

促进剂TBzTD对白炭黑补强天然橡胶/ 溶聚丁苯橡胶并用胶性能的影响

谢诚坚, 高超, 熊能, 王超, 刘辉, 董兴旺, 王丹灵

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究促进剂TBzTD对白炭黑补强天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用胶性能的影响。结果表明: 在白炭黑补强NR/SSBR并用体系中, 随着促进剂TBzTD用量的增大, 胶料的门尼焦烧时间缩短, 硫化速率增大, 硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度增大, 拉断伸长率减小, 撕裂强度先增大后减小, 耐磨性能和抗湿滑性能提高, 滚动阻力降低; 促进剂TBzTD用量为0.5份时, 胶料的耐老化性能最佳。

关键词: 促进剂; 白炭黑; 天然橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 耐磨性能; 动态力学性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺5

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)07-0415-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.07.0415



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自2012年欧盟实施标签法规以来, 消费者越来越重视轮胎的滚动阻力和抗湿滑性能。轮胎配方工程师采用诸多方法改善胶料的滞后损失, 如采用溶聚丁苯橡胶(SSBR)、白炭黑、树脂、硅烷偶联剂、分散剂等来增大胶料在0℃时的损耗因子($\tan\delta$), 减小胶料在60℃时的 $\tan\delta$, 以期提高轮胎的抗湿滑性能, 降低轮胎的滚动阻力^[1-7]。有专利^[8]介绍, 采用有机硫给予体可以提高胶料的抗硫化返原性, 增大胶料模量, 减小压缩永久变形, 降低压缩温升。

促进剂TBzTD为二硫化四苄基秋兰姆, 是一种绿色、安全、环保、高效的硫化促进剂^[9-10]。本工作研究促进剂TBzTD对白炭黑补强天然橡胶(NR)/SSBR并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SVR3L, 越南产品; SSBR, 牌号E581, 日本旭化成公司产品; 炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 牌号1165MP, 索尔维精细化

工添加剂(青岛)有限公司产品; 偶联剂Si69, 浙江金茂橡胶助剂品有限公司产品; 硫黄, 无锡华盛橡胶新材料科技股份有限公司产品; 促进剂TBzTD, 江苏连连化学股份有限公司产品; 促进剂CBS, 科迈化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方			份
促进剂	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
CBS	3.5	3	2.5
TBzTD	0	0.5	1

注: 配方其余组分及用量为NR 35, SSBR 89.4, 炭黑N234 5, 白炭黑 90, 偶联剂Si69 9, 硫黄 1.2, 其他 36.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; 1.5 L切线型密炼机, 青岛测控科技有限公司产品; GT-M2000型硫化仪和GT-TS-2000-M型电子拉力机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; 阿克隆磨耗试验机, 江都市金都试验机械厂产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪, 日本上岛制作所产品。

1.4 混炼工艺

采用3段混炼工艺, 均在密炼机中进行混炼,

作者简介: 谢诚坚(1988—), 男, 浙江杭州人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 主要从事轿车轮胎的配方开发和生产管理

工作。

E-mail: 417308325@qq.com

填充因数为0.65,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一段混炼工艺为:加入生胶,塑炼30 s→加入白炭黑、偶联剂Si69等→压压砣混炼至 110°C →提压砣清扫→压压砣混炼至 150°C ,恒温100 s排胶,在开炼机上出片后停放24 h;二段混炼工艺为:加入一段混炼胶→压压砣混炼至 110°C →提压砣→压压砣混炼至 145°C ,恒温60 s排胶,在开炼机上出片后停放24 h;三段混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫磺、促进剂→压压砣混炼至 95°C ,提压砣清扫→压压砣混炼至 105°C 排胶,在开炼机上出片后停放24 h待用。

1.5 性能测试

(1) 动态力学性能。采用DMA仪进行温度扫描,测试条件为:频率 20 Hz,预应变 7%,当温度范围为 $-50\sim 10^\circ\text{C}$ 时,动应变为0.25%,当温度范围为 $10\sim 80^\circ\text{C}$ 时,动应变为2%。

(2) 其他性能均按照相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

促进剂TBzTD对胶料硫化特性的影响见表2。

表2 促进剂TBzTD对胶料硫化特性(160°C)的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼焦烧时间 $t_5(127^\circ\text{C})/\text{min}$	45.28	42.33	32.35
$\text{CRI}^{1)}/\text{s}^{-1}$	0.32	0.38	0.44

注:1) CRI为硫化速率, $\text{CRI}=100/(t_{90}-t_2)$ 。

胶料的门尼焦烧时间越长,加工安全性越好;CRI越大,胶料的硫化速率越大。从表2可以看出,随着促进剂TBzTD用量的增大,胶料的 t_5 逐渐缩短,硫化速率逐渐增大。

2.2 物理性能

促进剂TBzTD对硫化胶物理性能的影响见表3。

从表3可以看出:随着促进剂TBzTD用量的增大,硫化胶的硬度呈增大趋势,300%定伸应力和拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小,撕裂强度先增大后减小。

经过 $70^\circ\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后,随着促进剂TBzTD用量的增大,硫化胶的硬度呈增大趋势,300%定

表3 促进剂TBzTD对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	71	71	73
300%定伸应力/MPa	6.9	8.8	10.7
拉伸强度/MPa	15.6	16.5	17.2
拉断伸长率/%	594	544	468
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	70	73	62
70 $^\circ\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后			
邵尔A型硬度/度	72	72	74
300%定伸应力/MPa	9.5	10.3	12.0
拉伸强度/MPa	14.9	17.3	16.1
拉断伸长率/%	456	505	400
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	60	63	55
100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后			
邵尔A型硬度/度	73	75	76
300%定伸应力/MPa	9.5	10.9	13.0
拉伸强度/MPa	14.8	16.6	15.5
拉断伸长率/%	413	488	364
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	54	56	50

注:硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。

伸应力逐渐增大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小;当促进剂TBzTD用量为0.5份时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度最大,耐老化性能最好。

经过 $100^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后,随着促进剂TBzTD用量的增大,硫化胶的硬度和300%定伸应力逐渐增大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小;当促进剂TBzTD用量为0.5份时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度最大,耐老化性能最好。

2.3 耐磨性能

促进剂TBzTD对硫化胶耐磨性能的影响见表4。

表4 促进剂TBzTD对硫化胶阿克隆磨耗量的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
老化前	0.165 9	0.154 6	0.148 5
100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后	0.196 6	0.199 5	0.203 9

注:硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

从表4可以看出:老化前,随着促进剂TBzTD用量的增大,硫化胶的阿克隆磨耗量逐渐减小,耐磨性能提高;经过 $100^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后,2[#]配方硫化胶的阿克隆磨耗量与1[#]配方硫化胶相当,3[#]配方硫化胶的阿克隆磨耗量最大。

2.4 动态力学性能

促进剂TBzTD对硫化胶 $\tan\delta$ 的影响见表5。

表5 促进剂TBzTD对硫化胶 $\tan\delta$ 的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
0 ℃时			
$\tan\delta$	0.395	0.430	0.468
$\tan\delta$ 指数	100	109	118
60 ℃时			
$\tan\delta$	0.208	0.194	0.178
$\tan\delta$ 指数	100	93	86

注:同表3。

从表5可以看出,随着促进剂TBzTD用量的增大,硫化胶在0 ℃时的 $\tan\delta$ 逐渐增大,60 ℃时的 $\tan\delta$ 逐渐减小,这表明采用促进剂TBzTD可以提高轮胎的抗湿滑性能,降低轮胎的滚动阻力。

3 结论

在白炭黑补强NR/SSBR并用体系中,随着促进剂TBzTD用量的增大,胶料的门尼焦烧时间逐渐缩短,硫化速率逐渐增大,硫化胶的硬度呈增大趋势,300%定伸应力和拉伸强度逐渐增大,拉伸率逐渐减小,撕裂强度先增大后减小,耐老化性

能、耐磨性能和抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。

参考文献:

- [1] 周良玉,尹荔松,周克省,等. 白炭黑的制备,表面改性及应用研究进展[J]. 材料导报,2003,17(11):56-59.
- [2] 冯坤豪. 功能树脂对白炭黑填充SSBR/BR抗湿滑性能的影响[D]. 广州:华南理工大学,2019.
- [3] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [4] 杨玉琼. 溶聚丁苯橡胶的结构、性能、加工及应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2019.
- [5] 张静,黄义钢,张锡熙,等. 不同牌号溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(12):730-734.
- [6] 韩冬礼,杨嘉顺,刘毅,等. 新型硅烷偶联剂IMLV在绿色轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2022,69(10):764-768.
- [7] 孙鲁,张宏杨,徐文龙,等. 动态热机械分析仪测试条件对轮胎胎面胶动态力学性能分析的影响[J]. 橡胶科技,2019,17(11):645-648.
- [8] 刘辉,董兴旺,白浩,等. 一种种子口耐磨橡胶组合物及其混炼方法和轮胎[P]. 中国:CN 113881113A,2022-01-04.
- [9] 王志强,王飞,钱娟娟. 环保型橡胶促进剂TBzTD的应用与市场进展[J]. 中国橡胶,2010(19):34-37.
- [10] 刘亚娟,谭海生,谷金翠,等. 环保促进剂TBzTD对硫化天然胶乳胶膜的硫化性能及力学性能的影响[J]. 热带作物学报,2013,34(11):2278-2282.

收稿日期:2023-02-22

Effect of Accelerator TBzTD on Properties of NR/SSBR Blend Reinforced with Silica

XIE Chengjian, GAO Chao, XIONG Neng, WANG Chao, LIU Hui, DONG Xingwang, WANG Danling
(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of accelerator TBzTD on the properties of natural rubber (NR) /solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) blend reinforced with silica was studied. The results showed that in the NR/SSBR blends reinforced with silica, with the increase of the dosage of accelerator TBzTD, the Mooney scorch time of the compound was shortened, the curing rate increased, the modulus at 300% elongation and tensile strength of the vulcanizate increased, the elongation at break decreased, the tear strength increased at first and then decreased, the wear resistance and wet skid resistance were improved and the rolling resistance was reduced. When the dosage of accelerator TBzTD was 0.5 phr, the aging resistance of the compound was the best.

Key words: accelerator; silica; NR; SSBR; wear resistance; dynamic mechanical property; rolling resistance