

白炭黑用量对溶聚丁苯橡胶/钕系顺丁橡胶并用胶性能的影响

黄义钢, 韩丹, 王君, 孙钰, 王桂林

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究不同白炭黑用量对溶聚丁苯橡胶(SSBR)/钕系顺丁橡胶(NdBR)并用胶性能的影响。结果表明: 在SSBR/NdBR并用体系中, 随着白炭黑用量的增大, 胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 增大, 门尼焦烧时间和 t_{10} 缩短, t_{90} 延长; 硫化胶的硬度和100%定伸应力增大, 拉断伸长率、回弹值、DIN磨耗指数和动态切割量呈减小趋势, 拉伸强度和撕裂强度先增大后减小, 在白炭黑用量为80份时达到最大值; 硫化胶的玻璃化温度呈降低趋势, 0℃时的损耗因子($\tan\delta$)先增大后减小, 60℃时的 $\tan\delta$ 增大; 胶料的Payne效应增强, 白炭黑分散性下降; 硫化胶的湿地抓着性能先提高后降低, 当白炭黑用量为110份时达到最佳。

关键词: 白炭黑; 溶聚丁苯橡胶; 钕系顺丁橡胶; 硫化特性; 物理性能; 动态粘弹性; 湿地抓着性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1; TQ333.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)06-0346-07

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.06.0346



1992年, 法国米其林公司将沉淀法白炭黑加偶联剂应用于轮胎胎面胶中, 轮胎表现出滚动阻力低、抗湿滑性能好的特性, 从而开创了“绿色轮胎”技术的先河^[1-3]。2012年11月1日, 欧盟在全球率先颁布实施了欧盟轮胎标签法规, 对轮胎湿地抓着性能、滚动阻力和行驶通过噪声进行等级划分。随后全球部分国家和地区也相继颁布了相应的轮胎标签法^[4], 我国于2016年颁布实施了与欧盟轮胎标签法规等同的《轮胎分级标准》, 开展了绿色轮胎标签管理, 引导消费者选用绿色轮胎, 推动国内轮胎行业向绿色环保方向发展。各国轮胎标签法规的颁布进一步奠定了白炭黑在新一代绿色轮胎中应用的重要地位^[5]。

自白炭黑在绿色轮胎中成功应用30年来, 各大白炭黑生产企业将白炭黑的合成与改性研发作为产品研究的重点, 各种型号的白炭黑产品层出不穷, 如不同比表面积的黑白炭黑、预改性白炭黑等^[6]。不同型号的白炭黑在结构和化学性质方面

存在很大差异, 并对胶料的加工性能、硫化胶的物理性能和动态力学性能有着重要影响^[7-9]。

本工作研究不同白炭黑用量对溶聚丁苯橡胶(SSBR)^[10-11]/钕系顺丁橡胶(NdBR)^[12]并用胶的加工性能、硫化特性、物理性能、动态粘弹性能和湿地抓着性能的影响, 以期获得白炭黑用量对SSBR/NdBR并用胶主要性能的影响规律, 为绿色轮胎配方的开发提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号SOL5251H, 韩国锦湖石化公司产品; NdBR, 牌号CB24, 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品; 高分散性白炭黑, 牌号Zeosil®1165MP, 索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品; 炭黑N375, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 液体硅烷偶联剂Si75, 景德镇宏柏化学科技有限公司产品; 重质环烷油, 牌号NYTEX-4700, 瑞典NYNAS石油有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

如表1所示, 7组试验配方在典型绿色轮胎

作者简介: 黄义钢(1976—), 男, 江西高安人, 青岛双星轮胎工业有限公司正高级工程师, 硕士, 主要从事子午线轮胎配方设计及技术管理工作。

E-mail: hyg769@163.com

表1 试验配方 份

组 分	配方编号						
	A	B	C	D	E	F	G
SSBR	80	80	80	80	80	80	80
NdBR	20	20	20	20	20	20	20
炭黑N375	3	3	3	3	3	3	3
白炭黑	60	70	80	90	100	110	120
偶联剂Si75	4.8	5.6	6.4	7.2	8	8.8	9.6
重质环烷油	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
其他	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5

胎面胶配方基础上调整白炭黑用量与相应的偶联剂用量,其余配合剂全部相同。其中,生胶体系的SSBR采用分子链末端功能化改性的SOL5251H,它可增强与白炭黑的反应结合能力,强化白炭黑对降低轮胎滚动阻力和提高抗湿滑性能的贡献。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;BB-L1600IM型密炼机,日本神户制钢公司产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度计、PREMIER MDR型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A硬度计,美国Wallace仪器有限公司产品;Digi test II型高低温回弹试验机,德国博锐仪器有限公司产品;GT-70120D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品;FR-7225型RTM摩擦试验机,日本上岛制作所株式会社产品。

1.4 试样制备

胶料采用3段混炼工艺在密炼机中进行混炼,其中白炭黑分2段投料。

一段混炼工艺(转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)为:生胶、小料、炭黑、4/5白炭黑和4/5偶联剂→重质环烷油→变转速恒温混炼($150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 180\text{ s}$)→排胶,转至开炼机上压片。一段混炼胶停放2 h后进行二段混炼。

二段混炼工艺(转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)为:一段混炼胶、1/5白炭黑和1/5偶联剂→变转速恒温混炼($145\text{ }^{\circ}\text{C}\times 120\text{ s}$)→排胶,转至开炼机上压

片。二段混炼胶停放2 h后进行三段混炼。

三段混炼工艺(转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)为:二段混炼胶、硫黄和促进剂→混炼至 $95\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶,转至开炼机上压片。

三段混炼胶停放8 h后在平板硫化机上硫化,硫化温度为 $161\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力为 10 MPa ,回弹值测试试样的硫化时间为 30 min ,其余试样的硫化时间均为 20 min 。

1.5 测试分析

(1)DMA分析。采用拉伸模式,测试条件为:频率 10 Hz ,预拉伸 7% ,动应变 0.25% ,扫描温度范围 $-40\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2)RPA分析。混炼胶应变扫描测试条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0.7\%\sim 42\%$ 。

(3)湿地抓着性能。采用RTM摩擦试验机,测试条件为:载荷 30 N ,速度 $30\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$,滑移率 $0\sim 40\%$,砂纸型号 120目($125\text{ }\mu\text{m}$)。预磨2次后循环5次,取5次摩擦因数的平均峰值,用以表征和预测轮胎的实际制动性能。

(4)胶料的其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

白炭黑用量对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间(t_s)的影响如图1和2所示, R^2 为相关因数。

从图1可以看出,随着白炭黑用量的增大,胶

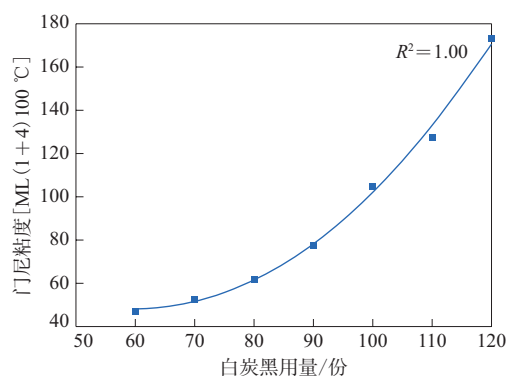
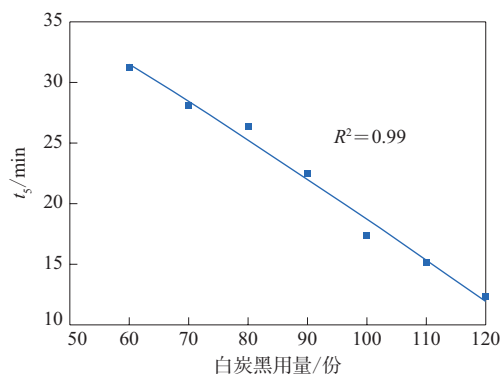


图1 白炭黑用量对胶料门尼粘度的影响

图2 白炭黑用量对胶料 t_5 的影响

料的门尼粘度逐渐增大,且白炭黑用量越大,门尼粘度增大趋势越明显。分析认为,随着白炭黑用量的增大,混炼胶的含胶率降低,白炭黑均匀分散难度增大,白炭黑因团聚造成白炭黑之间的相互作用显著增大,从而导致胶料的门尼粘度显著增大。

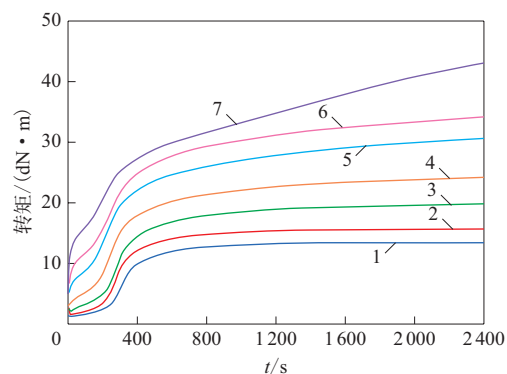
从图2可以看出,随着白炭黑用量的增大,胶料的 t_5 呈线性缩短趋势,加工安全性降低。分析认为,随着白炭黑用量的增大,填料分散性下降,使得白炭黑团聚严重,导致模量增大,出现假焦烧现象^[13]。

胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间与白炭黑用量的 R^2 分别为1.00和0.99,相关性均较好。

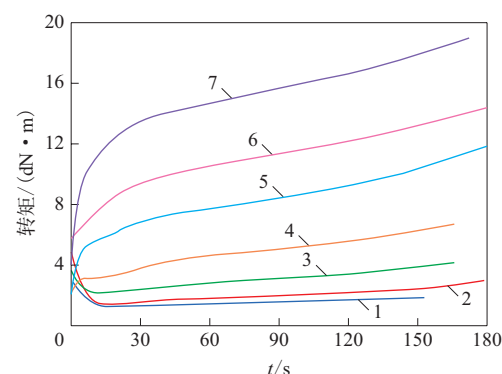
2.2 硫化特性

白炭黑用量对胶料硫化特性(161 °C)的影响如图3—6所示, t 为时间。

从图3—6可以看出,随着白炭黑用量的增大,胶料的 F_L 和 F_{max} 增大,硫化诱导时间(t_{i0})缩短, t_{90} 延长,硫化曲线由平坦型逐渐转变为上升型。分析认为,随着白炭黑用量的增大,胶料的模量增大,使得 F_{max} 增大;在受热条件下随着白炭黑用量的增大,白炭黑的絮凝程度增大,导致 t_{i0} 缩短;当白炭黑用量不小于90份时,在硫化诱导期可观察到明显的驼峰,如图3(b)所示,较大的驼峰表示白炭黑颗粒/聚集体絮凝程度较大,即 F_L 急剧增大,因而填料-填料相互作用增强;白炭黑表面的极性硅羟基为弱酸性,可吸附呈碱性的促进剂,对活性剂氧化锌也有一定的吸附性,随着白炭黑用量的增大,吸附的小分子物质增加,使得硫化速度减慢, t_{90} 延长。



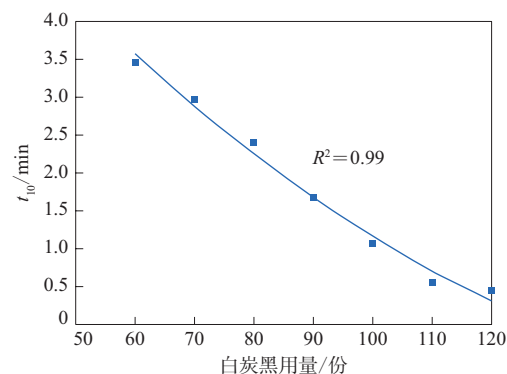
(a) 全图



(b) 局部

白炭黑用量/份:1—60;2—70;3—80;4—90;5—100;
6—110;7—120。

图3 不同白炭黑用量胶料的硫化曲线

图4 白炭黑用量对胶料 t_{10} 的影响

胶料的 F_L , F_{max} 和 t_{90} 与白炭黑用量的 R^2 分别为1.00,0.99和0.96,相关性均较好。

2.3 物理性能

白炭黑用量对硫化胶物理性能的影响如图7—12所示。

从图7—12可以看出:随着白炭黑用量的增大,硫化胶的硬度和100%定伸应力呈增大趋势;拉

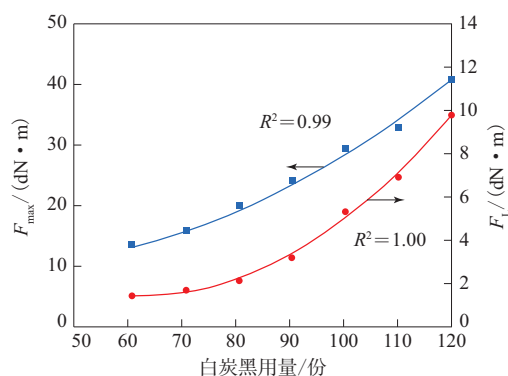


图5 白炭黑用量对胶料转矩的影响

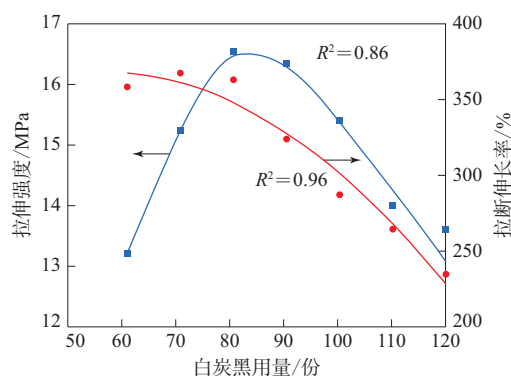


图8 白炭黑用量对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

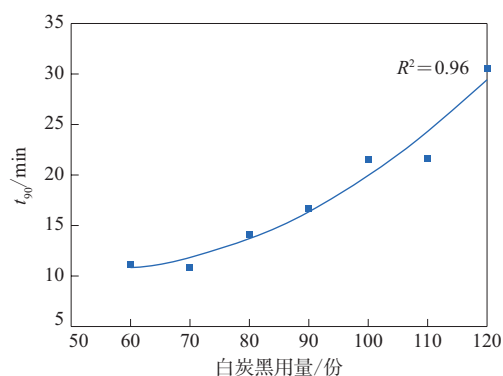
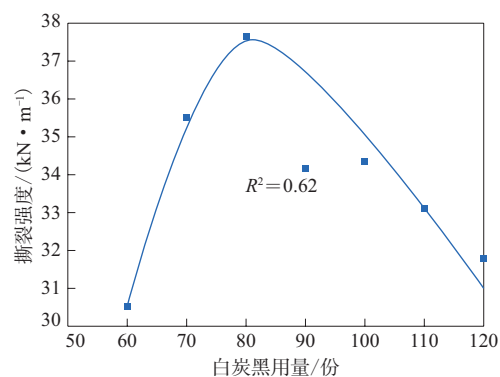
图6 白炭黑用量对胶料 t_{90} 的影响

图9 白炭黑用量对硫化胶撕裂强度的影响

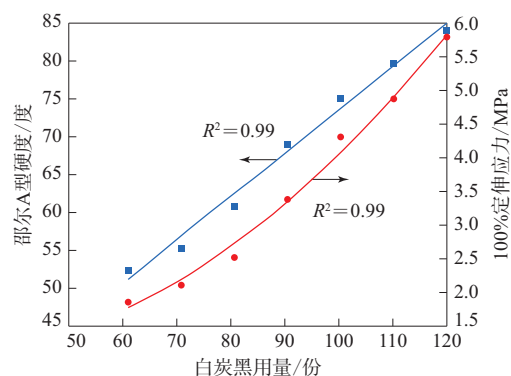


图7 白炭黑用量对硫化胶硬度和100%定伸应力的影响
断伸长率、回弹值、DIN磨耗指数和动态切割量呈减小趋势,这表明耐磨性能下降,动态抗切割性能提高;拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,在白炭黑用量为80份时达到最大值。

硫化胶的硬度、100%定伸应力、拉断伸长率、回弹值、DIN磨耗指数和动态切割量与白炭黑用量的 R^2 在0.96以上,相关性均较好。

2.4 动态粘弹性能

2.4.1 DMA

白炭黑用量对硫化胶DMA曲线的影响如图

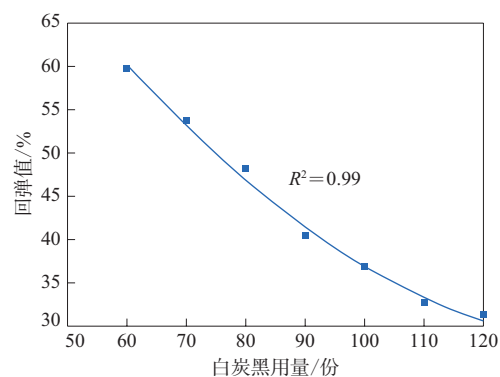


图10 白炭黑用量对硫化胶回弹值的影响

13—16所示, T_g 为玻璃化温度, $\tan\delta$ 为损耗因子。

通常以 T_g 表征胶料的耐寒性能,其值越低,耐寒性能越好;以0℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;以60℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的滚动阻力,其值越大,滚动阻力越高。

从图13—16可以看出,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的 T_g 呈降低趋势,0℃时的 $\tan\delta$ 先增大后减小,60℃时的 $\tan\delta$ 呈增大趋势。分析认为,随着白炭黑用量的增大,白炭黑分散性下降,填料对橡胶大分子的束缚作用减弱;加之白炭黑对促

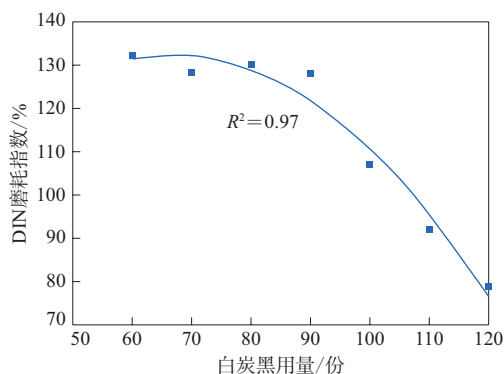


图11 白炭黑用量对硫化胶DIN磨耗指数的影响

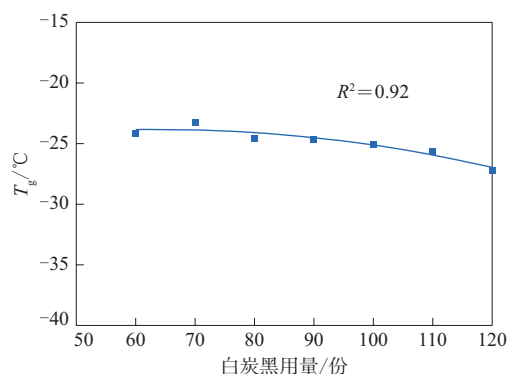
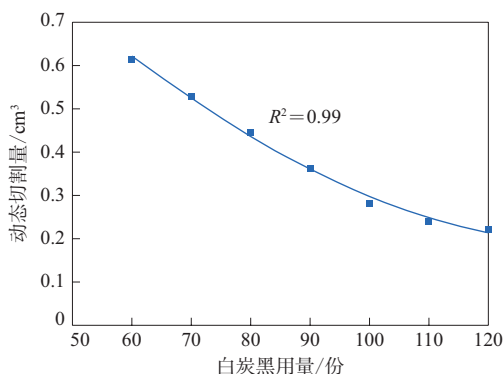
图14 白炭黑用量对硫化胶 T_g 的影响

图12 白炭黑用量对硫化胶动态切割量的影响

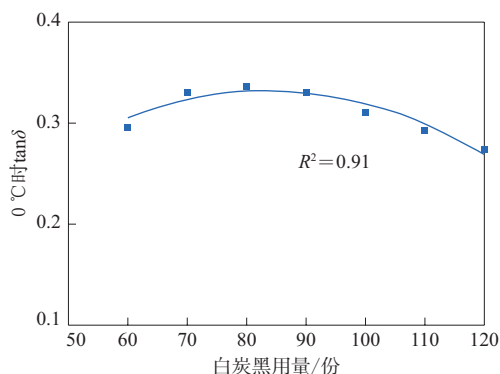
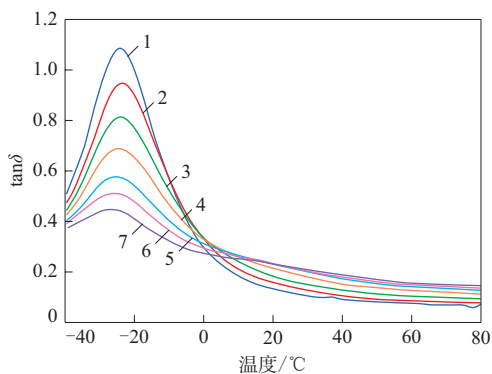


图15 白炭黑用量对硫化胶0 °C时tan δ的影响



注同图3。

图13 不同白炭黑用量硫化胶的tan δ-温度曲线

进剂、氧化锌等小分子的吸附,使得整个体系的硫化交联程度降低,交联键对橡胶大分子的束缚作用减弱,橡胶大分子在更低的温度下仍具有活性,使得tan δ峰左移,即 T_g 降低;在 T_g 点处,橡胶大分子链段处于冻结状态,随着白炭黑用量的增大,胶料的含胶率逐渐下降,结合胶含量相对增大,被白炭黑结合后的橡胶在 T_g 点附近呈玻璃态,故而损耗减少,导致tan δ曲线峰值减小。

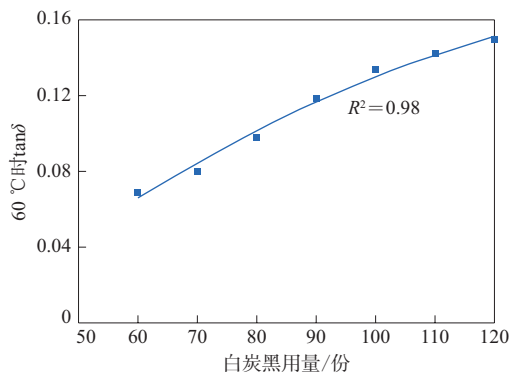


图16 白炭黑用量对硫化胶60 °C时的tan δ的影响

硫化胶60 °C时的tan δ与白炭黑用量的 R^2 为0.98,相关性较好。

2.4.2 RPA

白炭黑用量对胶料Payne效应的影响如图17和18所示, G' 为储能模量, $\Delta G'$ 为应变0.7%时的 G' 与应变42%时的 G' 差值。

在胶料的应变扫描过程中, G' 随应变增大而下降的现象称为Payne效应,白炭黑填充的胶料一般可通过Payne效应来判断填料的分散性。

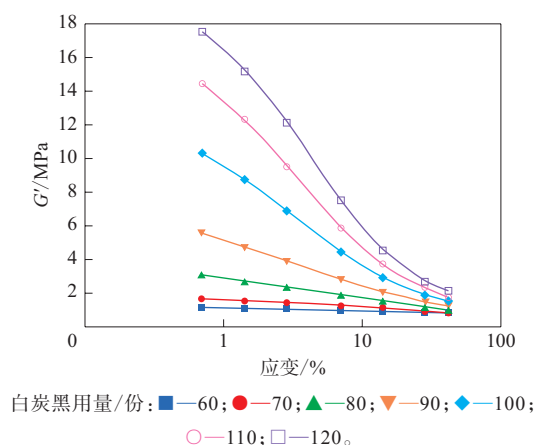
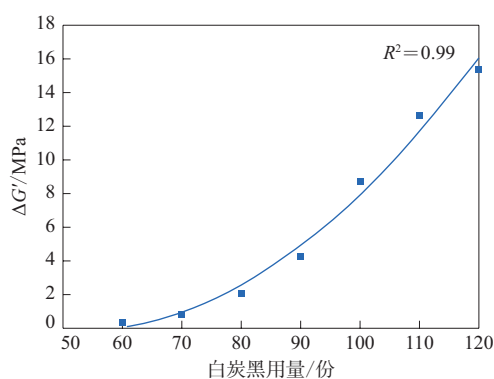


图17 不同白炭黑用量胶料的应变扫描曲线

图18 白炭黑用量对胶料 $\Delta G'$ 的影响

从图17和18可以看出,随着白炭黑用量的增大,胶料的Payne效应增强, $\Delta G'$ 增大,填料-填料之间的相互作用力增大,白炭黑分散性下降。

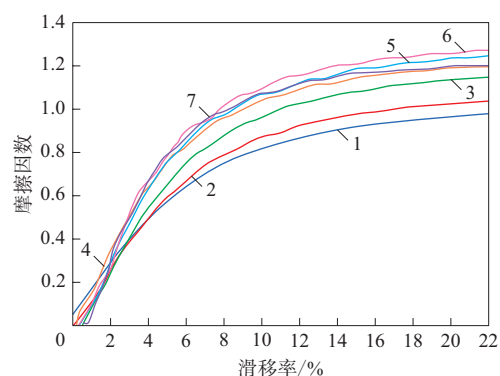
胶料的 $\Delta G'$ 与白炭黑用量的 R^2 为0.99,相关性较好。

2.5 湿地抓着性能

白炭黑用量对硫化胶湿地抓着性能的影响如图19和20所示。

采用RTM摩擦试验机通过材料试验评价胎面胶的摩擦性能,可以模拟轮胎在干地、湿地和冰面3种路面的抓着性能。

从图19和20可以看出,随着白炭黑用量的增大,胶料的最大摩擦因数先增大后减小,在白炭黑用量为110份时达到最大值。由此表明,在SSBR/NdBR并用体系中,随着白炭黑用量的增大,胶料的湿地抓着性能先提高后降低,在白炭黑用量为110份时达到最佳。



注同图3。

图19 不同白炭黑用量胶料的摩擦因数-滑移率曲线

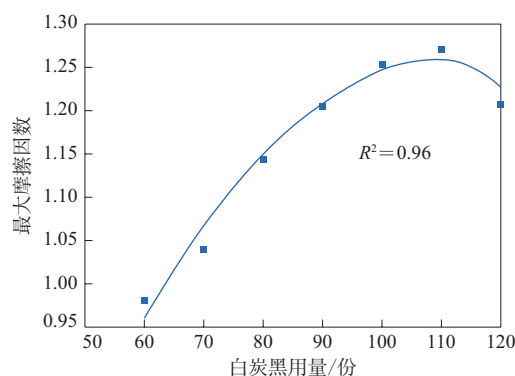


图20 白炭黑用量对胶料最大摩擦因数的影响

3 结论

(1) 在SSBR/NdBR并用体系中,随着白炭黑用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐增大,且白炭黑用量越大,门尼粘度增大趋势越明显; t_5 呈线性缩短的趋势,加工安全性大大降低。胶料的门尼粘度和 t_5 与白炭黑用量的 R^2 分别为1.00和0.99,相关性均较好。

(2) 在SSBR/NdBR并用体系中,随着白炭黑用量的增大,胶料的 F_L 和 F_{max} 增大, t_{10} 缩短, t_{90} 延长,硫化曲线由平坦型逐渐转变为上升型。胶料的 F_L , F_{max} 和 t_{90} 与白炭黑用量的 R^2 在0.96以上,相关性均较好。

(3) 在SSBR/NdBR并用体系中,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉伸伸长率、回弹值、DIN磨耗指数和动态切割量呈减小趋势,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,在白

炭黑用量为80份时达到最大值。硫化胶的硬度、100%定伸应力、拉断伸长率、回弹值、DIN磨耗指数及动态切割量与白炭黑用量的 R^2 在0.96以上,相关性均较好。

(4)在SSBR/NdBR并用体系中,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的 T_g 呈降低趋势,0℃时的 $\tan\delta$ 先增大后减小,60℃时的 $\tan\delta$ 增大;胶料的Payne效应增强,填料-填料之间的相互作用力增大,白炭黑分散性下降。胶料60℃时的 $\tan\delta$ 和 $\Delta G'$ 与白炭黑用量的 R^2 在0.98以上,相关性较好。

(5)在SSBR/NdBR并用体系中,随着白炭黑用量的增大,胶料的湿地抓着性能先提高后降低,当白炭黑用量为110份时达到最佳。

参考文献:

- [1] 李花婷,赵天琪,陈名行.绿色轮胎与橡胶新材料[J].科学通报,2016(61):3303.
- [2] 吴荣懿,施利毅,朱惟德,等.偶联剂/白炭黑补强体系对天然橡胶硫化和力学性能的影响[J].上海大学学报(自然科学版),2010,16(4):423-428.
- [3] 肖建斌,朱鹏刚,邵亮.白炭黑/偶联剂补强胶料的力学与疲劳性能[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2005,26(6):504-506.
- [4] YATSUYANAGI F, SUZUKI N, ITO M, et al. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems[J]. Polymer, 2001, 42 (23) : 9523-9529.
- [5] 朱永康.绿色轮胎用白炭黑需求量稳步增长[J].橡胶科技,2019,17(12):63.
- [6] 王检,刘力.不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J].橡胶工业,2019,66(2):106-110.
- [7] 王丹灵,宋义虎,冯杰,等.白炭黑的特性及其硅烷化反应机理和混炼工艺[J].轮胎工业,2020,40(9):11-15.
- [8] 邵红琪,尉行,贺昊皓,等.溶聚丁苯橡胶种类对高填充白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料性能的影响[J].轮胎工业,2019,39(11):670-673.
- [9] 李清江,冯文颖,谭晓东,等.聚丙烯/纳米二氧化硅复合材料性能的研究[J].塑料科技,2020,48(1):90-93.
- [10] 汪多仁,吉林.溶聚丁苯橡胶的开发与应用进展[J].广东橡胶,2012(3):17-22.
- [11] 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.
- [12] 崔小明.我国稀土顺丁橡胶生产技术进展及市场前景[J].上海化工,2016,41(2):1-6.
- [13] 李华.白炭黑硅烷化程度对胶料性能及轮胎滚动阻力的影响[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.

收稿日期:2023-01-18

Effect of Silica Dosage on Properties of SSBR/NdBR Blends

HUANG Yigang, HAN Dan, WANG Jun, SUN Zheng, WANG Guilin

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: The effect of different silica dosages on the properties of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) /Nd cis-polybutadiene rubber (NdBR) blends was studied. The results showed that in the SSBR/NdBR blend, as the dosage of silica increased, the Mooney viscosity, F_L and F_{max} of the compound increased, the Mooney scorch time and t_{10} were shortened, and t_{90} was prolonged. With the increase of silica dosage, the hardness and modulus at 100% elongation of the vulcanizate increased, the elongation at break, rebound value, DIN wear index and dynamic cutting amount decreased, the tensile strength and tear strength increased at first, reached the maximum value when the dosage of silica was 80 phr, and then decreased, the glass transition temperature of the vulcanizate tended to decrease, the loss factor ($\tan\delta$) at 0℃ increased at first and then decreased, the $\tan\delta$ at 60℃ increased, the Payne effect of the compound was enhanced, and the dispersion of silica deteriorated. In addition, the wet grip property of the vulcanizate was improved at first and then decreased, and reached its best when the dosage of silica was 110 phr.

Key words: silica; SSBR; NdBR; vulcanization characteristic; physical property; dynamic viscoelastic property; wet grip property