

加工工艺对白炭黑/石墨烯/溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响

赵世海^{1,2}, 刘焕鹏^{1,2}, 丁川^{1,2}, 管羽^{1,2}, 谷正^{1,2*}, 宋国君², 李培耀^{2,3}

(1. 青岛大学 化学化工学院, 山东 青岛 266071; 2. 青岛大学 威海创新研究院, 山东 威海 264200; 3. 青岛大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 研究混炼胶停放时间、停放温度和返炼薄通次数对白炭黑/石墨烯/溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响。结果表明: 混炼胶停放和返炼均可提高石墨烯和白炭黑在复合材料中的分散性, 改善复合材料的物理性能和动态力学性能; 混炼胶停放时间以48 h为宜, 停放温度以35 ℃为宜, 返炼薄通次数以15为宜。

关键词: 加工工艺; 白炭黑; 石墨烯; 溶聚丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 复合材料; 分散性; 动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1/.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)05-0376-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0376



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎胎面胶的滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能是相对平衡的, 其中一项性能发生改变, 其他两项性能也会随之改变, 这3项性能被称为“魔三角”^[1-2]。人们常常采用材料组合来平衡胎面胶的“魔三角”^[3]。在胶料加工工艺中各个步骤的改变都能引起最终胶料性能的变化, 混炼是第1步也是最为重要的一步, 后续工艺的功效和产品性能取决于混炼胶质量^[4]。

将填料添加到橡胶中意义重大, 补强填料能提高胶料的力学性能, 改善胶料的加工性能, 减小用量, 从而降低成本; 特殊填料还能赋予胶料某些特定功能^[5]。白炭黑作为一种白色补强材料, 有其独特的优势, 被广泛用于轮胎胎面胶中替代传统炭黑, 以制造滚动阻力更低、耐磨性能更好的绿色轮胎^[6-10]。但白炭黑粒子的比表面积较大, 并且表面存在大量的活性基团, 导致在胶料加工过程中白炭黑粒子容易聚集, 影响其补强效果, 因此需要对白炭黑进行表面改性。

W. Xing等^[11]采用可扩展的改性胶乳混合法制

备了石墨烯/丁苯橡胶(SBR)纳米复合材料, 实现了石墨烯分子水平的分散, SBR与石墨烯的界面相互作用, 显著提高了复合材料的力学性能。W. Xing等^[12]还采用少量石墨烯替代炭黑来补强天然橡胶(NR), 采用乳液共混法制备了石墨烯/NR纳米复合材料, 由于石墨烯分散均匀, 复合材料的拉伸强度大幅提高。

石墨烯作为填料有很大的潜力, 可以提高橡胶材料的物理、电学和热学性能。石墨烯/橡胶复合材料的性能取决于石墨烯与橡胶和其他填料之间的相互作用, 石墨烯在橡胶基体中的分散性也是重要的影响因素^[13]。

本工作制备了白炭黑/石墨烯/溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)复合材料, 研究混炼胶停放(简称停放)时间和停放温度、混炼胶返炼(简称返炼)薄通次数对白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料性能与结构的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号4526, 充油量37.5份; BR, 牌号CB-24, 阿朗新科公司产品。白炭黑, 牌号1165MP, 法国罗地亚公司产品。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2015CB654706); 国家自然科学基金资助项目(51503111)

作者简介: 赵世海(1993—), 男, 山东寿光人, 青岛大学在读硕士研究生, 主要从事聚合物基纳米复合材料的制备及性能研究。

*通信联系人(guzheng596@163.com)

1.2 配方

SSBR 96.25, BR 30, 白炭黑 69, 石墨烯 1, 偶联剂Si69 6.9, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 石蜡 1, 防老剂4010NA 1.5, 硫黄 1.4, 促进剂D 2, 促进剂CBS 1.5。

1.3 试样制备

一段混炼采用XSM-500型密炼机(上海科创橡塑机械有限公司产品), 密炼室初始温度为60℃, 转子转速为60 r·min⁻¹, 填充因数为0.7, 混炼工艺为: 将生胶加入密炼机内塑炼1 min, 再加入1/2的白炭黑、偶联剂Si69和石墨烯, 混炼3 min后, 加入剩余1/2的白炭黑、偶联剂Si69和石墨烯, 混炼至150℃, 调节转子转速为70 r·min⁻¹, 混炼5 min, 排胶。

二段混炼在XK-160型开炼机(上海第一橡胶机械厂有限公司产品)上进行, 混炼工艺为: 添加一段混炼胶、其他助剂和硫黄, 混炼均匀, 薄通、下片。

混炼胶停放。

未返炼或返炼混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为151℃× t_{90} 。

1.4 性能测试

(1) 硫化特性使用MDR2000型无转子硫化仪(上海德杰仪器设备有限公司产品)按照GB/T 16584—1996测定, 振荡频率为1.7 Hz, 振幅为±0.5°。

(2) 拉伸性能和撕裂强度使用DXLL-50000型电子拉力试验机(上海德杰仪器设备有限公司产品)分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测定。耐磨性能使用JZ-6044型辊筒式磨耗机(扬州市精卓试验机械厂产品)按照GB/T 9867—2008测定。

(3) Payne效应采用RPA2000橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)分析, 试验条件为: 温度 60℃, 频率 1 Hz, 应变范围 0.28%~100%。

(4) 动态力学性能采用DMA8000型动态力学分析(DMA)仪(美国PerkinElmer公司产品)测试, 试验条件为: 温度扫描, 拉伸模式, 频率 10 Hz, 应变 0.1%或5%。

(5) 试样在液氮中冷却30 min后淬断, 利用

JEM-2000EX型扫描电子显微镜(SEM)(日本JSM公司产品)观察试样断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

表1示出了停放时间对白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料硫化特性的影响, V_c 为硫化速率指数。

表1 停放时间对复合材料硫化特性(151℃)的影响

项 目	停放时间/h					
	0	24	48	72	96	144
F_L /(dN·m)	0.32	0.31	0.33	0.32	0.36	0.36
F_{max} /(dN·m)	1.64	1.60	1.61	1.62	1.62	1.64
t_{10} /min	5.43	5.25	5.19	5.12	5.01	5.15
t_{90} /min	19.21	18.58	18.33	17.64	16.20	16.30
V_c	6.88	7.22	7.56	7.83	9.01	8.69

注: 停放温度为25℃, 未返炼。

从表1可以看出, 混炼停放后复合材料的 t_{90} 缩短, V_c 提高。分析认为, 随着停放时间的延长, 复合材料中各种配合剂包括硫化体系在橡胶基体中的分散均匀程度大幅提高, 硫化效率提升。

2.2 物理性能

2.2.1 停放时间的影响

表2示出了停放时间对白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料物理性能的影响。

表2 停放时间对复合材料物理性能的影响

项 目	停放时间/h					
	0	24	48	72	96	144
邵尔A型硬度/度	58	60	61	62	62	62
拉伸强度/MPa	15.9	16.5	16.8	17.1	16.7	16.6
拉断伸长率/%	324	342	340	346	346	354
拉断永久变形/%	9	7	7	6	9	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	52	53	53	56	50
体积磨耗量/cm ³	0.22	0.21	0.19	0.18	0.18	0.17

注: 同表1。

从表2可以看出: 混炼停放后复合材料的物理性能改善; 随着停放时间的延长, 复合材料的邵尔A型硬度提高, 拉伸强度先提高后降低, 拉断伸长率呈增大趋势, 体积磨耗量呈减小趋势, 停放时间为72 h时复合材料的综合物理性能最佳。分析认为: 由于石墨烯的片层状结构和石墨烯与橡胶大分子之间的相互作用, 石墨烯与白炭黑之间容

易发生聚集;混炼停放一段时间后,复合材料中的填料由于分子的自由运动而使其分散性进一步提高,同时硫化体系活性更佳,因此复合材料具备更佳的物理性能。综合考虑生产效率问题,停放时间以48 h为宜。

2.2.2 停放温度的影响

表3示出了停放温度对白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料物理性能的影响。

表3 停放温度对复合材料物理性能的影响

项 目	停放温度/℃				
	25	30	35	40	45
邵尔A型硬度/度	58	61	60	62	62
拉伸强度/MPa	15.9	16.6	16.8	15.4	15.3
拉断伸长率/%	324	336	346	321	334
拉断永久变形/%	9	6	6	6	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	50	56	52	47
体积磨耗量/cm ³	0.22	0.17	0.17	0.16	0.19

注:停放时间为24 h,未返炼。

从表3可以看出,随着停放温度的升高,复合材料的邵尔A型硬度呈提高趋势,拉伸强度和撕裂强度先提高后降低,体积磨耗量呈减小趋势。分析认为:停放温度升高,复合材料中填料分散性提高,填料与橡胶基体的相容性增强,复合材料的性能提高;停放温度过高时,填料粒子间作用力增大,填料与橡胶基体的相容性减弱,复合材料的性能降低。综合考虑,停放温度以35℃为宜。

2.2.3 返炼薄通次数的影响

表4示出了返炼薄通次数对白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料物理性能的影响。

表4 返炼薄通次数对复合材料物理性能的影响

项 目	返炼薄通次数					
	0	5	10	15	20	25
邵尔A型硬度/度	58	61	62	61	61	61
拉伸强度/MPa	15.9	16.4	16.8	17.2	17.8	17.7
拉断伸长率/%	324	360	375	368	388	370
拉断永久变形/%	9	7	7	7	7	7
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	50	52	53	54	55
体积磨耗量/cm ³	0.22	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18

注:停放温度为25℃,停放时间为24 h。

从表4可以看出,随着返炼薄通次数的增加,复合材料的拉伸强度和撕裂强度呈升高趋势,体积磨耗量变化不大。分析认为:石墨烯层间存在作用力,导致石墨烯与白炭黑在橡胶基体中容易

发生聚集,分散不均匀,造成其补强效果不理想;增加返炼薄通次数,填料在橡胶基体中的分散性提高,填料的聚集减少,改善了补强效果。

2.3 Payne效应

图1示出了返炼薄通次数对白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料(混炼胶)(停放温度为25℃,停放时间为24 h)弹性模量(G')-应变曲线的影响。

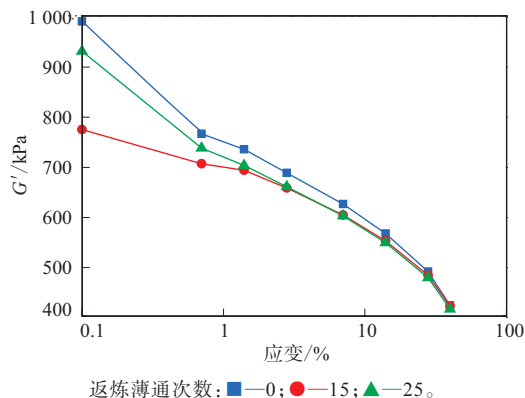


图1 复合材料的 G' -应变曲线

从图1可以看出,返炼薄通次数适当增加,复合材料的 G' 降低, G' 变化减小,Payne效应减弱。分析认为,返炼薄通次数适当增加,复合材料中橡胶大分子链以及聚集的填料粒子适当打破,促进了填料的进一步分散,使得复合材料的 G' 降低。

2.4 动态力学性能

图2示出了加工工艺对白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料DMA曲线的影响, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图2可以看出,停放和返炼均使复合材料在0℃时的 $\tan\delta$ 增大,60℃时的 $\tan\delta$ 减小,表明停放和返炼后,复合材料具有更好的抗湿滑性能和更低的滚动阻力。

2.5 微观形态

图3示出了采用不同加工工艺制备的白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料(硫化胶)的SEM照片。

从图3(a)可以看出,未停放和未返炼的复合材料中填料聚集成团;从图3(b)一(d)可以看出,停放或/和返炼的复合材料中基本上看不到大的填料聚集体的存在。分析认为,复合材料中填料

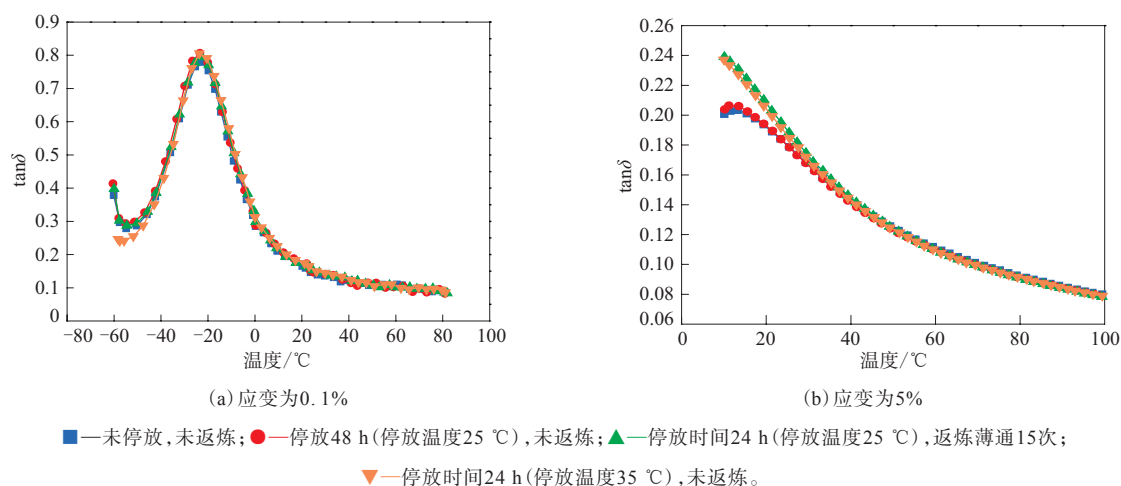


图2 加工工艺对复合材料DMA曲线的影响

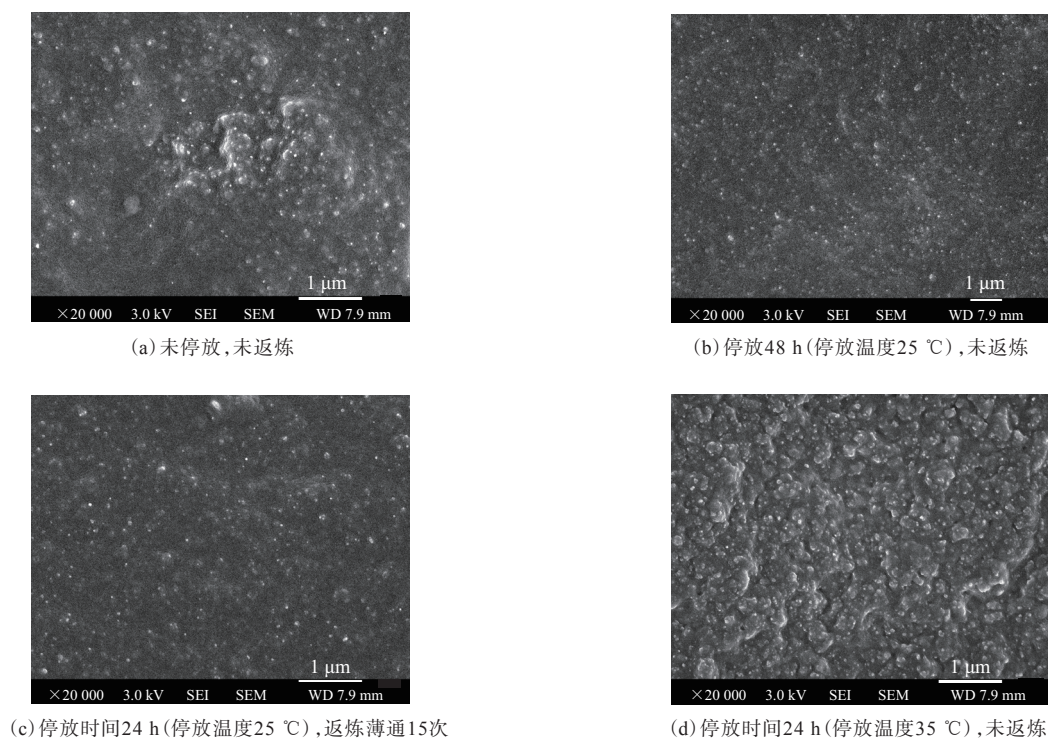


图3 不同加工工艺制备的复合材料的SEM照片

粒子间作用力较大,填料有聚集的倾向,但停放和返炼可促进填料在橡胶基体中分散,这也与复合材料的力学性能试验结果相一致。

3 结论

(1) 适当延长停放时间,白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料的硫化速率增大,硫化胶的物理性能改善。综合考虑,停放时间以48 h为宜。

(2) 适当提高停放温度,白炭黑/石墨烯/

SSBR/BR复合材料的拉伸强度和撕裂强度先提高后降低。综合考虑,停放温度以35℃为宜。

(3) 返炼可明显提高白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料的拉伸强度和撕裂强度,提高填料的分散性,减弱Payne效应。综合考虑,返炼薄通次数以15为宜。

(4) 返炼和停放均可提高白炭黑/石墨烯/SSBR/BR复合材料的抗湿滑性能、降低滚动阻力。

参考文献:

- [1] 吴淑华,涂学忠,单东杰.白炭黑在橡胶工业中的应用[J].橡胶工业,2002,49(7):428-433.
- [2] 彭旭东,郭孔辉,丁玉华,等.橡胶和轮胎的摩擦[J].橡胶工业,2003,50(9):562-568.
- [3] Stone C R, Menting K H, Hensel M, 等.采用特殊加工助剂改善绿色轮胎胎面胶性能[J].涂学忠,译.轮胎工业,2001,21(4):220-229.
- [4] 李亚思,许宗超,温世鹏,等.氮掺杂石墨烯/白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J].橡胶工业,2019,66(1):13-17.
- [5] Fröhlich J, Niedermeier W, Luginsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement[J]. Composites, 2005, 36(4): 449-460.
- [6] 苏甜,谢丽丽,郑龙,等.十八胺改性氧化石墨烯/乳聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能研究[J].橡胶工业,2019,66(2):89-96.
- [7] 马建华,吴友平.炭黑与白炭黑补强溶聚丁苯橡胶和乳聚丁苯橡胶胎面胶性能的对比研究[J].橡胶工业,2012,59(2):84-90.
- [8] 王元霞,吴友平,赵素合.SSBR胎面胶抗湿滑性能研究[J].橡胶工业,2009,56(7):412-416.
- [9] Meier J, Fritzsche J, Guy L, et al. Relaxation Dynamics of Hydration Water at Activated Silica Interfaces in High-performance Elastomer Composites[J]. Macromolecules, 2009, 42: 2127-2134.
- [10] Hyde E D E R, Seyfaee A, Neville F, et al. Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 8891-8913.
- [11] Xing W, Tang M, Wu J, et al. Multifunctional Properties of Graphene/Rubber Nanocomposites Fabricated by a Modified Latex Compounding Method[J]. Composites Science & Technology, 2014, 99(4): 67-74.
- [12] Xing W, Wu J, Huang G, et al. Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Natural Rubber Nanocomposites at Low Content[J]. Polymer International, 2014, 63(9): 1674-1681.
- [13] 柳东海.氧化石墨烯/橡胶纳米复合材料疲劳性能的研究[D].北京:北京化工大学,2016.

收稿日期:2019-12-10

Effect of Processing Technology on Property of Silica/Graphene/SSBR/BR Composite

ZHAO Shihai^{1,2}, LIU Huanpeng^{1,2}, DING Chuan^{1,2}, GUAN Yu^{1,2}, GU Zheng^{1,2}, SONG Guojun², LI Peiyao^{1,2}

(1. Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Weihai Innovation Institute of Qingdao University, Weihai 264200, China)

Abstract: The effects of storage time, storage temperature and re-milling number of the compound on the properties of silica/graphene/solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR)/cis-polybutadiene rubber (BR) composite were studied. The results showed that, the dispersion of graphene and silica in the composite could be improved by storage and re-milling, and the physical properties and dynamic mechanical properties of the composite could be improved. The best storage time was 48 h, the best storage temperature was 35 °C, and the best re-milling times on open mill was 15.

Key words: processing technology; silica; graphene; SSBR; BR; composite; dispersion; dynamic mechanical property

一种氯化丁基橡胶及其制备工艺 由黄河三角洲京博化工研究院有限公司申请的专利(公布号 CN 110294812A, 公布日期 2019-10-01)“一种氯化丁基橡胶及其制备工艺”,提供的氯化丁基橡胶的制备包括以下步骤:(1)将丁基橡胶与脂肪烃混合,得到胶液;(2)将胶液与水混合,得到乳状液;(3)在避光、20~50 °C条件下,将氯化剂、氧化剂以及乳状液混合搅拌均匀后进行反应,得到反应后的乳状液;(4)向反应后的乳状液中依

次加入缚酸剂和浸润剂进行反应,得到反应液;(5)将反应液洗涤后,加入助剂混合,再闪蒸除去溶剂,得到产物;(6)将产物挤压脱水、干燥,制得成品氯化丁基橡胶。该发明在现有工艺基础上引入氧化剂来提高氯化剂中氯元素的利用率,同时在中和工段引入浸润剂,更好地形成油包水体系,使得中和反应更加充分,制得的氯化丁基橡胶中仲位烯丙基氯取代产物含量更高。

(本刊编辑部 赵 敏)