

环保型溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶与白炭黑的相互作用研究

刘吉文, 赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究环保型溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶与白炭黑的相互作用及其对胶料性能的影响。结果表明:随着BR用量增大,SSBR/BR并用胶的Payne效应增强,白炭黑分散性降低,交联密度和硫化速率增大,拉伸伸长率、撕裂强度、回弹值和耐磨性能总体提高,抗湿滑性能降低;与SSBR2564S/BR并用胶相比,端基硅偶联的SSBR72612S/BR并用胶与白炭黑的相互作用较强,白炭黑分散性更好;加入BR可以降低SSBR72612S的门尼粘度,提高SSBR72612S/BR并用胶的物理性能和耐磨性能,降低滚动阻力。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 白炭黑; 分散性; 耐磨性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ333.1/.2; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-06

随着欧盟轮胎标签法的实施以及我国节能减排力度加大,环保半钢子午线轮胎的需求更加旺盛。采用溶聚丁苯橡胶(SSBR)和白炭黑制备的胎面胶滚动阻力低、抗湿滑性能和耐磨性能优异,广泛用来制造绿色轮胎^[1-3]。与顺丁橡胶(BR)、天然橡胶和乳聚丁苯橡胶等相比,SSBR分子结构可设计、可调控,能够合成出最接近高性能轮胎需求的橡胶基体材料^[4-6]。SSBR可以使胎面胶性能大幅提升,但由于SSBR的耐磨性能欠佳,仍难以满足绿色轮胎全部性能要求。而将SSBR与少量BR并用可以发挥两种橡胶各自优势,得到更理想的综合性能^[7-8]。

本工作以国产充环烷油的环保型SSBR和BR的并用胶作主体材料,高分散白炭黑作填料,研究SSBR/BR并用胶与白炭黑的相互作用及胶料性能,为环保型SSBR在绿色轮胎中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号72612S(部分端基硅偶联)和2564S; BR, 牌号9000, 中国石油独山子石化分公

司产品。高分散白炭黑, 牌号1165MP, 索尔维-罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR/BR 100, 白炭黑 80, 偶联剂Si69 6, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂4020 2, 微晶蜡 1, 硫黄 1.7, 促进剂CZ 1.7, 促进剂D 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; BL-6175型双辊开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; 平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; JSM-7500F型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品; Zwick/Roell 2005型电子拉力试验机, 德国Zwick/Roell公司产品; GT-7042-RE型橡胶回弹性实验机和GT-7012-D型邵坡尔磨耗试验机, 高铁科技股份有限公司产品; 动态热机械分析仪(DMTS), 德国GABO仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分三段混炼。一段、二段混炼在密炼机中进行, 三段混炼在开炼机上进行。一段加料顺序为: SSBR和BR→部分白炭黑、偶联剂Si69、促进剂D, 氧化锌, 硬脂酸→剩余白炭黑、偶联剂Si69、

作者简介: 刘吉文(1975—), 男, 山东胶州人, 青岛科技大学博士研究生, 主要从事白炭黑与橡胶间偶联反应机理以及聚合物结构与性能研究。

*通信联系人(zhaosgqd@hotmail.com)

促进剂D→排胶。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→防老剂4020和微晶蜡→排胶。三段混炼加料顺序为:二段混炼胶→硫黄和促进剂CZ→混炼均匀→薄通6次→下片。

1.5 测试分析

(1) 白炭黑分散性。用RPA2000橡胶加工分析仪按照ASTM D 6204—2012以剪切模式对混炼胶进行应变扫描,温度为90℃,应变为0.28%~100%,频率为1 Hz。采用SEM观察硫化胶断面,试样经液氮处理,冷冻脆断,测试加速电压为3 kV,放大倍数为2万。

(2) 动态力学性能。用DMTS以拉伸模式对试样进行温度扫描,温度为-120~100℃,升温速率为3℃·min⁻¹,频率为10 Hz,动应变为0.25%,静应变为7%。

(3) 胶料其他性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑分散性

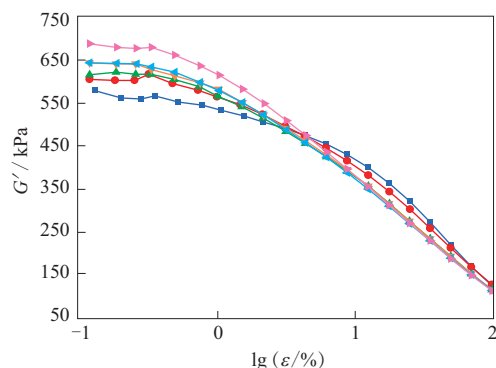
2.1.1 应变扫描

填料分散性是衡量混炼胶质量的一个重要指标。对白炭黑填充胶来说,胶料混炼过程也是白炭黑的分散状态和界面结合情况,对胶料加工性能和物理性能有重要影响。因此,混炼工艺要求白炭黑分散均匀并能有效降低其再次聚集成粒子网络的能力。

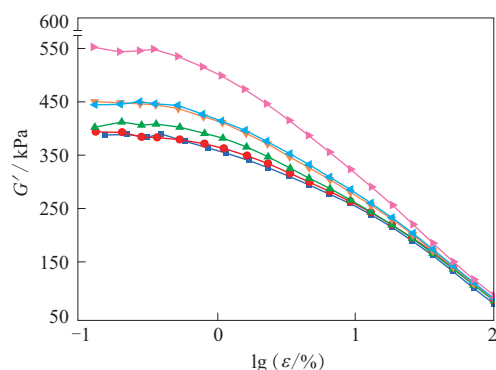
橡胶加工分析仪常用来评价填料的分散性。在应变扫描过程中,胶料的弹性模量(G')随着应变(ϵ)的增大而呈现非线性减小趋势,即Payne效应,Payne效应可以反映填料网络的强弱^[9-10]。

SSBR/BR并用胶的应变扫描曲线如图1所示。

从图1可以看出:两种SSBR/BR并用胶的 G' 均随应变增大而减小,这主要是由于白炭黑粒子网络结构破坏所引起的;随着BR用量增大,胶料Payne效应增强,白炭黑在橡胶中的分散性变差,说明SSBR能有效抑制白炭黑粒子网络的形成,改善白炭黑的分散性。分析认为,SSBR比BR含有更多的乙烯基,高活性的乙烯基在混炼过程中与白炭黑形成结合胶,白炭黑粒子网络减弱,填料与橡胶之间的相互作用增强。



(a) SSBR72612S/BR并用胶



(b) SSBR2564S/BR并用胶

SSBR/BR并用比: ■—100/0; ●—90/10; ▲—80/20; ▼—75/25;
◀—70/30; ▶—60/40。

图1 SSBR/BR并用胶的应变扫描曲线

从图1还可以看出:在低应变($\epsilon < 10\%$)下,与SSBR2564S/BR并用胶相比,SSBR72612S/BR并用胶的 G' 随应变增大而减小的趋势较平缓;BR用量大于20份的并用胶 G' 降幅较大,并与BR用量较小的并用胶曲线交叉。这说明SSBR72612S能有效降低白炭黑粒子网络结构,提高白炭黑的分散性。这是由于SSBR72612S的活性端基在混炼过程中与白炭黑表面的硅羟基产生化学键合。

Payne效应也可以用低应变时的弹性模量(G'_0)与高应变时的弹性模量(G'_∞)的差值($\Delta G'$)表示。一般来说, $\Delta G'$ 越大,Payne效应越强,填料聚集体间的相互作用越大,填料网络化程度越高,分散性越差; $\Delta G'$ 越小,Payne效应越弱,填料的分散性越好。

SSBR/BR并用比对并用胶 $\Delta G'$ 的影响见表1。

从表1可以看出:随着BR用量增大,SSBR/BR并用胶的 $\Delta G'$ 增大,Payne效应增强,填料与橡胶相互作用减弱,填料分散性变差;在相同并用比下,

表1 SSBR/BR并用胶的 $\Delta G'$ kPa

SSBR牌号	SSBR/BR并用比					
	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40
72612S	445	469	492	518	519	564
2564S	301	300	309	351	345	443

与SSBR2564S/BR并用胶相比,SSBR72612S/BR并用胶的 $\Delta G'$ 较大,但这并不意味着白炭黑的分散性差。这是由于端基硅偶联使SSBR72612S分子链的网络缠结程度高于SSBR2564S,在相同应变下填料网络的破坏程度较大,从而体现出 $\Delta G'$ 较大。由此可见,以Payne效应判断填料的分散性只能基于相近的橡胶网络体系。

2.1.2 SEM分析

为了更直观地表征白炭黑在胶料中的分散状态,对SSBR/BR并用胶进行SEM分析,结果分别如图2和3所示,图中白色颗粒为白炭黑聚集体。

从图2和3可以看出,随着BR用量增大,白炭黑聚集体增多,粒径增大,白炭黑与橡胶之间的界面更清晰,说明白炭黑与橡胶的相互作用减弱,白炭黑的分散性变差。这是由于SSBR与白炭黑的相互作用比BR更强,能更有效地改善白炭黑的分散性。

从图2和3还可以看出,与SSBR2564S/BR并用胶相比,SSBR72612S/BR并用胶中白炭黑聚集体较少,说明白炭黑在SSBR72612S/BR并用胶中的分散性较好,这是由于SSBR72612S的活性端基提高了填料的分散性。

2.2 硫化特性

SSBR/BR并用胶的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

从表2可以看出:随着BR用量的增大,SSBR72612S/BR并用胶的门尼粘度先降低后略提高,这是由于SSBR72612S的相对分子质量较大且为部分端基硅偶联,自身门尼粘度较高,其用量对并用胶的门尼粘度影响较大,但BR用量过大会导致填料分散性变差,使并用胶的门尼粘度提高;SSBR2564S/BR并用胶的门尼粘度随着BR用量增大而提高,是由于白炭黑网络结构增强。

从表2还可以看出:随着BR用量增大,两种SSBR/BR并用胶的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max} - F_L$ 增大;与SSBR2564S/BR并用胶相比,相同并用比的SSBR72612S/BR并用胶的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max} - F_L$ 较大。这是由于硫化转矩由化学交联和填料网络共同决

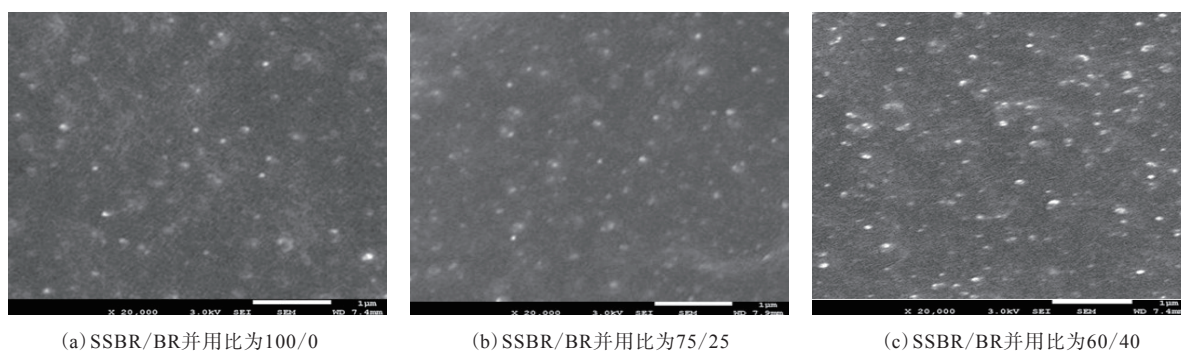


图2 SSBR72612S/BR并用胶的SEM照片

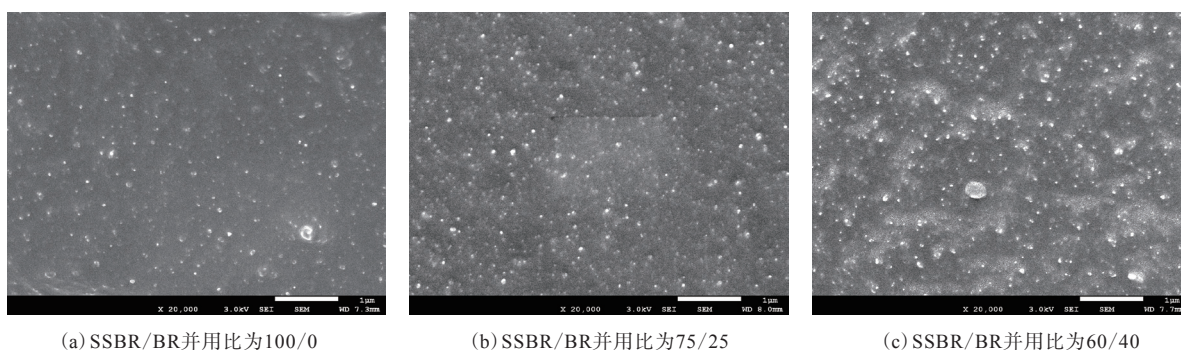


图3 SSBR2564S/BR并用胶的SEM照片

表2 SSBR/BR并用胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	SSBR72612S/BR并用比						SSBR2564S/BR并用比					
	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	132	124	115	115	115	116	76	79	81	84	85	94
硫化仪数据(150℃)												
$F_L/(dN \cdot m)$	4.63	4.17	4.25	4.19	4.13	4.19	2.40	2.57	2.78	2.89	2.98	3.32
$F_{max}/(dN \cdot m)$	19.13	20.15	22.44	22.64	23.64	25.46	16.52	17.33	19.10	20.22	20.49	23.23
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	14.50	15.98	18.19	18.45	19.51	21.27	14.12	14.76	16.32	17.33	17.51	19.91
t_{10}/min	2.19	1.71	1.44	1.56	1.54	1.47	4.04	3.83	3.36	3.10	3.13	2.47
t_{90}/min	28.48	22.03	17.57	16.21	14.39	12.76	29.11	23.99	19.44	19.01	17.30	14.41
$t_{90}-t_{10}/min$	26.29	20.32	16.13	14.65	12.85	11.29	25.07	20.16	16.08	15.91	14.17	11.94

定, BR用量增大使高硫化活性的双键含量增大, 并用胶的交联密度增大, 填料网络化程度提高; SSBR72612S的活性端基与白炭黑的结合使并用胶的交联密度增大。

从表2还可以看出, 随着BR用量增大, 两种SSBR/BR并用胶的 t_{90} 缩短, 硫化速率增大。这是由于BR用量增大有效提高了并用胶中双键和活泼 α -H的含量。

2.3 物理性能

SSBR/BR并用胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出, 随着BR用量增大, 两种SSBR/BR并用胶的硬度和拉伸强度变化不大, 300%定伸应力、300%定伸应力/100%定伸应力总体降低, 拉断伸长率、撕裂强度和回弹值总体提高。这说明BR用量增大使分子链间的交联程度提高, 但由于BR与白炭黑的界面结合程度远弱于

表3 SSBR/BR并用胶的物理性能

项 目	SSBR72612S/BR并用比						SSBR2564S/BR并用比					
	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40
邵尔A型硬度/度	65	66	65	65	66	67	64	62	63	64	64	64
100%定伸应力/MPa	2.43	2.27	2.11	2.06	1.98	2.47	1.96	1.56	1.65	1.62	1.75	1.66
300%定伸应力/MPa	14.20	12.40	10.71	10.78	10.03	11.90	8.60	7.38	7.58	7.22	7.81	6.66
300%定伸应力/100%定伸应力	5.84	5.46	5.08	5.23	5.07	4.82	5.41	4.73	4.59	4.46	4.45	4.01
拉伸强度/MPa	19.2	21.1	19.3	21.8	19.3	22.1	20.5	18.8	19.4	19.7	20.3	18.0
拉断伸长率/%	365	417	455	496	508	483	464	546	519	564	549	568
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	26	29	32	32	36	39	33	31	31	32	33	36
回弹值(23℃)/%	31	36	39	41	42	45	27	33	38	40	41	43

注: 硫化条件为150℃× t_{90} 。

SSBR, 橡胶基体与白炭黑间的相互作用减弱, 使橡胶交联网络抵抗外力变形的能力降低, 体现出拉断伸长率提高的同时300%定伸应力和300%定伸应力/100%定伸应力降低。

从表3还可以看出, SSBR72612S/BR并用胶的物理性能总体优于SSBR2564S/BR并用胶, 这是由于SSBR72612S与白炭黑的相互作用较强的缘故。

2.4 耐磨性能

SSBR/BR并用胶的耐磨性能见表4。

表4 SSBR/BR并用胶的DIN磨耗量

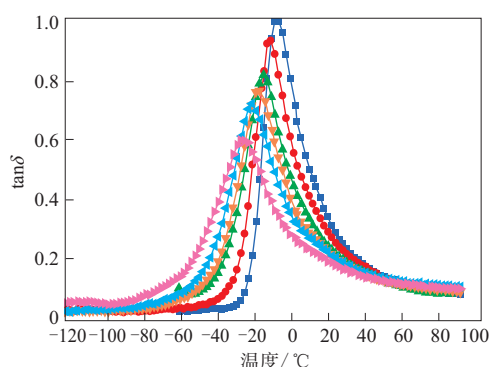
SSBR牌号	SSBR/BR并用比						mm ³
	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40	
72612S	117	111	98	96	75	47	
2564S	122	115	113	94	85	53	

从表4可以看出: 随着BR用量增大, 两种SSBR/BR并用胶的耐磨性能提高, 这是由于BR分子链具有优异的弹性和柔顺性, 可以弥补SSBR耐磨性能欠佳的缺陷; 与SSBR2564S/BR并用胶相比, SSBR72612S/BR并用胶的耐磨性能总体较好, 这是由于SSBR72612S的端基偶联作用使并用胶的弹性和白炭黑的分散性提高。

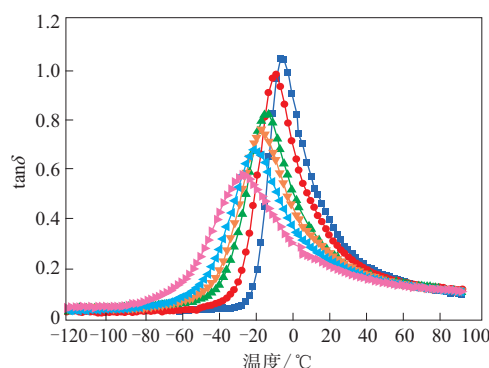
2.5 动态力学性能

轮胎在行驶过程中胎面与地面直接接触, 因此胎面胶不但要求具备抗刺扎、耐磨等基本性能, 还应具有良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。一般将0和60℃下的损耗因子($\tan\delta$)分别作为评价胎面抗湿滑性能和滚动阻力的指标^[11-12]。通常0℃时 $\tan\delta$ 值越大, 表明抗湿滑性能越好, 60℃时 $\tan\delta$ 值越小, 表明滚动阻力越小。

SSBR/BR并用胶的温度扫描曲线见图4。



(a) SSBR72612S/BR并用胶



(b) SSBR2564S/BR并用胶

注同图1。

图4 SSBR/BR并用胶的温度扫描曲线

从图4可以看出:在不同并用比下,两种SSBR/BR并用胶均表现出1个 $\tan\delta$ 峰,说明这两种SSBR与BR均有良好的相容性;随着BR用量增大,SSBR/BR并用胶的 $\tan\delta$ 峰向低温区偏移,玻璃化温度(T_g)降低。这是由于BR分子链具有高柔顺性,使并用胶的 $\tan\delta$ 峰向低温区偏移和峰值减小。

$\tan\delta$ 峰来自于胶料在玻璃化转变时橡胶分子链的内摩擦。当温度低于 T_g 时,橡胶分子链段被冻结,胶料处于玻璃态,滞后损耗很小;随着温度升高,在玻璃化转变区,橡胶分子链段开始运动但受到的摩擦阻力较大,此时胶料粘度仍较大,应变逐渐跟不上应力的变化,滞后损耗明显增大, $\tan\delta$ 出现峰值;进入高弹区后,橡胶分子链段运动增强,滞后损耗减小。

$\tan\delta$ 峰值与参与形变的有效橡胶分子链数量和橡胶本身分子结构有关。一方面,BR用量增大使白炭黑网络化程度提高,包容胶含量增加,参与形变的橡胶分子链减少,因橡胶分子链内摩擦导致的滞后损耗减小;另一方面,与含刚性取代基的SSBR相比,BR分子链柔顺性更好,内摩擦阻力小,滞后损失小。

SSBR/BR并用胶0和60 °C下的 $\tan\delta$ 值如表5所示。

从表5可以看出,随着BR用量增大,SSBR/BR

表5 SSBR/BR并用胶0和60 °C下的 $\tan\delta$ 值

温度/°C	SSBR72612S/BR并用比						SSBR2564S/BR并用比					
	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40	100/0	90/10	80/20	75/25	70/30	60/40
0	0.865	0.592	0.464	0.396	0.348	0.282	0.871	0.683	0.497	0.439	0.364	0.294
60	0.124	0.124	0.111	0.119	0.129	0.121	0.141	0.141	0.136	0.135	0.129	0.126

并用胶0 °C时 $\tan\delta$ 值减小,抗湿滑性能降低,这与 T_g 降低和 $\tan\delta$ 峰值减小有关。

从表5可以还看出:随着BR用量增大,SSBR2564S/BR并用胶60 °C时 $\tan\delta$ 值减小,滚动阻力降低;与SSBR2564S/BR并用胶相比,SSBR72612S/BR并用胶60 °C时 $\tan\delta$ 值总体较小,滚动阻力较低。这是由于端基硅偶联使SSBR72612S分子链末端游离基较少,交联程度较高,弹性较好,滞后损失较小。

60 °C时胶料处于高弹态,滞后损耗主要来自填料网络以及填料与橡胶弱相互作用的破坏与重建。随着BR用量增大,白炭黑网络化程度提高,在

动态形变过程中由填料网络的破坏与重建引起的能量损耗增大;同时,高弹性的BR使SSBR/BR并用胶的弹性大幅提高。滞后损失取决于这两者贡献的大小^[13-16]。对SSBR2564S/BR并用胶而言,BR对弹性的提高作用比白炭黑网络化程度提高带来的能量损耗更显著,整体表现为滞后损失降低;而对SSBR72612S/BR并用胶而言,这两种作用基本相当,滞后损失变化不明显。

3 结论

(1)随着BR用量增大,两种SSBR/BR并用胶与白炭黑的相互作用减弱,Payne效应增强,白炭

黑网络化程度提高,分散性降低;SSBR与白炭黑的相互作用比BR更强;与SSBR2564S相比,端基硅偶联的SSBR72612S与白炭黑的相互作用较强,白炭黑分散性更好。

(2) 随着BR用量增大,两种SSBR/BR并用胶的交联密度和硫化速率增大;并用一定量的BR可以降低SSBR72612S的门尼粘度,改善加工性能。

(3) 随着BR用量增大,两种SSBR/BR并用胶的拉断伸长率、撕裂强度、回弹值和耐磨性能总体提高;SSBR72612S/BR并用胶的物理性能和耐磨性能总体优于SSBR2564S/BR并用胶。

(4) 随着BR用量增大,两种SSBR/BR并用胶的抗湿滑性能降低,SSBR2564S/BR并用胶的滚动阻力降低;与SSBR2564S/BR并用胶相比,SSBR72612S/BR并用胶的滚动阻力总体较低。

参考文献:

- [1] Ten Brinke J W, Debnath S C, Reuvekamp L A E M, et al. Mechanistic Aspects of the Role of Coupling Agents in Silica-Rubber Composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(8): 1165-1174.
- [2] 张莉,王虹,翟军,等. 白炭黑/丁苯吡橡胶/顺丁橡胶复合材料的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2016, 63(3): 133-137.
- [3] 马建华,张立群,吴友平. 白炭黑填充溶聚丁苯橡胶并用胶复合材料的性能对比研究[J]. *橡胶工业*, 2013, 60(12): 709-715.
- [4] Bond R, Morton G F, Krol L H. A Tailor-made Polymer for Tyre Applications[J]. *Polymer*, 1984, 25(1): 132-140.
- [5] Qu L L, Yu G Z, Wang L L, et al. Effect of Filler-Elastomer Interactions on the Mechanical and Nonlinear Viscoelastic Behaviors of Chemically Modified Silica-reinforced Solution-polymerized Styrene Butadiene Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(1): 116-126.
- [6] Bai Y, Zhao S H, Tong Y Y, et al. Study on the Structure, Morphology, and Properties of End-functionalized Star-shaped Solution-polymerized Styrene-Butadiene Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(4): 2516-2524.
- [7] 于晓波,高健鸿,吴友平. 白炭黑/炭黑并用对溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2014, 37(2): 125-128.
- [8] 徐燕,徐文清,杨广明,等. 白炭黑增强溶聚丁苯橡胶2557S/顺丁橡胶9000并用胶的性能[J]. *合成橡胶工业*, 2013, 36(6): 445-448.
- [9] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1971, 44(2): 440-478.
- [10] Stöckelhuber K W, Svistkov A S, Pelevin A G, et al. Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(11): 4366-4381.
- [11] Kainradl P, Kaufmann G. Heat Generation in Pneumatic Tires[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, 49(3): 823-861.
- [12] Takino H, Nakayama R, Yamada Y, et al. Viscoelastic Properties of Elastomers and Tire Wet Skid Resistance[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, 70(4): 584-594.
- [13] 马建波,黄炜,祝静,等. 采用橡胶加工分析仪研究偶联剂Si747和Si75对溶聚丁苯橡胶胶料白炭黑分散性和热稳定性的影响[J]. *橡胶科技*, 2016, 14(6): 11-15.
- [14] 吉欣宇,刘震,王茂英. 新型偶联剂Si747对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶加工性能及动态性能的影响[J]. *橡胶科技*, 2016, 14(7): 17-21.
- [15] 梁爱民. 绿色轮胎用溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系的研究技术进展[J]. *轮胎工业*, 2016, 36(5): 267-272.
- [16] 黄舟,于晓波,吴友平. 白炭黑对炭黑/丁苯橡胶复合材料耐疲劳性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2015, 62(2): 85-90.

收稿日期: 2018-02-26

Study on Interaction between Environmental Friendly SSBR/BR Blend and Silica

LIU Jiwen, ZHAO Shugao

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

Abstract: The interaction between environmental friendly SSBR/BR blend and silica and its effect on compound properties were investigated. The results showed that with increase of the addition level of BR, the Payne effect of SSBR/BR blends strengthened, and the dispersion of silica decreased, the crosslink density and vulcanization rate increased, and the elongation at break, tear strength, rebound value and wear resistance were overall improved, but wet skid resistance was reduced. Compared with SSBR2564S/BR blend, silicon coupled SSBR72612S/BR blend had stronger interaction with silica, and the dispersion of silica was better. Adding BR could reduce the Mooney viscosity of SSBR72612S, improve the physical properties and wear resistance of SSBR72612S/BR blend, and reduce rolling resistance.

Key words: SSBR; BR; silica; dispersion; wear resistance; rolling resistance