白炭黑补强不同结构溶聚丁苯橡胶的性能研究

马秀菊，付友健，闫福江
（三角轮胎股份有限公司，山东 威海 264200）

摘要：研究白炭黑补强不同结构溶聚丁苯橡胶（SSBR）的性能。结果表明：1，2-丁二烯质量分数越大，相对分子质量分布越窄，胶料的加工性能越差；顺式1，4-丁二烯质量分数越大，胶料的交联密度越大，硫化速度越快；SSBR2466的1，2-丁二烯质量分数最大，胶料抗湿滑性能最好；SSBR5260H的苯乙烯和1，2-丁二烯质量分数较大，改性基团使其与白炭黑的相互作用强，胶料物理性能和抗湿滑性能好，滚动阻力低。

关键词：溶聚丁苯橡胶；白炭黑；补强；物理性能；动态力学性能
中图分类号：TQ333.1；TQ330.38^{+}3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1006-8171（2018）00-0000-03

溶聚丁苯橡胶（SSBR）具有聚合可控、分子链序列分布和结构参数易调等特点。在白炭黑补强作用下，SSBR具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力，是生产绿色轮胎的主要原材料[1-3]。通过端基改性在SSBR分子链末端引入极性官能化基团，可以减少自由末端的数量，从而降低SSBR的滞后损失和滚动阻力。官能化基团可以强化SSBR与填料之间的亲和力，降低炭黑和白炭黑等填料在胶料中的自聚集效应，同时提高填料在橡胶中的分散性，降低轮胎的滚动阻力和滞后损失，提高胶料的综合性能[4-6]。

本工作研究白炭黑补强不同结构SSBR的性能，为SSBR在高性能轮胎中的应用提供参考。

1　实验

1.1　主要原材料

SSBR，牌号2466，台橡股份有限公司产品；牌号4525-0，德国朗盛化学公司产品；牌号5260H和5360H，韩国锦湖石化有限公司产品。

1.2　试验配方

SSBR　100，白炭黑　50，偶联剂Si69　6，氧化锌　3，硬脂酸　1，环保油　37.5，硫黄　2，促进剂DPG　2，促进剂NS　1.5。

1.3　主要设备和仪器

SBEN160/120-2X型密炼机，德国克虏伯公司产品；LOH-9000型开炼机，泰国LabTech公司产品；MDR2000型无转子流变仪和MV2000型门尼粘度仪，美国阿尔法科技有限公司产品；TIME5420型邵尔A型硬度计，时代集团公司产品；GT-7014H型电热平板硫化机和GT-AI-7000M型电子拉力机，高铁检测仪器有限公司产品；Roell5019型回弹仪，德国Zwich公司产品；EPLEXOR 500N型动态粘弹谱（DMA）仪，德国GABO公司产品；AVANCE III^{TM} 400MHz型核磁共振波谱（NMR）仪，瑞士布鲁克集团产品；DSC-1型差示扫描量热（DSC）仪，瑞士梅特勒-托利多公司产品；PL-GPC50型凝胶渗透色谱（GPC）仪，美国安捷伦科技公司产品。

1.4　试样制备

胶料混炼分两段在密炼机中进行。一段混炼转子转速为75 r·min^{-1}，混炼工艺为：生胶→压压砣$\xrightarrow{40\ s}$白炭黑和偶联剂Si69→压压砣$\xrightarrow{50\ s}$环保油→压压砣$\xrightarrow{80\ s}$氧化锌和硬脂酸→压压砣$\xrightarrow{40\ s}$提压砣→清扫→压压砣$\xrightarrow{30\ s}$排胶（155 ℃）。二段混炼转子转速为70 r·min^{-1}，混炼工艺为：一段混炼胶→硫黄和促进剂→压压砣→提压砣两次$\xrightarrow{120\ s}$排胶（105 ℃）至开炼机→下片。

1.5　测试分析

（1）微观结构。采用NMR仪对SSBR的微观结构进行分析[3]，用^{1}H谱测试苯乙烯、1，2-丁二烯和1，4-丁二烯质量分数，用^{13}C谱测试顺式1，4-丁二烯和反式1，4-丁二烯质量分数。

作者简介：马秀菊（1987—），女，山东聊城人，三角轮胎股份有限公司工程师，硕士，主要从事橡胶材料分析测试与性能研究工作。
E-mail：maxiuju@triangle.com.cn

(2)热性能。采用DSC仪分析生胶热性能,测试玻璃化温度(T_g)。

(3)相对分子质量及分布。采用GPC仪分析生胶的相对分子质量及分布。

(4)动态力学性能。用DMA仪在双悬臂模式下进行温度扫描。测试条件:温度范围为-60~+80 ℃,频率为10 Hz,升温速率为2 K·min^{-1},研究损耗因子(tanδ)与温度的关系。

(5)胶料其他性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

4种不同牌号SSBR生胶的理化性能见表1。

表1 4种不同牌号SSBR生胶的理化性能

项 目	SSBR牌号			
	2466	4525-0	5260H	5360H
苯乙烯质量分数×10^2	21.34	24.64	27.65	27.39
1,2-丁二烯质量分数×10^2	52.84	7.43	39.34	41.65
顺式1,4-丁二烯质量分数×10^2	12.06	29.41	14.42	12.09
反式1,4-丁二烯质量分数×10^2	13.75	38.53	18.60	18.86
重均相对分子质量($\overline{M}_w$)×10^{-4}	83.8	43.2	65.7	60.8
数均相对分子质量($\overline{M}_n$)×10^{-4}	67.7	21.7	61.1	56.6
聚合物分散性指数(PDI)	1.24	1.99	1.08	1.07
改性情况	改性	未改性	改性	改性
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	79	44	80	65
T_g/℃	-23.67	-67.33	-29.32	-28.21

从表1可以看出:4种不同牌号SSBR的微观结构和相对分子质量差别较大;SSBR2466的1,2-丁二烯质量分数、$\overline{M}_w$和$\overline{M}_n$较大;SSBR5260H和5360H的苯乙烯和1,2-丁二烯质量分数较大;SSBR4525-0的顺式和反式1,4-丁二烯质量分数较大且未改性,T_g较低,PDI较大。

2.2 加工性能和硫化特性

混炼胶的加工性能和硫化特性如表2所示。

从表2可以看出:SSBR4525-0胶料的门尼粘度较低,加工性能较好,这是由于其生胶相对分子质量分布较宽;$F_{max}-F_L$较大,即交联密度较大,且硫化速度较快,这是由于其生胶的顺式和反式1,4-丁二烯质量分数较大,1,4-丁二烯的双键活性高于1,2-丁二烯,容易交联。

从表2还可以看出:SSBR2466,5260H和5360H胶料的门尼粘度较高,加工性能略差,3种胶料的交联密度和硫化速度相差不大。这是由于它们生胶相对分子质量较大且相对分子质量分布较窄,且1,2-丁二烯质量分数较大。

表2 混炼胶的加工性能和硫化特性

项 目	SSBR牌号			
	2466	4525-0	5260H	5360H
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	41	28	38	44
门尼焦烧时间(125 ℃)/min	40.70	48.10	45.35	44.20
硫化仪数据(150 ℃)				
F_L/(dN·m)	1.15	0.97	1.17	0.87
F_{max}/(dN·m)	9.11	10.81	8.85	8.75
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	7.96	9.84	7.68	7.88
t_{10}/min	9.38	8.19	9.58	8.85
t_{90}/min	27.33	22.78	27.94	27.41
$t_{90}-t_{10}$/min	17.95	14.59	18.36	18.56

2.3 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	SSBR牌号			
	2466	4525-0	5260H	5360H
邵尔A型硬度/度	51	52	50	50
100%定伸应力/MPa	1.7	1.4	1.4	1.5
300%定伸应力/MPa	—	5.6	9.0	8.1
拉伸强度/MPa	9.3	12.7	14.6	11.9
拉断伸长率/%	271	513	452	355
撕裂强度/(kN·m^{-1})	32	42	38	31
回弹值/%	24	49	34	32

注:硫化条件为150 ℃×t_{90}。

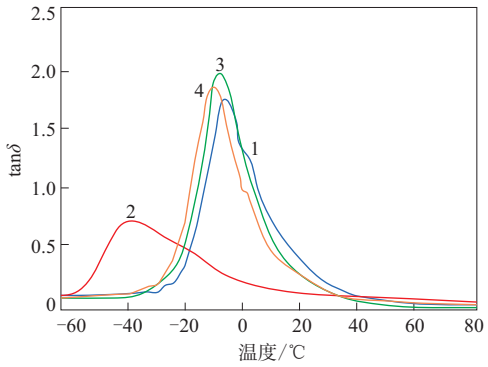
从表3可以看出:与其他3种胶料相比,SSBR5260H胶料的300%定伸应力和拉伸强度较高,其他物理性能也较好,这可能是由于其生胶的苯乙烯和1,2-丁二烯质量分数较大,且改性基团使SSBR5260H与白炭黑的相互作用增强。

2.4 动态力学性能

一般硫化胶的抗湿滑性能与滚动阻力可分别由0和60 ℃时的tanδ表示[4]。0 ℃时的tanδ越大,硫化胶的抗湿滑性能越好;60 ℃时的tanδ越小,其滚动阻力越小。硫化胶的动态力学性能如图1和表4所示。

从图1和表4可以看出:SSBR2466胶料0 ℃时的tanδ最大,SSBR4525-0胶料最小,即SSBR2466胶料的抗湿滑性能最好,SSBR4525-0胶料的抗湿滑性能最差。这是由于SSBR2466的1,2-丁二烯质量分数最大。

从图1和表4还可以看出:SSBR5260H胶料



SSBR牌号：1—2466；2—4525-0；3—5260H；4—5360H。

图1　硫化胶的tanδ-温度曲线

表4　硫化胶在0和60 ℃下的tanδ

温度/℃	SSBR牌号			
	2466	4525-0	5260H	5360H
0	1.475	0.230	1.367	1.091
60	0.043	0.085	0.027	0.053

60 ℃时的tanδ最小，SSBR4525-0胶料最大，即SSBR5260H胶料的滚动阻力最低，SSBR4525-0胶料的滚动阻力最高。

总的来看，SSBR5360H胶料的抗湿滑性能较好，滚动阻力较低，这是由于其生胶的苯乙烯和1，2-丁二烯质量分数较大，改性基团可以提高硫化胶的抗湿滑性能，SSBR5260H与白炭黑的相互作用更好。SSBR4525-0胶料的抗湿滑性能较差，滚动阻力较高，这是由于其生胶的1，2-丁二烯质量分数较小且未改性。

3　结论

（1）SSBR的1，2-丁二烯质量分数越大，相对分子质量分布越窄，胶料的加工性能越差；顺式1，4-丁二烯质量分数越大，胶料的交联密度越大，硫化速度越快。

（2）SSBR2466的1，2-丁二烯质量分数最大，胶料抗湿滑性能最好。

（3）SSBR5260H的苯乙烯和1，2-丁二烯质量分数较大，改性基团使其与白炭黑的相互作用较强，胶料物理性能和抗湿滑性能较好，滚动阻力较低。

参考文献：

[1] 张进生，韩丹，王鹭飞. 溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业，2017，37(2)：85-88.
[2] 李小林. 溶聚丁苯橡胶的端基改性[D]. 北京：北京化工大学，2008.
[3] 王嵩，罗筱烈，马德柱. 高分辨^{1}H-NMR研究溶聚丁苯橡胶链化学结构[J]. 化学物理学报，2004，17(5)：653-656.
[4] 王真，赵素和，张建明. 溶聚丁苯橡胶研究进展[J]. 橡胶工业，1999，46(7)：425-430.
[5] 张帅，赵素合，吴友平. 相对分子质量及端基改-对炭黑补强星形溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2015，62(3)：140-144.
[6] 孙学红，崔宝平，董凌波，等. 溶聚丁苯橡胶耐疲劳性能与微观结构的相关性分析[J]. 橡胶工业，2016，63(5)：266-270.

收稿日期：2018-02-26

Study on Properties of Different Structure Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber Reinforced by Silica

MA Xiuju，FU Youjian，YAN Fujiang
（Triangle Tire Co.，Ltd，Weihai　264200，China）

Abstract：The properties of different structure solution polymerized styrene-butadiene rubber（SSBR）reinforced by silica were studied. The results showed that，as the mass fraction of 1，2-butadiene increased and relative molecular mass distribution became narrower，the processing property became worse. As the mass fraction of cis 1，4-butadiene increased，crosslinking density of the compound was higher and curing rate became faster. SSBR2466 had the highest 1，2-butadiene mass fraction and its vulcanizate had the best wet skid resistance. SSBR5260H had large mass fraction of styrene and 1，2-butadiene，modified groups of which made strong interaction between SSBR5260H and silica，and the vulcanizate possessed good physical property and wet skid resistance and low rolling resistance.

Key words：SSBR；silica；reinforcement；physical property；dynamic mechanical property