

丁苯橡胶接枝马来酸酐对白炭黑/丁苯橡胶复合材料性能的影响

肖建平, 岑 兰*, 邹梦娇, 陈福林, 周彦豪

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:研究丁苯橡胶接枝马来酸酐(SBR-*g*-MAH)用量对白炭黑/丁苯橡胶(SBR)复合材料性能的影响。结果表明:随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大,胶料的 t_{10} 缩短, t_{90} 延长, M_L 和 M_H 先增大后减小;复合材料的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉断伸长率呈增大趋势,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小;白炭黑在 SBR 胶料中的分散性及界面结合明显改善;当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 50/50 时,复合材料的综合性能最佳。

关键词:丁苯橡胶;马来酸酐;接枝;白炭黑;相容性;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)11-0660-05

白炭黑补强轮胎胎面胶具有抗湿滑性能和耐磨性能好、滚动阻力低的特点^[1-2]。但是,白炭黑比表面积大、粒径小、表面能高、粒子间易团聚,在非极性橡胶中很难分散均匀。为了提高白炭黑与丁苯橡胶(SBR)的相容性,一般需要添加相容剂或对白炭黑表面进行改性^[3-6]。

本工作采用自制的 SBR 接枝马来酸酐(SBR-*g*-MAH)作为白炭黑填充 SBR 的界面相容剂和分散剂,研究 SBR-*g*-MAH 用量对白炭黑/SBR 复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号 1502,中国石化齐鲁石化股份有限公司产品;SBR-*g*-MAH,实验室自制。

1.2 基本配方

SBR/SBR-*g*-MAH 100,白炭黑 40,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂 4010 1.5,硫黄 2,促进剂 CZ 1.8,促进剂 D 0.8。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;QLB-400×400 型平板硫化机,上海第一橡胶机

械厂产品;XL-100A 型冲片机,上海化工机械四厂产品;LX-A 型邵尔 A 型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;CMT4204 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XL-30FEG 型扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞利浦公司产品。

1.4 试样制备

将 SBR 在开炼机上塑炼 5~8 min,依次加入小料,薄通,打三角包 3 次;加入 SBR-*g*-MAH,混炼均匀后加入大料,薄通,打三角包 3 次;加入硫化剂,薄通,打三角包 3~5 次;调节辊距出片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 170 °C/10 MPa×10 min。

1.5 测试分析

(1) 物理性能。邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵氏硬度)》进行测试;拉伸性能按 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》进行测试,哑铃形试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;撕裂强度按 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,直角形试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹。

作者简介:肖建平(1988—),男,湖南衡阳人,硕士,主要从事聚合物基复合材料的研究。

* 通信联系人

(2)动态力学性能。采用橡胶加工分析仪对硫化胶进行温度扫描,测试条件为:应变 7%,频率 10 Hz,温度范围 60~90 ℃。

(3)SEM 分析。采用 SEM 观察拉伸试样断面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

SBR/SBR-*g*-MAH 并用比对白炭黑/SBR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比对白炭黑/SBR 胶料硫化特性的影响(170 ℃)

项 目	SBR/SBR- <i>g</i> -MAH 并用比						
	100/0	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
t_{10}/min	2.1	2.0	1.5	1.4	1.2	1.1	1.1
t_{90}/min	3.4	3.5	3.7	4.0	4.6	4.9	5.2
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.2	2.8	3.5	4.1	2.2	1.7	1.5
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.0	19.6	22.3	26.0	20.4	16.5	14.7

从表 1 可以看出:随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大,胶料的 t_{10} 逐渐缩短,这是由于 SBR-*g*-MAH 中含有第三单体——腰果壳油树脂(CNSL),当 SBR-*g*-MAH 用量增大时 CNSL 含量也增大,CNSL 具有一定的增塑作用,使胶料的粘度下降,因此 t_{10} 缩短;胶料的 t_{90} 逐渐延长,这是由于 CNSL 分子链上含有酚羟基,对硫化剂有很强的吸附作用,能够延缓硫化,当 SBR-*g*-MAH 用量增大时 MAH 含量也增大,MAH 的酸性有延缓硫化的作用,因此 t_{90} 延长。

从表 1 还可以看出,随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大,胶料的 M_L 和 M_H 呈先增大后减小趋势,这可能是由于当 SBR-*g*-MAH 用量小于 50 份时,SBR-*g*-MAH 主要起相容剂的作用,随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大,白炭黑分散性提高,胶料的门尼粘度增大,填料-橡胶间的作用也有所增大,因此 M_L 和 M_H 增大;当 SBR-*g*-MAH 用量大于 50 份时,SBR-*g*-MAH 中 CNSL 含量增大,CNSL 在胶料中起到增塑剂的作用,削弱了橡胶分子链之间、填料-填料之间和填料-橡胶之间的作用,橡胶与填料间形成的网络结构减弱,因此 M_L 和 M_H 减小。

2.2 物理性能

SBR/SBR-*g*-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料物理性能的影响如图 1~3 所示。

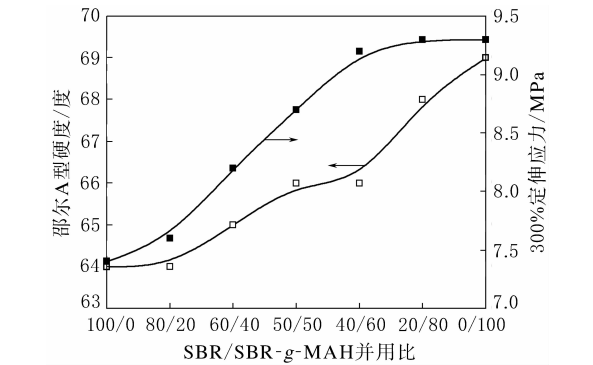


图 1 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力的影响

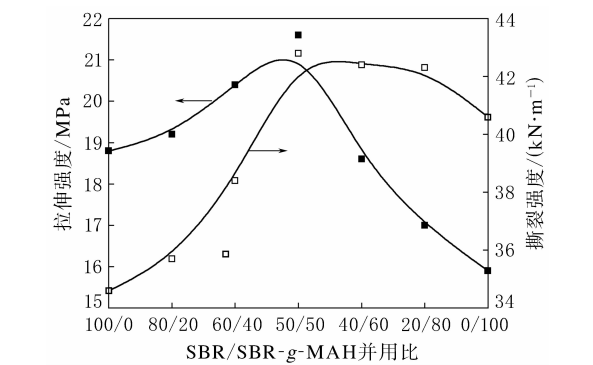


图 2 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料拉伸强度和撕裂强度的影响

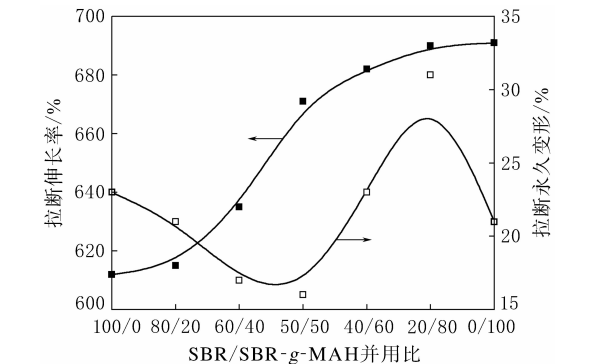


图 3 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料拉断伸长率和拉断永久变形的影响

从图 1 可以看出,随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力均呈增大趋势,这可能与白炭黑分散性的提高有关。

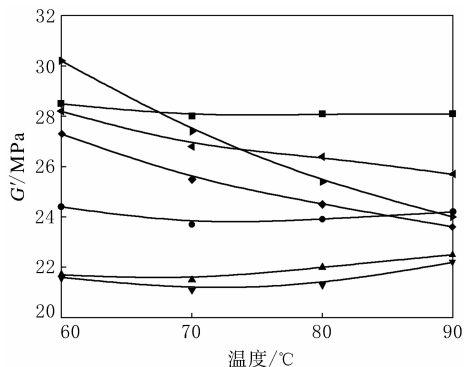
从图2可以看出:随着 SBR-g-MAH 用量的增大,复合材料的拉伸强度先增大后减小;当 SBR/SBR-g-MAH 并用比为 50/50 时,复合材料的拉伸强度达到最大值(21.6 MPa)。分析认为: SBR-g-MAH 用量较小时相当于相容剂,MAH 分子的极性基团能够与白炭黑表面的硅羟基形成氢键,防止白炭黑发生团聚,同时增强白炭黑与橡胶基体之间的相互作用,从而改善了白炭黑在复合材料中的分散性;均匀分散的白炭黑在橡胶分子链之间形成了物理交联点,橡胶分子链围绕它相互缠结,拉伸时不易滑动,因此体系拉伸强度增大。但是,当 SBR-g-MAH 用量过大时,CNSL 在胶料中起到增塑作用,且 CNSL 是一种多功能加工助剂,在橡胶分子链间起隔离作用,会降低橡胶分子链之间的相互作用力,因此拉伸强度减小。撕裂强度呈现与拉伸强度类似的变化趋势。

从图3可以看出,随着 SBR-g-MAH 用量的增大,复合材料的拉断伸长率逐渐增大,这可能是由于 SBR-g-MAH 在制备过程中,SBR 高分子链断裂成低分子链,与第三单体 CNSL 在复合材料中起增塑作用,因此拉断伸长率增大。复合材料的拉断永久变形先减小后呈增大趋势(特殊变化为实验误差所致)。分析认为:加入少量 SBR-g-MAH 后,白炭黑的分散性得到改善,白炭黑对橡胶分子链的束缚作用增大,橡胶的回弹性增大,因此拉断永久变形减小;而随着 SBR-g-MAH 用量的继续增大,SBR-g-MAH 本身的粘性以及增塑作用使白炭黑难以均匀分散,团聚作用增大,对橡胶高分子链的束缚作用也减弱,橡胶分子链的位移增大,因此拉断永久变形总体增大。

2.3 动态力学性能

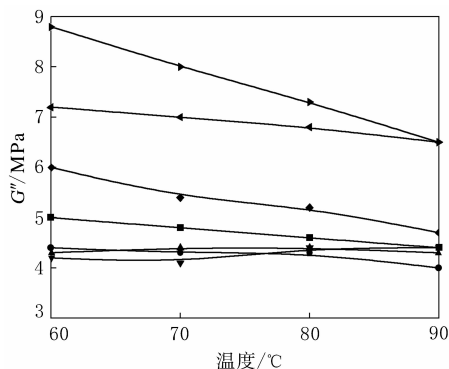
SBR/SBR-g-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料剪切储能模量(G')、剪切损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)与温度关系曲线的影响分别如图4~6所示。

从图4可以看出,当 SBR-g-MAH 用量小于 50 份时,随着温度的升高,复合材料的 G' 有所增大,这是由于温度升高,橡胶分子链和填料运动势能降低,杨氏模量减小,因此 G' 呈非线性增大。与未加 SBR-g-MAH 的空白样相比,SBR/SBR-g-MAH 复合材料的 G' 减小,因此添加 SBR-g-



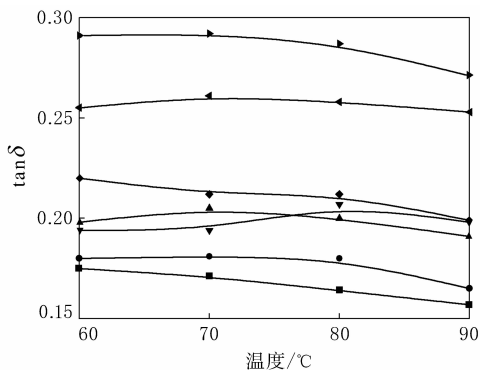
SBR/SBR-g-MAH 并用比: ■—100/0; ●—80/20; ▲—60/40; ▼—50/50; ◆—40/60; ◄—20/80; ►—0/100。

图4 SBR/SBR-g-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料 G' -温度曲线的影响



注同图4。

图5 SBR/SBR-g-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料 G'' -温度曲线的影响



注同图4。

图6 SBR/SBR-g-MAH 并用比对白炭黑/SBR 复合材料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

MAH 的复合材料中白炭黑网络化程度均较低,白炭黑分散性提高。分析认为:温度升高,白炭黑网络化程度增大,因此 G' 增大;复合材料的交联密度对 G' 有一定影响,温度升高,复合材料的交

联密度增大,因此 G' 增大。

从图 4 还可以看出,在同一温度下,随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大, G' 呈先减小后增大的趋势。分析认为:当 SBR-*g*-MAH 用量小于 50 份时,SBR-*g*-MAH 作为白炭黑/SBR 复合材料的偶联剂,可以改善白炭黑的表面特性,减少表面羟基数量,阻碍填料网络的形成,降低复合材料的 G' ;当 SBR-*g*-MAH 用量大于 50 份时,SBR-*g*-MAH 中的 CNSL 起增塑作用,白炭黑网络化程度增大,因此 G' 增大。

从图 5 可以看出,随着温度的升高,复合材料的 G'' 呈下降趋势。分析认为:温度升高,橡胶分子链之间的作用力和滑动摩擦力减小,能量损耗减少;填料网络的作用力减小,因填料网络打破和重建带来的能量损耗减少,因此 G'' 减小。

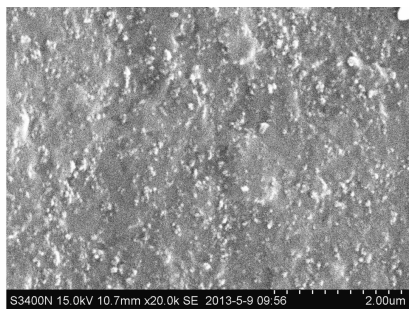
从图 5 还可以看出,在同一温度下,随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大, G'' 呈先减小后增大的趋势。当 SBR-*g*-MAH 用量小于 50 份时,由于偶联剂弱化了填料网络的形成,也使因填料网络打破和重建带来的能量损耗减小;橡胶基体的交联密度增大,抑制了橡胶分子链与填料之间的滑

动摩擦而减少能量损耗,因此 G'' 减小。当 SBR-*g*-MAH 用量大于 50 份时,SBR-*g*-MAH 中的 CNSL 起增塑作用,白炭黑网络化程度增大,其次交联密度减小,增大了橡胶分子链与填料之间的滑动摩擦,能量损耗增大,因此 G'' 增大。当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 50/50 时,复合材料的 G'' 最小,填料网络作用最弱,说明此时填料分散的均匀性最佳。 $\tan\delta$ 呈现与 G'' 类似的变化规律。

2.4 SEM 分析

白炭黑/SBR 复合材料拉伸断面的 SEM 照片如图 7 所示。

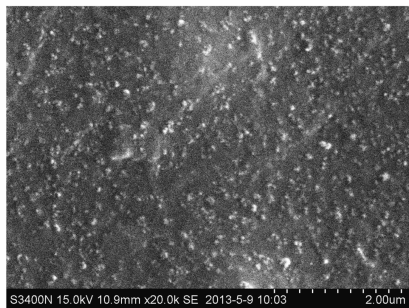
从图 7 可以看出:在未添加任何相容剂的空白试样中,白炭黑的团聚现象明显,团聚体颗粒较大,分散不均匀;当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 60/40 时,白炭黑的团聚现象减少,颗粒较小,分散较均匀,但是仍有少部分大颗粒存在;当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 50/50 时,白炭黑分散均匀,没有明显的团聚现象,颗粒较小,分散效果较好;当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 40/60 时,白炭黑分散较均匀,但是仍有部分大颗粒存在。SEM 分析结果与前述物理性能和动态力学性能



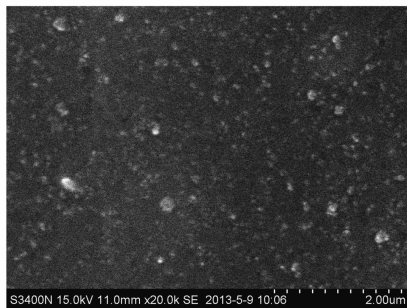
(a)空白



(b)SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 60/40



(c)SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 50/50



(d)SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 40/60

图 7 白炭黑/SBR 复合材料拉伸断面的 SEM 照片(放大 2 万倍)

的变化有较好的对应关系。

3 结论

(1)随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大,白炭黑/SBR 胶料的 t_{10} 缩短, t_{90} 延长; M_L 和 M_H 先增大后减小,当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 50/50 时达到最大值。

(2)随着 SBR-*g*-MAH 用量的增大,白炭黑/SBR 复合材料的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉断伸长率呈增大趋势;拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 50/50 时达到最大值。

(3)动态力学性能测试和 SEM 分析结果表明,SBR-*g*-MAH 能促进白炭黑在 SBR 胶料中的分散,在白炭黑/SBR 复合材料中起相容剂作用;当 SBR/SBR-*g*-MAH 并用比为 50/50 时,复合材料的综合性能最佳。

参考文献:

- [1] 顾高照,侯波,丁全勇,等.低滚动阻力轿车轮胎胎面胶配方的研究[J].轮胎工业,2013,33(8):468-471.
- [2] 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如研究[J].橡胶工业,2012,59(2):84-90.
- [3] Putman Matthew C,Putman John B. The Effect of Silica Dispersion on Physical Properties[J]. Rubber World,2006,233(6):39-44.
- [4] 徐春燕,吴友平,赵素合,等.白炭黑增强偶联型溶聚丁苯橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2009,32(3):201-205.
- [5] Jarnthong Methakarn,Peng Zheng,Nakason Charoen,et al. Surface Modification of Silica Nanoparticles for Reinforcement of Epoxidized Natural Rubber[J]. Advanced Materials Research,2010,93-94:370-376.
- [6] Liu J W,Wu C F,Zhang P,et al. Effects of Cyclohexylamine Modified Silica on the Mechanical Properties of Filled Natural Rubber[J]. Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics,2008,47(4):689-700.

收稿日期:2015-05-26

Effect of SBR-*g*-MAH on Properties of Silica/SBR Composite

XIAO Jian-ping, CEN Lan, ZOU Meng-jiao, CHEN Fu-lin, ZHOU Yan-hao

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effect of the addition level of SBR-*g*-MAH on the properties of silica/SBR composite was investigated. The results showed that, as the addition level of SBR-*g*-MAH increased, t_{10} of the compound was reduced, t_{90} was extended, M_L and M_H increased at first and then decreased. The Shore A hardness, the modulus at 300% elongation and the elongation at break of composite tended to increase, and the tensile strength and tear strength increased at first and then decreased. The dispersion of silica in SBR and their interfacial bonding were improved significantly. When the blend ratio of SBR/SBR-*g*-MAH was 50/50, the comprehensive properties of composite were the best.

Key words: SBR; maleic anhydride; graft; silica; compatibility; dynamic property

蔚林股份推出稀土系列橡胶促进剂

中图分类号:TQ330.38+5 文献标志码:D

濮阳蔚林化工股份有限公司近日推出 LaDC, CeDC, EuDC 和 NdDC 等稀土系列促进剂,目前这些促进剂已形成年产 1 000 t 的生产能力。二硫代氨基甲酸盐类稀土系列产品的推出,将为下游企业提高橡胶制品性能和开发具有独特功能的橡胶制品提供更多可能。

稀土促进剂广泛应于轮胎、胶板、胶鞋鞋底以及其他橡胶制品的生产,可以提高橡胶的加工性能和物理化学性能。与普通促进剂相比,稀土促进剂具有较为平缓的硫化速率。与使用锌盐促进剂相比,使用稀土促进剂的硫化胶具有更高的拉伸强度和拉断伸长率,且耐老化性能也更好。

(摘自《中国化工报》,2015-08-31)