

NR/SBR 并用胶的研究

徐文总¹, 梁 俐¹, 马德柱²

(1. 安徽开元轮胎有限责任公司, 安徽 合肥 230011; 2. 中国科技大学 高分子系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析了溶聚丁苯橡胶 (S-SBR) S-SBR2305、Buna SL25-1 及乳聚丁苯橡胶 E-SBR1500 3 种 SBR 的链化学结构, 采用定负荷压缩生热、动态力学谱 (DMA) 等方法研究了 3 种 SBR 对 NR/SBR 并用胶耐磨性、生热、滚动阻力及抗湿滑性的影响。结果表明, S-SBR 对于调节 NR/SBR 并用胶各方面性能具有比较突出的优越性, 可以实现 NR/SBR 并用胶的耐磨性、抗湿滑性和低滚动阻力三者的平衡。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 乳聚丁苯橡胶; NR; 生热; 滚动阻力; 动态力学损耗

中图分类号: TQ333.1; TQ333.2; TQ332.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2001)02-0091-04

近年来, 随着高速公路的发展, 子午线轮胎的需求量也越来越大, 能源、环保问题的日益突出对轮胎用胶料性能的要求也日益提高, 除了要求具有优越的耐磨性和抗湿滑性, 还对生热和滚动阻力有较高要求, 以实现降低能耗的目的。所谓“绿色轮胎”就是实现了低滚动阻力、高抓着力及高耐磨性的最佳平衡^[1,2]。尽管使用一定量的乳聚丁苯橡胶 (E-SBR) 能够改善 NR/SBR 并用胶的耐磨性和抗湿滑性, 但由于 E-SBR 自身分子链结构的缺陷, 使生热增大, 从而不能满足绿色轮胎发展的需要。因此 20 世纪 60 年代初, 具有特征链化学结构的溶聚丁苯橡胶 (S-SBR) 在国外应运而生。我国 20 世纪 80 年代初着手开发 S-SBR, 现在已实现了批量生产。S-SBR 可在改善轮胎耐磨性和抗湿滑性的同时降低生热和滚动阻力^[3]。

S-SBR 独特的链化学结构决定了其对 NR/SBR 并用胶性能的调节作用, 本研究采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析了 S-SBR 和 E-SBR 的链化学结构, 并以 NR/S-SBR 和 NR/E-SBR 并用胶为评价对象, 比较它们之间的硫化性能和静态力学性能, 同时, 采用定负荷压缩生热试验研究并用胶的生热情况, 采用动态

力学谱 (DMA) 评价 S-SBR 对 NR/S-SBR 并用胶滚动阻力、抗湿滑性能等方面的调节作用, 并对 S-SBR 的链化学结构与并用胶性能之间的关系进行了初步的讨论。

1 实验

1.1 原材料

NR, 牌号 SMR20, 马来西亚产品。E-SBR, 牌号 E-SBR1500, 吉林化学工业公司产品。S-SBR, 牌号 S-SBR2305, 中国石化北京燕山石化公司产品; 牌号 Buna SL25-1, 德国拜耳公司产品。其它配合剂均为橡胶工业常用品。

1.2 基本配方

基本配方为: NR 70; SBR (变品种) 30; 炭黑 45; 氧化锌 5; 硫黄 2; 树脂 5; 防老剂 4010NA 1.5; 防老剂 RD 2; 其它 4。

1.3 主要试验设备

XK150 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; YX-100 型平板硫化机, 上海伟力机械厂产品; rheoTECH(r)-MD 硫化仪和 siTECH(r) 电子拉力机, 英国 TECH PRO 公司产品; Magna 750 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国 MCOLET 公司产品; T5525A 型定负荷压缩生热试验机, 北京橡胶工业研究设计院产品; DMTA IV 型动态粘弹谱仪, Rheometric Scientific 公司产品。

作者简介: 徐文总 (1967-), 男, 安徽枞阳人, 安徽开元轮胎有限责任公司工程师, 学士, 从事橡胶配方设计和子午线轮胎硫化工艺管理工作。

1.4 样品制备及测试

混炼采用开炼机,前辊转速为 $23.94 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,后辊转速为 $33.25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,辊筒速比为1:1.4;混炼工艺及胶料性能测试按有关国家标准进行。

红外光谱试验:将甲苯稀释的SBR质量分数为0.015的溶液在氯化钠盐片上制成膜,测量红外光谱。试验条件为:分辨率 0.1 cm^{-1} ,扫描范围 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

定负荷压缩生热试验条件为:负荷 1.0 MPa ,冲程值 4.45 mm ,恒温室温度 50°C ,样品尺寸 $18 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。

动态粘弹谱仪试验:采用单悬臂梁工作方式,扫描程序为样品用液氮淬冷至 -100°C ,停留 2 min 后,升温至 80°C (升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),共振频率为 1 Hz ,硫化样品尺寸为 $5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SBR链化学结构分析

E-SBR1500, S-SBR2305 和 Buna SL25-1 的红外光谱图(扫描范围为 $600 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)见图1。

文献[4]中已清楚地阐明各吸收峰的归属,

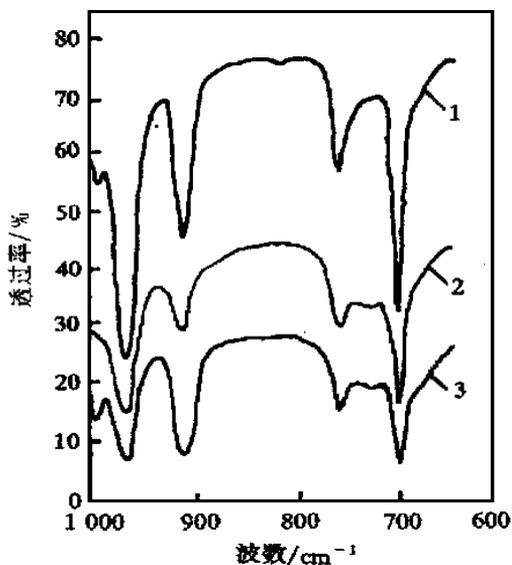


图1 SBR的红外光谱图

1—E-SBR1500; 2—Buna SL25-1;
3—S-SBR2305

690 cm^{-1} 谱带是聚苯乙烯的苯环弯曲振动吸收, $738, 910$ 和 965 cm^{-1} 谱带分别是顺式1,4-聚丁二烯、1,2-聚丁二烯和反式1,4-聚丁二烯的 $\text{CH}=\text{C}$ 基团伸缩振动吸收。根据测得的3种SBR中 $690, 738, 910$ 和 990 cm^{-1} 谱带的吸光度和Beer-Lambert定律,计算聚苯乙烯和聚丁二烯3种空间立构异构体各自的相对质量分数,结果见表1。

表1 SBR中各组分的质量分数

项 目	E-SBR1500	S-SBR2305	Buna SL25-1
聚丁二烯的质量分数			
顺式1,4-聚丁二烯	0.046	0.087	0.152
反式1,4-聚丁二烯	0.680	0.496	0.605
1,2-聚丁二烯	0.274	0.417	0.243
聚苯乙烯/聚丁二烯的质量比	31.9/68.1	33.2/66.8	35.0/65.0

从表1可见,3种SBR的链化学组成有很大差别,不仅聚苯乙烯与聚丁二烯比例有差别,聚丁二烯的空间立构异构体的质量分数差别也很明显。具体情况如下: Buna SL25-1的聚苯乙烯质量分数最大; 顺式1,4-聚丁二烯质量分数的大小顺序为: Buna SL25-1 > S-SBR2305 > E-SBR1500; 反式1,4-聚丁二烯质量分数的大小顺序为: E-SBR1500 > Buna SL25-1 > S-SBR2305; 1,2-聚丁二烯质量分数的大小顺序为: S-SBR2305 > E-SBR1500 > Buna SL25-1。

2.2 硫化特性

混炼胶的硫化特征参数见表2。

表2 NR/SBR混炼胶的硫化特征参数

项 目	E-SBR1500	S-SBR2305	Buna SL25-1
门尼焦烧(127)			
/ min	22.38	24.02	27.54
硫化仪数据(151)			
t_{10} / min	5.58	5.71	6.63
t_{90} / min	15.06	14.33	14.58

由表2可见,NR/S-SBR2305和NR/Buna SL25-1与NR/E-SBR1500比较,它们的门尼焦烧时间长、硫化起点晚、硫化速率较快,且具有良好的硫化平坦性。NR/Buna SL25-1与NR/S-SBR2305比较,其门尼焦烧时间更长、硫化起

点更晚、硫化速率略快。

2.3 静态力学性能

3 种混炼胶的静态力学性能见表 3。

表 3 NR/SBR 硫化胶的静态力学性能

项 目	E-SBR1500	S-SBR2305	Buna SL25-1
邵尔 A 型硬度/度	65	66	64
拉伸强度/MPa	27.3	26.7	26.7
100%定伸应力/MPa	2.8	2.9	2.7
300%定伸应力/MPa	9.0	9.3	8.9
扯断伸长率/%	676	662	707
扯断永久变形/%	28	31	35
阿克隆磨耗量/cm ³	0.289	0.268	0.198

注:硫化条件为 151 ×20 min。

由表 3 可见:NR/S-SBR2305 硫化胶与 NR/E-SBR1500 硫化胶比较,其 100%定伸应力、300%定伸应力较大,阿克隆磨耗量较小;NR/Buna SL25-1 硫化胶与 NR/E-SBR1500 硫化胶比较,其 100%定伸应力、300%定伸应力较小,阿克隆磨耗量明显减小;NR/Buna SL25-1 硫化胶与 NR/S-SBR2305 硫化胶比较,其 100%定伸应力、300%定伸应力较小,阿克隆磨耗量明显减小。

2.4 生热性能

定负荷压缩生热是一种直接检测并用胶生热性能的方法,通过直接检测并用胶在恒定交变应力作用下温度的升高情况来比较不同并用胶的生热性能。3 种 NR/SBR 并用胶的定负荷压缩生热试验曲线见图 2,相应的压缩温升见表 4。

由图 2 和表 4 可见, NR/S-SBR2305 和 NR/Buna SL25-1 并用胶的生热小于 NR/E-SBR1500,且 Buna SL25-1/NR 并用胶的生热最小。

2.5 动态力学性能

动态力学性能是研究轮胎特别是胎面抗湿滑性、滚动阻力的一个重要手段。在系统的研究过程中,人们已经总结出 60 的 tan 可以反映并用胶在滚动过程中滚动阻力的大小,0 的 tan 可以表征并用胶的抗湿滑性能^[5]。3 种并用胶的动态损耗温度谱见图 3。

由图 3 可见, NR/E-SBR1500 和 NR

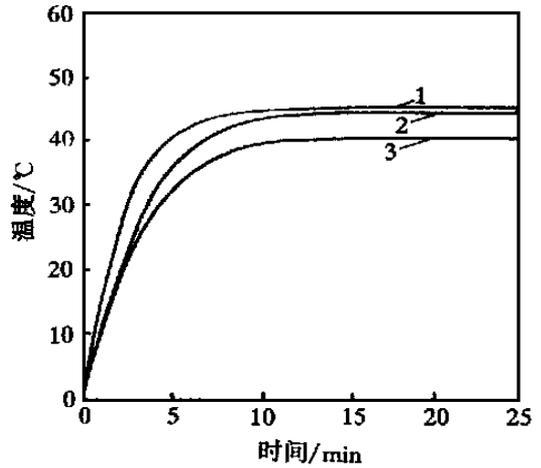


图 2 NR/SBR 的定负荷压缩生热试验曲线

1—NR/E-SBR1500;2—NR/S-SBR2305;
3—NR/Buna SL25-1

表 4 NR/SBR 并用胶的损耗因子 (tan) 及压缩温升

项 目	E-SBR1500	S-SBR2305	Buna SL25-1
tan			
0	0.263 9	0.214 2	0.170 5
60	0.237 8	0.216 2	0.165 6
压缩温升/	45.2	44.5	40.3

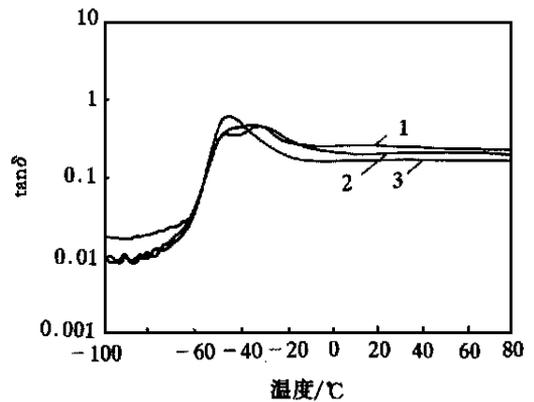


图 3 NR/SBR 的 tan 温度谱

1—NR/E-SBR1500;2—NR/S-SBR2305;
3—NR/Buna SL25-1

/S-SBR2305 并用胶出现 2 个 tan 峰,说明并用胶中具有两相结构,即 S-SBR2305 和 E-SBR1500 与 NR 的相容性较差。相反, NR/Buna SL25-1 并用胶只出现一个 tan 峰,只显示一个玻璃化转变,且玻璃化温度较低,表

明Buna SL25-1与NR的相容性较好。由图3得到的0和60时的tan见表4。

由表4可见,60时,NR/S-SBR2305和NR/Buna SL25-1并用胶的tan小于NR/E-SBR1500并用胶,这预示着这2种并用胶用于胎面胶时的滚动阻力均小于NR/E-SBR1500并用胶,且NR/Buna SL25-1并用胶的滚动阻力最小;0时,NR/S-SBR2305和NR/Buna SL25-1并用胶的tan小于NR/E-SBR1500并用胶,这预示着这2种并用胶用于胎面胶时的抗湿滑性低于NR/E-SBR1500并用胶,且NR/Buna SL25-1并用胶的抗湿滑性最差。

比较3种SBR的链化学结构、与NR的相容性及其它性能,结果表明,比较大的聚苯乙烯质量分数和适当的顺式1,4-聚丁二烯质量分数是提高耐磨性能的有利结构因素;质量分数较大的1,2-聚丁二烯和适当的聚苯乙烯质量分数是提高抗湿滑性能的有利结构因素;顺式1,4-聚丁二烯的质量分数较大和1,2-聚丁二烯的质量分数较小是降低生热和滚动阻力的有利结构因素。

3 结论

通过对3种SBR的链化学结构、与NR的相容性及其它性能的分析研究。结果表明,S-SBR对于调节NR并用胶各方面性能具有比较突出的优越性,其根本原因在于溶液离子型聚合方法可以有效地控制SBR链的微观结构,特别是保证SBR具有足够的顺式1,4-聚丁二烯质量分数和适当的1,2-聚丁二烯质量分数。因此S-SBR可以实现NR并用胶耐磨性、抗湿滑性和低滚动阻力三者的平衡。

参考文献:

- [1] 王登祥. 绿色轮胎[J]. 轮胎工业,1999,19(4):195.
- [2] 刘其林,董长征. 降低轮胎滚动阻力方法的初步探讨[J]. 轮胎工业,1999,19(3):131.
- [3] 林裔珍,陈鼎希,李书琴. 溶聚丁苯橡胶在轮胎中的应用研究[J]. 轮胎工业,1998,18(9):535.
- [4] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用[M]. 北京:科学出版社,1982:171-172.
- [5] Kainradl P, Kaufmann G. Heat generation in pneumatic tires [J]. Rubber Chemistry and Technology,1991,49:823.

收稿日期:2000-09-06

Study on NR/SBR blend

XU Wen-zong¹, LIANG Li¹, MA De-zhu²

(1. Anhui Kaiyuan Tire Co., Ltd., Hefei 230011, China; 2. Chinese University of Science and Technology, Hefei 230026, China)

Abstract: The chain structures of S-SBR2305, Buna SL25-1 and E-SBR1500 were analysed by FTIR, and the influences of these three SBRs on the wear resistance, heat build-up, rolling resistance and wet traction of NR/SBR blend were investigated by the compression heat build-up test with constant load, DMA etc. The results showed that the wear resistance, wet traction and rolling resistance of NR/SBR could be well balanced by using S-SBR.

Keywords: S-SBR; E-SBR; NR; heat build-up; rolling resistance; dynamic loss

米其林与陶氏联手开发 跑气保用轮胎支撑环

中图分类号:TQ336.1;TQ334.1 文献标识码:D

英国《欧洲橡胶杂志》2000年182卷10期6页报道:

米其林集团与陶氏化学公司聚氨酯分公司拟联手开发用于米其林跑气保用轮胎体系

PAX的支撑环。这两家公司将努力开发一种质量小而且坚固的内支撑装置,用于支撑轮胎/轮辋体系中泄了气的轮胎。

米其林认为,聚氨酯是PAX系统支撑环的关键材料,而陶氏是聚氨酯开发领域公认的领头羊,因此两家公司联手是天作之合。

(涂学忠摘译)