

SSBR/SiO₂ 混炼胶的动态黏弹行为*

宋义虎** 孙 晋 郑 强

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 研究了白炭黑(SiO₂)填充溶液聚合丁苯橡胶(SSBR)的动态流变行为,考察了时间-浓度叠加(time-concentration superposition, TCS)原理在粒子填充橡胶中的应用,获得以未填充 SSBR 为基准的流变叠加曲线.流变叠加曲线在低频下呈现模量平台,复数黏度呈现剪切变稀行为,而损耗因子 $\tan\delta$ 在特定频率下出现峰值.基于刚性粒子所导致的应变放大效应以及 SiO₂ 粒子间 SSBR 分子的受限运动,探讨了 TCS 模量平移因子 A_G 与频率平移因子 A_ω 随 SiO₂ 体积分数 φ 的变化. A_G 与 A_ω 均为 φ 的标度函数,但 $A_G \sim \varphi$ 关系不符合粒子聚集体团聚(cluster-cluster aggregation, CCA)模型.讨论了偶联剂 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT)对动态流变行为的影响.NXT 不影响性叠加曲线的低频平台模量与剪切变稀幂律指数.然而,与不含偶联剂的混炼胶相比,NXT 造成 SSBR 特征弛豫时间缩短,稠度与 A_G 增大.

关键词 溶聚丁苯橡胶,白炭黑,动态黏弹性,时间-浓度叠加(time-concentration superposition, TCS)原理,应变放大效应

粒子填充是橡胶补强的的主要途径.在仅考虑粒子几何效应的情况下,可用 Einstein 方程及其修正形式描述橡胶补强机理^[1].在高含量下,炭黑、白炭黑等活性粒子团聚,并进一步形成粒子网路,补强效果取决于粒子聚集体的团聚(cluster-cluster aggregation, CCA)过程^[2].然而,不管是 Einstein 方程还是 CCA 模型,均忽略高分子链对填料粒子的拓扑屏蔽效应^[3].粒子填充导致结合橡胶与玻璃化转变温度(T_g)升高的界面层的形成^[4],使弹性有效链段分子量及分子能动性降低^[5].刚性粒子的存在造成显著的应变放大效应,即粒子间隙中橡胶基体的局部应变远大于宏观应变^[6].现有橡胶补强模型均不涉及分子能动性变化与应变放大效应.

沉淀法白炭黑(SiO₂)填充溶液聚合丁苯橡胶(SSBR)可应用于低滚动阻力、低油耗“绿色轮胎”胎面胶.为改善亲水性 SiO₂ 在橡胶中的分散性,提高橡胶加工性,通常在混炼胶中添加硫硅烷偶联剂.本文以 SSBR/SiO₂ 混炼胶为模型,从分子能动性与应变放大效应角度分析填充橡胶的线性黏弹性,探讨橡胶补强机理,并考察偶联剂对补强效果的影响.

1 实验部分

1.1 原材料

溶液聚合丁苯橡胶(SSBR, PR1205, 苯乙烯含量 25%, 顺式-1,4-结构含量 35%),奇美实业股份有限公司;沉淀法白炭黑(SiO₂, Ultrasil VN3 GR, pH 5.4 ~ 7.0, 比表面积 175 m²/g),德国 DEGUSSA 公司;3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT),美国 Crompton 公司;硬脂酸、石蜡、氧化锌、*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'* 苯基对苯二胺(6PPD),上海景惠化工有限公司.

1.2 样品的制备

混炼胶组成(phr)为 SSBR 100, SiO₂ 0 ~ 50, NXT 偶联剂 0 或 7,氧化锌 2.5,硬脂酸 1.0,石蜡 1.5,6PPD 2.0.采用开炼机在 50℃初混 SSBR、SiO₂ 与其它助剂,随后采用 Haake 流变仪在 150℃混炼 10 min,将混炼胶于 150℃、10 MPa 下压成直径 25 mm、厚度 1.5 mm 的样品.

1.3 测试

透射电子显微镜(TEM),用 TEM 分析仪(JEM-1230, Electron Co., 日本)观察未填充 SSBR 低温超薄切片(厚度 200 ~ 300 nm)形态.动态力学分析(DMA),采用单悬臂模式在 TA Q800 DMA (TA Instruments, USA)上进行测试,频率为 1 Hz,

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿;2009-02-02 收稿,2009-03-04 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: s_yh0411@zju.edu.cn

升温速率为 $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. 动态流变, 采用平行板模式在先进流变扩展系统(ARES, TA Instrument, 美国)上进行频率扫描测试, 温度为 150°C , 应变为 0.1% .

2 结果与讨论

2.1 SSBR 的微观相分离与玻璃化转变

图 1 给出 SSBR 的 TEM 显微形貌. SSBR 呈现微观相分离, 形成宽约 10 nm 的相互连接的片层结构. 图 2 给出 SSBR 的 DMA 曲线. 储能模量(E')随温度(T)升高而降低, SSBR 依次经历玻璃态、玻璃化转变与橡胶平台区. 由 $\tan\delta$ 曲线可见, SSBR 的玻璃化转变温度(T_g)为 -63°C . 在橡胶平台区, SSBR 在 85°C 出现次级转变, 对应聚苯乙烯微区的玻璃化转变. TEM 与 DMA 分析表明, SSBR 分子含有聚苯乙烯短嵌段, 形成片层结构, 分散于无规 SBR 橡胶基体中.

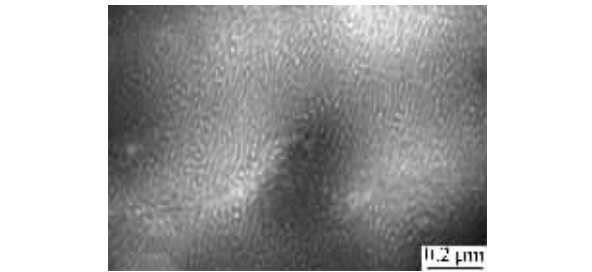


Fig. 1 TEM micrograph of unfilled SSBR

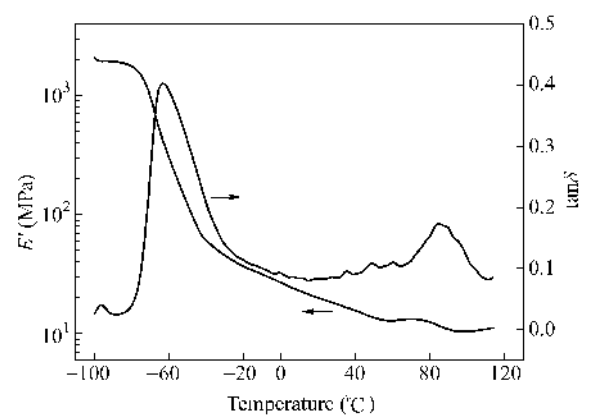


Fig. 2 Temperature dependences of storage modulus E' and loss tangent $\tan\delta$ at frequency 1 Hz for unfilled SSBR

2.2 SSBR/SiO₂ 混炼胶的流变特性

图 3 给出 SiO_2 体积分数(φ)对含 7 phr NXT 偶联剂的 SSBR/ SiO_2 混炼胶动态流变行为的影响. 在给定频率(ω)下, 混炼胶动态储能模量(G')与损耗模量(G'')均随 φ 增大而显著增大, 同时

$\tan\delta$ 值显著降低. $\varphi=0$ 时, 低频区($\omega < 2\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) $G' > G''$, 且 G' 的频率依赖性较弱; 在高频区($\omega > 2\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$), G' 与 G'' 极为接近. 在测试 ω 范围内, 未填充 SSBR 由于微观相分离而呈现平台区-转变区的流变特性^[7], 其 $\tan\delta$ 峰值频率 ω_p 对应平台区向转变区过渡的特征时间 τ . 随 φ 增大, G' 与 G'' 的频率依赖性逐渐减弱. $\varphi=0.20$ 时, G' 与 G'' 在 $\omega < 0.1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 几乎与 ω 无关, 呈现粒子填充体系典型的低频平台特征^[4]. 通常认为, 该类固行为与三维粒子网络的形成有关. ω_p 随 φ 增大而向高频移动, 与 SiO_2 粒子吸附 SSBR 分子链并约束其运动相矛盾. 不含 NXT 偶联剂时, 混炼胶呈现与图 3 类似的流变行为, 只是相同 SiO_2 含量下低频模量增加更为显著.

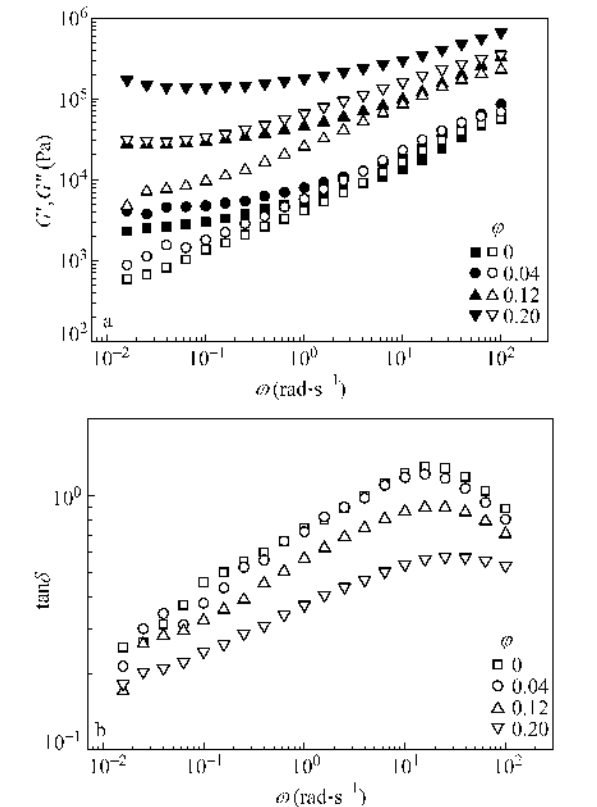


Fig. 3 (a) Storage modulus G' (solid symbol), loss modulus G'' (hollow symbol) and (b) loss tangent $\tan\delta$ as a function of frequency ω for the SSBR/silica compounds containing 7 phr NXT coupling agent

2.3 混炼胶流变特性的标度讨论

Coussot^[8]考察了水性黏土悬浮液的稳态流变行为, 采用约化剪切应力 τ/τ_c -约化应变速率 $\dot{\gamma}/\tau_c$ 图来归一化悬浮液的流动曲线. 这里, τ 与 $\dot{\gamma}$ 分别为剪切应力与应变速率, τ_c 为屈服应力, η 为

稳态黏度. Trappe 与 Weitz^[9]发现,将油性炭黑悬浮液的动态流变数据分别沿模量轴、频率轴平移,可获得不同炭黑含量情况下的叠加曲线.这些研究揭示了粒子悬浮液的时间-浓度叠加(time-concentration superposition, TCS)原理. TCS 原理被应用于 Laponite 层柱黏土/8% 聚氧乙烯悬浮液^[10]、多壁纳米炭管/低分子量聚异丁烯悬浮液^[11]、单壁纳米炭管/聚氧乙烯复合材料^[12]与炭黑/聚乙烯复合材料^[13]的动态流变行为.应用 TCS 原理时,经验上分别将纵向、横向平移因子取静态屈服模量 G_e 与 η/G_e . Mongruel 与 Cartault^[14]发现,炭黑或 SiO₂ 填充丁苯橡胶的高频($\omega > 20 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$)模量曲线与未填充胶平行,而 $\tan\delta$ 曲线与未填充胶重合,提出采用高频 G' 比值来定义补强因子. Gleissle 与 Hochstein^[15]发现,玻璃珠、石英粉、石灰石粉等悬浮液的复数模量 G^* 曲线平行于硅油悬浮剂,采用悬浮液与悬浮剂 G^* 比即可简单定义应变放大因子.可见,目前对 TCS 平移因子缺乏统一的定义. SSBR/SiO₂ 混炼胶的动态流变行为明显不同于丁苯橡胶混炼胶及玻璃珠等悬浮液.在所研究 ω 范围内, SSBR/SiO₂ 混炼胶模量曲线不平行, $\tan\delta$ 曲线不重合,也无法确定稳态黏度.因而,难以采用文献建议的方法确定平移因子.

在动态剪切应变 $\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$ 作用下,粒子填充体系承受宏观应力 $\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$,应变速率为 $\dot{\gamma}^* = i\omega\gamma^*$,复数模量与复数黏度分别为 $G^* = \sigma^*/\gamma^*$ 与 $\eta^* = \sigma^*/\dot{\gamma}^*$. 这里, γ_0 、 σ_0 分别为宏观应变幅度与应力幅度, δ 为相位角.微观上,粒子间橡胶基体的局部应变 γ_{Loc}^* 远大于宏观应变 $\gamma^{*[6]}$,二者间关系记为 $\gamma_{\text{Loc}}^* = A_G \gamma^*$,其中 $A_G > 1$ 为应变放大因子.粒子间橡胶基体的复数模量为 $G_{\text{Loc}}^* = \sigma^*/\gamma_{\text{Loc}}^* = \sigma^*/(A_G \gamma^*) = G^*/A_G$,复数黏度为 $\eta_{\text{Loc}}^* = \eta^*/A_G$.可见,与粒子间橡胶基体的局部性质相比,粒子填充导致橡胶宏观模量与黏度均增大 A_G 倍.另一方面,刚性粒子约束粒子间橡胶分子运动,分子弛豫时间延长.在双对数坐标上,将填充橡胶的流变曲线沿模量轴平移 $\lg(A_G^{-1})$ 个单位、沿频率轴平移 $\lg A_\omega$ ($A_\omega < 1$) 个单位,可与未填充橡胶的流变曲线叠合.

图 4 给出不同 φ 下 SSBR/SiO₂ 混炼胶的动态流变叠加曲线.为考察偶联剂的影响,将不含偶联剂与含 7 phr NXT 偶联剂的数据绘制于同一图,其中将不含偶联剂的数据沿模量轴上移 1 个数量

级.由图 4 可见,经曲线平移后,填充橡胶的流变学参数 G' 、 G'' 、 $|G^*|$ 、 $|\eta^*|$ 、 $\tan\delta$ 基本与未填充橡胶数据重合.叠加曲线显示, G' 、 G'' 与 $|G^*|$ 在低频区呈现与 ω 无关的平台值.这表明,由于粒子的拓扑限制以及粒子对 SSBR 分子链的吸附,粒子间受限橡胶在长时区不会发生终端流动.

由图 4(b)可见, $|\eta^*|$ 随 ω 增加而显著降低,呈现剪切变稀.采用 $|G^*| = |G_0^*| + K\omega^n$ ^[13] 与 $|\eta^*| = |G^*|/\omega = |G_0^*|/\omega + K\omega^{n-1}$ 分别拟合 $|G^*|-\omega$ 与 $|\eta^*|-\omega$ 叠加曲线数据,可得到低频平台模量 $|G_0^*|$ 、稠度 K 与幂律指数 n ($n < 1$). 图 4(b)中实线与虚线分别显示 $|G^*|$ 与 $|\eta^*|$ 的拟合结果.根据曲线拟合,不含偶联剂与含 7 phr NXT 偶联剂的混炼胶的 $|G_0^*|$ 分别为 2.8 kPa 与 2.2 kPa, K 分别为 9.4 kPa s^n 与 4.4 kPa s^n , n 均为 0.62.可见,偶联剂造成 K 显著降低,但不影响 $|G_0^*|$ 与 n .

由图 4(a)与图 4(c)可见, G'' 与 $\tan\delta$ 随 ω 增加而逐渐偏离叠加曲线,且 φ 越大,偏离叠加曲线的 ω 值越低.这说明, SiO₂ 粒子吸附 SSBR 链段,约束链段以及更小单元的运动,从而影响高分子的高频(短时)弛豫行为.根据 $\tan\delta$ 叠加曲线的峰值频率 ω_p 可确定受限橡胶的特征弛豫时间 τ ,如图 4(d)所示. τ 随 φ 增大而增大,而含 NXT 混炼胶的 τ 低于不含偶联剂的混炼胶.可见,偶联剂可降低 SiO₂ 粒子对 SSBR 分子运动的束缚.

图 5 显示平移因子与 φ 的关系.频率平移因子 A_ω 反比于 τ ,随 φ 增大而降低.应变放大因子 A_G 等价于橡胶补强因子,随 φ 增大而增大.不含偶联剂时, A_G 明显大于含 NXT 的混炼胶. CCA 模型假设填料粒子在其平衡位置附近波动,其关联长度与橡胶缠结链段尺寸相当. φ 高于临界值时, CCA 模型预测剪切模量 $G-\varphi$ ^[2],标度指数 $x = (3 + d_{\text{B}})/(3 - d_{\text{f}}) = 3.5$, $d_{\text{f}} = 1.8$ 与 $d_{\text{B}} = 1.3$ 分别为粒子聚集体及聚集体骨架的分维度.若不考虑填料粒子波动,则 $x = 5/(3 - d_{\text{f}}) = 4.2$ ^[3].采用 $A_G-\varphi^x$ 拟合图 5 中的 A_G 数据,发现不含偶联剂时 $x = 2.65 \pm 0.02$,而含 7 phr NXT 时 $x = 2.22 \pm 0.36$,均明显低于 CCA 模型预测值,说明 CCA 模型并不适用于 SiO₂/SSBR 体系.虽有报道 SiO₂ 悬浮液^[16,17]与 SiO₂ 填充硅橡胶^[18]、聚丁二烯^[4]及 EVA 共聚物^[3]等体系符合 CCA 模型,但也有例外体系,如 SiO₂ 填充聚异戊二烯($x = 5.2$)^[19]、SiO₂/聚

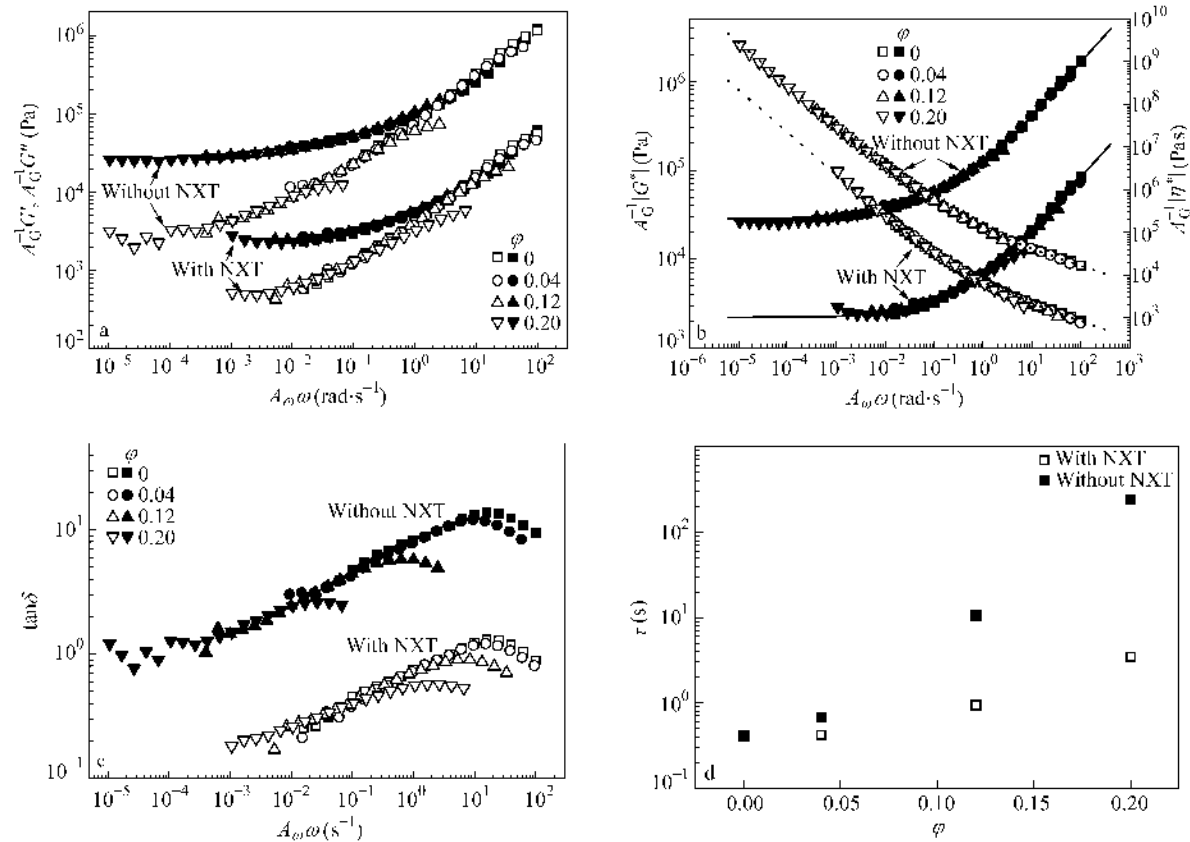


Fig. 4 Master curves of (a) G' (solid symbol) and G'' (hollow symbol), (b) G^* (solid symbol), (c) η^* (hollow symbol) and (d) $\tan\delta$ as a function of ω for SSBR/SiO₂ compounds and influence of NXT on characteristic relaxation time as a function of ϕ

The data for compounds containing 7 phr NXT are vertically shifted by one order of magnitude upward for clarity.

氧乙烯溶液分散液(SiO₂ 含量较低时 $x = 3.3$, SiO₂ 含量较高时 $x = 26.5$)^[20]. 对于 SiO₂ 填充硅橡胶, x 与 SiO₂ 粒子表面性质有关^[21]. 对于亲水性 SiO₂ 粒子, $x = 7.2$; 对于疏水改性的 SiO₂ 粒子, $x = 2.8$; x 随表面疏水性提高而降低, 与本文结果一致. 可见, 忽略高分子或悬浮剂黏弹特性的 CCA 模型在描述粒子填充体系的补强机理上具有局限性. Vermant^[22]等认为, 粒子填充高分子的低频流变数据反映粒子渗流网络结构, 而高频流变数据反映高分子运动, 因而提出分别采用 CCA 模型与 Krieger-Dougherty 方程来描述低频与高频下的 G' - ϕ 关系. 然而, Krieger-Dougherty 方程、Einstein 方程等经验方程通常用于悬浮液或填充体系的稳态黏度. 事实上, SSBR/SiO₂ 混炼胶的动态流变行为与粒子间橡胶基体的弛豫密切相关, 流变叠加曲线主要反映 SSBR 分子链在粒子间隙内的受限运动. 由图 5 可见, A_ω - ϕ 关系满足标度律 A_ω - ϕ^{-y} , 最小二乘拟合给出 $y = 4.00 \pm 1.00$ (不含偶联剂) 与 $y = 1.54 \pm 0.53$ (含偶联剂). 文献报道^[9], 粒子悬

浮液或填充体系 TCS 平移因子间存在标度关系, 即 A_G - A_ω . 对于 SSBR/SiO₂ 混炼胶, 应变放大效应与 SSBR 分子弛豫相互关联, $z = -x/y$. 由图 5, 不含偶联剂时, $z = 0.66$; 含 7 phr NXT 时, $z = 1.44$.

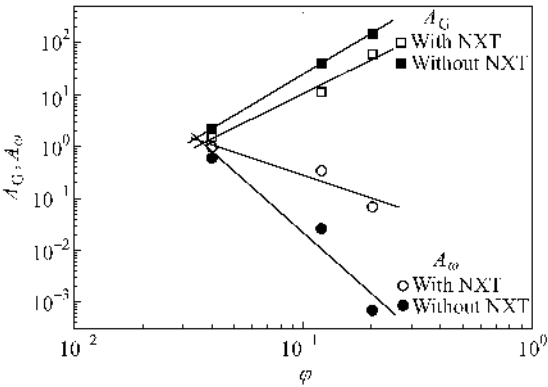


Fig. 5 Shift factors A_G and A_ω as a function of ϕ for SSBR/SiO₂ compounds with and without 7 phr NXT

3 结论

(1) TCS 原理可应用于 SSBR/SiO₂ 混炼胶的

动态流变行为,获得以未填充 SSBR 为基准的流变叠加曲线;(2) 粒子填充造成橡胶基体的应变放大效应,并延迟橡胶分子弛豫,从而引入 TCS 模量平移因子 A_c 与频率平移因子 A_ω ;(3) 基于填料粒子空间堆积的 CCA 模型不能解释 A_c - φ 关系,流变叠加曲线反映 SSBR 分子链在粒子间隙内的受限运动;(4) 在应用 TCS 时,不需引入“粒子网络”、“渗流”、“结合橡胶”等观念,易于推广至

其它粒子填充高分子体系.由于 SSBR 呈现微观相分离,在所研究 ω 范围内其流变行为处于平台区-转变区,因而尚不能揭示 SSBR 受限弛豫与本体弛豫的本质区别.后续研究可采用时-温叠加原理获得 SSBR 的终端流动曲线,或以其它均相橡胶基体为研究对象,着重考察 TCS 原理在终端区的应用,以揭示橡胶受限运动对终端流动区黏弹特性的影响.

REFERENCES

- 1 Ahmed A, Jones F R. *J Mater Sci*, 1990, 25: 4933 ~ 4942
- 2 Kluppel M. *Adv Polym Sci*, 2003, 164: 1 ~ 86
- 3 Cassagnau P. *Polymer*, 2003, 44: 2455 ~ 2462
- 4 Zhu Z Y, Thompson T, Wang S Q, von Meerwall E D, Halasa A. *Macromolecules*, 2005, 38: 8816 ~ 8824
- 5 Luo H, Kluppel M, Schneider H. *Macromolecules*, 2004, 37: 8000 ~ 8009
- 6 Rault J, Marchal J, Judeinstein P, Albouy P A. *Macromolecules*, 2006, 39: 8356 ~ 8368
- 7 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley, 1980. 56 ~ 59
- 8 Coussot P. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 3971 ~ 3974
- 9 Trappe V, Weitz D A. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 449 ~ 452
- 10 Daga V K, Wagner N J. *Rheol Acta*, 2006, 45: 813 ~ 824
- 11 Hobbie E K, Fry D J. *J Chem Phys*, 2007, 126: 124907-1 ~ 7
- 12 Chatterjee T, Krishnamoorti R. *Phys Rev E*, 2007, 75: 050403-1 ~ 4
- 13 Jager K M, Eggen S S. *Polymer*, 2004, 45: 7681 ~ 7692
- 14 Mongruel A, Cartault M. *J Rheol*, 2006, 50: 115 ~ 135
- 15 Gleissle W, Hochstein B. *J Rheol*, 2003, 47: 897 ~ 910
- 16 Yziquel F, Carreau P J, Tanguy P A. *Rheol Acta*, 1999, 38: 14 ~ 25
- 17 Khan S A, Zoeller N J. *J Rheol*, 1993, 37: 1225 ~ 1235
- 18 Piau J M, Dorget M, Paliernie J F. *J Rheol*, 1999, 43: 305 ~ 314
- 19 Gurovich D, Macosko C W, Tirrell M. *Rubber Chem Technol*, 2004, 76: 1 ~ 12
- 20 Ponton A, Quemada D, Lafuma F, Neel O. *Colloids Surface A*, 1996, 119: 255 ~ 259
- 21 Paquien J N, Galy J, Gerard J F, Pouchelon A. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng, Aspects*, 2005, 260: 165 ~ 172
- 22 Vernant J, Ceccia S, Dolgovskij M K, Maffettone P L, Macosko C W. *J Rheol*, 2007, 51: 429 ~ 450

DYNAMIC RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF SSBR/SiO₂ COMPOUNDS

SONG Yihu, SUN Jin, ZHENG Qiang

(Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Dynamic rheological behaviors of silica white (SiO₂) filled solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) compounds were investigated, and application of the time-concentration superposition (TCS) principle to this system was verified. Master curves were obtained by shifting the frequency sweep rheological data of the filled compounds with respect to the unfilled SSBR. The master curves disclosed the existence of modulus plateaus in the low frequency region while the complex viscosity exhibited marked shear-thinning. The master $\tan\delta$ curves displayed maximum at a characteristic frequency that decreased with increasing filler volume fraction φ . The modulus and the frequency shift factors, A_c and A_ω , were introduced into the TCS principle on the basis of strain amplification effect

due to the presence of rigid undeformable SiO_2 particles as well as the constrained molecular motion of SSBR among the particles. Scaling relations were revealed to A_G and A_ω as a function of φ . However, the A_G - φ relation did not follow the cluster-cluster aggregation (CCA) model that was usually suggested for particle suspensions or particle filled polymers. Influence of 3-octanoylthio-1-propyltriethoxysilane (NXT) as coupling agent to the dynamic rheological behaviors was also discussed. NXT did not influence the modulus plateaus and the shear-thinning index whereas it caused a reduction in characteristic relaxation time and marked increments in consistency and A_c in comparison with the NXT-free compounds.

Keywords Solution-polymerized styrene butadiene rubber (SSBR), Silica white, Dynamic viscoelastic behavior, Time-concentration superposition (TCS) principle, Strain amplification factor