

高填充白炭黑溶聚丁苯橡胶胶料加工性能与力学性能的平衡

谢治国¹, 范汝良²

[1. 彤程化学(中国)有限公司, 上海 201507; 2. 彤程新材料集团股份有限公司, 上海 200120]

摘要: 研究对比几种官能添加剂对于平衡高填充白炭黑溶聚丁苯橡胶(SSBR)胶料加工性能和力学性能的改善效果。结果表明: 在轮胎胎面胶中添加官能添加剂ProCure D₃能够较好地改善白炭黑在SSBR胶料中的分散性和加工性能以及加工安全性, 降低胶料门尼粘度, 加快胶料硫化速度, 提高生产效率, 同时改善胶料储存期间门尼粘度的稳定性, 进而提高轮胎胎面胶挤出尺寸稳定性, 获得稳定的动平衡均一性; 官能添加剂ProCure D₃可以提高胶料的应力应变性能、耐热老化性能以及耐磨性能, 降低胶料动态生热性能, 平衡轮胎胎面胶的抗湿滑性能和滚动阻力。

关键词: 轮胎; 白炭黑; 溶聚丁苯橡胶; 官能添加剂; 加工性能; 力学性能; 动态力学性能; 抗湿滑性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.1

文章编号: 2095-5448(2019)10-0560-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.10.0560

发展绿色节能轮胎既可以节约能源、保护环境, 也可以为轮胎行业发展提供强有力的增长点。新的轮胎标签法规要求平衡轮胎的抗湿滑性能和滚动阻力。随着科学技术的进步, 绿色轮胎快速发展, 溶聚丁苯橡胶(SSBR)和白炭黑是绿色轮胎的主要原材料, 有助于提高轮胎抗湿滑性能, 降低轮胎滚动阻力^[1-3]。但是白炭黑表面有大量硅羟基基团, 极性较强, 易聚集结团, 在高填充白炭黑的SSBR胶料中的分散性较差, 胶料加工困难。

传统的解决方案为: 一方面使用胎面胶用树脂, 如纯芳烃AMS树脂或氢化DCPD树脂来改善抗湿滑性能, 同时平衡低滚动阻力性能^[4-6]; 另一方面使用硅烷偶联剂, 比如在白炭黑填充SSBR胶料中加入硅烷偶联剂如Si69, 以减弱白炭黑之间的相互作用, 改善白炭黑在SSBR胶料中的分散性, 降低胶料门尼粘度^[7]。同时技术人员也在寻找官能添加剂来改善胶料的加工性能以及平衡轮胎的力学性能、动态力学性能、耐热老化性能和耐磨性能。

为了解决这些问题, 本公司开发了一种官能添加剂ProCure D₃, 并在此基础上研究了几种不同

的官能添加剂对填充80份白炭黑的SSBR胶料的加工性能、力学性能、动态力学性能、耐热老化性能以及耐磨性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR(充油量为37.5份), 牌号VSL 4526-2HM, 朗盛公司产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化北京燕山石化有限公司产品; 白炭黑VN₃, 德国赢创工业集团产品。

1.2 配方

0[#]配方(空白配方): SSBR 96.25, BR 30, 炭黑N330 6.4, 白炭黑VN₃ 80, 操作油P50S 10, 偶联剂Si69 6.4, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防护蜡 1, 防老剂6PPD 1.5, 硫黄 1.5, 促进剂CZ 1.5, 促进剂DPG 2。

1[#]—6[#]配方: 除添加5份官能添加剂A, B, C, D, E(ProCure D₃), F外, 其余组分及用量同0[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

Banbury 1600型密炼机, 美国法雷尔公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, MV2000型门尼粘度仪和RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; Instron 3365型拉力机, 美国

作者简介: 谢治国(1989—), 男, 上海人, 彤程化学(中国)有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶助剂的开发与应用工作。

E-mail: eric.xie@rachem.com

英斯特朗公司产品;MZ-460型辊筒磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;SDTA 861e型动态热机械分析仪(DMA),瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分三段进行。一段和二段混炼在密炼机中进行,一段混炼工艺为:加入生胶,于初始温度65℃和转速75 r·min⁻¹下混炼60 s,加入2/3白炭黑VN₃、偶联剂Si69、炭黑N330、氧化锌、硬脂酸、防护蜡、防老剂6PPD,混炼30 s,加入1/3白炭黑VN₃、操作油P50S,混炼60 s,调整转子转速,控制混合温度在145~150℃进行硅烷化反应,最后于155℃排胶,室温停放24 h。二段混炼工艺为:一段混炼胶于初始温度85℃下混炼360 s,在155℃排胶,放置直至胶料降至室温。三段混炼在开炼机上进行,在二段混炼胶中加入硫黄、促进剂CZ、促进剂DPG,于初始温度50℃下混炼7 min,2 mm辊距薄通出片,在室温下停放24 h。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×30 min。

1.5 性能测试

采用RPA分析混炼胶加工性能,应变扫描条件为:温度 60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~200%。采用DMA测试硫化胶动态力学性能,温度扫描条件为:温度范围 -35~80℃,升温速率 3℃·min⁻¹,频率 11 Hz,应力 10 N。其他性能均按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

2.1.1 门尼粘度稳定性

胶料放置4,6和8 d后的门尼粘度如图1所示。从图1可以看出,加入官能添加剂的1[#]—6[#]配方胶料的门尼粘度均比未添加官能添加剂的0[#]配

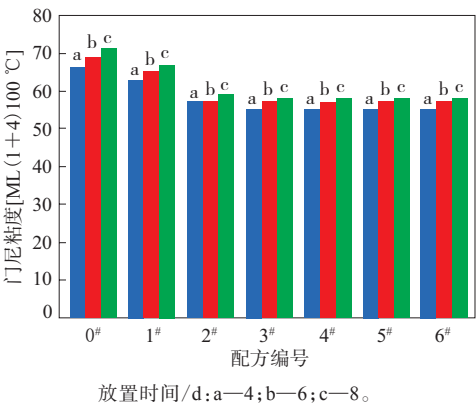


图1 胶料门尼粘度

方胶料低,说明官能添加剂可改善白炭黑在SSBR胶料中的分散性,进而降低胶料的门尼粘度,从而改善胶料的加工性能。由胶料放置4,6和8 d后的门尼粘度可以看出,官能添加剂可改善白炭黑填充SSBR胶料放置过程中的门尼粘度稳定性,有助于改善轮胎胎面胶挤出尺寸稳定性,从而获得稳定的动平衡均一性。

2.1.2 硫化特性

胶料硫化特性如表1所示。从表1可以看出:与未添加官能添加剂的0[#]配方胶料相比,加入官能添加剂的1[#]—6[#]配方胶料F_L较小,F_L小通常说明胶料的流动性好,这表明官能添加剂有助于改善白炭黑填充SSBR胶料的流动性;与0[#]配方胶料相比,2[#]—6[#]配方胶料的t₁₀有所延长,而1[#]—6[#]配方胶料的t₉₀均明显缩短,表明官能添加剂B,C,D,E,F可延长SSBR胶料的焦烧时间,提高SSBR胶料的硫化速度,有助于提高胶料的加工安全性和生产效率。这是因为官能添加剂能够活化白炭黑粒子表面,减少白炭黑对促进剂的吸附,从而加快胶料硫化速度。

2.2 物理性能

胶料物理性能如表2所示。

表1 胶料硫化特性(160℃)

项 目	0 [#] 配方	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
F _L /(dN·m)	2.1	2.0	1.7	1.6	1.6	1.5	1.6
F _{max} /(dN·m)	16.0	16.6	14.3	13.3	13.3	12.8	13.4
F _{max} -F _L /(dN·m)	13.9	14.6	12.6	11.7	11.7	11.3	11.8
t _{S1} /min	1.03	1.03	1.81	2.16	2.20	2.37	2.09
t _{S2} /min	2.60	2.15	3.21	3.31	3.30	3.40	3.27
t ₁₀ /min	1.65	1.58	2.26	2.44	2.47	2.55	2.38
t ₉₀ /min	17.96	12.27	11.23	11.12	10.50	10.62	11.33

表2 胶料物理性能

项 目	0 [#] 配方	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	66	69	67	64	64	64	64
10%定伸应力/MPa	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8
30%定伸应力/MPa	1.2	1.4	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2
50%定伸应力/MPa	1.5	1.7	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5
100%定伸应力/MPa	2.6	3.0	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4
300%定伸应力/MPa	11.7	12.8	11.0	10.5	10.2	10.3	10.8
拉伸强度/MPa	16.2	16.7	16.0	17.3	15.6	16.5	16.9
拉断伸长率/%	382	362	398	446	412	424	421
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	29	32	31	32	33	32
100℃×48h老化后							
邵尔A型硬度/度	72	75	71	69	69	68	69
10%定伸应力/MPa	1.0	1.2	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8
30%定伸应力/MPa	1.6	1.7	1.5	1.3	1.4	1.3	1.3
50%定伸应力/MPa	2.0	2.2	1.9	1.7	1.8	1.7	1.7
100%定伸应力/MPa	3.7	4.0	3.3	3.0	3.2	3.1	3.1
拉伸强度/MPa	14.1	14.3	14.7	16.3	14.9	14.1	15.0
拉断伸长率/%	273	267	319	360	340	330	334
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	29	30	28	30	30	30

从表2可以看出:与0[#]配方胶料相比,3[#]—6[#]配方胶料的定伸应力总体略低,拉断伸长率和撕裂强度略有增大,说明官能添加剂C,D,E,F可有效改善白炭黑填充SSBR胶料的应力应变性能;与0[#]配方胶料相比,3[#]—6[#]配方胶料热老化后的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均有不同程度改善,而且3[#]—6[#]配方胶料的这些性能基本相当,说明官能添加剂C,D,E,F可改善白炭黑填充SSBR胶料的耐热老化性能。这主要是由于添加官能添加剂后白炭黑在胶料中的分散性提高,且白炭黑对促进剂的吸附量减小,使胶料物理性能提高。

2.3 RPA分析

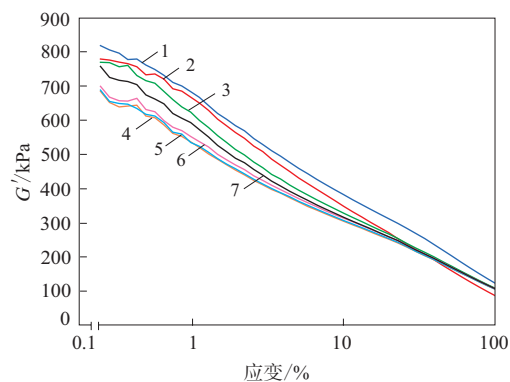
填料与填料之间的网络结构反映填料的分散性,通常可用低应变下与高应变下弹性模量(G')的差值来表征填料-填料及聚合物-填料相互作用(即Payne效应)的填料网络化程度。

混炼胶的 G' -应变曲线如图2所示。

从图2可以看出,与未添加官能添加剂的0[#]配方胶料相比,添加了官能添加剂的1[#]—6[#]配方胶料的Payne效应有所减弱,进一步说明官能添加剂可改善白炭黑在SSBR胶料中的分散性,降低白炭黑-白炭黑的相互作用,进而减小胶料的门尼粘度,改善胶料的加工性能。

2.4 动态力学性能

一般用DMA分析得到的0℃时的损耗因子



配方编号:1—0[#];2—1[#];3—2[#];4—3[#];5—4[#];6—5[#];7—6[#]。

图2 混炼胶 G' -应变曲线

($\tan\delta$)表征胶料的抗湿滑性能, $\tan\delta$ 值越大,抗湿滑性能越好;用60℃时的 $\tan\delta$ 表征轮胎滚动阻力, $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越低,一般 $\tan\delta$ 值小于0.20表示滚动阻力较低。在冬季轮胎和高性能子午线轮胎中,0和60℃时的 $\tan\delta$ 值十分重要。

硫化胶的 $\tan\delta$ 如表3所示。从表3可以看出,添加官能添加剂能够平衡胶料0和60℃时的 $\tan\delta$,即官能添加剂可平衡白炭黑填充SSBR胎面胶的抗湿滑性能和滚动阻力。

2.4 压缩生热和耐磨性能

胶料的压缩生热和DIN磨耗数据如表4所示。胶料的压缩生热曲线如图3所示。

从表4和图3可以看出,与未添加官能添加剂

表3 硫化胶的tan δ

项 目	0 [#] 配方	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
0 ℃	0.343	0.299	0.280	0.311	0.309	0.331	0.311
60 ℃	0.133	0.131	0.132	0.132	0.130	0.126	0.127

表4 胶料的压缩生热性能与磨耗数据

项 目	0 [#] 配方	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方
底部温升/℃	23	22	22	22	22	21	22
中部温升/℃	62	62	60	61	62	61	60
压缩永久变形/%	2.21	2.06	1.93	1.72	1.77	1.70	1.79
DIN磨耗指数	107	118	117	118	114	119	117

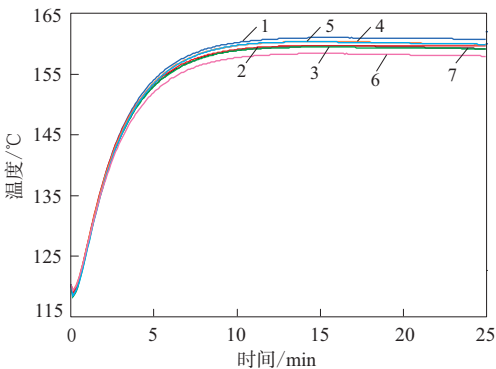


图3 胶料压缩生热曲线

的0[#]配方胶料相比,加入官能添加剂的1[#]—6[#]配方胶料的生热均有所降低,说明官能添加剂可改善白炭黑填充SSBR胶料的动态生热性能。从胶料的DIN磨耗指数可以看出,加入官能添加剂的所有配方胶料的DIN磨耗指数均较空白配方胶料有所提高,说明官能添加剂可以提高白炭黑填充SSBR胶料的耐磨性能。这是因为官能添加剂能够很好地改善白炭黑在SSBR胶料中的分散性,提高白炭黑对胶料的补强作用从而获得较好的耐磨性能。

综合上述分析,与0[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的应力应变性能最优,4[#]配方胶料的耐热老化性能保持率最佳,6[#]配方胶料的中部温升最低;5[#]配方胶料的门尼粘度稳定性最好,加工性能与加工安全性最优,底部温升最低,永久变形最小,滚动阻力最低,耐磨性能最好。因此官能添加剂ProCure D₃对白炭黑填充SSBR胶料的综合性能改善效果最佳。

3 结论

加入不同官能添加剂对高填充白炭黑SSBR

胶料的加工性能、力学性能和动态力学性能等的改善效果不同,其中官能添加剂ProCure D₃的改善效果最佳。

(1)官能添加剂ProCure D₃能够有效改善白炭黑在SSBR胶料中的分散性,降低胶料门尼粘度,改善胶料加工性能,同时提高胶料储存时门尼粘度的稳定性。

(2)官能添加剂ProCure D₃可以改善胶料的加工安全性,加快胶料硫化速度,提高轮胎生产效率。

(3)官能添加剂ProCure D₃可改善白炭黑填充SSBR胶料的应力应变性能,同时提高胶料的耐热老化性能。

(4)官能添加剂ProCure D₃可以提高白炭黑填充SSBR胶料的耐磨性能,改善胶料的动态生热性能,平衡轮胎胎面胶的抗湿滑性能和滚动阻力。

参考文献:

[1] 胡育林,梁滔,张华强,等. 溶聚丁苯橡胶改性技术及国内发展趋势[J]. 橡胶工业,2011,58(8):505-511.

[2] 耿洁婷,刘凯,华静. 碳纳米管/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(8):871-876.

[3] 周宏斌,王宝金,张元洪,等. 低滚动阻力载重子午线轮胎配方的开发[J]. 橡胶工业,2017,64(2):99-103.

[4] 于清溪. 石油树脂的性能及其在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,1998,45(6):375-376.

[5] 刘恩冉,王叔栋,韩菁,等. 两种树脂对轿车轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2017,37(7):417-419.

[6] 刘华,崔轶,焦文秀,等. DCPD树脂对NR/SBR共混胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2018,39(1):41-43.

[7] 郭震,孙钦超,郭香,等. 新型硅烷偶联剂对溶聚丁苯橡胶力学性能的影响[J]. 有机硅材料,2018,32(2):104-108.

收稿日期:2019-05-16

Balance of Processing and Mechanical Properties of SSBR Compounds with High Loading Silica

XIE Zhiguo¹, FAN Ruliang²

[1. Rachem (China) Co., Ltd., Shanghai 201507, China; 2. Red Avenue New Materials Group Co., Ltd., Shanghai 200120, China]

Abstract: The effects of several functional additives on the balance of processing properties and mechanical properties of the solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) compound with high loading silica were studied. The results showed that, with the addition of functional additive Procure D₃ in the tire tread compound, the silica dispersion, processing properties and processing safety of the compound were improved, the Mooney viscosity was reduced, and the curing rate and production efficiency were improved. At the same time, the Mooney viscosity during storage was stable, and the dimensional stability of extruded tread increased, so the stable dynamic equilibrium was obtained. By adding functional additive ProCure D₃, the stress-strain properties, heat aging resistance and wear resistance of the compound were also improved, and the dynamic heat build-up was reduced. The high loading silica filled PCR tire tread compound with functional additive ProCure D₃ had good balance between the wet skid resistance and rolling resistance.

Key words: tire; silica; SSBR; functional additive; processing property; mechanical property; dynamic mechanical performance; wet skid resistance; rolling resistance

瓦克展示新的更具消防安全性的固体硅橡胶

德国瓦克化学公司(以下简称瓦克)于2019年10月16—23日在德国杜塞尔多夫举办的第21届国际塑料及橡胶博览会上展示一种新的面向铁路工业的阻燃型固体硅橡胶。新产品名为ELASTOSIL®R 771,可供厂家生产满足欧盟DIN EN 45545-2消防安全标准R1要求的轨道车辆部件,瓦克因此成为可提供满足新标准且获得认证的硅橡胶产品的生产商。

轨道交通工具必须满足消防安全要求,欧盟2018年生效的DIN EN 45545-2规定更严格,并对所有轨道交通工具部件的生产商具有约束力。瓦克原有产品组合中获得认证的固体及液体硅橡胶解决方案已满足大部分要求,尤其是DIN EN 45545-2中R22和R23的规定。有机硅弹性体的普遍优势是具有阻燃性,着火时烟不多。有机硅不含卤素,发生火灾时不会释放氯化氢,因此释放的烟雾与其他材料相比,所含有毒物质少得多,安全性高。

瓦克在开发ELASTOSIL®R 771时,将HL2级

危险等级定为最低目标。危险等级根据操作和建造类别而定,从最低的HL1至最为严格的HL3。用ELASTOSIL®R 771制成的部件,可满足DIN EN 45545-2中R1的HL2级的要求,即可满足大部分轨道交通工具的应用要求。

越来越多的公共建筑也必须满足欧盟消防安全规定,ELASTOSIL®R 771系列产品在公共建筑领域也有广泛应用。由于着火时冒烟少,不会释放有害健康的氯化氢,ELASTOSIL®R 771尤为适用于防火帘、绝缘材料和门窗密封件等需要具备抵御火灾能力的建筑部件。

ELASTOSIL®R 771与上一代产品ELASTOSIL®R 770相同,是一种高温及过氧化物交联型固体硅橡胶(HTV),目前可提供邵尔A型硬度为60和70度的产品,硬度为50度的产品正在规划之中。轨道交通部件生产商在用ELASTOSIL®R 771进行加工时,不需要改变任何工艺。这种硅橡胶新产品ELASTOSIL®R 771可用常规压延、挤出、压缩成型工艺,生产柔韧的成型件和型材以及薄板、薄膜和织物增强的有机硅条材。

(冯涛)