

端基改性溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面中的应用

彭珂,张继伟,李小光,闫卫国

(风神轮胎股份有限公司,河南 焦作 454003)

摘要:研究不同种类端基改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)在高性能轮胎胎面中的应用。结果表明:SSBR中结合苯乙烯和乙烯基含量以及端基改性方法的变化,对胶料的流变性能、物理性能和动态力学性能有一定影响。随着SSBR中结合苯乙烯和乙烯基含量的增大,胶料0和60℃下的损耗因子均增大,胎面胶的抗湿滑性能提高,滚动阻力增大。

关键词:端基改性;溶聚丁苯橡胶;轮胎;胎面

中图分类号:TQ336.1;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)02-0088-03

世界各知名轮胎生产企业高性能轮胎胎面大都选用全丁苯橡胶白炭黑配方。溶聚丁苯橡胶(SSBR)是丁二烯和苯乙烯在烃类溶剂中采用有机锂引发阴离子聚合制得的一种共聚物,采用阴离子活性聚合技术既可以调节SSBR中苯乙烯的结合量,又可以调节丁二烯单元微观结构和苯乙烯单元序列分布,从而使SSBR在滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能之间建立最佳平衡。白炭黑可在保证胶料抗湿滑性能的基础上,有效降低胶料的滚动阻力,但是白炭黑表面有很多硅羟基,属极性无机填料,在橡胶中不易分散。SSBR端基改性化合物大都是含锡、氮、硅的化合物。锡偶联技术将具有与炭黑反应活性的碳-锡键引入聚合物链,在硫化过程中可与炭黑发生作用,改善炭黑分散性;含氮化合物、硅烷改性能提高白炭黑的分散程度及白炭黑与橡胶间的界面结合能力。

目前端基改性SSBR国内外生产厂家牌号众多,同一厂家也有多种端基改性方法。本工作研究来自3家公司的5个牌号端基改性非充油SSBR在高性能轮胎胎面中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,来自3家公司的5个牌号产品,性能参

数见表1;高分散白炭黑,牌号I165MP,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;偶联剂Si69,南京曙光化工集团有限公司产品;环保芳烃油(TDAE),牌号VIVATEC 500,宁波汉圣化工有限公司产品。

表1 SSBR胶样的性能参数

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
生产厂家代号	A	B	A	C	A
结合苯乙烯质量分数	0.15	0.15	0.20	0.21	0.21
乙烯基质量分数	0.30	0.30	0.54	0.56	0.63
玻璃化温度(T_g)/℃	-60	-65	-35	-36	-25
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	65	62	60	45	65

注:表内数据由各生产厂家提供, T_g 采用差示扫描量热法测定,结合苯乙烯和乙烯基含量采用核磁共振或傅里叶红外光谱法测定,1[#],3[#]和5[#]胶料端基改性方法相同。

1.2 试验配方

SSBR 100,白炭黑 80,偶联剂Si69 6.4,氧化锌 3,硬脂酸 2,TDAE 37.5,其他 8.5。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L本伯里密炼机,美国法雷尔公司产品; $\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 开炼机,广东省湛江机械厂产品;140 t平板硫化机,上海橡胶机械一厂产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Instron2365型万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;EPLEXOR 500 N动态力学性能频谱仪,德国GABO公司产品。

作者简介:彭珂(1986—),女,河南南阳人,风神轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼在密炼机中进行,加料顺序为生胶、白炭黑、环保油、小料,135 ℃恒温混炼5 min,混炼均匀后下片;二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为一段混炼胶、硫黄和促进剂,混炼均匀后下片(试样厚度为5 mm)。

混炼胶经硫化仪测定 t_{90} ,在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃×25 min。

1.5 性能测试

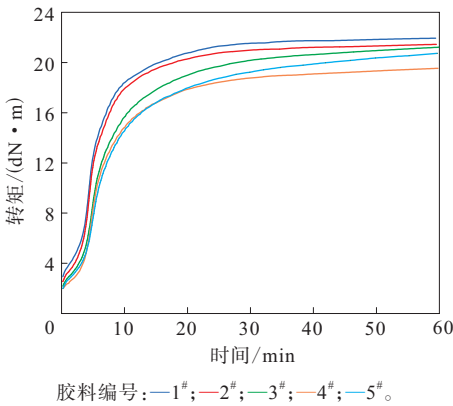
动态力学性能测试条件:升温速率 3 ℃·min⁻¹,温度范围 -60~+80 ℃,频率 10 Hz,应变 0.2%。

胶料其余各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化曲线如图1所示,门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性参数如表2所示。



从图1和表2可以看出:与结合苯乙烯和乙烯基含量相同的2[#]胶料相比,1[#]胶料的门尼粘度、 M_H 和 M_L 均较高,两者硫化速率相差不大;与结合苯乙烯和乙烯基含量相差不大的3[#]胶料相比,4[#]胶料的 M_H , t_{90} 和 ΔM 较小, ΔM 可以间接表征形成化学交联网络的多少。不同SSBR胶料存在上述差异可能是由于不同厂家SSBR的生产技术、端基改性方法略有不同所致。

对比同一厂家不同牌号的1[#],3[#]和5[#]胶料可以

表2 胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性参数

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	86.9	66.9	71.7	68.2	71.3
t_5 (125 ℃)/min	28.15	29.08	31.78	35.08	33.92
硫化仪数据(160 ℃)					
M_L /(dN·m)	2.94	2.56	2.19	2.00	1.99
M_H /(dN·m)	21.94	21.44	21.23	19.53	20.73
ΔM /(dN·m)	19.00	18.88	19.04	17.53	18.74
t_{s2} /min	2.62	2.82	3.23	3.61	3.40
t_{10} /min	2.30	2.54	2.86	3.20	3.00
t_{50} /min	4.98	5.07	6.17	5.97	6.69
t_{90} /min	15.73	15.23	21.86	19.39	26.00

看出,随着结合苯乙烯和乙烯基含量的增大,硫化胶的焦烧时间延长,硫化速率变小,分子间交联密度相差不大。高乙烯基含量的5[#]胶料的 t_{90} 最长,且硫化平坦期曲线上升最明显,这可能是由于不饱和双键含量较高,随着时间的延长,不饱和双键之间发生反应使转矩上升。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	69	69	67	69	70
100%定伸应力/MPa	3.2	3.4	3.6	4.3	4.3
200%定伸应力/MPa	8.3	9.1	10.0	10.8	11.4
300%定伸应力/MPa	15.4	15.9	—	17.5	—
拉伸强度/MPa	17.8	16.4	16.7	17.5	17.7
拉断伸长率/%	327	309	289	305	283
回弹值(25 ℃)/%	32	31	18	15	10
100 ℃×24 h老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+2	+1	+4	+2	+2
拉伸强度变化率/%	-11	-2	-11	-6	-8
拉断伸长率变化率/%	-23	-15	-19	-24	-20

从表3可以看出:结合苯乙烯和乙烯基含量相同的1[#]胶料与2[#]胶料相比,拉伸强度和拉断伸长率较高,耐热老化性能稍差,这可能是不同端基改性技术导致配方中白炭黑的分散程度不同,结合橡胶含量也不相同的缘故^[1];结合苯乙烯和乙烯基含量相差不大的4[#]胶料与3[#]胶料相比,邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率、耐热老化性能均较优;随着结合苯乙烯和乙烯基含量的提高,胶料回弹值减小。对比同一厂家不同牌号的1[#],3[#]和5[#]胶料可以看出,随着结合苯乙烯和乙烯基含量的增大,胶

料的拉断伸长率和回弹值减小。

2.3 动态力学性能

通常采用硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)预测轮胎动态力学性能。胶料0℃下的 $\tan\delta$ 越高,湿路面牵引性能越好;60℃下的 $\tan\delta$ 越低,滚动阻力越小。

胶料的动态力学性能如表4所示。

表4 胶料的动态力学性能

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$T_g/^\circ\text{C}$	-39.6	-39.6	-17.9	-15.6	-9.8
$\tan\delta$					
0℃	0.215	0.218	0.473	0.510	0.686
60℃	0.097	0.109	0.111	0.115	0.123
储能模量/MPa					
0℃	27.381	28.995	43.663	41.801	58.820
60℃	13.664	14.185	14.164	12.405	11.895

从表4可以看出:1[#]胶料60℃下的 $\tan\delta$ 最小,滚动阻力最低;5[#]胶料0℃下的 $\tan\delta$ 最大,抗湿滑性能最佳,端基改性技术能在不降低0℃下 $\tan\delta$ 的基础上减小60℃下白炭黑胶料的 $\tan\delta$;随着结合苯乙烯和乙烯基含量的提高,硫化胶的 T_g 升高,0℃下的 $\tan\delta$ 增大,胎面胶的抗湿滑性能提高,同时60℃下的 $\tan\delta$ 提高,滚动阻力增大;在结合苯乙烯含量基本保持恒定的情况下,乙烯基含量增大,胶料0和60℃下的 $\tan\delta$ 增大,即胎面胶滚动阻力增大,抗湿滑性能提高。高乙烯基能够提高0℃下白炭

黑胶料的 $\tan\delta$ 。

3 结论

(1)同一厂家不同牌号的SSBR,随着结合苯乙烯和乙烯基含量的增大,硫化胶的焦烧时间延长,硫化速率减小,分子间交联密度相差不大。高乙烯基含量的SSBR胶料 t_{90} 最长,硫化平坦期转矩上升最明显。

(2)不同厂家不同工艺生产的SSBR,即使结合苯乙烯和乙烯基含量相同或相差不大,胶料的流变性能、物理性能、耐老化性能和动态力学性能也不相同。端基改性技术能在不降低0℃下 $\tan\delta$ 的基础上减小60℃下白炭黑胶料的 $\tan\delta$ 。

(3)随着结合苯乙烯和乙烯基含量的提高,SSBR硫化胶的 T_g 提高,0℃下的 $\tan\delta$ 逐渐增大,胎面胶的抗湿滑性能提高,同时60℃下的 $\tan\delta$ 逐渐增大,滚动阻力增大。结合苯乙烯含量基本保持恒定的情况下,乙烯基含量越高,0℃下的 $\tan\delta$ 越高,使用高乙烯基SSBR的胎面胶具有更好的抗湿滑性能。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2004:194-215.

收稿日期:2015-09-11

Application of Modified Solution Styrene-Butadiene Rubber in High Performance Tire Tread

PENG Ke, ZHANG Jiwei, LI Xiaoguang, YAN Weiguo

(Aeolus Tire Co., Ltd, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The application of solution styrene-butadiene rubber (SSBR), which was modified at the ends of molecular chain by different kinds of functional modifiers, in high performance tire tread was investigated. The results showed that the styrene content, vinyl content and the type of chain-end modification influenced the rheological, physical and dynamic properties of the SSBR compounds. The SSBR with higher styrene and vinyl content had higher loss factor (at 0 and 60℃), which indicated that the wet grip of the tread was better and the rolling resistance was higher.

Key words: chain-end modification; solution styrene-butadiene rubber; tire; tread