

甲基乙烯基硅橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶在轮胎胎面胶中的应用研究

陈勇前¹, 何庆², 杨林¹, 胡潇然¹, 黄强^{1*}, 吴友平²

(1. 成都硅宝科技股份有限公司, 成都 610041; 2. 北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要:采用甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)与溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用制备胎面胶,并与传统SSBR胎面胶的性能进行对比。结果表明,与SSBR胶料相比,加入相容剂T的SSBR/MVQ并用胶硫化特性和物理性能并未显著下降,耐磨性能提高,生热和滚动阻力降低,符合高性能轮胎胎面胶需求。

关键词:胎面胶;甲基乙烯基硅橡胶;溶聚丁苯橡胶

中图分类号:TQ333.93;TQ333.1;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)03-0199-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0199

橡胶材料因其特有的高弹性,被广泛应用于航空航天、道桥建筑、汽车能源等国民经济支柱领域,具有重要的战略地位^[1]。据统计,轮胎行业的橡胶消费量占据了橡胶总消费量的60%以上,而目前天然橡胶(NR)产量有限、石油资源日益枯竭的状况正严重制约着轮胎行业的发展,因此,非石油基轮胎用橡胶原材料的开发已经迫在眉睫^[2]。硅橡胶源于硅矿石,其制备不依赖石油资源,是一种非石油基橡胶材料。另外,硅橡胶分子主链中的Si—O键键能($443.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)比一般橡胶分子主链的C—C键键能($355\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)高,因而与一般石油基橡胶相比,具有优异的耐候和耐老化等性能特点。但硅橡胶强度低,单一使用时受限,将其与其他橡胶并用部分替代NR或石油基合成橡胶应用于轮胎行业,不仅能减小轮胎行业对NR或石油基合成橡胶的消耗,还能在发挥硅橡胶优良特性的同时不损害并用胶的力学性能,实现轮胎行业的可持续发展。

胎面胶是轮胎最重要的组成部分,应同时具备低滚动阻力、高抗湿滑性能和高耐磨性能,以控

制轮胎的油耗,提高安全性,延长使用寿命^[3-4]。从配方来看,目前高性能胎面胶主要以通过分子结构优化设计制备的溶聚丁苯橡胶(SSBR)作为主体橡胶,硅烷偶联剂改性白炭黑作为主要填料^[5]。为进一步降低滚动阻力和磨耗,通常会在配方中引入分子链更为柔顺的橡胶,如顺丁橡胶等^[6-7]。硅橡胶亦具有极为柔顺的分子主链,但自身强度低,与SSBR的硫化特性差异大,相容性差,相关研究报道并不多。本公司率先开展了硅橡胶与丁苯橡胶并用胶的研究,发现硅橡胶的加入可以降低硫化胶的生热和滚动阻力,具有潜在应用价值^[8]。

本工作采用轮胎胎面胶配方,对比研究甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)/SSBR并用胶与SSBR胶料的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号2550, 韩国LG化学公司产品; MVQ, 牌号110-2, 恒业成有机硅有限公司产品; 白炭黑, 牌号VN-3, 德国赢创德固赛公司产品。

1.2 配方

SSBR/MVQ并用胶配方: SSBR 80, MVQ 20, 白炭黑 60, 相容剂T(含H硅油改性SSBR反应物) 0~0.5, 偶联剂 1~10, 防老剂RD 1.5, 防老剂4010NA 1.5, 硫化剂双25 0.5~3.5, 促

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0307002)

作者简介:陈勇前(1992—),男,四川内江人,成都硅宝科技股份有限公司助理工程师,学士,主要从事硅橡胶的制备及应用研究。

*通信联系人(huangq@cnguibao.com)

进剂 1~4。

SSBR胶料配方:不添加MVQ和相容剂T及SSBR用量为100份,其余同SSBR/MVQ并用胶配方。

1.3 主要设备与仪器

ZG-160型开炼机和ZG-0.5L型密炼机,东莞市正工机电设备科技有限公司产品;YF-8017型平板硫化机,扬州市源峰试验机械厂产品;Exceed E44型电子万能试验机,美国MTS系统公司产品;BY-4040A型硬度计,扬州博裕试验机械厂产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京市瑞达宇辰仪器有限公司产品;VA3000型动态热力学分析(DMA)仪,法国01-db Metravib公司产品。

1.4 试样制备

在密炼机中将部分白炭黑和偶联剂混入MVQ制备得到MVQ母炼胶,再与SSBR生胶以及剩余白炭黑、偶联剂、相容剂T一起加入密炼机中混炼均匀,随后进行热处理,降至室温后在开炼机上加入防老剂、硫化剂和促进剂,最后出片得到MVQ/SSBR混炼胶。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃/10 MPa×15 min。

1.5 测试分析

DMA分析采用拉伸夹具,温度范围 -40~60℃,升温速率 5℃·min⁻¹,频率 10 Hz,试样尺寸 20 mm×6 mm×1 mm。

其余各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

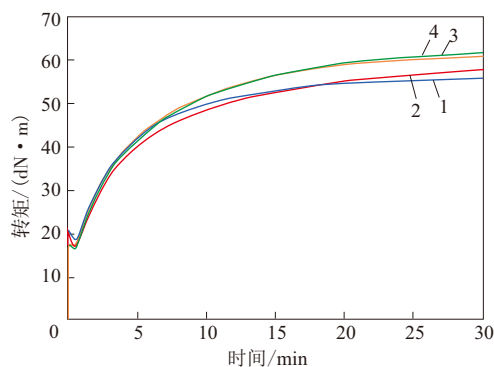
2 结果与讨论

2.1 硫化特性

MVQ与SSBR的共硫化程度是影响其并用胶性能的关键因素。由于MVQ与SSBR的粘度相差较大、二者相容性差及硫化特性差异明显等原因,MVQ与SSBR的共硫化程度通常较差。因此,本研究采用预制母炼胶及加入相容剂T的方法来改善MVQ与SSBR的共硫化程度。

相容剂T用量对MVQ/SSBR并用胶硫化曲线(170℃)的影响如图1所示。

从图1可以看出:并用胶在硫化过程中的转矩变化趋势与相容剂T的用量相关,随着相容剂T用量的增大,并用胶硫化速度提升,且最终转矩



1—SSBR胶料;MVQ/SSBR并用胶中相容剂T用量/份:
2—0,3—0.3,4—0.5。

图1 相容剂T用量对MVQ/SSBR并用胶硫化曲线的影响提高;与SSBR胶料相比,未添加相容剂T的并用胶硫化速度较低,添加相容剂T的并用胶硫化速度提高,正硫化时间缩短,与SSBR胶料的硫化速度更为接近。上述两点均表明相容剂的加入提高了两相的共硫化程度,并用胶的硫化特性得到改善。

要制备性能满足要求的轮胎,胎面胶必须与过渡胶具有良好的粘合性能。MVQ/SSBR并用胶和SSBR胶料与过渡胶的粘合性能如表1所示,MVQ/SSBR并用胶与过渡胶的粘合剥离界面如图2所示。

表1 MVQ/SSBR并用胶和SSBR胶料与过渡胶的粘合性能

项 目	MVQ/SSBR并用胶	SSBR胶料
剥离力/N	155	182
剥离强度/(N·mm ⁻¹)	6.2	7.3

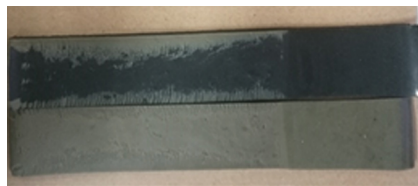


图2 MVQ/SSBR并用胶(浅色层)与过渡胶(深色层)的粘合剥离界面

从表1可以看出,MVQ/SSBR并用胶与过渡胶的粘合性能稍逊于SSBR胶料,但可以满足要求。从图2的粘合剥离界面看,MVQ/SSBR并用胶与过渡胶在剥离时产生了较为显著的本体破坏,说明两胶层确实发生了有效的共交联。

2.2 物理性能

MVQ/SSBR并用胶和SSBR胶料的物理性能

如表2所示。

从表2可以看出,MVQ/SSBR并用胶的拉伸强度和拉伸伸长率稍逊于SSBR胶料,但拉伸性能降幅较小。与SSBR胶料相比,MVQ/SSBR并用胶的拉伸永久变形明显更小,体现出并用胶采用过氧化物硫化体系的优势。

表2 MVQ/SSBR并用胶和SSBR胶料的物理性能

项 目	MVQ/SSBR并用胶	SSBR胶料
邵尔A型硬度/度	61	63
100%定伸应力/MPa	2.0	2.4
300%定伸应力/MPa	11.0	10.2
拉伸强度/MPa	15.0	18.0
拉伸伸长率/%	410	486
拉伸永久变形/%	8	28

MVQ/SBR并用胶和SSBR胶料的磨耗及压缩生热性能如表3所示。

表3 MVQ/SBR并用胶与SSBR胶料的磨耗及压缩生热性能

项 目	MVQ/SBR并用胶	SSBR胶料
阿克隆磨耗量/cm ³	0.09	0.14
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	20.2	23.4

注:1) 试验温度 55℃,冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa。

从表3可以看出,与SSBR胶料相比,MVQ/SSBR并用胶的耐磨性能更好,压缩生热更低,契合轮胎行业对于高性能轮胎胎面胶的需求。

2.3 DMA分析

一般而言,可通过60℃和7%应变时的损耗因子($\tan\delta$)评价胎面胶的滚动阻力性能, $\tan\delta$ 越大,滚动阻力越大。MVQ/SSBR并用胶和SSBR胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线和 $\tan\delta$ -应变曲线分别如图3和4所示。

从图3和4可以看出,MVQ/SSBR并用胶在60℃和7%应变时的 $\tan\delta$ 均低于SSBR胶料,依此可以初步判断MVQ的加入能够降低SSBR胎面胶的滚动阻力。

3 结论

与SSBR胶料相比,加入相容剂T的SSBR/MVQ并用胶硫化特性和物理性能并未显著降低,而MVQ/SSBR并用胶的耐磨性能提高、生热和滚动阻力降低,契合高性能轮胎胎面胶的未来发展

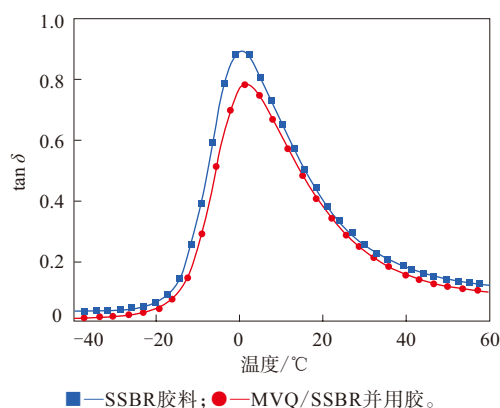
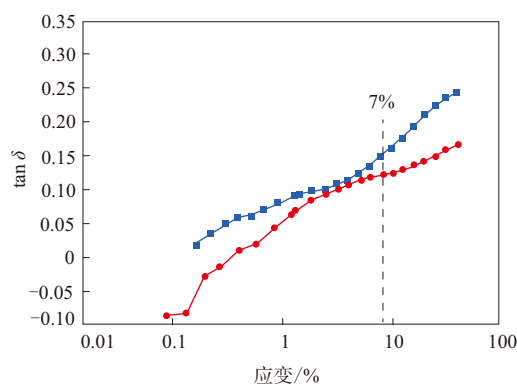


图3 MVQ/SSBR并用胶和SSBR胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线



注同图3。

图4 MVQ/SSBR并用胶和SSBR胶料的 $\tan\delta$ -应变曲线

方向。

参考文献:

- [1] 白雪涛, 窦艳丽, 牟建新, 等. 橡胶在轮胎中的应用及研究进展[J]. 弹性体, 2010, 20(4): 88-92.
- [2] 张立群. 生物基橡胶研究的新进展[A]. 2013年全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题 I: 生物高分子与天然高分子[C]. 上海: 2013.
- [3] 蒋鹏程, 陈福林, 曹有名, 等. 绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(4): 332-338.
- [4] 陈益艺, 赵素合, 张兴英, 等. 高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 268-273.
- [5] 马建华, 张立群, 吴友平. 轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展[J]. 高分子通报, 2014(5): 1-9.
- [6] 孙征, 吴友平, 张立群, 等. 硅橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶在胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(11): 674-677.
- [7] 吉欣宇, 刘震, 王茂英. 新型偶联剂Si747对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶加工性能及动态性能的影响[J]. 橡胶科技, 2016, 14(7): 17-21.

[8] Sun Z, Huang Q, Wang Y Z, et al. Structure and Properties on Silicone Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blends with in Situ Interface Coupling by Thiolene Click Reaction[J]. Industrial

and Engineering Chemistry Research, 2017, 56 (6): 1471-1477.

收稿日期:2018-10-05

Application of MVQ/SSBR Blends in Tire Tread Compound

CHEN Yongqian¹, HE Qing², YANG Lin¹, HU Xiaoran¹, HUANG Qiang¹, WU Youping²

(1. Chengdu Guibao Science and Technology Co., Ltd, Chengdu 610041, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The tire tread compound with the MVQ/SSBR blend was prepared, and its properties were compared with the SSBR tire tread compound. The results showed that, after adding compatibilizer T, the curing behavior and physical properties of the SSBR/MVQ blend were not decreased obviously compared with those of SSBR compound, meanwhile, the wear resistance increased, the dynamic heat-up and rolling resistance decreased, which met the requirements of high performance tire tread compound.

Key words: tread compound; MVQ; SSBR

• 国内外动态 •

异戊橡胶/丁苯橡胶复合变压器密封垫及其制备方法 由芜湖瑞德机械科技有限公司申请的专利(公开号 CN 107236159A, 公开日期 2017-10-10)“异戊橡胶/丁苯橡胶复合变压器密封垫及其制备方法”,提供了一种异戊橡胶/丁苯橡胶复合变压器密封垫的制备方法,包括:(1)将壳聚糖依次经过酸溶液以及烷基苯磺酸钠溶液和烷基萘磺酸钠溶液浸泡得到改性壳聚糖;(2)在145~175℃下将异戊橡胶、丁苯橡胶、炭黑、硫黄与改性壳聚糖进行混炼并硫化制得第一混合物;(3)在175~185℃下将第一混合物、纳米稀土氧化物、涤纶纤维和硫化剂进行混炼并二次硫化制得产品。该密封垫具有优异的力学性能和耐老化性能,且制备工序简单,原料易得。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种绝热节能环保硅橡胶材料及其制备方法

由广州城建职业学院申请的专利(公开号 CN 107236450A, 公开日期 2017-10-10)“一种绝热节能环保硅橡胶材料及其制备方法”,涉及的硅橡胶材料由A和B组分按质量比为(8~12):1混合制成。其中,A组分配方为:端羟基聚二甲基硅氧烷 100,硅微粉材料 5~30,有机硅气凝胶(比

表面积为300~1 000 m²·g⁻¹) 0.5~40,高岭土 50~150,气相法白炭黑(比表面积不小于150 m²·g⁻¹) 1~10;B组分配方为:正硅酸丙酯 10~50,二月桂酸二丁基锡 0.005~10,二甲基二乙氧基硅烷 5~100,γ-氨丙基三乙氧基硅烷 0.1~50。该发明采用端羟基聚二甲基硅氧烷作为基体材料,无毒性,对人体无害,非常环保。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种环保型耐候硅橡胶涂料及其制备方法

由杭州瑞江新材料技术有限公司申请的专利(公开号 CN 107236452A, 公开日期 2017-10-10)“一种环保型耐候硅橡胶涂料及其制备方法”,涉及的硅橡胶涂料由A和B组分及铂金催化剂组成。A和B组分质量比为1:1,铂金催化剂与A组分质量比为1:500。A组分包含特定比例的苯基乙烯基聚二甲基硅氧烷、聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚甲基倍半硅氧烷、羧甲基纤维素钠、苯甲酸钠、甲基三乙氧基硅烷和去离子水。B组分包含特定比例的苯基含氢聚二甲基硅氧烷、聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚甲基倍半硅氧烷、羧甲基纤维素钠、苯甲酸钠和去离子水。该发明具有工艺步骤简单和涂料使用方便、耐候性好、对环境无污染等优点。

(本刊编辑部 赵 敏)