

硅烷改性液体聚丁二烯橡胶在白炭黑填充胎面胶中的应用

刘文国,董康,赵晓东,陈亚婷,王鹭飞,许婧婧,梁雪

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究硅烷改性液体聚丁二烯橡胶Polyvest EP ST-E 60(简称ST-E 60)在白炭黑填充胎面胶中的应用。结果表明:采用ST-E 60等量替代环烷油,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长, F_L 和 F_{max} 减小, t_{90} 缩短,Payne效应减弱,白炭黑的分散性改善;硫化胶的耐磨性能提高,回弹值增大,动态生热降低;在胎面胶配方体系中白炭黑用量越大,ST-E 60对胶料性能的改善效果越明显。

关键词:硅烷改性液体聚丁二烯橡胶;白炭黑;胎面胶;耐磨性能;动态性能

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺4

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2024)04-0223-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2024.04.0223



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,随着国内汽车行业的飞速发展,人们对于拥有卓越汽车驾驶体验的需求越来越高,而超高制动性能已成为众多车主追求的安全驾驶性能之一。轮胎作为汽车与路面接触的唯一部件,直接影响着汽车的驾驶性能。众所周知,白炭黑填充胎面胶的配方设计能够显著提高轮胎的制动性能,尤其是抗湿滑性能,白炭黑填充量对其影响很大。填充高用量白炭黑的配方设计已成为目前提升高性能轮胎操控性能最常见的手段之一。但是,高用量白炭黑填充方式一方面会使混炼胶的加工变得更困难,另一方面,即使采用硅烷偶联剂改性白炭黑,也会存在因极性填料团聚导致的分散困难而产生硫化胶的滞后损失显著增大、耐磨性能下降等问题。因此,在传统硅烷偶联剂改性白炭黑的配合方式上进一步改善白炭黑的分散性,从而提高胎面胶的综合性能,是近年来轮胎配方设计人员研究的重要课题之一^[1-6]。

Polyvest EP ST-E 60(简称ST-E 60)是一种以三乙氧基硅烷封端改性的液体聚丁二烯橡胶,因其具有较小的相对分子质量和极低的玻璃化温度

(T_g), T_g 约为 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$,所以在常温下呈流体状态,在胶料混炼过程中可以替代操作油作为增塑剂,从而改善胶料的加工性能。而另一方面,ST-E 60因分子链末端的硅烷改性特点,使其可与白炭黑表面的硅羟基发生反应,又由于其大分子链的空间位阻效应,因此能够显著削弱与其结合的白炭黑粒子重新附聚形成填料网络的“絮凝效应”^[7]。在硫化阶段,ST-E 60作为一种聚合物又可以与橡胶大分子链产生共硫化作用,提高白炭黑与聚合物之间的相互作用力,从而提高白炭黑的分散性,降低胶料的Payne效应,进而减小胶料的滞后损失,提高胶料的耐磨性能^[8]。

本工作研究ST-E 60在白炭黑填充胎面胶中的应用效果及作用机理。

1 实验

1.1 主要原材料

末端改性溶聚丁苯橡胶(SSBR),苯乙烯基含量为22%,乙烯基含量为43%,锦湖化学公司产品;白炭黑,牌号I165MP,山东联科科技股份有限公司产品;硅烷偶联剂TESPT,威海市和谐硅业有限公司产品;环烷油,牌号V700,宁波汉圣化工有限公司产品;ST-E 60,平均相对分子质量约为 $3\ 200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的动力粘度为 $7\ 000\sim$

作者简介:刘文国(1990—),男,甘肃武威人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,学士,主要从事轮胎橡胶材料的研究与配方设计开发工作。

E-mail:13793976010@139.com

15 000 mPa · s,赢创工业集团产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示,其中硅烷偶联剂TESPT和ST-E 60的用量分别为白炭黑用量的16%和10%。在系列1的两个配方中,白炭黑用量均为80份,1-B配方采用8份ST-E 60等量替代环烷油;在系列2的两个配方中,白炭黑用量均增至120份,2-B配方采用12份ST-E 60等量替代环烷油。

组 分	表1 试验配方 份			
	配方编号			
	1-A	1-B	2-A	2-B
改性SSBR	100	100	100	100
白炭黑	80	80	120	120
硅烷偶联剂TESPT	12.8	12.8	19.2	19.2
环烷油	37.5	29.5	57.5	45.5
ST-E 60	0	8	0	12
其他	13.5	13.5	13.5	13.5

1.3 主要设备和仪器

HF320型密炼机,德国HF机械有限公司产品;XM270型密炼机,大连橡塑机械股份有限公司产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪、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;Instron 5965型万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A硬度计,英国Wallace仪器公司产品;Digi test II型回弹试验机,德国博锐仪器公司产品;DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;METER 4000型动态压缩生热分析仪和EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用2段混炼工艺。一段混炼在HF320型密炼机中进行,混炼工艺为:加入生胶和白炭黑、硅烷偶联剂TESPT及其他小料→压压砣30 s,转子转速为50 r · min⁻¹→提压砣,加环烷油和ST-E 60,转子转速为40 r · min⁻¹→压压砣60 s或温度达到130 °C→提压砣→压压砣至140 °C→提压砣→压压砣至145 °C进入恒温混炼,保持120 s后排气,挤出机下片,停放4 h。二段混炼在XM270型密炼机中进行,转子转速为25 r · min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→压压砣20 s→提压砣加硫黄、促进剂→压

压砣35 s→提压砣→压压砣至105 °C排气,开炼机下片冷却。

胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为161 °C×20 min。

1.5 性能测试

(1)RPA应变扫描。测试条件为:频率 1 Hz,温度 60 °C,应变范围 0.7%~42%。

(2)DMA温度扫描。测试条件为:应变 (7.0±0.25)%,温度范围 -40~80 °C,升温速率 2 °C · min⁻¹。

(3)压缩生热。测试条件为:冲程 4.45 mm,负荷 25 kg,初始温度 55 °C,频率 30 Hz,试验时间 25 min。

(4)其他性能均按照相应的国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表2所示。

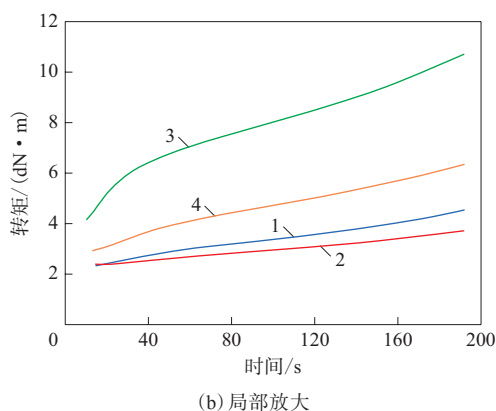
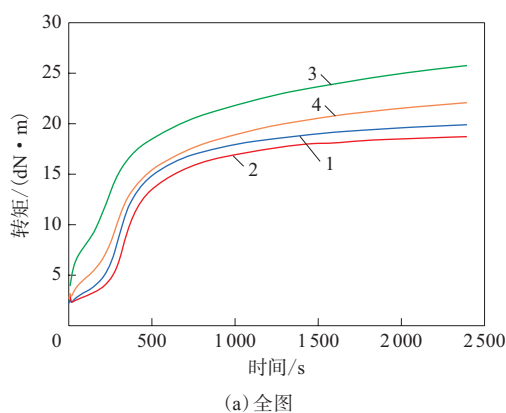
项 目	表2 胶料的硫化特性			
	配方编号			
	1-A	1-B	2-A	2-B
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	82	77	90	84
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	32.45	39.36	20.35	27.53
硫化仪数据(161 °C)				
F_L /(dN · m)	2.30	2.20	3.90	2.90
F_{max} /(dN · m)	19.91	18.73	25.78	22.09
t_{s2} /min	3.0	3.9	0.5	1.9
t_{40} /min	5.2	5.7	4.0	5.0
t_{90} /min	17.9	17.3	24.5	22.5

从表2可以看出:在两个系列配方中,与A配方胶料相比,B配方胶料的门尼粘度和 F_L 均减小, t_5 延长,说明采用ST-E 60等量替代环烷油可以改善胶料的加工性能。

分析认为:(1)ST-E 60的粘度和相对分子质量均远大于环烷油,但是其替代使用后表现出来的增塑效果却优于环烷油,这可能是因为使用ST-E 60后,在原体系硅烷偶联剂改性白炭黑的基础上,还有部分未被硅烷改性的白炭黑粒子被ST-E 60进行了改性,整个体系中填料粒子之间的“絮凝效应”进一步减弱,因此胶料的门尼粘度减小,加工性能得到改善;与A配方胶料相比,系列2中的B配

方胶料的门尼粘度降幅大于系列1中的B配方胶料,说明在白炭黑填充量较大的配方中,采用ST-E 60对胶料加工性能的改善效果更好;(2)ST-E 60作为一个聚合物,在硫化阶段会有部分参与交联反应,造成整个体系中硫黄和促进剂的“稀释”,从而使胶料的硫化速度变慢, t_5 延长;(3)因填料粒子之间的“絮凝效应”减弱,胶料在127 °C高温下受热后,在进入热硫化期前的硫化诱导期,即焦烧时期,单位时间内胶料门尼粘度的上升幅度有所减小,从而造成胶料的 t_5 明显延长。

胶料的硫化曲线(161 °C)如图1所示。



配方编号:1—1-A;2—1-B;3—2-A;4—2-B。

图1 胶料的硫化曲线

从图1(a)可以看出,4种配方胶料均呈现典型的白炭黑填充体系胶料硫化曲线的特征,即与传统的炭黑填充体系胶料相比,白炭黑填充体系胶料的转矩在硫化诱导期不存在明显的先减小后增大的趋势,这与体系中填料粒子因受热而产生明显的“絮凝效应”有关。在两个系列配方中,与A配方胶料相比,B配方胶料的硫化速度减缓, $F_{\max}$

减小, t_{90} 缩短,胶料在硫化时能更快地进入硫化平坦期,而且白炭黑填充量较大的系列2中这种变化趋势更明显。分析认为,造成这种现象的主要原因与加入ST-E 60后胶料 t_5 延长的原因基本一致。

从图1(b)可以看出,与A配方胶料相比,系列2中的B配方胶料的硫化曲线斜率减小的程度明显大于系列1中的B配方胶料,说明在高用量白炭黑填充体系中加入ST-E 60更有利于降低填料粒子之间的“絮凝效应”。

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	配方编号			
	1-A	1-B	2-A	2-B
邵尔A型硬度/度	64	64	76	74
100%定伸应力/MPa	2.84	3.22	3.94	3.90
300%定伸应力/MPa	14.44	15.31	15.46	15.48
拉伸强度/MPa	18.15	19.74	16.66	16.67
拉断伸长率/%	349	365	322	321
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	34	29	30
DIN磨耗指数	141	159	90	116
回弹值(25 °C)/%	41.4	46.4	28.6	34.6

从表3可以看出:与A配方胶料相比,系列1中的B配方胶料的硬度和撕裂强度相同,其他物理性能提高,系列2中的B配方胶料的硬度减小,撕裂强度略有增大,DIN磨耗指数和回弹值明显增大,且增幅远大于系列1中的B配方胶料,其他物理性能基本相当。

从机理上分析,采用ST-E 60替代环烷油后引起胶料性能变化的主要因素有:(1)ST-E 60的相对分子质量大于环烷油,其作为增塑剂加入后,更高相对分子质量的“增塑剂”加入会使胶料的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和耐磨性能提高;

(2)ST-E 60作为一个聚合物,会参与交联反应,相比原体系,因“稀释”作用降低了促进剂、硫黄等在体系中的浓度,从而导致交联密度减小,使得胶料的硬度、100%和300%定伸应力和回弹值减小;

(3)ST-E 60的加入使白炭黑填充体系中白炭黑的改性程度进一步提升,减小了填料之间的相互作用力,增大了聚合物与填料之间的相互作用力,使胶料的Payne效应降低,导致胶料的硬度减小,而100%

和300%定伸应力、回弹值增大,耐磨性能提高。

综合以上对比结果,分析得出相比因素1和2,因素3对胶料性能的影响程度更大,是引起整个配方体系中胶料性能变化的主导因素。采用ST-E 60替代环烷油后,在胶料强伸性能不降低的情况下,耐磨性能提高,回弹值增大,且在胎面胶配方体系中白炭黑填充量越大,ST-E 60对胶料耐磨性能和回弹值的改善效果越明显。

2.3 动态性能

2.3.1 RPA应变扫描

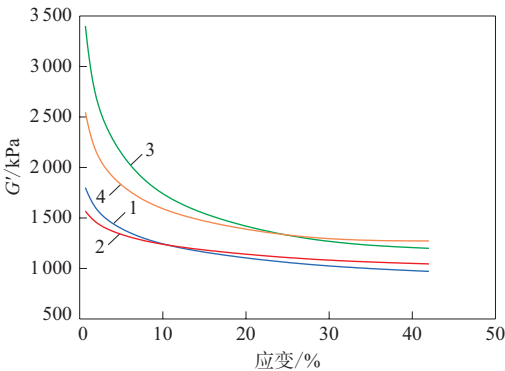
胶料的RPA应变扫描结果可以反映胶料的Payne效应。Payne效应越弱,填料的分散性越好,填料之间的相互作用力被削弱,填料与聚合物之间的相互作用力增大,这有利于提高胶料性能,降低动态生热^[9]。

胶料的RPA应变扫描结果如表4所示, G' 为储能模量, $G_{0.7\%}'$ 和 $G_{42\%}'$ 分别为应变0.7%和42%的 G' , $\Delta G'$ 为 $G_{0.7\%}'$ 与 $G_{42\%}'$ 之差, $\tan\delta$ 为损耗因子, $\tan\delta_{\max}$ 为 $\tan\delta$ 最大值。胶料的 G' 和 $\tan\delta$ 与应变的关系曲线分别如图3和4所示。

从表4、图3—4可以看出:在两个系列配方中,与A配方胶料相比,B配方胶料的 $\Delta G'$ 和 $\tan\delta_{\max}$ 均明显减小。其中1系列的B配方胶料的 $\Delta G'$ 和 $\tan\delta_{\max}$

表4 胶料的RPA应变扫描结果

项 目	配方编号			
	1-A	1-B	2-A	2-B
$G_{0.7\%}'/\text{kPa}$	1 797	1 565	3 400	2 544
$G_{42\%}'/\text{kPa}$	968	1 042	1 197	1 270
$\Delta G'/\text{kPa}$	829	523	2 203	1 274
$\tan\delta_{\max}$	0.149	0.113	0.265	0.196



注同图1。

图3 胶料的 G' -应变曲线

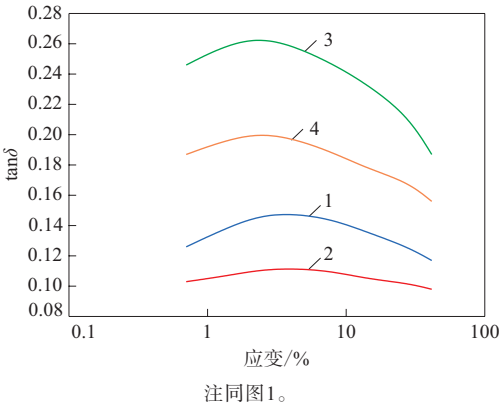


图4 胶料的 $\tan\delta$ -应变曲线

分别减小了37%和24.2%,2系列的B配方胶料的 $\Delta G'$ 和 $\tan\delta_{\max}$ 分别减小了42.2%和26.0%。2系列中胶料的Payne效应($\Delta G'$)和 $\tan\delta_{\max}$ 下降程度均大于1系列,这说明在白炭黑填充量较大的体系中,ST-E 60对胶料Payne效应和 $\tan\delta$ 的改善效果更明显。

2.3.2 DMA温度扫描

硫化胶的DMA温度扫描可以表征橡胶复合材料的动态粘弹性能,在两个系列配方中如果生胶体系与填料体系一致,在低温阶段的 T_g 越高,高温阶段的 $\tan\delta$ 越小,说明填料在聚合物中的分散性越好,动态生热越低。

硫化胶的DMA温度扫描结果见表5和图5。

表5 硫化胶的DMA温度扫描结果

项 目	配方编号			
	1-A	1-B	2-A	2-B
$T_g/^\circ\text{C}$	-17.3	-17.4	-19.8	-20.3
$\tan\delta_{\max}$	1.024	1.126	0.668	0.808
70 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$	0.102	0.088	0.156	0.131

从表5和图5可以看出:两个系列配方中,与A配方胶料相比,B配方胶料的 $\tan\delta_{\max}$ 明显增大,而70 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 明显减小。其中1系列中的B配方胶料的 $\tan\delta_{\max}$ 增大10%,70 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 减小13.7%,2系列中的B配方胶料的 $\tan\delta_{\max}$ 增大21%,70 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 减小16%。2系列中胶料的 $\tan\delta_{\max}$ 增幅和70 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 降幅均明显大于1系列胶料,这说明在白炭黑填充量越大的体系中,ST-E 60对胶料的分散性和 $\tan\delta$ 的改善效果更明显。

硫化胶的DMA分析结果与胶料的RPA分析结果的变化趋势基本一致。此外,对比胶料的 T_g 可以看出,加入ST-E 60后胶料的 T_g 略有降低,这主要

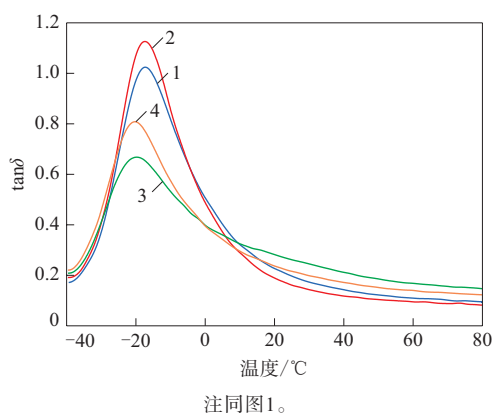


图5 硫化胶的DMA温度扫描曲线

与ST-E 60的 T_g 较低有关,加入后可使得整个体系的 T_g 降低,但因其其在配方体系中的用量较小,对整个体系的 T_g 影响较小。

2.3.3 压缩生热

1-A, 1-B, 2-A和2-B配方硫化胶的压缩温升分别为21.5, 20.4, 27.7和26.4 °C。可以看出,在两个系列配方中,与A配方胶料相比,B配方胶料压缩温升均降低,而且在高用量白炭黑填充的系列2配方中,压缩温升的降幅更大,这与DMA温度扫描和RPA应变扫描的测试结果趋势相一致。

3 结论

在白炭黑填充SSBR胶料中采用ST-E 60等量

替代环烷油,胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 均减小, t_5 延长, t_{90} 缩短,胶料的加工性能明显改善,硫化胶的耐磨性能提高,回弹值增大,动态生热降低;白炭黑的分散性提高,胶料的Payne效应减弱。在胎面胶配方体系中白炭黑填充量越大,ST-E 60对胶料性能的改善效果越明显。

参考文献:

- [1] 马永洁. 等离子体改性白炭黑在绿色轮胎胎面胶中的应用[D]. 青岛:青岛科技大学,2022.
- [2] 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):515-525.
- [3] 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.
- [4] 龙永德. 白炭黑表面改性及其填充溶聚丁苯橡胶的研究[D]. 北京:北京化工大学,2016.
- [5] 黄义钢,韩丹,王君,等. 白炭黑用量对溶聚丁苯橡胶/稀土顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2023,43(6):346-352.
- [6] 李雯,任衍峰,闫双城,等. 高分散性白炭黑的特性表征及其对胶料性能的影响[J]. 橡胶科技,2019,17(6):322-328.
- [7] MIHARA S, DATTA R N, NOORDERMEER J W M. Flocculation in silica reinforced rubber compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology,2009,82(5):524-540.
- [8] 黄元昌. 用白炭黑补强轮胎胶料中聚合物-填料相互作用[J]. 橡塑智造与节能环保,2018,2(6):19-22.
- [9] 王宝山,杨旭,王磊,等. 应用橡胶加工分析仪研究白炭黑胶料的硅烷化反应和填料聚集[J]. 橡胶工业,2022,69(1):11-16.

收稿日期:2023-12-17

Application of Silane Modified Liquid Polybutadiene Rubber in Silica Filled Tread Compound

LIU Wenguo, DONG Kang, ZHAO Xiaodong, CHEN Yating, WANG Lufei, XU Jingjing, LIANG Xue

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

Abstract: The application of silane modified liquid polybutadiene rubber Polyvest EP ST-E 60 (referred to as ST-E 60) in the silica filled tread compound was studied. The results showed that using ST-E 60 in equal amounts to replace cyclohexane oil, the Mooney viscosity of the compound decreased, the Mooney scorch time was prolonged, the F_L and F_{max} were decreased, the t_{90} was shortened, the Payne effect was weakened, and the dispersibility of silica improved. The wear resistance of the vulcanizate was improved, the rebound value increased, and the dynamic heat build-up was reduced. The higher the amount of silica used in the tread compound formulation system, the more significant the improvement effect of ST-E 60 on the properties of the compound.

Key words: silane modified liquid polybutadiene rubber; silica; tread compound; wear resistance; dynamic performance