

研究与应用

RPA2000 橡胶加工分析仪 对 SBR1723 和 SBR1712E 性能的研究

曾 季, 李文东

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:使用 RPA2000 橡胶加工分析仪研究充环保油丁苯橡胶 SBR1723 和充芳烃油丁苯橡胶 SBR1712E 的基本性能及其轿车子午线轮胎胎面胶性能。结果表明,在基本性能研究中,与 SBR1712E 相比,SBR1723 混炼胶加工性能稍差,硫化胶常规物理性能相近,生热和滚动阻力较低,牵引性和耐老化性较差。通过对补强体系的调整,SBR1723 胎面胶与 SBR1712E 胎面胶性能差异变小,可以满足轿车子午线轮胎胎面胶性能要求。

关键词:丁苯橡胶;RPA2000 橡胶加工分析仪;胎面胶;轿车子午线轮胎;环保油

由于在轮胎中广泛使用的高芳烃油含有致癌的多环芳烃类物质,欧盟已规定从 2010 年起禁止使用多环芳烃含量超标的芳烃油。台橡股份有限公司生产的乳液聚合丁苯橡胶 SBR1723 为 SBR1712E 的环保型替代品,其填充油品由高芳烃油替换为环保芳烃油(TDAE)。TDAE 满足欧盟规定的环保油指标,在所有环保油品中与橡胶相容性最好。

RPA2000 橡胶加工分析仪是一种由无转子流变仪发展而来的新型的多功能动态力学流变仪。它可以对原料、各阶段混炼胶到硫化后成品的性能进行检测,提供流变性、应力松弛、剪切模量、转矩、动态粘弹性、生热、老化和硫化模拟等测试数据。相对于常规物理性能测试制样量大、步骤繁琐、难以反映动态性能的缺点,RPA2000 橡胶加工分析仪只需样品量 $4 \sim 6 \text{ cm}^3$,功能可以进行程序化设计,操作简便,可大范围调节应变(0.7%~1260%)、频率(0.03~33 Hz)、时间(0.01~9999.99 min)和温度(40~230 °C)等参数来测定胶料性能。

本研究利用 RPA2000 橡胶加工分析仪,对 SBR1723 和 SBR1712E 的基本性能及其在轿车

子午线轮胎胎面胶中的应用性能进行了研究。

1 试验

1.1 原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号 1723 和 1712E,台橡股份有限公司产品;固体硅烷偶联剂 Si69,含量 50%,宏柏化学科技有限公司产品;其他均为工业生产常用原材料。

1.2 主要仪器

RPA2000 橡胶加工分析仪,美国阿尔法公司产品。

1.3 配方

1.3.1 基本配方

基本配方为 GB 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》中的试验配方:充油橡胶 137.5,氧化锌 3,硫黄 1.75,硬脂酸 1,工业参比炭黑 68.75,促进剂 TBBS 1.38。

1.3.2 胎面胶配方

根据基本性能测试结果,通过调整补强体系中炭黑与白炭黑的用量设计轿车子午线轮胎胎面胶配方,见表 1。

表 1 胎面胶配方

份

组 分	TN1	TN2	TN3	TN4	TN5	TN6	TE1	TE2
SBR1723	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	0	0
SBR1712E	0	0	0	0	0	0	137.5	137.5
炭黑 N234	80	58	47	36	14	0	80	0
白炭黑	0	20	30	40	60	73	0	73
Si69	0	4	6	8	12	14.6	0	14.6
促进剂 D	0	0.5	0.5	1.0	1.5	2.0	0	2.0

注:其余组分均为氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 2,硫黄 3,促进剂 3,其他 6.5。

1.4 试样制备

1.4.1 基本配方胶料混炼工艺

胶料混炼按照 GB 8656—1998 中的混炼方法 B 进行,即初炼在密炼机上进行,终炼在开炼机上进行。

1.4.2 胎面胶混炼工艺

密炼室温度为 $(50 \pm 3)^\circ\text{C}$, 转子转速 $100\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力 2.3 MPa。

一段密炼工艺:生胶 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 小料、炭黑
 $\xrightarrow{4\text{ min 或 } 140\sim 150^\circ\text{C}}$ 清扫 $\xrightarrow{165\sim 168^\circ\text{C}}$ 排胶。

二段密炼工艺:一段混炼胶 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 小料、炭黑
 $\xrightarrow{2.5\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{155^\circ\text{C}}$ 排胶。

三段开炼工艺:二段混炼胶 $\rightarrow$ 硫黄和促进剂 $\rightarrow$ 薄通 6 次 $\rightarrow$ 下片。

2 结果与讨论

2.1 基本性能研究

2.1.1 生胶的相对分子质量和相对分子质量分布

用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 2 种生胶进行温度扫描(扫描频率 1.67 Hz,应变 6.98%),如图 1 所示。

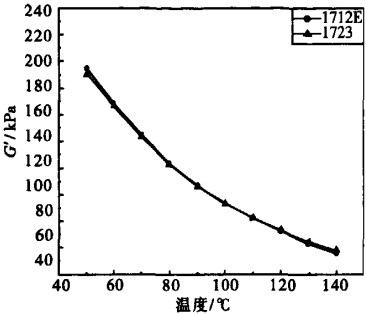
由图 1 可以看出,SBR1723 和 SBR1712E 的弹性模量(G')与损耗因子($\tan\delta$)相近,说明这 2 种生胶的相对分子质量和相对分子质量分布相近。

2.1.2 混炼胶性能

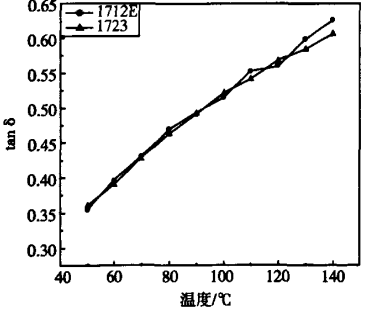
2.1.2.1 RPA2000 橡胶加工分析仪测试程序设置

RPA2000 橡胶加工分析仪具有在 1 次试验的硫化前、硫化中和硫化后连续测定胶料性能变化的独特能力,如图 2 所示。

图 2 显示了包含 5 个子试验在内的 RPA2000 橡胶加工分析仪测试程序。第 1 组子试验(低应



(a) G' 响应曲线



(b) $\tan\delta$ 响应曲线

图 1 生胶对温度扫描的响应曲线

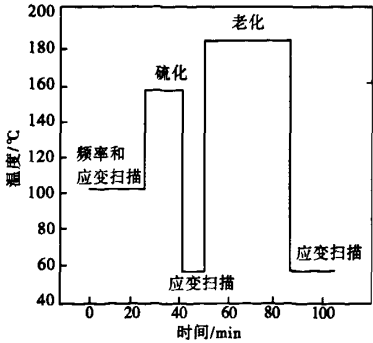
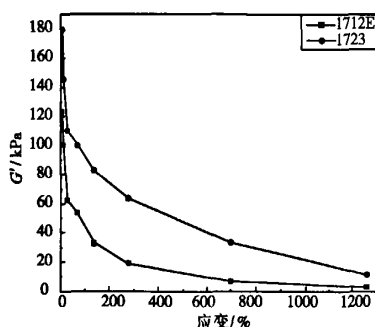


图 2 基本配方 RPA2000 橡胶加工分析仪测试程序示意

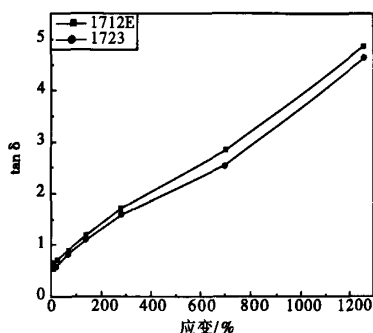
变、低频率和高应变扫描)先采用 100 ℃ 的加工温度,然后在 160 ℃ × 13 min 的条件下硫化,接着升温到 50 ℃,测试其动态性能,再在 190 ℃ × 30 min 的条件下进行老化,最后降温到 50 ℃,测试老化后的动态性能。

2.1.2.2 口型膨胀率和炭黑分散性

用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 SBR1723 和 SBR1712E 混炼胶进行应变扫描(扫描温度 100 ℃,频率 0.1 Hz),结果如图 3 所示。



(a) G' 响应曲线



(b) $\tan \delta$ 响应曲线

图 3 基本配方混炼胶对应变扫描的响应曲线

一般来讲, G' 和口型膨胀相关, G' 越大则口型膨胀率也越大,制品的尺寸稳定性越差。由图 3(a)可以看出,在相同应变条件下,SBR1723 的 G' 大于 SBR1712E,表明 SBR1712E 的尺寸稳定性相对更好。

混炼胶中炭黑分散性越好,炭黑与橡胶结合量越多,相应的 $\tan \delta$ 越大,因此可用 $\tan \delta$ 表征混炼胶中炭黑分散性的优劣。由图 3(b)可以看出,SBR1712E 的 $\tan \delta$ 大于 SBR1723,说明 SBR1723

的炭黑分散稍差,主要是由于其填充环保油与橡胶相容性不好所致。

2.1.2.3 分子流动性

用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 SBR1723 和 SBR1712E 混炼胶进行频率扫描(扫描温度 100 ℃,应变 6.98%),结果如图 4 所示。

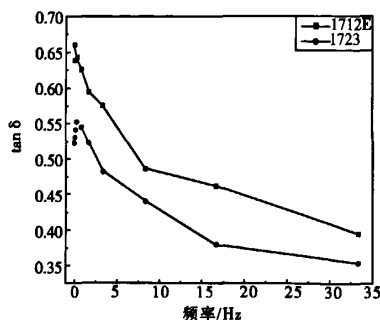


图 4 基本配方混炼胶对频率扫描的 $\tan \delta$ 响应曲线

在频率扫描过程中,分子流动性越好,则分子间相对位移越大,内耗越大,相应的 $\tan \delta$ 就越大。从图 4 中可以看出,SBR1712E 的 $\tan \delta$ 大于 SBR1723,说明 SBR1712E 的分子流动性更好。

2.1.2.4 硫化特性

最小弹性转矩 S_L 与加工性能相关,越小则加工性能越好;最大弹性转矩 S_H 与物理性能相关,越大则物理性能越好。由表 2 可以看出,SBR1723 的加工性能稍好,SBR1712E 的物理性能略佳,SBR1712E 与 SBR1723 的硫化速度相当。

表 2 基本配方混炼胶的硫化特性

项 目	SBR1723	SBR1712E
$S_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	0.922	1.040
$S_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	5.825	6.002
t_{11} / min	1.04	1.01
t_{12} / min	1.06	1.01
t_{10} / min	3.61	3.90
t_{50} / min	6.75	7.10
t_{90} / min	10.70	10.68

2.1.3 硫化胶性能

2.1.3.1 力学性能

图 5 为硫化胶对应变扫描的 G' 与粘性模量 (G'') 的响应曲线(扫描温度 50 ℃,频率 1 Hz)。其中,应变扫描的 G' 响应曲线与硫化胶的定伸应力和拉伸强度相关, G' 越大则定伸应力越大;应变扫描的 G'' 扫描曲线与硫化胶的生热相关, G'' 越大则

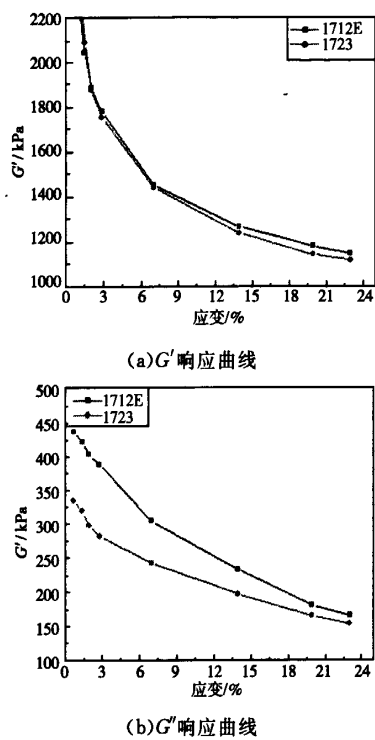


图5 基本配方硫化胶对应变扫描的响应曲线

生热越大。

由图5可以看出,2种硫化胶的常规物理性能相近,但SBR1712E的生热高于SBR1723。

2.1.3.2 动态力学性能

图6为硫化胶对应变扫描的 $\tan\delta$ 响应曲线(扫描温度50℃,频率1Hz)。

$\tan\delta$ 响应曲线与硫化胶作为胎面胶时的牵引力和滚动阻力相关, $\tan\delta$ 越大,则牵引性越好,滚动阻力越大。由图6可以看出,SBR1723的滚动阻力明显比SBR1712E更小。

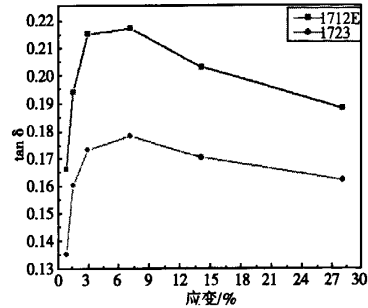


图6 基本配方硫化胶对应变扫描的 $\tan\delta$ 响应曲线

2.1.3.3 老化性能

图7为硫化胶老化前后对应变扫描的 $\tan\delta$ 响应曲线。随着橡胶的老化,滞后损失增大,因此可以用老化前后 $\tan\delta$ 的变化值来表征橡胶材料的耐老化性能,变化值越大则耐老化性能越差。

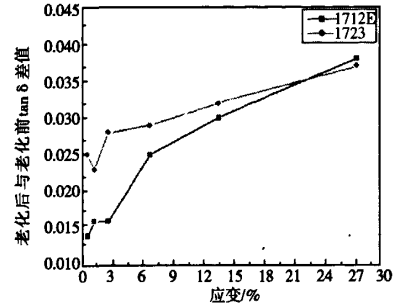


图7 基本配方硫化胶老化前后对应变扫描的 $\tan\delta$ 响应曲线

由图7可以看出,SBR1712E比SBR1723的耐热氧老化性能更好。

从以上用RPA2000橡胶加工分析仪对2种胶料基本性能的对比分析可知,与SBR1712E相比,SBR1723生胶的基本性能与其相近,混炼胶的加工性能稍差,硫化特性相近,硫化胶常规物理性能相近,生热和滚动阻力较低,牵引性和耐热氧老化性能较差。

2.2 胎面胶性能研究

对基本性能的研究表明,SBR1723在硫化特性、常规物理性能等方面与SBR1712E相当,并具有滚动阻力低和生热低的优点,缺点则是加工性能及牵引性较差。为了优化SBR1723在子午线轮胎胎面胶中的应用方案,设计了8种轿车子午线轮胎胎面胶配方对SBR1723与SBR1712E的性能进行对比考察(见表1)。配方中主要通过调整补强体系中炭黑与白炭黑的用量来改善胶料的应用性能。

2.2.1 RPA2000橡胶加工分析仪测试程序设置

图8显示了包括8个子试验在内的RPA2000橡胶加工分析仪检验程序。第1组子试验(低应变、频率和高应变扫描)采用100℃的加工温度,然后在160℃×13min的条件下进行硫化,接着把扫描温度分别降到100℃,50℃和30℃,测试动态性

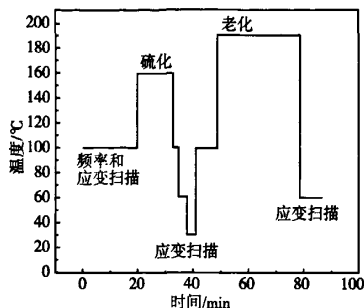
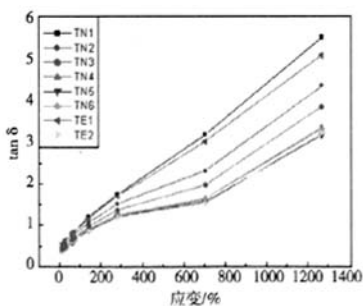


图8 胎面胶RPA2000橡胶加工分析仪测试程序示意图
能,再在190℃×30 min条件下进行老化试验,最后把扫描温度降到50℃,测试老化后的动态性能。

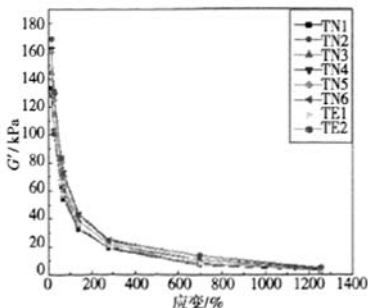
2.2.2 口型膨胀率和炭黑分散性

图9为不同胎面混炼胶对应变扫描的响应曲线(扫描温度100℃,频率0.1 Hz)。

图9(a)中 $\tan\delta$ 由大到小的混炼胶顺序为:TN1, TE1, TN2, TN3, TN5, TN6, TN4, TE2(后面4个配方混炼胶相当),说明通过配方调整, SBR1723的炭黑和白炭黑分散性可得到很大改进,因环保油相容性而造成的SBR1723与SBR1712E的差异缩小了。



(a) $\tan\delta$ 响应曲线



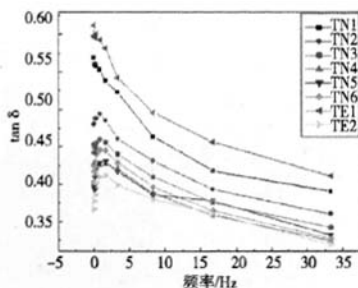
(b) G' 响应曲线

图9 胎面混炼胶对应变扫描的响应曲线

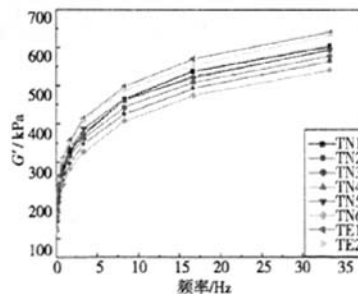
由图9(b)可以看出,在应变相同条件下,8个配方混炼胶的 G' 大小相近,这表明通过配方调整SBR1723的尺寸稳定性与SBR1712E接近。

2.2.3 分子流动性

图10为不同胎面混炼胶对频率扫描的响应曲线(扫描温度100℃,应变6.98%)。在频率扫描中,分子流动性越好,分子间相对位移越大,内耗越大,相应的 $\tan\delta$ 就越大。 G' 越大则混炼胶门尼粘度越大。



(a) $\tan\delta$ 响应曲线



(b) G' 响应曲线

图10 胎面混炼胶对频率扫描的响应曲线

从图10(a)中可以看出, $\tan\delta$ 从大到小的混炼胶顺序为: TE1, TN1, TN2, TN3, TN4, TN5, TN6, TE2(后面4个混炼胶配方相当)。表明通过配方调整, SBR1723的加工性能与SR1712E的差距明显减小。从图10(b)中可以看出,这8个配方混炼胶的 G' 相近,说明混炼胶的门尼粘度相近。

2.2.4 硫化特性

表3为不同胎面胶的硫化特性。由表3可以看出,随着白炭黑用量增大, SBR1723的硫化速度加快。在白炭黑用量相同的情况下, SBR1723与SBR1712E的硫化速度相当。

表 3 胎面胶的硫化特性

项 目	TN1	TN2	TN3	TN4	TN5	TN6	TE1	TE2
$S_L'/(dN \cdot m)$	1.10	1.14	1.12	1.10	1.11	1.04	1.06	1.16
$S_H'/(dN \cdot m)$	13.0	12.9	12.9	12.8	12.7	12.8	13.0	11.1
t_{s1}/min	1.15	1.15	1.14	1.11	1.12	1.05	1.07	1.17
t_{s2}/min	1.17	1.16	1.15	1.16	1.15	1.17	1.07	1.18
t_{10}/min	2.90	2.98	2.75	2.62	2.42	2.51	2.94	2.54
t_{30}/min	5.03	4.20	3.92	3.56	3.28	3.37	5.11	3.39
t_{60}/min	6.91	5.73	5.34	4.96	4.50	4.36	6.87	4.28
t_{90}/min	10.20	8.99	8.61	8.34	7.92	7.16	10.1	6.49

2.2.5 动态力学性能

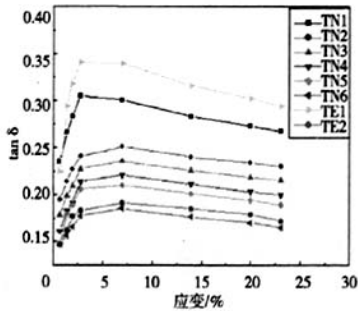
图 11 为不同胎面硫化胶对应变扫描的响应曲线(扫描温度 60 ℃,频率 20 Hz)。

由图 11(a)可以看出,随着白炭黑用量增大,胶料滚动阻力降低,SBR1723 与 SBR1712E 的动态力学性能差异也大大缩小。由图 11(b)可以看出,这 8 个配方硫化胶的常规物理性能相近。

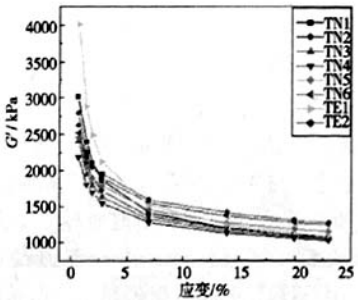
2.2.6 不同温度下应变扫描

图12为不同胎面硫化胶在不同温度下对应

变扫描的响应曲线(扫描频率 20 Hz)。由图 12 可以看出,随着白炭黑用量的增大,在 60 ℃下 $\tan\delta$ 减小,即胶料滚动阻力降低,且 SBR1723 和 SBR1712E 之间的动态力学和常规物理性能之间的差异逐渐缩小,这一结论与上述不同配方硫化胶动态力学性能分析所得出结论是一致的。

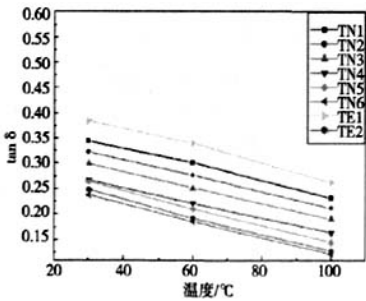


(a) $\tan\delta$ 响应曲线

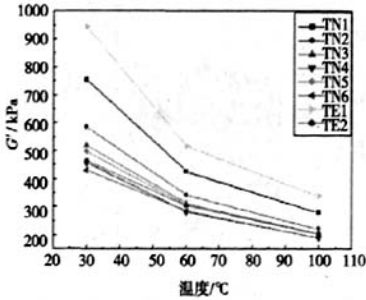


(b) G' 响应曲线

图 11 胎面硫化胶对应变扫描的响应曲线



(a) $\tan\delta$ 响应曲线



(b) G' 响应曲线

图 12 胎面硫化胶在不同温度下对应变扫描的响应曲线

2.2.7 生热

图 13 反映了不同配方胎面硫化胶在 40%应变下 5 min 后的温升情况。

由图 13 可以看出,SBR1723 的生热明显低于

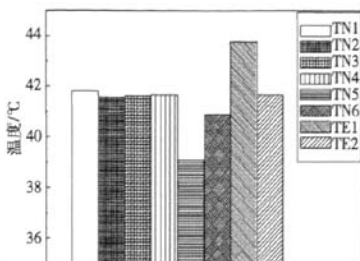


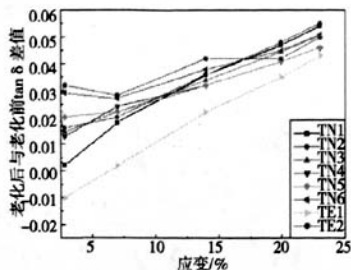
图 13 不同配方胎面硫化胶的生热

SBR1712E,加入白炭黑后,硫化胶生热有所降低。

2.2.8 老化性能

图 14 为胎面硫化胶老化前后 $\tan\delta$ 对应变扫描的响应曲线。由图 14 可以看出,由于配方的调整,SBR1723 的耐热老化性能得到改进,与 SBR1712E 的差距明显缩小。

从上述研究可以看出,对轿车子午线轮胎胎面胶,通过补强体系中白炭黑用量的调整,SBR1723 与 SBR1712E 在物理性能、滚动阻力、牵引性、生热、加工性能等方面的差异明显变小。虽然 SBR1723 某些性能仍表现出稍逊于 SBR1712E,但完全能满足轿车子午线轮胎胎面胶的要求。

图 14 胎面硫化胶老化前后对应变扫描的 $\tan\delta$ 响应曲线

3 结论

(1) 用 RPA2000 橡胶加工分析仪对 SBR1712E 和 SBR1723 的基本性能研究表明,SBR1723 生胶的基本性能与 SBR1712E 接近,混炼胶的加工性能稍差,硫化胶常规物理性能相近,生热和滚动阻力低,牵引性和耐老化性较差。

(2) 对 SBR1712E 和 SBR1723 胎面胶的应用性能研究表明,通过对补强体系中白炭黑用量的调整,SBR1723 与 SBR1712E 在物理性能、滚动阻力、抗湿滑性、生热、加工性能等方面的差异明显变小,可以满足轿车子午线轮胎胎面胶的要求。

道康宁公司扩大在华硅橡胶产能

道康宁公司日前宣布,随着该公司在江苏省张家港市的下游产品生产基地的建成,其硅橡胶产品产量将大幅提升,中国及亚洲地区客户的产品交付时间将随之缩短。

该生产基地建成之前,道康宁仅有少部分硅橡胶产品在中国本地生产。据称,以前道康宁公司从欧洲或美国进口产品,然后交付到客户手中需数月时间,而生产能力扩大之后,交付时间可缩短至几周,从而大大提高了效率,同时也节省了物流成本。

张家港下游产品生产基地将生产液态硅橡胶和高温硅橡胶,以满足不同客户对产品性能和工艺的要求。凭借卓越的工艺性能和出色的物理、电气及绝缘特性,道康宁的液态硅橡胶和高温硅

橡胶已广泛应用于电线电缆、汽车、能源、食品、消费品及其它各类橡胶制品。道康宁公司张家港生产基地生产的硅橡胶材料,将通过传统销售渠道和基于网络的 XIAMETER 商业模式进行销售。经扩展后的 XIAMETER 高效商业模式为客户订购产品提供了极大的便利。

据悉,中国最大的有机硅综合生产基地——张家港生产基地的二期项目正在加紧建设中,预计将于 2010 年年底竣工。届时,该生产基地的硅氧烷和气相二氧化硅的年生产能力有望达到 20 万 t。而道康宁公司的有机硅下游产品生产基地也正在建设中,产品包括密封胶和硅油,建成后道康宁的下游产品生产能力将进一步扩大。

宇虹