

炭黑补强ESBR1502/SSBR2466并用胶的性能研究

马秀菊,付友健,徐艺,倪淑杰

(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

摘要:研究炭黑补强乳聚丁苯橡胶(ESBR)1502与溶聚丁苯橡胶(SSBR)2466并用胶的性能。结果表明:随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶的交联密度增大,硫化速率减小,焦烧时间缩短,弹性和耐磨性能提高,抗湿滑性能下降;并用胶的拉伸性能受到相对分子质量及其分布的影响。

关键词:乳聚丁苯橡胶;溶聚丁苯橡胶;微观结构;炭黑;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)02-0102-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.02.0102



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶复合材料研究中存在滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能三大性能平衡问题,被称之为“橡胶魔三角”^[1]。乳聚丁苯橡胶(ESBR)具有较好的耐磨性能和回弹,但抗湿滑性能较差。溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有低滚动阻力、低生热、高抗湿滑性能,但其加工性能和弹性不佳^[2-3]。为了改善SSBR的加工性能,通常将其与天然橡胶和顺丁橡胶共混以获得合适的性能^[4-8],但SSBR与不同用量和不同微观结构的ESBR共混的研究较少。

本工作对炭黑补强ESBR1502/SSBR2466并用胶的性能进行研究,以期为轮胎胎面胶的优化提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

ESBR,牌号为1502,中国石化齐鲁石油化工有限公司产品;SSBR,牌号为2466,台橡股份有限公司产品;炭黑,牌号为IRC 4[#],宁波德泰化学有限公司产品。

1.2 试验配方

ESBR/SSBR 100,炭黑 50,环保油 10,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 2,促进剂TBBS 1.5。

作者简介:马秀菊(1987—),女,山东聊城人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事材料理化性能研究工作。

E-mail:maxiju@triangle.com.cn

1.3 主要设备和仪器

SBEN160/120-2X型密炼机,德国克虏伯公司产品;LOH-9000型开炼机,泰国LabTech公司产品;MDR2000型无转子流变仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TIME5420型邵尔A型硬度计,时代集团公司产品;GT-7014H型电热平板硫化机和GT-AI-7000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Roell5019型回弹仪,德国Zwisch公司产品;EPLEXOR 500N型动态粘弹性分析(DMA)仪,德国GABO公司产品;AVANCE IITM 400MHz型核磁共振波谱(NMR)仪,瑞士布鲁克集团产品;DSC-1型差示扫描量热(DSC)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;PL-GPC50型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国安捷伦科技公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段在密炼机中进行。一段混炼加料顺序为:ESBR和SSBR→炭黑、环保油、氧化锌、硬脂酸→排胶。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂TBBS→排胶。胶料在开炼机上混炼均匀→薄通6次→下片。

胶料采用电热平板硫化机硫化,硫化条件为150℃×36min。

1.5 测试分析

(1)微观结构。采用NMR仪对SSBR的微观结构进行分析^[3],用¹H谱测试苯乙烯、1,2-丁二烯和

1,4-丁二烯的质量分数,用¹³C谱测试顺式1,4-丁二烯和反式1,4-丁二烯的质量分数。

(2) 热稳定性能。采用DSC仪分析生胶的热稳定性能,测试玻璃化温度(T_g)。

(3) 相对分子质量及其分布。采用GPC仪分析生胶的相对分子质量及其分布。

(4) 动态力学性能。采用DMA仪在双悬臂模式下进行温度扫描,测试条件为:温度-60~80℃,频率10 Hz,升温速率2 K·min⁻¹。

(5) 胶料其他性能按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 ESBR1502和SSBR2466的理化性能

ESBR1502和SSBR2466的理化性能如表1所示。

从表1可以看出:ESBR1502和SSBR2466的微观结构相差较大,ESBR1502的反式1,4-丁二烯质量分数较大, T_g 较低;SSBR2466的1,2-丁二烯质量分数较大,门尼粘度和相对分子质量较大,PDI

表1 ESBR和SSBR的理化性能

项 目	ESBR1502	SSBR2466
苯乙烯质量分数×10 ²	23.93	21.34
1,2-丁二烯质量分数×10 ²	11.99	52.84
顺式1,4-丁二烯质量分数×10 ²	8.88	12.06
反式1,4-丁二烯质量分数×10 ²	55.20	13.75
重均相对分子质量×10 ⁻⁴	66.2	83.8
数均相对分子质量×10 ⁻⁴	17.3	67.7
聚合物分散性指数(PDI)	3.82	1.24
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	49	79
$T_g/℃$	-53.82	-23.67

较小。

2.2 硫化特性

ESBR1502/SSBR2466并用胶混炼胶的焦烧时间和硫化特性见表2。拟合得到的ESBR1502/SSBR2466并用胶混炼胶 $F_{max}-F_L$, $t_{90}-t_{10}$ 和 t_{s1} 与ESBR1502用量的关系曲线分别见图1和2。

从表2及图1和2可以看出:随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶混炼胶的 $F_{max}-F_L$ (可以表征交联密度)呈抛物线增大趋势,相关因数(R^2)为0.9209; $t_{90}-t_{10}$ 呈增大趋势, R^2 为0.9595; t_{s1} 在ESBR1502用量为0~20份时呈

表2 混炼胶的硫化特性

项 目	ESBR1502/SSBR2466并用比										
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
门尼焦烧时间 t_{s1} (125℃)/min	12.44	12.73	13.70	14.05	14.35	14.90	15.21	15.94	16.08	15.77	14.58
F_L /(dN·m)	1.41	1.34	1.42	1.44	1.51	1.54	1.60	1.62	1.65	1.76	2.00
F_{max} /(dN·m)	17.30	17.57	16.93	17.54	17.06	16.83	17.19	16.26	15.33	14.67	15.03
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	15.89	16.23	15.51	16.10	15.55	15.29	15.59	14.64	13.68	12.91	13.03
t_{10} /min	14.82	14.98	15.52	15.88	15.83	16.26	16.53	16.98	16.82	16.34	15.19
t_{90} /min	34.57	33.84	34.55	34.42	34.08	34.38	34.35	34.63	34.35	33.85	32.21
$t_{90}-t_{10}$ /min	19.75	18.86	19.03	18.54	18.25	18.12	17.82	17.65	17.53	17.51	17.02

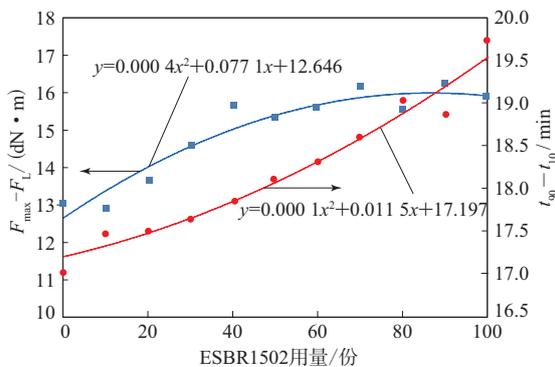


图1 ESBR1502/SSBR2466并用胶混炼胶的 $F_{max}-F_L$ 和 $t_{90}-t_{10}$ 与ESBR1502用量关系的拟合曲线

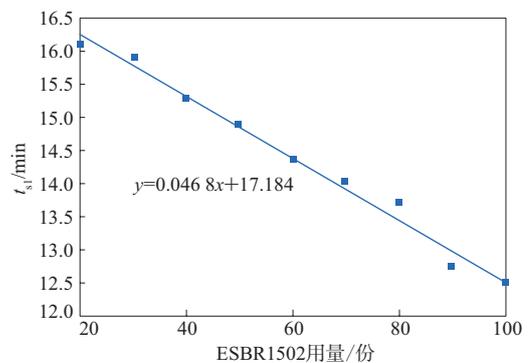


图2 ESBR1502/SSBR2466并用胶混炼胶的 t_{s1} 与ESBR1502用量关系的拟合曲线

增大趋势,在ESBR1502用量为20~100份时呈线性下降趋势, R^2 为0.983 6。

2.3 物理性能

ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出:随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的邵尔A硬度先略微增大后减小,ESBR1502/SSBR2466并用比为50/50时最大;全ESBR1502硫化胶的拉伸

强度和拉断伸长率最大。这是由于ESBR1502/SSBR2466并用后,并用胶的相对分子质量及其分布发生变化所致,拉伸性能受到相对分子质量及其分布的影响。

拟合得到的ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶回弹和耐磨性能与ESBR1502用量的关系曲线分别见图3和4。

从图3和4可以看出:随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的回弹值

表3 ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的物理性能

项 目	ESBR1502/SSBR2466并用比										
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
邵尔A型硬度/度	63	64	64	65	65	66	64	64	64	64	63
100%定伸应力/MPa	2.7	2.8	2.8	3.1	3.0	3.1	3.1	3.0	2.9	3.0	3.1
300%定伸应力/MPa	13.5	14.1	13.8	14.4	14.2	14.5	14.4	14.2	13.5	14.1	15.3
拉伸强度/MPa	20.4	19.8	16.9	17.1	18.2	18.0	15.9	17.5	17.5	18.9	19.7
拉断伸长率/%	408	387	360	344	363	357	333	361	370	380	372
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	47	48	45	42	46	44	44	46	42	40
回弹值/%	42	40	36	32	28	25	23	20	18	16	13
DIN磨耗指数/%	138	140	128	123	111	112	108	103	107	102	89

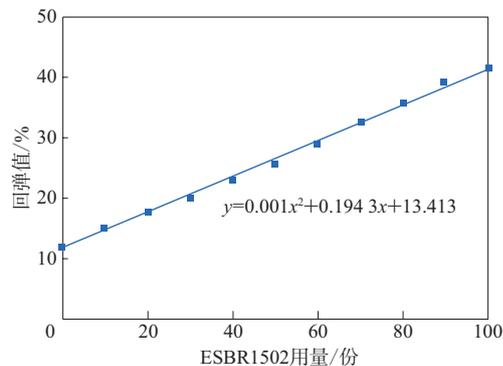


图3 ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的

回弹性与ESBR1502用量关系的拟合曲线

呈增大趋势, R^2 为0.996 3,具有较好的相关性;DIN磨耗指数呈线性增大趋势, R^2 为0.915 4,具有较好的相关性。

2.4 动态力学性能

在一定频率范围内,可用0℃下的损耗因子

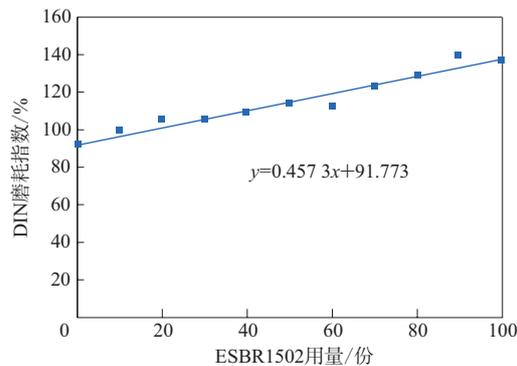


图4 ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的

耐磨性能与ESBR1502用量关系的拟合曲线

($\tan\delta$)来表征硫化胶的抗湿滑性能, $\tan\delta$ 越大,硫化胶的抗湿滑性能越好;60℃下的 $\tan\delta$ 来表征硫化胶的滚动阻力, $\tan\delta$ 越小,硫化胶的滚动阻力越低。0和60℃下ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的 $\tan\delta$ 见表4。拟合得到的0℃下ESBR1502/

表4 ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的 $\tan\delta$

$\tan\delta$	ESBR1502/SSBR2466并用比										
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
0℃	0.211	0.263	0.312	0.374	0.452	0.538	0.567	0.671	0.769	0.887	1.022
60℃	0.113	0.109	0.114	0.114	0.117	0.115	0.114	0.117	0.112	0.112	0.112

SSBR2466并用胶硫化胶 $\tan\delta$ 与ESBR1502用量的关系曲线见图5。

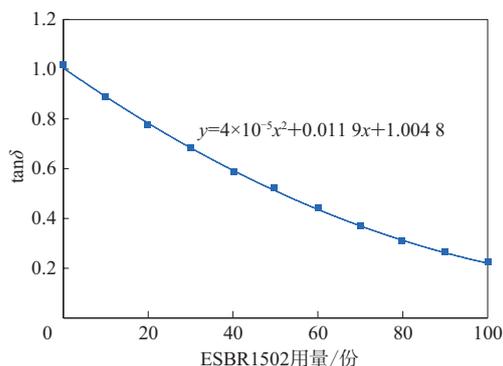


图5 ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶0 °C的 $\tan\delta$ 与ESBR1502用量关系的拟合曲线

从表4和图5可以看出:随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的抗湿滑性能呈下降趋势, R^2 为0.996 5,具有较好的相关性;60 °C下的 $\tan\delta$ 基本一致,即滚动阻力无明显变化。

3 结论

(1) 随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶混炼胶的交联密度增大,硫化速率减小,门尼焦烧时间缩短,硫化特性与ESBR1502用量之间均具有较好的相关性。

(2) 全ESBR1502硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率大于ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶,并

用胶硫化胶的拉伸性能受到相对分子质量及其分布的影响。

(3) 随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的弹性和耐磨性能提高,其与ESBR1502用量之间具有较好的相关性。

(4) 随着ESBR1502用量的增大,ESBR1502/SSBR2466并用胶硫化胶的抗湿滑性能下降,两者之间具有较好的相关性。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 邵光谱,丁乃秀,彭迁迁,等.白炭黑改性剂对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2019,66(1):27-31.
- [3] 王雷,张兴英,赵素合.分子链末端改性溶聚丁苯橡胶的结构与性能研究[J].橡胶工业,2011,58(3):152-158.
- [4] 徐燕,徐文清,杨广明,等.白炭黑增强溶聚丁苯橡胶2557S/顺丁橡胶9000并用胶的性能[J].合成橡胶工业,2013,36(6):445-448.
- [5] 徐文总,郝文涛,马德柱.丁苯橡胶/天然橡胶复合体系动态力学性能[J].应用化学,2001,18(1):44-47.
- [6] 林广义,井源,王祥,等.石墨烯对天然橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(2):157-160.
- [7] 毛义梅,张洪影,张春华,等.改性纳米二氧化硅的制备及其在溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶中的应用[J].橡胶工业,2018,65(7):772-776.
- [8] 施成旺,孙树泉,张继阳,等.顺丁橡胶/丁苯橡胶并用发泡材料的制备及性能研究[J].橡胶工业,2019,66(4):275-279.

收稿日期:2019-08-29

Study on Properties of ESBR1502/SSBR2466 Blends Reinforced by Carbon Black

MA Xiuju, FU Youjian, XU Yi, NI Shujie

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The properties of blends of ESBR1502 and SSBR2466 reinforced by carbon black were studied. The results showed that, with the dosage of ESBR1502 increasing, the crosslinking density of ESBR1502/SSBR2466 blends increased, the curing rate decreased, the scorch time was shortened, the resilience and wear resistance were improved, and the wet skid resistance decreased. The tensile properties of ESBR1502/SSBR2466 blends were affected by the relative molecular weight and its distribution.

Key words: ESBR; SSBR; microstructure; carbon black; physical property; dynamic mechanical property