

原材料·配方

α -甲基苯乙烯树脂对轮胎胎面胶性能的影响

孔令纯, 徐嘉辉, 赵菲*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究 α -甲基苯乙烯树脂对以不同苯乙烯含量溶聚丁苯橡胶(SSBR)及其与顺丁橡胶(BR)并用胶为主体材料的轮胎胎面胶性能的影响。结果表明: 苯乙烯质量分数较大(0.36)的SSBR(记为SSBR1)与 α -甲基苯乙烯树脂的相容性更好, 加入 α -甲基苯乙烯树脂的SSBR1胶料和SSBR1/BR并用胶都具有更均衡的抗湿滑性能和滚动阻力; SSBR1/BR并用胶的硫化速率更快, 交联程度、拉伸强度和拉伸伸长率更高, DIN磨耗量更小, 综合性能更优异。

关键词: α -甲基苯乙烯树脂; 溶聚丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 胎面胶; 相容性; 抗湿滑性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ241.2; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)10-0741-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.10.0741



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

中国已成为世界最大的轮胎生产国和橡胶消费国, 轮胎行业在国民经济中的地位持续提升。耐磨性能、抗湿滑性能和滚动阻力被称为轮胎胎面胶的“魔三角”, 三者很难同时提高。白炭黑补强的溶聚丁苯橡胶(SSBR)兼具较低的滚动阻力和优异的抗湿滑性能, 符合轮胎高速、安全、节能、环保的要求, 已成为绿色轮胎胎面胶的主要用胶^[1-6]。但是SSBR的耐磨性能较差, 在高性能轮胎胎面胶中常与顺丁橡胶(BR)并用, 以改善胎面胶的综合性能。抗湿滑性能是轮胎行驶安全的重要指标, 低相对分子质量树脂作为操作油的替代品, 能调节胎面胶的粘弹性, 从而改善轮胎的抗湿滑性能^[7-8]。树脂与橡胶的相容性会影响胎面胶的动态力学性能^[9]。本工作以SSBR和SSBR/BR并用胶作为主体材料, 研究 α -甲基苯乙烯树脂对轮胎胎面胶性能的影响, 以期为高性能轮胎胎面胶的开发提供依据。

1 实验

1.1 主要原材料

3种SSBR(分别记为SSBR1, SSBR2, SSBR3,

结构参数见表1), 市售品; BR9000, 中国石化北京燕山石化公司产品; α -甲基苯乙烯树脂, 牌号CSR6200[相对分子质量为680, 玻璃化温度(T_g)为41.4 °C, 软化点为90~110 °C], 江苏麒祥新材料有限公司产品; 白炭黑1165MP, 英国罗地亚公司产品; 偶联剂Si69, 德国赢创公司产品。

表1 3种SSBR的结构参数

Tab. 1 Structure parameters of three kinds of SSBR

牌 号	苯乙烯质量分数	乙烯基质量分数	充油量/份
SSBR1	0.36	0.43	37.5
SSBR2	0.26	0.45	37.5
SSBR3	0.26	0.63	37.5

1.2 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; X(S)K-160型双辊开炼机, 上海橡塑机械有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XLB型平板硫化机, 青岛亚东橡机有限公司产品; VERTEX70型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 德国布鲁克公司产品; DSC204F1型差示扫描量热(DSC)仪和

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2015CB654706)

作者简介: 孔令纯(1996—), 女, 山东济宁人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子工程材料与功能材料的研究。

*通信联系人(zhaofei@qust.edu.cn)

引用本文: 孔令纯, 徐嘉辉, 赵菲. α -甲基苯乙烯树脂对轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(10): 741-744.

Citation: KONG Lingchun, XU Jiahui, ZHAO Fei. Effect of α -methylstyrene resin on properties of tire tread compound[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(10): 741-744.

DMA242C型动态力学性能分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品;Z005型万能电子拉力机,德国Zwick公司产品;GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.3 配方

SSBR 137.5或SSBR/BR 96.3/30,白炭黑1165MP 70,偶联剂Si69 7,氧化锌 3,硬脂酸 1,防老剂TMQ 1,防老剂4020 1.5,微晶蜡 1, α -甲基苯乙烯树脂 10或0,硫化体系 4.7。

1.4 试样制备

先在密炼机中混炼,密炼室初始温度为80℃,转子转速为70 r·min⁻¹,填充因数为0.7,混炼工艺为:加入SSBR和BR,混炼1 min时加入 α -甲基苯乙烯树脂,2 min时加入1/2白炭黑和偶联剂Si69以及氧化锌、硬脂酸等小料,3.5 min时加入剩余1/2白炭黑和偶联剂Si69;当温度达到145℃时,将转子转速调整为60 r·min⁻¹,继续混炼3 min,排胶。

调节开炼机辊距至1.6 mm,加入密炼胶,保证辊筒上留有堆积胶,加入硫化体系后左右割刀各3次,调节辊距至0.3 mm,打三角包、薄通5次,排气,下片,胶料停放24 h后待用。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃ \times t_{90} ,硫化胶片停放24 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

(1) FTIR谱:采用FTIR仪测试 α -甲基苯乙烯树脂的FTIR谱。(2)相容性:采用DSC仪测试SSBR(生胶)及SSBR/ α -甲基苯乙烯树脂共混物的 T_g ,升、降温速率为10℃·min⁻¹。(3)动态力学性能:采用DMA仪以双悬臂模式进行温度扫描,温度范围为-60~100℃,升温速率为3 K·min⁻¹,频率为10 Hz。(4)硫化特性:采用无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996进行测试,硫化温度为160℃。(5)邵尔A型硬度:按照GB/T 531.1—2008进行测试。(6)拉伸性能:采用电子拉力机按照GB/T 528—2009进行测试,试样为哑铃形,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。每组测试5个试样,结果取中值。(7)撕裂强度:按照GB/T 529—2008进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。每组测试3个试样,结果取平均值。(8)耐磨性能:采用DIN磨耗试验机按照GB/T 9867—2008测试DIN磨耗量。

2 结果与讨论

2.1 α -甲基苯乙烯树脂的结构

α -甲基苯乙烯树脂的FTIR光谱如图1所示。

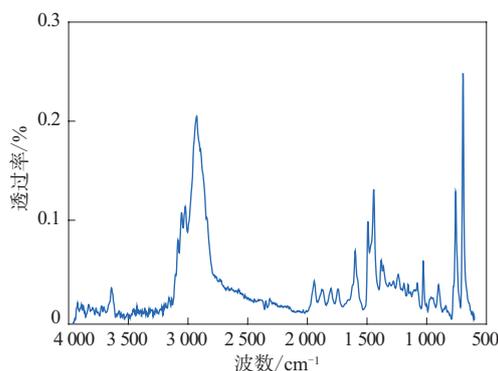


图1 α -甲基苯乙烯树脂的红外光谱

Fig.1 FTIR spectrum of α -methylstyrene resin

由图1可知,波数698和759 cm⁻¹处为苯环的取代吸收特征峰,1601 cm⁻¹处为苯环的骨架振动即环呼吸振动峰。 α -甲基苯乙烯树脂的苯环结构可以与SSBR产生较强的 π - π 作用,保证 α -甲基苯乙烯树脂与SSBR良好的相容性。

2.2 相容性

为了解 α -甲基苯乙烯树脂与不同苯乙烯含量SSBR(生胶)的相容性,对SSBR仅与30份 α -甲基苯乙烯树脂配合的共混物进行DSC测试,将共混物的 T_g 与SSBR的 T_g 进行对比,结果如表2所示。

表2 α -甲基苯乙烯树脂对SSBR的 T_g 的影响

Tab.2 Effect of α -methylstyrene resin on T_g of SSBR ℃

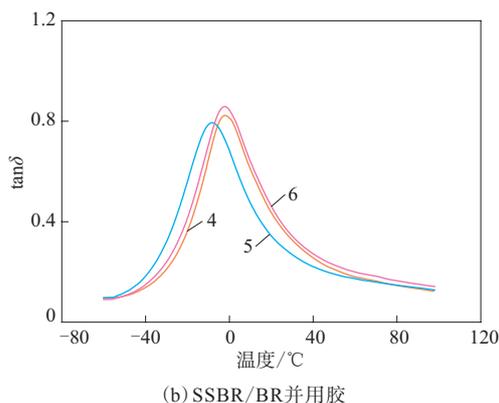
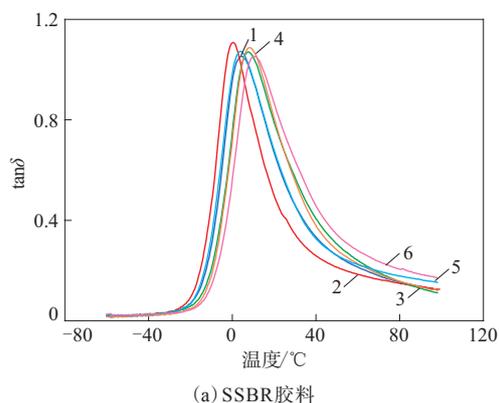
项 目	SSBR1	SSBR2	SSBR3
SSBR的 T_g	-27.6	-30.4	-24.6
SSBR/ α -甲基苯乙烯树脂共混物的 T_g	-13.9	-17.4	-13.4
$\Delta T_g^{1)}$	13.7	13.0	11.2

注:1) ΔT_g 为共混物的 T_g 与SSBR的 T_g 的差值。

树脂的 T_g 普遍高于橡胶,若两者相容性好,则加入树脂后,胶料的 T_g 会向高温方向移动,而且 T_g 偏移量越大,两者的相容性越好。从表2可以看出,与SSBR的 T_g 相比,SSBR/ α -甲基苯乙烯树脂共混物的 T_g 向高温方向移动,即SSBR与 α -甲基苯乙烯树脂的相容性较好,其中SSBR1/ α -甲基苯乙烯树脂共混物的 T_g 偏移量最大,说明 α -甲基苯乙烯树脂与苯乙烯含量大的SSBR1的相容性更好。

2.3 动态力学性能

胶料(硫化胶)的动态力学性能如图2所示($\tan\delta$ 为损耗因子)。



1—SSBR1; 2—SSBR2; 3—SSBR3; 4—SSBR1(或SSBR1/BR)/ α -甲基苯乙烯树脂; 5—SSBR2(或SSBR2/BR)/ α -甲基苯乙烯树脂; 6—SSBR3(或SSBR3/BR)/ α -甲基苯乙烯树脂。

图2 胶料的动态力学性能

Fig. 2 Dynamic properties of compounds

从图2可以看出,所有胶料均只出现1个损耗峰,表明3种SSBR, BR与 α -甲基苯乙烯树脂都有良好的相容性。

从图2(a)可以看出,SSBR胶料加入 α -甲基苯乙烯树脂后,胶料的损耗峰右移,胶料的滚动阻力提高。但是与 α -甲基苯乙烯树脂相容性最好的SSBR1,加入 α -甲基苯乙烯树脂的胶料不仅可以增大低温区(0~30 $^{\circ}$ C)的 $\tan\delta$,而且对滚动阻力的负面影响很小。

从图2(b)可以看出:SSBR与BR并用,并用胶的损耗峰半峰宽增大,并且损耗峰向低温方向移动,这是由于BR的 T_g 更低,同时BR的分子链柔顺性更好;并用胶的 $\tan\delta$ 峰值减小;BR的加入不会影

响损耗峰曲线变化的基本趋势,与 α -甲基苯乙烯树脂相容性最好的SSBR1/BR并用胶在低温区有着较大的 $\tan\delta$,同时,在高温区 $\tan\delta$ 减小较快,滚动阻力较低。

2.4 硫化特性

对添加 α -甲基苯乙烯树脂的SSBR/BR并用胶的硫化特性进行测试,硫化曲线如图3所示。

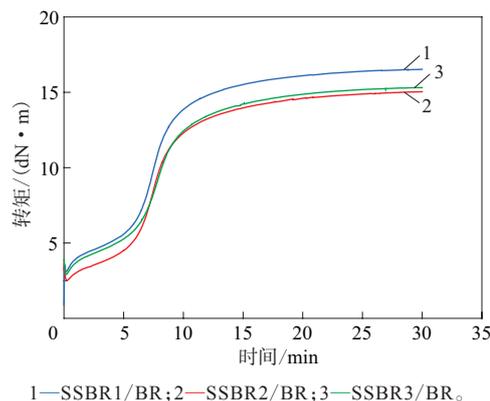


图3 SSBR/BR并用胶的硫化曲线

Fig. 3 Curing curves of SSBR/BR blends

从图3可以看出,SSBR2/BR并用胶的 F_L 明显小于SSBR1/BR和SSBR3/BR并用胶,这是由于SSBR2的相对分子质量较小,加工流动性更好。SSBR1/BR的 F_{max} 最大,同时 t_{90} 较短,硫化速度最快。苯乙烯含量大的SSBR1不仅与 α -甲基苯乙烯树脂的相容性更好,而且SSBR1/BR并用胶的交联程度也更高。

2.5 物理性能

添加 α -甲基苯乙烯树脂的SSBR/BR并用胶的物理性能如表3所示。

由表3可以看出:SSBR2/BR并用胶的抗撕裂性能最好;SSBR1/BR并用胶的拉伸强度和拉伸伸长率都最高,这应该与SSBR1较大的相对分子质量和并用胶较高的交联程度有关。苯乙烯含量大

表3 SSBR/BR并用胶的物理性能
Tab. 3 Physical properties of SSBR/BR blends

项 目	SSBR1/BR	SSBR2/BR	SSBR3/BR
邵尔A型硬度/度	58	59	59
100%定伸应力/MPa	1.61	1.90	1.48
300%定伸应力/MPa	8.13	8.32	7.60
拉伸强度/MPa	20.5	15.8	15.5
拉断伸长率/%	561	468	474
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	57	59	56

的SSBR1/BR并用胶的综合物理性能优于其余2种并用胶。

2.6 耐磨性能

试验表明,添加 α -甲基苯乙烯树脂的SSBR1/BR,SSBR2/BR,SSBR3/BR并用胶的DIN磨耗量分别为90.8,99.2,112.4 mm³。这是因为添加 α -甲基苯乙烯树脂的SSBR/BR并用胶的耐磨性能主要由SSBR的分子结构决定,随着SSBR苯乙烯含量减小、乙烯基含量增大,SSBR/BR并用胶的DIN磨耗量呈增大趋势,耐磨性能降低。SSBR1/BR并用胶的DIN磨耗量最小,耐磨性能最好。

3 结论

(1) 将 α -甲基苯乙烯树脂加入苯乙烯含量大的SSBR1中,共混物的 T_g 向高温方向移动更大,SSBR1与 α -甲基苯乙烯树脂的相容性更好。加入 α -甲基苯乙烯树脂的SSBR1胶料和SSBR1/BR并用胶都具有更均衡的抗湿滑性能与滚动阻力。这说明提高 α -甲基苯乙烯树脂与SSBR的相容性有利于改善胎面胶的“魔三角”性能。

(2) SSBR并用BR能使并用胶的损耗峰向低温方向移动, $\tan\delta$ 峰值明显减小。SSBR1/BR并用胶的硫化速度更快,交联程度、拉伸强度和拉伸伸长率更高,且DIN磨耗量更小,综合性能更优异。

参考文献:

[1] 吴忠成,李红卫,刘华侨,等.功能性树脂在轮胎胎面胶中的应用研究[J].橡胶科技,2018,16(4):17-21.

- WU Z C, LI H W, LIU H Q, et al. Application of functional resin in tire tread[J]. Rubber Science and Technology, 2018, 16(4): 17-21.
- [2] ZHAO F, HUANG Q W, GAO H N, et al. Development of raw materials for green tire[J]. Chinese Journal, 2016, 61(31): 3348-3358.
- [3] HEINRICH G, VILGIS T A. Why silica technology needs SSBR in high performance tires? [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2008, 61(7): 368-372.
- [4] CHOI S S, KIM I S, LEE S G, et al. Filler-polymer interactions of styrene and butadiene units in silica-filled styrene-butadiene rubber compounds[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(4): 577-584.
- [5] 张铁柱, 张志强, 周志峰. 稀土顺丁橡胶/丁苯橡胶并用对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(6): 439-442.
- ZHANG T Z, ZHANG Z Q, ZHOU Z F. Effect of NdBR/SBR blending on properties of tread compound of steel-belted radial tire[J]. Rubber Industry, 2020, 67(6): 439-442.
- [6] LIANG J, CHANG S, FENG N. Effect of C₅ petroleum resin content on damping behavior, morphology, and mechanical properties of BIIR/BR vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(1): 510-515.
- [7] 梁爱民. 绿色轮胎用溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系的研究技术进展[J]. 轮胎工业, 2016, 36(5): 267-272.
- LIANG A M. Research progress of SSBR/silica composite for green tire[J]. Tire Industry, 2016, 36(5): 267-272.
- [8] CHOKANANDSOMBAT Y, SIRISINHA C. Influence of aromatic content in rubber processing oils on viscoelastic behaviour and mechanical properties of styrene-butadiene-rubber for tyre tread applications[J]. Polymers and Polymer Composites, 2014, 22(7): 599-606.
- [9] VLEUGELS N, PILLE W W, DIERKES W K, et al. Influence of oligomeric resins on traction and rolling resistance of silica tire treads[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2015, 88(1): 65-79.

收稿日期: 2021-04-23

Effect of α -Methylstyrene Resin on Properties of Tire Tread Compound

KONG Lingchun, XU Jiahui, ZHAO Fei

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of α -methylstyrene resin on the properties of the tire tread compound using the solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) with different styrene content and the SSBR/butadiene rubber (BR) blend as the main materials was studied. The results showed that, the SSBR with higher styrene content (0.36) (denoted as SSBR1) had better compatibility with α -methylstyrene resin, and SSBR1 and SSBR1/BR blend with α -methyl styrene resin had more balanced wet skid resistance and rolling resistance. In addition, SSBR1/BR blend had a faster curing rate, higher cross-linking degree, higher tensile strength and elongation at break, smaller DIN abrasion and excellent overall properties.

Key words: α -methylstyrene resin; SSBR; BR; tread compound; compatibility; wet skid resistance; rolling resistance