

丁苯橡胶胶料损耗因子的影响因素研究

张伟杰, 邹 华*, 刘 娜

(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: 使用RPA2000橡胶加工分析仪, 研究偶联剂Si69用量、白炭黑用量、增塑剂种类、硫化体系和粘合剂RH对丁苯橡胶(SBR)胶料损耗因子($\tan\delta$)的影响。结果表明, 加入偶联剂Si69能够减小胶料的 $\tan\delta$, 且偶联剂Si69的最佳用量为白炭黑用量的10%。当白炭黑用量不大于40份、应变小于1%时, 随着白炭黑用量的增大, 胶料的 $\tan\delta$ 减小; 白炭黑用量不大于40份、应变大于1%时, 随着白炭黑用量的增大, 胶料的 $\tan\delta$ 增大; 当白炭黑用量大于40份时, 胶料的 $\tan\delta$ 急剧增大。加入不同种类的增塑剂均可使胶料的 $\tan\delta$ 增大, 其中加入石蜡油的胶料的 $\tan\delta$ 比加入白油膏和古马隆树脂的胶料小。随着硫黄用量的增大, 硫黄硫化体系胶料的 $\tan\delta$ 先减小后增大, 硫黄用量为2份时胶料的 $\tan\delta$ 最小; 硫黄与过氧化物并用硫化体系的胶料的 $\tan\delta$ 比单用硫黄胶料小, 且随着硫化剂双25用量的增大, 胶料的 $\tan\delta$ 减小。加入粘合剂RH可减小胶料的 $\tan\delta$ 。

关键词: 丁苯橡胶; 损耗因子; 白炭黑; 偶联剂Si69; 增塑剂; 硫化体系; 粘合剂

中图分类号: TQ333.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)05-0330-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0330



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

理想弹性体的弹性服从胡克定律, 即应力正比于应变。理想液体的粘性服从牛顿定律, 即应力正比于应变速率。在外力作用下, 高聚物的力学行为往往既不符合胡克定律也不符合牛顿定律, 而是介于两者之间, 表现为粘弹性^[1]。橡胶也属于粘弹性材料, 在正弦交变应力作用下, 应变落后于应力一个相位角 δ , 这个相位角的正切 $\tan\delta$ 定义为损耗因子, 其表征橡胶内耗的大小。橡胶产生内耗的主要原因是在受力条件下, 分子链发生相对滑移, 分子链滑移过程中产生内摩擦, 从而产生内耗。 $\tan\delta$ 越大, 在受力过程中橡胶的内耗越大。

橡胶减震原理与液压减震器原理^[2]相似, 其要有一定的静刚度, 起支撑作用, 又要有很低的动静刚度比, 即很好的弹性, 起到储能、缓冲、减震的作用。此外, 还要有一定的阻尼, 以起到消震的作用。橡胶本身是粘弹性材料, 同时具有弹性和阻尼性能, 因此橡胶集减震和消震于一身, 是非常理想的减震材料。静刚度和动静刚度比是评价材料减震性能的两个关键指标。在高阻尼材料压缩试

验中, 应变一定时, 应变速率越大, 所需的力越大, 材料出现明显的硬化效应^[3], 即动态条件下材料的静刚度和动静刚度比都增大, 材料的减震性能下降。因此, 要得到减震性能优良(动静刚度比低)的材料, 就需要尽可能地减小内耗, 即减小 $\tan\delta$ 。

胶料的 $\tan\delta$ 受配方因素影响较大^[4-5]。本研究从配方角度出发, 分别研究了补强体系、增塑体系、硫化体系和粘合剂RH对丁苯橡胶(SBR)胶料的 $\tan\delta$ 的影响, 以期找到影响 $\tan\delta$ 的关键因素, 制备出性能优良的减震材料。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 实验室自制; 白炭黑, 牌号VN3, 德国赢创工业集团公司产品; 偶联剂Si69, 南京优普化工有限公司产品; 防老剂4010NA, 圣奥化学科技有限公司产品; 防老剂RD, 中国石化南京化学工业有限公司产品; 石蜡油, 衡水奥达化工橡胶有限责任公司产品; 白油膏, 通达橡塑助剂有限责任公司产品; 古马隆树脂, 衡水泽浩橡胶化工有限公司产品; 硫化剂双25和助交联剂TAIC, 湖北鑫鸣泰化学有限公司产品; 硫黄, 上海京海化工有限公司产品; 粘合剂RH, 常州曙光化工厂产品。

作者简介: 张伟杰(1992—), 男, 河北石家庄人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶发泡研究。

*通信联系人(zouhua@mail.buct.edu.cn)

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160型冷辊开炼机和160×320型热辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.3 试样制备

将冷辊开炼机的挡板距离调节合适后塑炼SBR,然后加入白炭黑和偶联剂Si69,完全吃料后搓卷、打三角包各5次,下片。胶料在热辊开炼机上在120℃下热处理10 min,再在冷辊开炼机上依次加入防老剂、氧化锌、硬脂酸、增塑剂、促进剂、硫黄和其他助剂,最后搓卷、打三角包各5次,出片,停放。胶料硫化条件为150℃× t_{90} 。

1.4 测试分析

$\tan\delta$ 与应变(ϵ)的关系曲线采用RPA2000橡胶加工分析仪进行测试,测试条件:温度 60℃,应变范围 0~40%,频率 10 Hz。

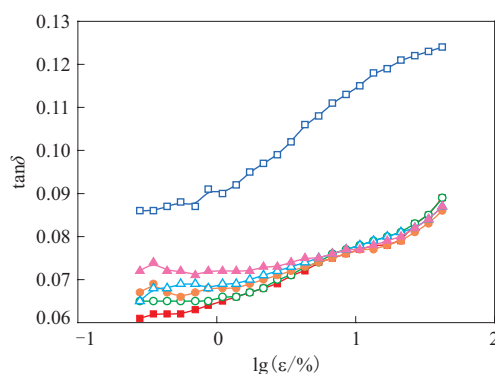
2 结果与讨论

2.1 偶联剂Si69用量对 $\tan\delta$ 的影响

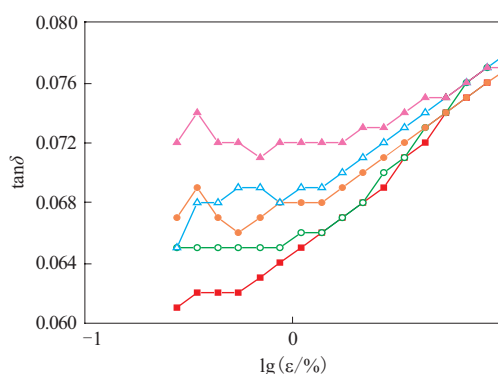
偶联剂Si69用量对SBR胶料 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线的影响如图1所示。

从图1可以看出,不加偶联剂Si69的SBR胶料的 $\tan\delta$ 明显大于加偶联剂Si69的SBR胶料。原因是无机填料(白炭黑)具有亲水性,与橡胶的亲水性差,在无机填料填充的胶料中,无机填料粒子不易被橡胶大分子湿润,往往是填料间的亲和性大于填料与橡胶的亲和性,所以填料在胶料中容易团聚。同时填料粒子与橡胶界面结合不良,这些都导致胶料的内摩擦增大,内耗增大。因此,用白炭黑补强橡胶需要对白炭黑表面进行改性,通常采用硅烷偶联剂来增大白炭黑与橡胶的相互作用^[6]。

从图1还可以看出:在应变一定时,随着偶联剂Si69用量的增大,SBR胶料的 $\tan\delta$ 随着偶联剂Si69用量的增大而增大;当偶联剂Si69用量为白炭黑用量的10%(3份)时,SBR胶料的 $\tan\delta$ 最小。分析是因为恰当用量的偶联剂Si69能与白炭黑表面基团反应,改善白炭黑与橡胶的亲水性,同时还会形成白炭黑-橡胶键,增大填料与橡胶的结合力,因此胶料的内耗减小。但是当偶联剂Si69用量过



(a) 原图



(b) 局部放大图

偶联剂Si69用量/份:□—0;■—3;○—6;●—9;△—12;
▲—15。配方其余组分及用量为SBR 100,白炭黑 30,
氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 2,防老剂4010NA
1,增塑剂 10,硫黄 1.5,促进剂 1.5。

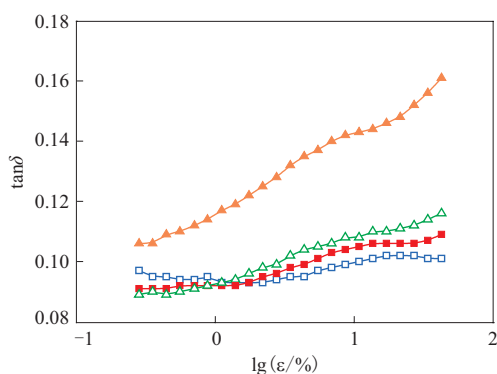
图1 偶联剂Si69用量对SBR胶料 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线的影响
大时,过多的偶联剂Si69会在白炭黑表面形成一层膜阻止白炭黑-橡胶键的形成,同时使得填料与橡胶的结合力减小,因此胶料的内耗增大^[7]。

2.2 白炭黑用量对 $\tan\delta$ 的影响

固定偶联剂Si69用量为白炭黑用量的10%,研究白炭黑用量对SBR胶料 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线的影响,结果如图2所示。

从图2可以看出,当白炭黑用量不大于40份、应变小于1%时,随着白炭黑用量的增大,SBR胶料的 $\tan\delta$ 减小。分析是因为胶料内耗由3种情况产生,橡胶分子链相对滑移、橡胶与填料相互作用、填料的分裂和再聚集。当白炭黑用量较小、应变较小时,胶料的内耗只是由橡胶分子链相对滑移产生,随着白炭黑用量的增大,胶料的含胶率降低,橡胶分子间相互作用减小,因此胶料的内耗减小。

当白炭黑用量不大于40份、应变大于1%时,随



白炭黑用量/份: □—20; ■—30; △—40; ▲—50。配方其余组分及用量为SBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 防老剂4010NA 1, 增塑剂 10, 硫黄 1.5, 促进剂 1.5。

图2 白炭黑用量对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

随着白炭黑用量的增大, SBR胶料的 $\tan\delta$ 增大。分析是因为此时胶料的内耗主要由填料的分裂和再聚集产生。当白炭黑较少时, 没有或只形成少量聚集体, 没有或只能产生少量的聚集体分裂; 当白炭黑较多时, 就会形成较多聚集体, 也就有较多的聚集体分裂和再聚集, 从而产生较大的内耗^[8-9]。

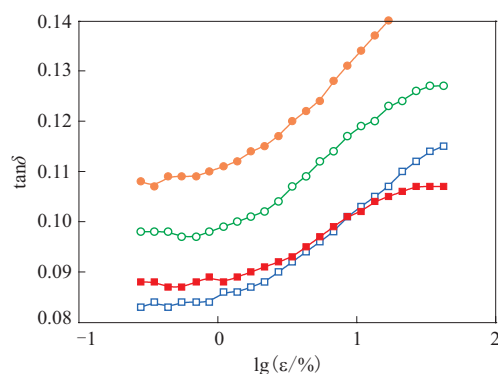
当白炭黑用量大于40份时, 胶料的 $\tan\delta$ 增大十分明显。这是因为填料聚集体间的吸引力和间距决定了填料网络的形成, 且填料聚集体的间距起主要作用, 一旦填料聚集体的间距小于临界值, 随着间距的减小, 胶料的 $\tan\delta$ 呈指数级增长^[9]。

综上所述, 当白炭黑用量不大于40份、应变小于1%时, 白炭黑用量为40份的SBR胶料的 $\tan\delta$ 最小; 当白炭黑用量不大于40份、应变大于1%, 白炭黑用量为20份的SBR胶料的 $\tan\delta$ 最小; 当白炭黑用量大于40份时, SBR胶料的 $\tan\delta$ 随着应变的增大急剧增大。

2.3 增塑剂种类对 $\tan\delta$ 的影响

文献[10]研究了不同种类烷烃油对SBR胶料 $\tan\delta$ 的影响。本工作研究增塑剂(用量为10份)种类对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响, 结果如图3所示。

从图3可以看出, 在相同应变下, $\tan\delta$ 由大到小依次是采用古马隆树脂、白油膏、石蜡油和不采用增塑剂的胶料。在相同应变下, 不添加增塑剂的胶料, 添加增塑剂后, 橡胶分子间距离增大, 橡胶与填料的间距也增大, 相互作用力减小, 同时橡胶-增塑剂-填料间内摩擦增大, 使得胶料的内耗增大, 因此, 添加增塑剂后胶料的内耗



□—无增塑剂; ■—石蜡油; ○—白油膏; ●—古马隆树脂。配方其余组分及用量为SBR 100, 白炭黑 30, 偶联剂 Si69 3, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 防老剂4010NA 1, 硫黄 1.5, 促进剂 1.5。

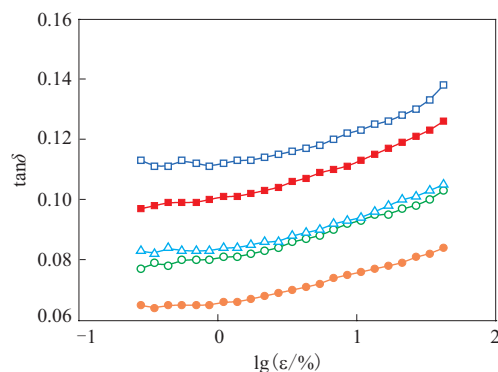
图3 增塑剂种类对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

增大。石蜡油是链烷烃油, 与橡胶相容性差, 白油膏是脂肪油系增塑剂, 与橡胶相容性低, 古马隆树脂是煤焦油系增塑剂, 与橡胶相容性好。从图3测试结果看, 采用与橡胶相容性越好的增塑剂, 胶料的 $\tan\delta$ 越大。分析是因为增塑剂与橡胶的相容性越好, 增塑剂分子越能渗透到橡胶分子间, 在橡胶分子链运动过程中增大内耗, 同时增塑剂分子可能会渗透到填料间减小填料间作用力, 使得填料更易产生分裂和再聚集, 从而增大内耗。

2.4 硫化体系对 $\tan\delta$ 的影响

2.4.1 硫黄硫化体系

当促进剂用量保持1.5份不变时, 硫黄用量对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响如图4所示。



硫黄用量/份: □—0.5; ■—1; ○—1.5; ●—2; ▲—2.5。配方其余组分及用量为SBR 100, 白炭黑 30, 偶联剂 Si69 3, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 防老剂4010NA 1, 增塑剂 10, 促进剂 1.5。

图4 硫黄用量对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

从图4可以看出,随着硫黄用量的增大,SBR胶料的 $\tan\delta$ 先减小后增大,硫黄用量为2份时胶料的 $\tan\delta$ 最小。增大硫黄用量,硫化体系将从有效硫化体系慢慢转变为普通硫化体系,交联键的类型也将从单硫键逐渐转变为多硫键。随着硫黄用量的增大,胶料的交联程度逐渐增大,使得橡胶分子链滑移受到的限制逐渐增大,橡胶分子链滑移产生的摩擦减小,所以胶料的内耗减小。当硫黄用量达到一定值后,胶料的交联程度达到最大,之后随着硫黄用量的增大,胶料中多硫键增加,多硫键的键能比单硫键低,在橡胶分子链运动过程中很容易被破坏和重新生成,导致胶料的内耗增大, $\tan\delta$ 增大。

2.4.2 硫黄与过氧化物并用硫化体系

过氧化物硫化体系能够硫化不饱和碳链橡胶、杂链橡胶和饱和橡胶。胶料的交联键是碳-碳键时有很高的键能,非常稳定,胶料具有优异的耐热氧化性能和化学稳定性能。在保持促进剂和硫黄用量均为1.5份的情况下,硫化剂双25作为过氧化物硫化剂,将助交联剂TAIC以1:1的用量比加入,形成硫黄与过氧化物并用硫化体系,研究硫化剂双25用量对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响,结果如图5所示。

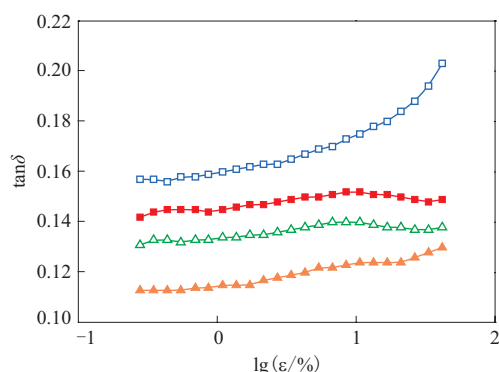


图5 硫化剂双25用量对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响
硫化剂双25用量(助交联剂TAIC用量)/份: □—0(0); ■—0.5(0.5); △—1(1); ▲—1.5(1.5)。配方其余组分及用量为SBR 100,白炭黑 30,偶联剂Si69 3,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 2,防老剂4010NA 1,增塑剂 10,硫黄 1.5,促进剂 1.5。

从图5可以看出:随着硫化剂双25用量的增大,相同应变下SBR胶料的 $\tan\delta$ 减小;当硫化剂双25用量为1.5份时 $\tan\delta$ 最小。分析是因为过氧化

物形成的碳-碳键键能更高,限制了橡胶分子链滑移,并且碳-碳键不易断裂。

2.5 粘合剂RH对 $\tan\delta$ 的影响

粘合剂RH化学组成为间苯二酚与六亚甲基四胺络合物,属于橡胶粘合剂,可单组分使用,或与亚甲基接受体并用,在硫化时发生交联反应而产生粘合作用,从而提高橡胶与骨架材料的粘合强度,其作用相当于补强剂、增粘剂和交联剂。粘合剂RH对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响如图6所示。

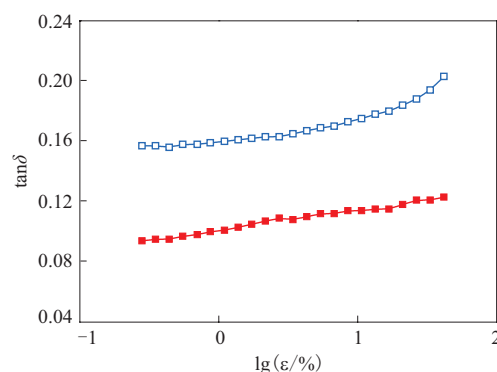


图6 粘合剂RH对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响
粘合剂RH用量/份: □—0; ■—1.5。配方其余组分及用量为SBR 100,白炭黑 30,偶联剂Si69 3,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 2,防老剂4010NA 1,增塑剂 10,硫黄 1.5,促进剂 1.5。

图6 粘合剂RH对SBR胶料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响

从图6可以看出,在相同应变下,加入粘合剂RH后SBR胶料的 $\tan\delta$ 明显减小。粘合剂RH在硫化温度下反应生成具有继续反应能力的树脂,如间苯二酚-甲醛树脂等。该树脂的羟甲基可以与二烯类橡胶的碳-碳双键缩合,形成氧杂茛结构交联,与亚甲基缩合形成亚甲基交联^[11],从而提高了胶料的交联程度,改善了交联网络,使得胶料的内耗减小, $\tan\delta$ 减小。

3 结论

(1) 对于白炭黑补强SBR胶料,偶联剂Si69的加入可以减小胶料的 $\tan\delta$,且偶联剂Si69用量为白炭黑用量的10%时胶料的 $\tan\delta$ 最小。当白炭黑用量不大于40份、应变小于1%时,随着白炭黑用量的增大,胶料的 $\tan\delta$ 减小;当白炭黑用量不大于40份、应变大于1%时,随着白炭黑用量的增大,胶料的 $\tan\delta$ 增大;当白炭黑用量大于40份时,胶料的 $\tan\delta$

急剧增大。

(2) 加入不同种类的增塑剂后, SBR胶料的 $\tan\delta$ 均增大。以石蜡油为增塑剂时, 胶料的 $\tan\delta$ 增幅最小; 以古马隆树脂为增塑剂时, 胶料的 $\tan\delta$ 增幅最大。

(3) 对于硫黄硫化体系SBR胶料, 随着硫黄用量的增大, 胶料的 $\tan\delta$ 先减小后增大, 在硫黄用量为2份时最小。对于硫黄与过氧化物并用硫化体系SBR胶料, 过氧化物硫化剂双25的加入使得胶料的内耗减小, 且随着硫化剂双25用量的增大, 胶料的 $\tan\delta$ 减小。

(4) 加入粘合剂RH可以改善SBR胶料的交联网络, 使得胶料的 $\tan\delta$ 减小。

参考文献:

- [1] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005: 174-175.
- [2] 潘洪. 简述汽车减震器的现状及其发展趋势[J]. 科技创新与应用, 2014(33): 122.
- [3] 毛怀源, 李秀地, 许珂. 高阻尼橡胶的动态压缩性能及其应变率相关的本构模型[J]. 当代化工, 2018, 47(10): 199-205.
- [4] 黄良平, 黄自华. 配方因素对CR硫化胶损耗因子的影响[J]. 橡胶工业, 2010, 57(10): 609-612.
- [5] 曾宪奎, 黄年昌, 李营如, 等. 炭黑用量对橡胶减振器性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1394-1397.
- [6] Idrus S S, Ismail H, Palaniandy S. The Effects of Silanized Ultrafine Silica on the Curing Characteristics, Tensile Properties, and Morphological Study of Natural Rubber Compounds[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(1): 1-7.
- [7] Pourhossaini M R, Razzaghi-Kashani M. 白炭黑粒径对丁苯橡胶微米和纳米复合材料分子链动态性能和摩擦性能的影响[J]. 肖大玲, 译. 轮胎工业, 2015, 35(3): 165-170.
- [8] Surya I, Hayemasae N, Ginting M. Cure Characteristics, Crosslink Density and Degree of Filler Dispersion of Kaolin-filled Natural Rubber Compounds in the Presence of Alkanolamide[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2018, 343: 012009. DOI: 10.1088/1757-899X/343/1/012009.
- [9] 冯建敏. 填料表面能对动态性能的影响[J]. 橡胶译丛, 1995(6): 45-54.
- [10] 赵志超, 马朋高, 吴丝竹, 等. 不同品种环保橡胶填充油对乳聚丁苯橡胶性能影响研究[J]. 高分子通报, 2014(2): 145-149.
- [11] 杨春亮, 陈鹰, 钱红莲, 等. 4种复合粘合剂对天然橡胶制品力学性能的影响[J]. 热带作物学报, 2004, 25(4): 8-12.

收稿日期: 2019-11-12

Study on Factors Affecting Loss Factor of SBR Compound

ZHANG Weijie, ZOU Hua, LIU Na

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

Abstract: Using rubber processing analyzer RPA2000, the effects of the amount of coupling agent Si69, the amount of silica, the type of plasticizer, curing system and binder RH on the loss factor ($\tan\delta$) of SBR compound were studied. The results showed that, addition of coupling agent Si69 could reduce the $\tan\delta$ of the rubber compound, and the optimum amount of coupling agent was 10% of the amount of silica. When the amount of silica was within 40 phr and the strain was less than 1%, $\tan\delta$ of the rubber compound decreased with the increase of the amount of silica. But when the strain was over 1%, the $\tan\delta$ increased with the increase of silica amount. When the amount of silica was more than 40 phr, $\tan\delta$ of the rubber compound increased sharply. The $\tan\delta$ increased with use of plasticizers, and it was smaller with paraffin oil than that with white ointment or coumarone-indene resin. With the increase of the amount of sulfur, $\tan\delta$ of the rubber compound cured with sulfur curing system alone decreased first and then increased, and it reached the minimum value when the amount of sulfur was 2 phr. The $\tan\delta$ of the rubber compound with sulfur and peroxide combined curing system was smaller than that with sulfur alone, and it decreased with the increase of the amount of DPBMH. Addition of binder RH could reduce $\tan\delta$ of the rubber compound.

Key words: SBR; loss factor; silica; coupling agent Si69; plasticizer; curing system; binder