能否高度取向有关,较大的交联密度使大分子链取向程度降低,因此分子链的承力能力、链间滑脱和分子链高度取向的合理匹配才能使其达到较大的拉伸强度。在所研究的范围内,复合材料的交联密度增大,分子链间的内摩擦损耗逐渐减小,压缩疲劳温升和永久变形是单值降低的。

从表 3 可以看出:随着硅氧烷基团物质的量的增大,S-SSBR 复合材料 300%定伸应力增大,

其大小顺序为 S-SSBR-2,S-SSBR-1,S-SSBR-0,表明 S-SSBR-1 和 S-SSBR-2 复合材料中白炭黑和炭黑的分散性和与橡胶的相互作用高于 S-SSBR-0。S-SSBR-1 和 S-SSBR-2 复合材料的邵尔 A 型硬度、拉断伸长率、拉断永久变形和压缩疲劳温升明显低于 S-SSBR-0 复合材料;拉伸强度先保持不变后增大,撕裂强度先增大后减小。这表明橡胶分子链末端的硅氧烷基团与白炭黑表面的化学键合强化了橡胶与白炭黑间的相互作用,减少了大分子链自由末端的无规热运动,表现出抵抗极限外力的能力增强,内摩擦损耗降低。

从表 2 和 3 还可以看出:当复合材料中硅氧烷基团的物质的量相同时,与未添加偶联剂 Si69 的复合材料相比,偶联剂 Si69 用量为 0.3 份的星形 SSBR 复合材料 300%定伸应力提高 36.4%,压缩疲劳温升降低 1.6℃;S-SSBR-2 复合材料的 300%定伸应力比 S-SSBR-0 提高 41.9%,压缩疲劳温升降低 2.3℃。表明链接于橡胶分子链末端的硅氧烷基团与白炭黑的作用效果更佳,由于对分子链自由末端有显著的固定作用,因此分子间的内摩擦生热降低效果更显著。

2.2 动态力学性能

2.2.1 温度扫描

偶联剂 Si69 用量对星形 SSBR 复合材料动态力学性能的影响如表 4 所示。3 种 S-SSBR 复合材料的动态力学性能如表 5 所示。

从表 4 可以看出,随着偶联剂 Si69 用量的增

表 2 偶联剂 Si69 用量对星形 SSBR 复合材料物理性能的影响

项 目	偶联剂 Si69 用量/份				
	0	0.3	0.6	1.1	1.6
邵尔 A 型硬度/度	72	72	73	73	73
300%定伸应力/MPa	8.5	11.6	12.2	10.0	13.9
拉伸强度/MPa	21.3	25.4	24.9	23.8	22.1
拉断伸长率/%	507	541	496	395	423
拉断永久变形/%	18	16	14	12	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	42	40	40	45
压缩疲劳试验					
温升/℃	17.1	15.5	14.7	13.7	13.0
永久变形/%	4.5	3.9	3.5	2.9	2.0

表 3 3 种 S-SSBR 复合材料的物理性能

项 目	S-SSBR-0	S-SSBR-1	S-SSBR-2
邵尔 A 型硬度/度	69	66	65
300%定伸应力/MPa	6.2	8.6	8.8
拉伸强度/MPa	19.6	19.5	21.2
拉断伸长率/%	573	492	496
拉断永久变形/%	28	16	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	38	35
压缩疲劳试验			
温升/℃	15.0	12.1	12.7
永久变形/%	5.5	2.8	3.2

表 4 偶联剂 Si69 用量对星形 SSBR 复合材料动态力学性能的影响

项 目	偶联剂 Si69 用量/份				
	0	0.3	0.6	1.1	1.6
玻璃化温度/℃	-25.0	-25.6	-24.0	-23.9	-22.3
损耗因子(tanδ)					
0℃	0.226	0.239	0.242	0.246	0.259
60℃	0.106	0.103	0.101	0.101	0.099

表 5 3 种 S-SSBR 复合材料的动态力学性能

项 目	S-SSBR-0	S-SSBR-1	S-SSBR-2
玻璃化温度/℃	-13.5	-19.5	-17.9
tanδ			
0℃	0.404	0.381	0.431
60℃	0.101	0.092	0.085

大,星形 SSB_R 复合材料的玻璃化温度先小幅降低后小幅升高,0℃下 $\tan\delta$ 值逐渐增大,60℃下 $\tan\delta$ 值逐渐减小。这表明偶联剂 Si69 可有效地强化白炭黑与橡胶大分子链的相互作用,且键接点的增多对大分子链段的运动有迟滞作用,同时偶联剂的加入还可改善复合材料的抗湿滑性能,降低滚动阻力。

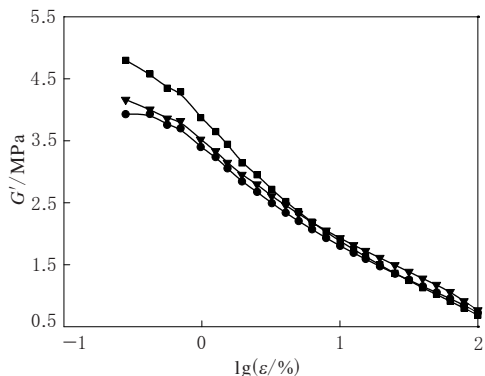
从表 5 可以看出:3 种 S-SSB_R 复合材料玻璃化温度的高低顺序为 S-SSB_R-0, S-SSB_R-2, S-SSB_R-1; S-SSB_R-1 和 S-SSB_R-2 复合材料的玻璃化温度显著低于 S-SSB_R-0 复合材料。这主要与分子结构参数相关。3 种 S-SSB_R 生胶的相对分子质量均远小于星形 SSB_R, 因此可以忽略相对分子质量对玻璃化温度的影响。S-SSB_R-1 的乙烯基含量明显小于 S-SSB_R-0, S-SSB_R-2 的苯乙烯和乙烯基含量均小于 S-SSB_R-0, 白炭黑粒子与大分子链端点键接对链段由冻结到运动的影响小, 因此分子链末端改性的 S-SSB_R-1 和 S-SSB_R-2 复合材料的玻璃化温度较低。3 种复合材料 0℃ 下的 $\tan\delta$ 值均较大, S-SSB_R-2 复合材料更大些; 60℃ 下的 $\tan\delta$ 值均较小, S-SSB_R-1 和 S-SSB_R-2 复合材料更小些。说明 S-SSB_R 复合材料具有较好的抗湿滑性能, S-SSB_R 分子链另一自由末端的减少可进一步降低复合材料的内耗。

综合表 4 和 5 可以看出:当复合材料中硅氧烷基团的物质的量相同时, S-SSB_R-2 复合材料 60℃ 下 $\tan\delta$ 值比 S-SSB_R-0 复合材料减小 15.8%, 0℃ 下 $\tan\delta$ 值增大 6.7%; 与未添加偶联剂 Si69 的复合材料相比, 偶联剂 Si69 用量为 0.3 份的星形 SSB_R 复合材料 60℃ 下 $\tan\delta$ 值减小 2.8%, 0℃ 下 $\tan\delta$ 值增大 5.8%。表明当等量白炭黑与橡胶基体发生化学结合时, 其键接在橡胶分子链末端对降低滚动阻力及提高抗湿滑性能的作用要远大于其键接在橡胶分子链主链上。

2.2.2 应变扫描

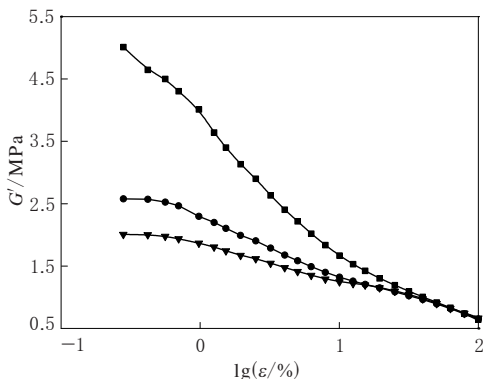
偶联剂 Si69 用量对星形 SSB_R 复合材料剪切储能模量(G')与应变(ϵ)关系曲线的影响如图 1 所示。3 种 S-SSB_R 复合材料的 G' 与 ϵ 关系曲线如图 2 所示。

从图 1 可以看出:随着偶联剂 Si69 用量的增大, 星形 SSB_R 复合材料 G' 的变化值($\Delta G'$)略有



偶联剂 Si69 用量/份: ■—0; ●—0.3; ▼—1.1。

图 1 偶联剂 Si69 用量对星形 SSB 复合材料 G' - $\lg\epsilon$ 曲线的影响



■—S-SSB-0; ●—S-SSB-1; ▼—S-SSB-2。

图 2 3 种 S-SSB 复合材料的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线

减小, 但差别不大, 这表明当偶联剂 Si69 用量为白炭黑用量的 5.5% 以下时, 常规共混工艺对白炭黑在 SSB_R 中分散的改善 (Payne 效应减小) 效果不明显。

从图 2 可以看出, S-SSB_R-1 和 S-SSB_R-2 复合材料的 $\Delta G'$ 比 S-SSB_R-0 复合材料小得多, 说明等物质的量的硅氧烷基团接入 S-SSB_R 分子链端部可提高白炭黑-橡胶的相互作用效果, 显著改善填料在橡胶中的分散, 即 Payne 效应明显减弱。

偶联剂 Si69 用量对星形 SSB_R 复合材料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响如图 3 所示。3 种 S-SSB_R 复合材料的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线如图 4 所示。

从图 3 可以看出, 随着偶联剂 Si69 用量的增大, 星形 SSB_R 复合材料的 $\tan\delta$ 值减小。表明白炭黑经偶联剂 Si69 原位改性后降低了复合材料的内摩擦损耗。

从图 4 可以看出, S-SSB_R-1 和 S-SSB_R-2 复合材料的 $\tan\delta$ 值比 S-SSB_R-0 复合材料小得多。

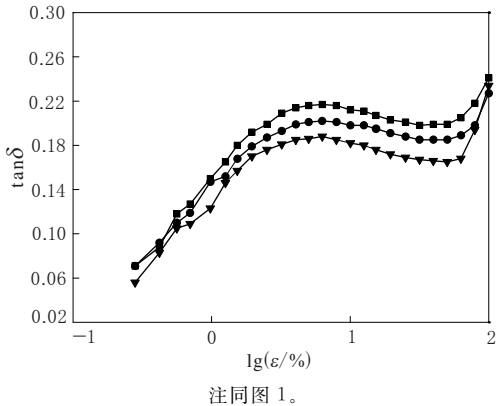


图 3 偶联剂 Si69 用量对星形 SSBR 复合材料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响

这表明当相同数量的白炭黑粒子与橡胶基体发生化学结合时,白炭黑粒子链接在橡胶分子链末端对降低滚动阻力的作用要远大于白炭黑粒子链接在橡胶分子链主链上。

2.3 微观结构

不同偶联剂 Si69 用量的星形 SSBR 复合材料 TEM 照片如图 5 所示。3 种 S-SSBR 复合材料的 TEM 照片如图 6 所示。

从图5可以看出,随着偶联剂Si69用量的增

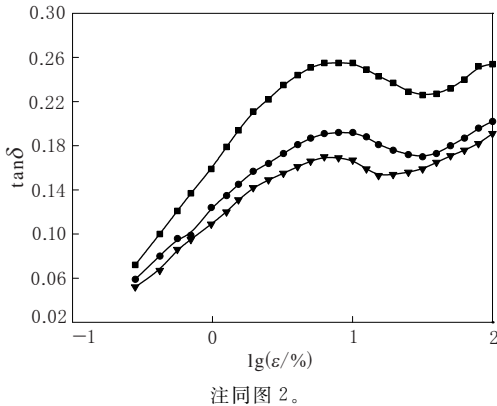
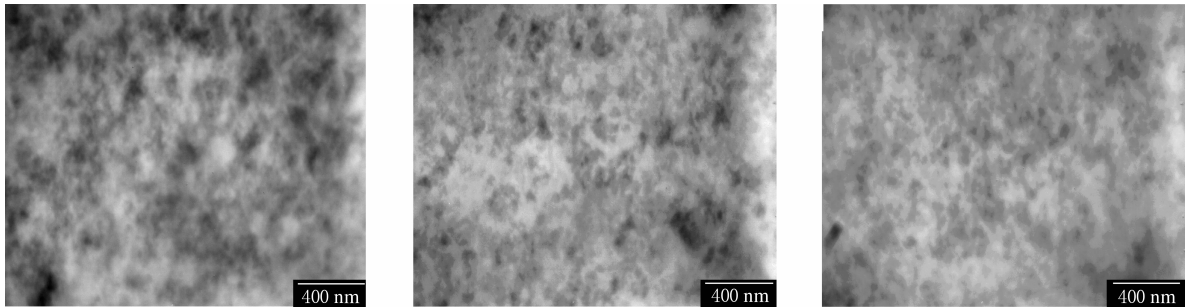


图 4 3 种 S-SSBR 复合材料的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线

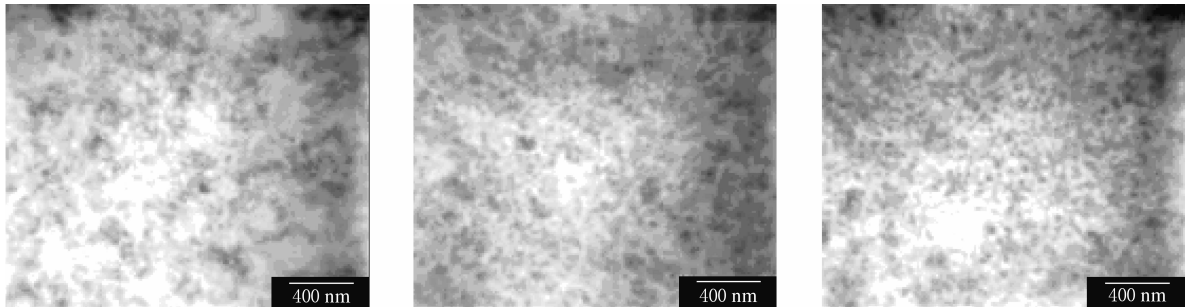
大,星形SSBR复合材料中白炭黑分散性提高,但还存在较多的团聚体。

从图 6 可以看出:S-SSBR-1 和 S-SSBR-2 复合材料中白炭黑和炭黑的分散性明显好于 S-SSBR-0 复合材料,团聚体很少,分布均匀,其中 S-SSBR-2 复合材料中填料的分散性更优异;S-SSBR-2 复合材料中白炭黑和炭黑的分布尺寸大部分为 50 nm 左右,分散性优异,分布较均匀,而偶联剂 Si69 用量为 0.3 份的星形 SSBR 复合材料中白炭黑和炭黑呈链状网络结构,聚集较明



从左至右偶联剂 Si69 用量分别为 0,0.3 和 1.1 份。

图 5 不同偶联剂 Si69 用量的星形 SSBR 复合材料 TEM 照片



(a)S-SSBR-0

(b)S-SSBR-1

(c)S-SSBR-2

图 6 3 种 S-SSBR 复合材料的 TEM 照片

显。TEM 照片中观察的结果与动态力学性能结果(图 2 和 4)相同。

3 结论

(1)随着偶联剂用量(硅氧烷基团物质的量)的增大,星形 SSBR 复合材料的拉伸强度先增大后减小,S-SSBR 复合材料的拉伸强度先减小后增大;星形 SSBR 和 S-SSBR 复合材料的定伸应力呈增大趋势,压缩疲劳温升降低,0℃下 $\tan\delta$ 值增大,60℃下 $\tan\delta$ 值减小。

(2)当星形 SSBR 和 S-SSBR 复合材料中硅氧烷基团物质的量相同时,与星形 SSBR 复合材料相比,S-SSBR 复合材料定伸应力和 0℃下 $\tan\delta$ 值的增幅、压缩疲劳温升和 60℃下 $\tan\delta$ 值的降幅较大,白炭黑和炭黑填料的分散性较好。

(3)当偶联剂用量为白炭黑用量的 5.5% 以下时,星形 SSBR 复合材料中白炭黑分散性的改

善(Payne 效应减小)效果不明显;硅氧烷基团接入 S-SSBR 分子链末端可提高纳米白炭黑-橡胶的相互作用效果,显著改善白炭黑和炭黑填料在 S-SSBR 中的分散性,Payne 效应明显降低。

参考文献:

- [1] 张兴英,金关泰,赵素合.多官能团有机碱金属引发剂及合成方法[P].中国:CN 1148053,1997-04-23.
- [2] 张兴英,金关泰,赵素合.星形溶聚丁苯橡胶的合成方法[P].中国:CN 1148050,1997-04-23.
- [3] 赵素合,张建明,段咏欣,等.星形 SSBR 的偶联程度与性能的关系[J].合成橡胶工业,2002,25(2):223-226.
- [4] 王登祥, Ken Immel.绿色轮胎[J].轮胎工业,1990,10(4):195-199.
- [5] Panenka R.降低轮胎生热——轮胎工业正在应对的一项挑战[J].张学山,译.轮胎工业,2003,23(3):141-146.
- [6] 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,1997,44(10):597-600.

第 16 届中国轮胎技术研讨会论文

Influence of Reaction Site Position between Silica and SSBR on Properties of Silica/Carbon Black/SSBR Composites

BAI Yu, ZHAO Su-he, ZHANG Xing-ying, TONG Yuan-yuan, ZHANG Shuai

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

Abstract: The physical property, dynamic property and microstructure of silica/carbon black filled star-shaped solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) and modified SSBR (S-SSBR), in which the macromolecular chain ends were capped with siloxane terminal groups, were investigated. The results showed that, as the addition level of coupling agent (mole of siloxane group) increased, the tensile strength of SSBR composites increased at first and then decreased, and the tensile strength of S-SSBR composites decreased at first and then increased; the modulus at 300% elongation of both composites tended to increase, the temperature rise in compression fatigue test decreased, the $\tan\delta$ value at 0℃ increased, and the $\tan\delta$ value at 60℃ decreased. With same addition level of coupling agent, compared with SSBR composites, the modulus at 300% elongation and $\tan\delta$ value at 0℃ of S-SSBR composites increased more, the compression fatigue temperature rise and $\tan\delta$ value at 60℃ decreased more, and dispersion of fillers was better.

Key words: SSBR; silica; molecular chain ends modification; physical property; dynamic property

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。