

硅烷化反应对端基改性溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响

陈名行, 蔡尚脉, 李花婷, 陈瑞军, 赵天琪, 赵 静

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:将端基改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)与顺丁橡胶(BR)并用,采用白炭黑作主要补强剂,并配合偶联剂Si69,研究硅烷化反应对胶料性能的影响。结果表明:与未进行硅烷化反应的胶料相比,进行硅烷化反应的混炼胶门尼粘度降低,焦烧时间缩短,硫化速度明显加快;进行硅烷化反应的硫化胶定伸应力和回弹值明显增大,生热和滚动阻力降低,抗湿滑性能提高。硅烷化反应可有效提高端基改性SSBR/BR并用胶性能,特别是动态力学性能。

关键词:溶聚丁苯橡胶;顺丁橡胶;硅烷化反应;硅烷偶联剂;白炭黑;滚动阻力;抗湿滑性能

中图分类号:TQ333.1/2;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)05-13-04

近年来,各国轮胎标签法规陆续实施,绿色、安全轮胎成为轮胎发展方向,通过降低轮胎滚动阻力和提高抗湿滑性能以达到减少车辆燃油消耗和安全行驶的目的是轮胎工业重要的研究课题。溶聚丁苯橡胶(SSBR)因具有较低的滚动阻力和较好的抗湿滑性能,成为轮胎胎面胶的主要胶种。引入极性基团的端基改性SSBR增强了橡胶与填料之间的相互作用,降低了白炭黑等填料在胶料中聚集的Panye效应,减少了橡胶分子链末端,从而达到减小硫化胶滞后损失、降低轮胎滚动阻力的目的。尽管如此,硅烷偶联剂仍是SSBR白炭黑胶料不可或缺的重要组分。因此,对于采用白炭黑作主要补强剂的端基改性SSBR/顺丁橡胶(BR)并用胶,研究硅烷化反应对其性能的影响极为必要。

1 实验

1.1 主要原材料

端基改性SSBR,牌号2466,台橡股份有限公司产品;BR,牌号0150L,台橡字部(南通)化学工业有限公司产品;白炭黑,牌号HD165MP,确成硅化学股份有限公司产品。

作者简介:陈名行(1983—),男,湖南新化人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事橡胶材料性能及应用研究工作。

1.2 试验配方

SSBR2466 75, BR0150L 25, 炭黑N339 5, 白炭黑1165MP 75, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2.5, 偶联剂Si69 7.6, 防老剂 4, 软化剂/增塑剂 28.5, 硫化剂/促进剂 4.5, 其他 6.6。

1.3 主要仪器与设备

M200E型门尼粘度计和C2000E无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;橡胶应力-应变试验机,美国英斯特朗公司产品;DMTA-IV型粘弹谱仪,美国Rheometric Scientific公司产品;RSS-II型橡胶滚动阻力试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼采用A和B两种工艺,对应的胶料分别为A和B胶料。为保证混炼均匀,两种工艺均采用3段混炼。两种工艺的一段混炼均在1.57 L法雷尔密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,依次加入生胶、小料、炭黑和白炭黑混炼均匀,A工艺直接排胶(无硅烷化反应时间),B工艺硅烷化反应4 min后排胶,排胶温度均为145~155℃。两种工艺的一段混炼胶停放4 h后均在密炼机中进行二段混炼。两种工艺三段混炼均在XK-160型开炼机上进行,在二段混炼胶中加入硫化剂和促进剂后薄通下片。

试样硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 35\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

(1) 粘弹性能:采用DMTA-IV型粘弹谱仪测试,试验温度为 $-60\sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率为 10 Hz ,应变为 0.2% 。

(2) 混炼胶加工性能及硫化胶动态力学性能:采用RPA2000橡胶加工分析仪测试。

(3) 滚动阻力性能:采用RSS-II型橡胶滚动阻力试验机测试,试验负荷为 15 kg ,转速为 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4) 其他性能均按相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表1所示。从表1可以看出,与A混炼胶相比,B混炼胶的门尼粘度、 F_L 和 $F_{\max}$ 略小,门尼焦烧时间和 t_{90} 缩短。这表明,硅烷化反应能提高混炼胶流动性,有利于改善加工性能;混炼时间延长,偶联剂分解后与橡胶发生反应,导致混炼胶的门尼焦烧时间有所缩短,硫化速度明显加快。

表1 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	A混炼胶	B混炼胶
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	64	63
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	12.75	10.18
硫化仪数据(150 $^{\circ}\text{C}$)		
F_L /(dN $\cdot\text{m}$)	0.920	0.830
$F_{\max}$ /(dN $\cdot\text{m}$)	2.460	1.890
t_{90} /min	25.37	20.35

混炼胶在RPA2000橡胶加工分析仪中的频率扫描曲线如图1所示(温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变为 7%)。从图1可以看出,与A混炼胶相比,B混炼胶的弹性模量(G')略低,这与门尼粘度试验结果吻合。这表明,硅烷化反应能改善偶联剂Si69对白炭黑的改性效果。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。从表2可以看出,与A混炼胶相比,B混炼胶的硬度降低,定伸应

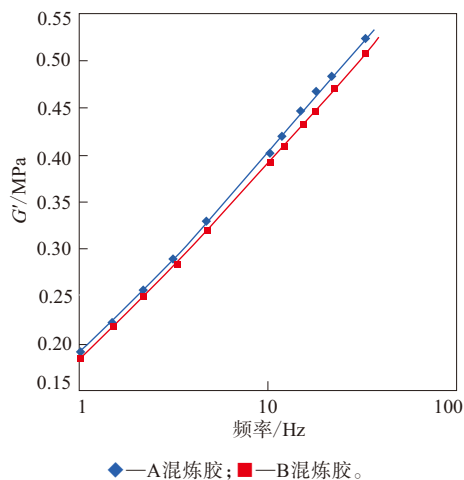


图1 混炼胶的 G' -频率扫描曲线

表2 硫化胶的物理性能

项 目	A混炼胶	B混炼胶
邵尔A型硬度/度	66	62
100%定伸应力/MPa	2.97	3.11
300%定伸应力/MPa	14.3	15.6
拉伸强度/MPa	19.7	19.5
拉断伸长率/%	395	364
回弹值/%	32	36
压缩永久变形/%	3.6	2.6
疲劳裂口增长值(1万次)/mm	12.52	14.96
刺扎质量损失/%	2.35	2.33
压缩生热试验 ¹⁾		
终动压缩率/%	10.8	11.4
温升/ $^{\circ}\text{C}$	27.8	26.4

注:1) 试验条件为负荷 1 MPa ,冲程 4.45 mm ,频率 30 Hz ,温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

力增大,拉伸强度基本不变,拉断伸长率及压缩永久变形减小,弹性提高,压缩生热降低。压缩生热降低的主要原因是硅烷化反应使更多的橡胶分子链自由端基通过偶联剂与白炭黑表面极性基团相结合,这样减少了橡胶分子链端的摩擦,从而使硫化胶的动态生热降低。

2.2.2 粘弹性能和滚动阻力

硫化胶的滚动阻力和动态粘弹性能如表3和图2所示。从表3和图2可以看出:与A硫化胶相比,B硫化胶的滚动损失减小,滚动温升略低;表征滚动阻力的 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的损耗因子($\tan\delta$)略小,表征抗湿滑性能的 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值略大,这表明硅烷化反应有助于降低硫化胶的滞后损失,降低动态生热;B硫化胶具有较低的滚动阻力和较好的抗湿滑

表3 硫化胶的滚动损失及动态粘弹性能参数		
项 目	A硫化胶	B硫化胶
滚动损失参数		
滚动损失/(J·r ⁻¹)	1.71	1.56
滚动变形/mm	47.2	51.6
滚动温升/℃	16.0	15.8
动态粘弹性能参数		
60℃时的tanδ	0.209	0.207
0℃时的tanδ	0.688	0.703

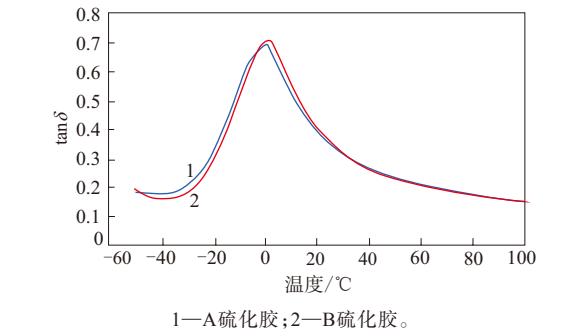


图2 硫化胶的tanδ-温度曲线

性能。

2.2.3 应变扫描性能

硫化胶在RPA2000橡胶加工分析仪中的应变扫描结果如图3~6所示。从图3和4可以看出:A和B硫化胶的G'均随应变增大而降低,即A和B硫化胶存在明显的Panye效应;发生硅烷化反应的B硫化胶的G'较低。

从图5和6可以看出,与A硫化胶相比,B硫化胶60和100℃时的tanδ均较小,这与粘弹性能试验结果吻合。

3 结论

白炭黑作主要补强剂的端基改性SSBR/BR并

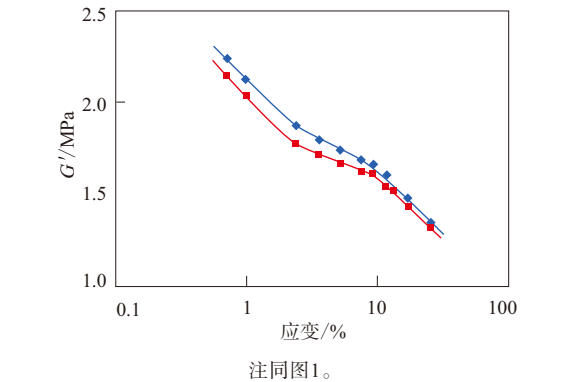


图3 硫化胶的G'-应变曲线(60℃,10 Hz)

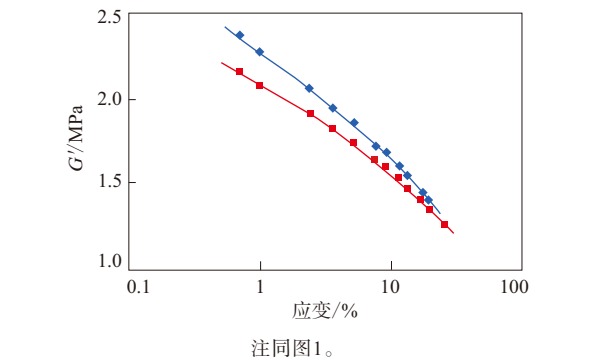


图4 硫化胶的G'-应变曲线(100℃,10 Hz)

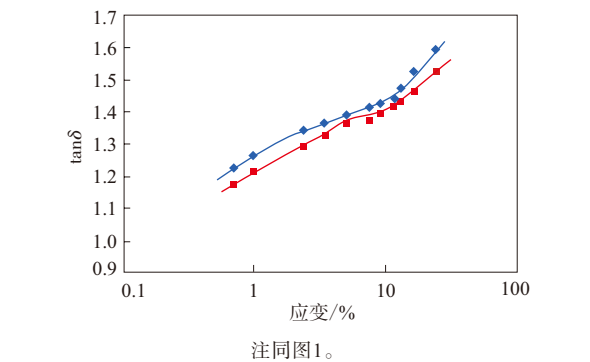


图5 硫化胶的tanδ-应变曲线(60℃,10 Hz)

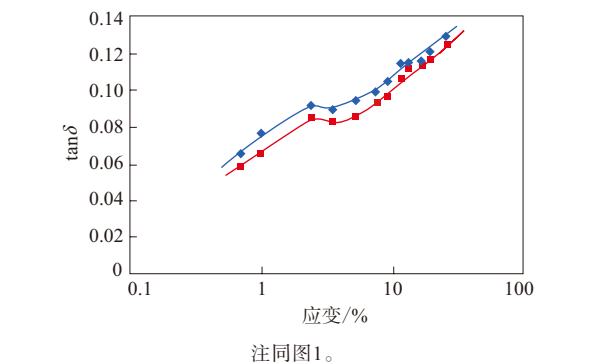


图6 硫化胶的tanδ-应变曲线(100℃,10 Hz)

用胶硅烷化反应试验表明:与未进行硅烷化反应的胶料相比,进行硅烷化反应的混炼胶门尼粘度降低,流动性改善,焦烧时间缩短,硫化速度加快;进行硅烷化反应的硫化胶定伸应力和回弹值增大,压缩永久变形减小,生热和滚动阻力降低,抗湿滑性能提高。硅烷化反应对提高端基改性SSBR/BR并用胶性能,特别是动态力学性能有利。

收稿日期:2015-11-16

Effect of Silylation Reaction on the Properties of Chain-end Modified SSBR/BR Blends

CHEN Mingxing, CAI Shangmai, LI Huating, CHEN Ruijun, ZHAO Tianqi, ZHAO Jing

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: In this study, the effect of silylation reaction on the properties of chain-end modified SSBR/BR blends with silica as reinforcing filler and silane coupling agent Si69 was studied. The experimental testing results showed that compared with the blends without silylation reaction, the Mooney viscosity of the silylation modified blends was reduced, scorch time was shortened, curing rate increased, the tensile modulus and resilience of the vulcanizates increased significantly, the dynamic heat build-up and rolling resistance were reduced, and the wet skid resistance was improved. It was concluded that the silylation reaction could effectively improve the properties of chain-end modified SSBR/BR blends, particularly the dynamic properties.

Key words: SSBR; BR; silylation reaction; silane coupling agent; silica; rolling resistance; wet skid resistance

中化国际收购新加坡Halcyon公司 打造全球最大天然橡胶产业平台

中图分类号: TQ332; F272 文献标志码: D

日前,中化国际(控股)股份有限公司(以下简称中化国际)宣布将收购新加坡上市公司Halcyon Agri Corporation Limited(以下简称Halcyon公司),整合旗下天然橡胶资源,打造全球最大的天然橡胶产业平台。

中化国际是中国中化集团核心的业务平台,是我国最早开展天然橡胶贸易的实体,业务范围涵盖天然橡胶种植、生产加工、营销和增值服务各个环节。天然橡胶产业是中化国际最重要的战略发展方向之一,中化国际坚持“先国内、后海外,先加工、后种植”的战略推进节奏,持续推进产业链延伸,形成国内外一体化、上下游全链条经营的独有格局,目前已完成了产业的全球布局,成为世界前三的天然橡胶供应商,奠定了卓著的产业地位。

Halcyon公司是全球前五大天然橡胶企业,主营业务覆盖天然橡胶种植、加工和营销等全产业链,客户覆盖全球顶尖的轮胎制造商和工业制造商,拥有74.8万t的年加工能力以及超过100万t的年销售能力。Halcyon公司在印度尼西亚拥有优

质天然橡胶加工资源,管理团队经验丰富,精细化市场运作能力突出,在天然橡胶市场行情普遍下行的情况下,仍能保持高于行业平均水平的盈利能力,是天然橡胶行业中的标杆企业。

收购Halcyon公司后,中化国际将与现有旗下GMG公司和其他天然橡胶资产及业务进行整合,形成全球最大的天然橡胶产业平台,同时将在种植、加工、营销、研发、管理等各环节采用各方的最佳经验,提升品质,降本增效,确保可持续发展,提升对核心轮胎客户的服务水准和影响力,增强市场话语权,创造最大价值。

(本刊编辑部)

黑猫炭黑朝阳基地拟增大炭黑产能6万t

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标志码: D

江西黑猫炭黑股份有限公司朝阳生产基地计划以搬迁为契机进行技术改造和产能扩建工程。黑猫朝阳基地在新址建设一条年产4万t炭黑生产线后,再启动搬迁现有的炭黑生产线。扩产项目全部达产后,黑猫炭黑朝阳基地的炭黑产能将达到12万t。新厂址周边煤炭焦化和石油炼化企业较多,能保证炭黑生产用原料油的充足供应。

(景德)