

相对分子质量及端基改性对炭黑补强星形溶聚丁苯橡胶性能的影响

张 帅¹,赵素合^{1,2*},吴友平^{1,2}

(1.北京化工大学 有机-无机复合材料国家重点实验室,北京 100029;2.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)

摘要:研究相对分子质量及端基改性对炭黑补强星形溶聚丁苯橡胶(SSBR)各项性能的影响。结果表明,随着相对分子质量的增大,SSBR 生胶和混炼胶的门尼粘度增大,拉伸强度和拉断伸长率先增大后有所减小,撕裂强度和耐磨性能改善,压缩疲劳温升及永久变形不断减小。分子链末端经叔丁基二苯基氯硅烷改性的 SSBR 硫化胶的物理性能、耐磨性能和动态力学性能达到平衡,符合高性能绿色轮胎胎面胶的要求。

关键词:星形溶聚丁苯橡胶;端基改性;炭黑;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)03-0140-05

胎面胶硫化过程中,由于大分子链两端不易参与硫化,破坏了橡胶交联网状结构的完整性,使得硫化胶中含有大量自由末端。在橡胶振动过程中,可以自由运动的自由末端会产生运动滞后性,从而引起滞后损耗,增大橡胶的生热^[1-4]。胎面胶滚动阻力主要源于其滞后损失,降低胶料滞后损失最有效的方法是减少或钝化硫化胶三维交联网络中的自由末端。

减少硫化胶自由末端的方法一般有两种:一是增大聚合物相对分子质量,二是采用偶联技术或分子链末端改性技术。在一定范围内,随着相对分子质量的增大,硫化胶的物理性能,如定伸应力、拉伸强度、弹性及耐磨性能等会明显改善,但当相对分子质量达到一定值后,胶料的物理性能将不再明显提高。一般情况下,线形溶聚丁苯橡胶(SSBR)的数均相对分子质量为 20 万左右时,物理性能将不再大幅提高。张兴英等^[5-6]开发了一种多官能团锡偶联多锂引发剂,一步合成全偶联星形 SSBR,大分子链中有一半自由末端被锡原子束缚,减少了分子链自由末端的无规热运动,

降低了滚动阻力。而星形 SSBR 的相对分子质量变化及星形 SSBR 分子链末端封端改性对胎面胶性能的影响鲜有研究。

本工作研究相对分子质量及分子链末端经叔丁基二苯基氯硅烷改性对星形 SSBR 各项性能的影响,以期节能轮胎用胶料的研制提供基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

星形 SSBR(SSBR-1,SSBR-2 和 SSBR-3)和叔丁基二苯基氯硅烷改性分子链末端的 SSBR(S-SSBR),分子结构参数见表 1,实验室自制。炭黑 N234,天津海豚炭黑有限公司产品。

表 1 不同相对分子质量星形 SSBR 的分子结构参数

项 目	SSBR-1	SSBR-2	SSBR-3	S-SSBR
数均相对分子质量	89 763	141 725	360 437	399 846
重均相对分子质量	159 022	237 553	857 913	638 492
多分散性指数	1.77	1.67	2.38	1.60
苯乙烯质量分数	0.244	0.237	0.236	0.233
1,2-丁二烯质量分数	0.462	0.458	0.459	0.460
无规度/%	100	100	100	100
封端率/%	0	0	0	13.8

1.2 试验配方

SSBR 100,炭黑 N234 50,氧化锌 4,硬脂酸 2,高芳烃油 5,防老剂 RD 1.5,硫黄

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

作者简介:张帅(1989—),男,安徽亳州人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事绿色轮胎胎面胶料结构与性能的研究。

* 通信联系人

1.8,促进剂 CZ 1,促进剂 TMTD 0.2。

1.3 主要设备与仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机和 YS-Ⅲ 型压缩疲劳试验机,上海橡胶机械厂产品;25 t 电热平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;M3810C 型门尼粘度计和 P3555B2 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;CMT4140 型电子拉力试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;MZ-4061 型阿克隆磨耗试验机,江都市明珠试验机械厂产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;VA3000 型动态力学分析仪,法国 01dB-Metravib 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

将生胶置于 X(S)K-160 型两辊开炼机上进行塑炼包辊,加入炭黑混炼均匀,薄通6~8次后,依次加入其他橡胶配合试剂,混匀后薄通 8 次出片。

胶料停放 24 h 后采用 P3555B2 型盘式硫化仪测定硫化特性,然后采用 25 t 电热平板硫化机硫化,硫化条件为 150 ℃× t_{90} 。

硫化胶在室温下停放 12 h 后进行性能测试。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度

胶料门尼粘度采用 M3810C 型门尼粘度仪进行测试,转子转速为 $(2\pm0.02)\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.2 物理性能

硫化胶邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度均按相应国家标准进行测试。动态压缩疲劳性能采用 YS-Ⅲ 型压缩疲劳试验机按 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:温度 55 ℃,负荷 1.01 MPa,冲程 4.45 mm,时间 25 min,压缩频率 30 Hz。

1.5.3 磨耗性能

硫化胶磨耗性能采用 MZ-4061 型阿克隆磨耗试验机进行测试。试验条件:胶轮轴转速 $76\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,胶轮所受作用力 26.7 N,测试温度室温,胶轮轴与砂轮轴间倾斜角 15°。

1.5.4 动态力学性能

温度扫描:采用 VA3000 型动态力学分析仪

进行测试,试验条件:温度范围 $-100\sim+100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,拉伸模式,频率 10 Hz,应变(ϵ) 0.1%。

应变扫描:采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪进行测试,试验条件:频率 10 Hz, ϵ 范围 0.28%~42%,温度 60 ℃。

1.5.5 微观结构

采用 Hitachi-800-1 型 TEM 观察纳米填料在硫化胶中的形态结构,加速电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

SSBR 生胶及混炼胶的门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]见表 2。

表 2 SSBR 生胶及混炼胶的门尼粘度

项 目	SSBR-1	SSBR-2	SSBR-3	S-SSBR
生胶	59	73	94	96
混炼胶	56	69	87	90

从表 2 可见,随着数均相对分子质量的增大,SSBR 生胶的门尼粘度增大。4 种 SSBR 与炭黑混炼后,门尼粘度均略有下降,这是由于加入炭黑后,全偶联星形 SSBR 主要发生链接转移,橡胶的弱锡-碳键断链,炭黑自动接到上面,使得橡胶的整体牵制回缩能力降低,因此混炼胶的门尼粘度不增反减,加工性能变好。S-SSBR 与 SSBR-3 的门尼粘度相近,说明分子链末端改性对胶料门尼粘度几乎无影响。

2.2 硫化特性和物理性能

炭黑补强 SSBR 胶料的硫化特性和物理性能见表 3。

从表 3 可见,3 种未改性星形 SSBR 的 t_s 相差不大,这是由于 3 种 SSBR 除相对分子质量不同外,其余分子结构参数相近。S-SSBR 与 SSBR-3 的 t_s 和 t_{90} 十分接近,说明分子链末端改性对 SSBR 硫化特性几乎无影响。

从表 3 还可看出,SSBR-1 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度最小,压缩疲劳温升和压缩永久变形最大,其物理性能在所有 SSBR 硫化胶中最差,这是由 SSBR-1 的相对分子质量过低(数均相对分子质量仅 9 万)造成的。而 SSBR-

表3 SSBR胶料的硫化特性和物理性能

项 目	SSBR-1	SSBR-2	SSBR-3	S-SSBR
硫化仪数据(150℃)				
t_s/min	5.4	5.6	5.8	5.7
t_{90}/min	9.6	10.5	10.9	10.1
邵尔A型硬度/度	72	71	74	74
300%定伸应力/MPa	10.3	10.0	11.7	11.9
拉伸强度/MPa	16.7	20.6	20.2	20.7
拉断伸长率/%	429	496	456	463
拉断永久变形/%	8	10	10	8
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	44	46	49	53
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.389	0.347	0.282	0.236
压缩疲劳性能				
温升/℃	19.7	18.1	15.7	15.3
永久变形/%	11.55	8.31	5.54	5.44

1 硫化胶的邵尔 A 型硬度和定伸应力比 SSBR-2 硫化胶稍高,这是其苯乙烯含量稍高的缘故。相对分子质量达到 14 万的 SSBR-2 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度明显增大,耐磨性能变好。相对分子质量继续增大至 36 万时,SSBR-3 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率稍有减小,邵尔 A 型硬度和撕裂强度增大,耐磨性能变优。综上所述,随着相对分子质量的增大,SSBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸率先增大后有所降低,撕裂强度不断增大,阿克隆磨耗量、压缩疲劳温升及压缩永久变形则呈现不断降低趋势。

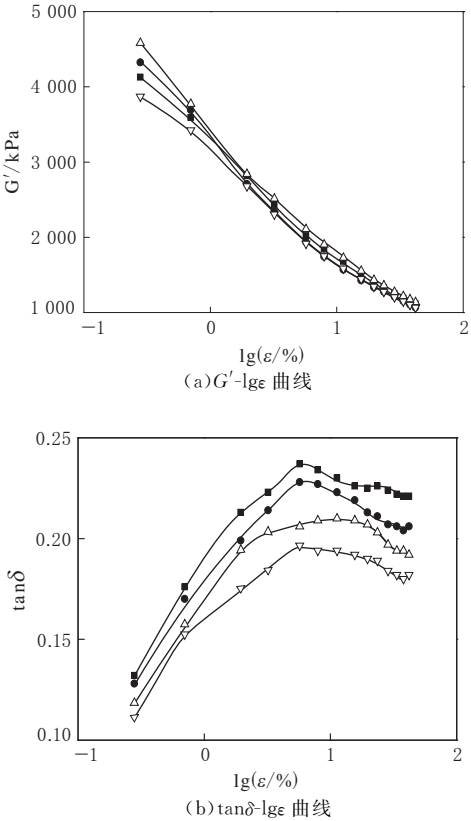
与 SSBR-3 硫化胶相比,分子链末端经过改性的 S-SSBR 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,阿克隆磨耗量、压缩疲劳温升和压缩永久变形减小,主要原因是 SSBR 分子链末端经叔丁基二苯基氯硅烷改性后能够增大橡胶分子链与炭黑之间的相互作用,并可减少硫化胶中的自由末端,因而胶料的物理性能变优且压缩生热降低。

2.3 动态力学性能

2.3.1 应变扫描

炭黑补强 SSBR 硫化胶的剪切储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)与 $\lg\epsilon$ 的关系曲线见图 1。

从图 1(a)可见,对于未改性 SSBR,随着相对分子质量的增大,SSBR 硫化胶的 $\Delta G'$ 呈增大趋势,这主要是由于随着相对分子质量的增大,胶料加工性能变差,不利于炭黑分散,因此 Payne 效应较高, $\Delta G'$ 增大。S-SSBR 硫化胶的 $\Delta G'$ 比未改性 SSBR 硫化胶小,这是由于经过分子链末端改性



■—SSBR-1;●—SSBR-2;△—SSBR-3;▽—S-SSBR。

图1 炭黑补强 SSBR 硫化胶料的应变扫描曲线

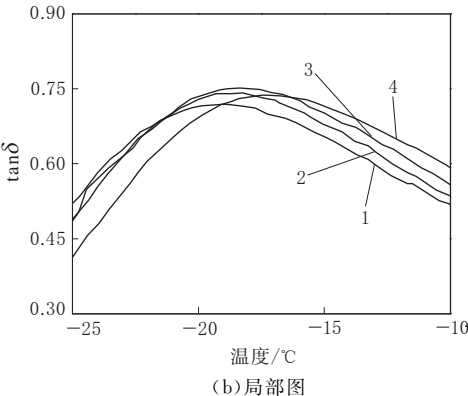
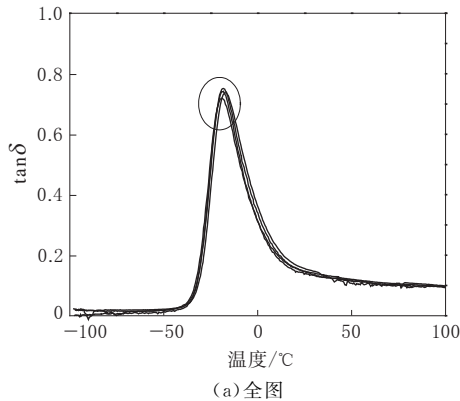
后,官能化端基与炭黑相溶性增强,炭黑在胶料中的分散得到改善,因此 S-SSBR 硫化胶的 Payne 效应较低, $\Delta G'$ 较小。

从图 1(b)可见,当 ϵ 小于 10% 时,随其增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 提高,这是由于 ϵ 增大时,填料聚集网络受到破坏,橡胶分子间及橡胶分子-填料间的摩擦增大所致。相同 ϵ 下,随着 SSBR 相对分子质量的增大,胶料的 $\tan\delta$ 减小,这主要是相对分子质量的增大使得分子链自由末端减少的缘故。相同 ϵ 下,S-SSBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 明显小于其余 3 种未改性 SSBR 硫化胶,这是由于 S-SSBR 经末端改性后,其官能化端基钝化了分子链的自由末端,增强了与炭黑的相溶性,使聚合物-填料间的相互作用加强,从而降低了大分子自由末端的滞后损耗,减小了内摩擦损耗,因此 $\tan\delta$ 较低。

2.3.2 温度扫描

根据王梦蛟^[7]的理论,理想胎面材料应该在 0℃ 下具有较高的 $\tan\delta$,以满足高抗湿滑性能要求;在 60℃ 下具有较低的 $\tan\delta$,以实现较低的滚

动阻力特性。炭黑补强 SSBR 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线见图 2, 相关动态力学参数见表 4。



1—SSBR-1; 2—SSBR-2; 3—SSBR-3; 4—S-SSBR。

图 2 炭黑补强 SSBR 硫化胶的温度扫描曲线

表 4 SSBR 硫化胶的动态力学性能

项 目	SSBR-1	SSBR-2	SSBR-3	S-SSBR
玻璃化温度(T_g)/ $^{\circ}\text{C}$	-19.6	-18.3	-18.1	-17.2
$\tan\delta$				
0 $^{\circ}\text{C}$	0.302	0.316	0.341	0.363
60 $^{\circ}\text{C}$	0.112	0.108	0.107	0.097

从图 2 和表 4 可见:随着 SSBR 相对分子质量的增大,胶料的 T_g 稍有增大,这主要是由于相对分子质量增大一定程度上限制了链段运动;与 SSBR-3 相比, S-SSBR 的相对分子质量与其相近,但 T_g 明显升高,主要原因是 S-SSBR 经端基改性后,末端大体积官能团进一步限制了分子链段运动。0 $^{\circ}\text{C}$ 时, SSBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 随相对分子质量的增大稍有增大;60 $^{\circ}\text{C}$ 时, SSBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 随相对分子质量的增大而减小。这是由于相对分子质量的增大一定程度上会使橡胶自由末

端减少,分子内旋转的空间位阻增大,因此可在提高胶料抗湿滑性能的同时降低滚动阻力。

与相对分子质量相当的 SSBR-3 硫化胶相比, S-SSBR 硫化胶 0 $^{\circ}\text{C}$ 下 $\tan\delta$ 更高, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下 $\tan\delta$ 更低,表明经端基官能化的 S-SSBR 硫化胶比末端基官能化的 SSBR-3 硫化胶具有更高的抗湿滑性能和更低的滚动阻力,实现了高抗湿滑性能和低滚动阻力的平衡。分析认为, S-SSBR 经叔丁基二苯基氯硅烷封端改性后,不仅自由末端钝化,且与炭黑相溶性改进,增强了聚合物-填料间相互作用,使 Payne 效应有所降低,表现为抗湿滑性能提高、滚动阻力降低。

2.4 炭黑补强 SSBR 的微观结构

SSBR 硫化胶的 TEM 照片见图 3。

从图 3 可见:3 种未改性 SSBR 硫化胶中存在明显的炭黑聚集体,且呈现出显著的填料网络结构;随着 SSBR 相对分子质量的增大,炭黑聚集体增多,这主要是由于相对分子质量增大使得胶料加工性能变差,不利于炭黑的分散。S-SSBR 硫化胶中炭黑粒子未呈现团聚态,分散均匀,这说明 S-SSBR 的端基官能化改性钝化了大分子链端,改进了分子链与炭黑的相溶性,增强了聚合物-填料间的相互作用。

3 结论

- (1)随着相对分子质量的增大, SSBR 生胶和混炼胶门尼粘度增大,混炼胶门尼粘度小于生胶。
- (2)随着相对分子质量的增大,拉伸强度和拉伸断伸长率先增大后减小,撕裂强度和耐磨性能改善,而压缩疲劳温升及永久变形则不断减小。
- (3)与相对分子质量相当但未封端改性的星形 SSBR 相比,端基改性的 S-SSBR 硫化胶的拉伸强度、拉伸断伸长率和撕裂强度增大,阿克隆磨耗量、压缩疲劳温升和压缩永久变形减小。
- (4)端基改性钝化了 S-SSBR 大分子链端,改善了炭黑在胶料中的分散,降低了 Payne 效应,实现了高抗湿滑性能和低滚动阻力的平衡,符合高性能绿色轮胎胎面胶的要求。

参考文献:

[1] Liu X, Zhao S H. Measurement of the Condensation Temperature of Nanosilica Powder Organically Modified by a

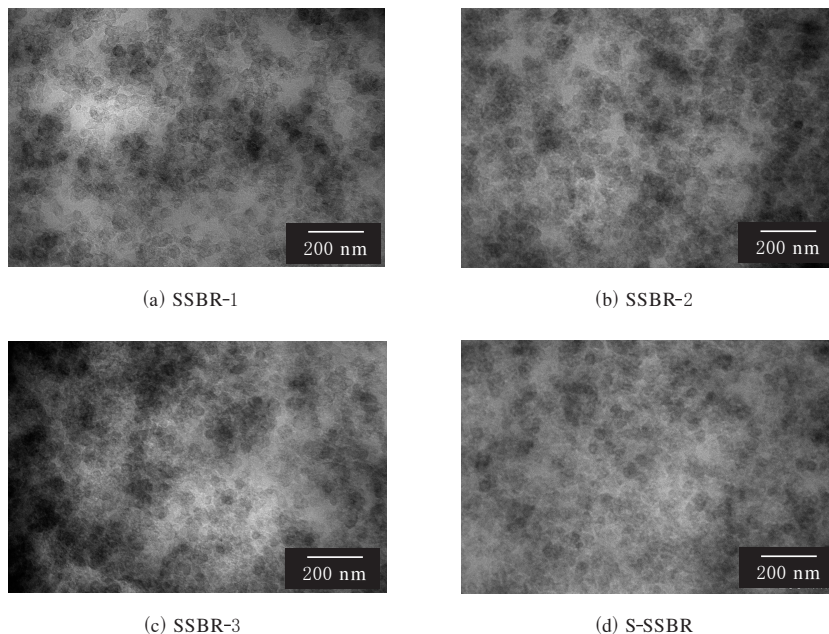


图3 SSBR硫化胶的TEM照片(放大5万倍)

- Silane Coupling Agent and Its Effect Evaluation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(5): 3038-3045.
- [2] Wang M J, LU S X, Mahmud K. Carbon-Silica Dual-phase Filler, A New-generation Reinforcing Agent for Rubber. Part VI. Time-Temperature Superposition of Dynamic Properties of Carbon-Silica-Dual-phase-Filler-Filled Vulcanizates [J]. Journal of Polymer Science, 2000, 38(9): 1240-1249.
- [3] Liu X, Zhao S H. Study on Structure and Properties of SSBR/SiO₂ Co-coagulated Rubber and SSBR Filled with Nanosilica Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6): 3900-3907.
- [4] Wang L, Zhao S H, Li A, et al. Study on the Structure and Properties of SSBR with Large-volume Functional Groups at the End of Chains[J]. Polymer, 2010, 51(9): 2084-2090.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(3): 520-589.

收稿日期: 2014-09-26

Influence of Molecular Weight and End-functionalization on Properties of Carbon Black/Star-shaped SSBR Composites

ZHANG Shuai, ZHAO Su-he, WU You-ping

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

Abstract: The influence of molecular weight and end-functionalization on the properties of carbon black/star-shaped SSBR composites was investigated. The results showed that, as the molecular weight of SSBR increased, the Mooney viscosity of SSBR raw rubber and mix increased, the tensile strength and elongation at break increased at first and then decreased, the tear strength and abrasion resistance were improved, the compression temperature rise and compression set were reduced. The star-shaped SSBR with chain-end modification by tert-butylchlorodiphenylsilane achieved balance among physical properties, abrasion resistance and dynamic properties, and was suitable for high performance green tire tread application.

Key words: star-shaped SSBR; chain-end modification; carbon black; dynamic property