

# 改性溶聚丁苯橡胶在轮胎中的应用

Toshihiro TADAKI 等著 王名东编译 涂学忠校

**摘要** 研究了聚合物链端改性对降低炭黑填充硫化胶滞后损失的影响。测试了用几种不同方法改性的 SBR 硫化胶的物理性能。从这些结果中看出,用锡化合物或异氰酸酯改性的 SBR,在 50 °C 下的  $\text{tg}\delta$  值较小,表明它们的滞后损失小。此外,这两种体系还表现出良好的 Payne 效应、耐磨性和加工性能。

众所周知,降低轮胎的滚动阻力会减少车辆燃料的消耗,而胎面胶对滚动阻力的影响最为显著。

滚动阻力主要取决于轮胎胎面胶滞后损失的大小。因此,具有较低滞后损失的炭黑填充硫化胶是理想的轮胎胎面材料。增强聚合物链端与炭黑之间的相互作用被假设是降低滞后损失的最佳途径。因为这样可以减少聚合物网络中的自由链端和提高炭黑的分散度,因而改善滞后性能。此外,良好的炭黑分散还可以确保较好的力学性能。

根据这一假设,我们开发了一种用锡化合物<sup>[1,2]</sup>或异氰酸酯<sup>[3]</sup>改性的溶聚 SBR。这种改性降低了 SBR 硫化胶的滞后损失,提高了炭黑的分散程度。这些改性 SBR 所取得的效果是聚合物链端与炭黑之间强烈的相互作用带来的。

本文将对微观结构、苯乙烯含量和门尼粘度等指标相同、采用几种不同方法改性的 SBR 的物理性能进行比较研究。

## 1 实验

改性 SBR 的制备及其表征、硫化和物理性能的测试,全部依据前报论文<sup>[2,3]</sup>进行。SBR 胶料配方(原为表 1)为: SBR 100; 炭黑 N234 45; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 防老剂 Nocrac 810NA (N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺) 1; 防老剂 Nonflex TP(N,N'-二芳基-对苯二胺) 0.8; 促进剂 Nocceler DM(二硫化二苯并噻唑) 1.2; 促进剂 Nocceler D(二苯

胍) 0.6; 硫黄 1.5。

## 2 结果

### 2.1 改性 SBR

通过几种不同的改性剂,即锡化合物、硅烷化合物、异氰酸酯化合物和 4,4'-双-(二氨基)-二苯酮等与 SBR 链端进行阴离子反应,得到几种不同类型的改性 SBR。本文中改性 SBR 按改性剂的品种相应地缩写为锡 SBR、硅 SBR、氰 SBR 和酮 SBR。本文中涉及到的聚合物的分析数据汇总于表 1。可以看出,所有改性 SBR 都具有相同的微观结构和苯乙烯含量,因此它们具有相同的玻璃化温度。图 1 示出了 SBR-1~SBR-8 的凝胶渗透色谱(GPC)曲线。这批 SBR 的生胶门尼粘度基本上在 45 左右波动。SBR-1~SBR-5 是使用单官能团改性剂改性的,因此,其 GPC 曲线为单峰。与之相反,SBR-6~SBR-8 的 GPC 曲线为双峰,这是因为多官能团改性剂偶联了部分分子。

### 2.2 物理性能

首先考察 SBR 中改性剂的品种以及聚合物结构对硫化胶性能的影响。众所周知,50 °C 下的损耗角正切  $\text{tg}\delta$  与轮胎胎面胶的滚动阻力有很大的相关性。我们还知道,硫化胶中炭黑分散度可以通过应变振幅的衰减与硫化胶  $\text{tg}\delta$  的关系来估算( $\Delta\text{tg}\delta = \text{tg}\delta_{\max} - \text{tg}\delta_{\min}$ ,即所谓的 Payne 效应<sup>[5]</sup>)。图 2 显示了 SBR-1~SBR-8 硫化胶在 50 °C 下的  $\text{tg}\delta$  和  $\Delta\text{tg}\delta$  之间的关系。

表 1 SBR 的分析数据

| 序号     | 改性剂 *                 | 乙烯基含量/ % | 苯乙烯含量/ % | 玻璃化温度/ °C | ML (1 + 4) 100 °C | 代用符号 |
|--------|-----------------------|----------|----------|-----------|-------------------|------|
| SBR-1  | 无                     | 60       | 21       | - 38      | 45                | +    |
| SBR-2  | R <sub>3</sub> SnCl   | 62       | 21       | - 36      | 45                | ◇    |
| SBR-3  | R <sub>3</sub> SiCl   | 62       | 21       | - 37      | 44                | □    |
| SBR-4  | Ar-(NCO) <sub>1</sub> | 62       | 21       | - 36      | 45                | △    |
| SBR-5  | ABP                   | 58       | 21       | - 39      | 45                | ▽    |
| SBR-6  | SnCl <sub>4</sub>     | 63       | 21       | - 35      | 45                | ◆    |
| SBR-7  | SnCl <sub>4</sub>     | 62       | 21       | - 36      | 45                | ■    |
| SBR-8  | Ar-(NCO) <sub>n</sub> | 63       | 21       | - 36      | 45                | ▲    |
| SBR-9  | SnCl <sub>4</sub>     | 59       | 21       | - 39      | 74                | ◆    |
| SBR-10 | SnCl <sub>4</sub>     | 62       | 21       | - 37      | 57                | ■    |
| SBR-11 | Ar-(NCO) <sub>n</sub> | 59       | 21       | - 38      | 52                | ▲    |
| SBR-12 | ABP                   | 59       | 21       | - 39      | 28                | ▽    |

注：\* R-(NCO)<sub>1</sub>—单官能团异氰酸酯化合物；ABP—4,4'-二-(二氨基)-二苯酮；R-(NCO)<sub>n</sub>—多官能团异氰酸酯化合物。

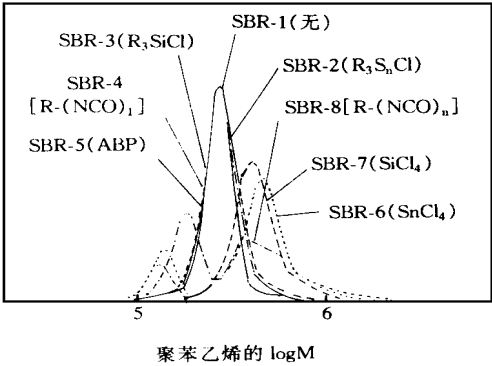


图 1 改性 SBR 的 GPC 曲线

无论是使用锡化合物还是使用氨基二苯酮改性,炭黑在胶料中的分散都获得了改善,滞后损失都降低。这些结果归因于改性聚合物链端和炭黑之间的相互化学作用。

值得注意的是,“支化”结构氰 SBR (SBR-8) 50 °C 下的  $tg\delta$  比“线型”结构氰 SBR (SBR-4) 要低得多,而且其  $\Delta tg\delta$  也低于后者。支化结构聚合物的数值与锡 SBR 相近。根据这些试验结果,我们可以推断 SBR-8 所含的酰胺基团比 SBR-4 多(氰 SBR 中引入酰胺基团的意义在于增强它与炭黑间的相互作用<sup>[3]</sup>)。此外,SBR-8 中不仅含有酰胺基团,而且还包含有异氰酸酯中未反应的芳氨基团。芳氨基团亦能大大加强它与炭黑之间的

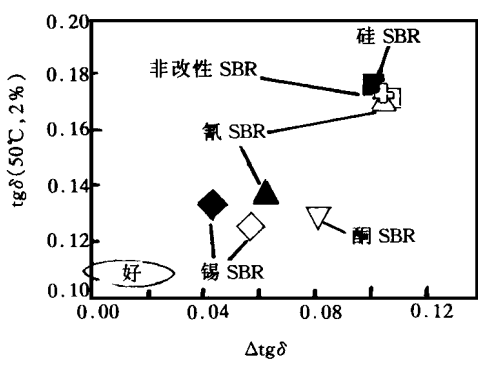


图 2 SBR1~SBR8 在 50 °C 时的  $tg\delta$  和  $\Delta tg\delta$  的相互关系

相互作用。

SBR-1~SBR-8 的门尼粘度和  $\Delta tg\delta$  之间的关系见图 3。胶料的门尼粘度可表明硫化胶的加工性能。由图 3 可以明显地看出,使用“支化”结构聚合物,加工性能获得改善,因为其门尼粘度较“线型”结构聚合物低。特别是锡 SBR 和氰 SBR 都显示出了良好的加工性能和优异的 Payne 效应。

图 4 是生胶和混炼胶的门尼粘度之间的关系。不难看出,与线型结构聚合物相比,支化结构聚合物的加工性能极为出色。尤其是锡 SBR 的混炼胶门尼粘度特别低。

最后,考虑到轮胎胎面胶的需求,我们研究了几种混炼胶门尼粘度保持在 90 不变的

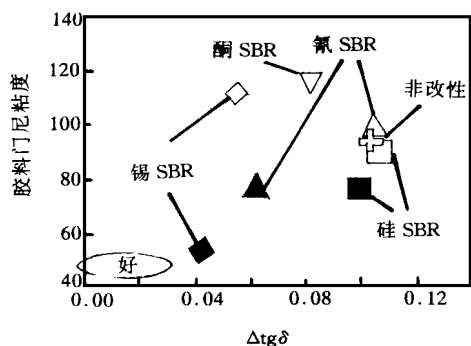


图3 SBR-1~SBR-8的混炼门尼粘度和  $\Delta tg\delta$  的相互关系

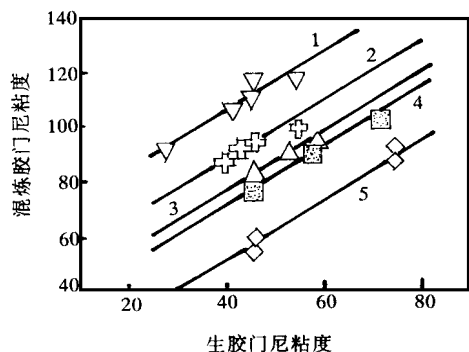


图4 不同品种的改性 SBR 生胶及其混炼胶的门尼粘度

1—酮 SBR (线型); 2—非改性 SBR (线型); 3—硅 SBR (支化); 4—氯 SBR (支化); 5—锡 SBR (支化)

改性 SBR 硫化胶。SBR-1 和 SBR-9~SBR-12 在 50 °C 下的  $tg\delta$  和  $\Delta tg\delta$  之间的关系如图 5 所示。

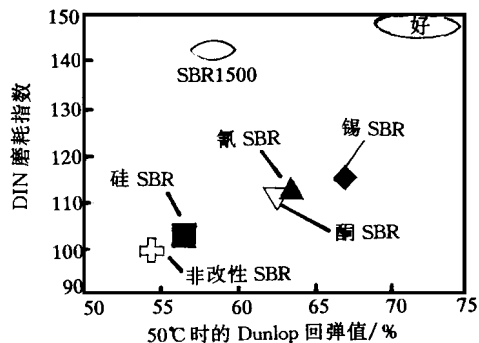


图5 SBR-1, SBR-9~SBR-12 在 50 °C 下的  $tg\delta$  和  $\Delta tg\delta$

图 6 反映了 50 °C 下胶料的 Dunlop 回弹性和 DIN 磨耗间的相互关系。Dunlop 回弹

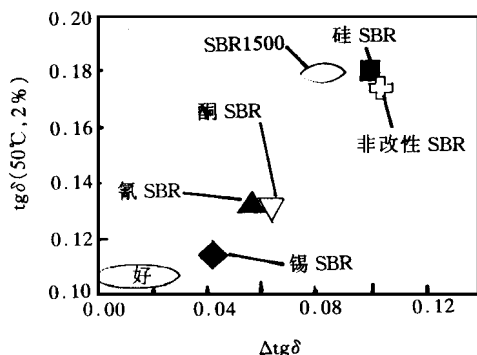


图6 SBR-1, SBR-9~SBR-12 在 50 °C 时的 Dunlop 回弹性和 DIN 磨耗

没有改性的 SBR (SBR-1) 的 DIN 磨耗作为参比基准。性数值越高, 表明胶料的滚动阻力越小。

从图 5 和 6 看出, 锡 SBR 的滞后损失最小, Payne 效应最低, 耐磨性能最优。其次为氯 SBR。

### 3 结论

我们研究了聚合物链端改性方法对增强其与炭黑间相互作用影响的规律; 测试了具有相同的微观结构、苯乙烯含量和生胶门尼粘度, 用炭黑填充、用不同方法改性的 SBR 硫化胶的物理性能。以下为得到的结果:

(1) 锡 SBR 的滞后损失最小, Payne 效应最低。就氯 SBR 而言, 支化结构聚合物的滞后损失比线型结构聚合物小, Payne 效应低。

(2) 支化结构聚合物与线型结构聚合物相比, 具有更好的加工性能。特别是支化锡 SBR 和氯 SBR 具有出色的加工性能和最好的 Payne 效应。

(3) 制备了几种混炼胶的门尼粘度控制值在 90 不变的改性 SBR, 测试了其硫化胶的物理性能。在几种类型的改性 SBR 硫化胶中, 锡 SBR 的滞后损失最小, Payne 效应最低, 耐磨性能最优; 氯 SBR 次之。

### 参考文献 (略)

译自“1995 年神户国际橡胶会议论文集”, P259~262