

SBR/BR 并用胶的补强效果

Masao Nakamura

(Nippon Zeon Co. Ltd., Japan)

中图分类号: TQ330.1; TQ330.2; TQ330.38⁺2; TQ330.38⁺3

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2000)08-0482-05

近年来,人们对白炭黑胶料进行了大量研究。我们曾报道聚合物微观结构、硅烷偶联剂以及白炭黑比表面积引起的 SBR/BR 并用胶粘弹性的变化。

欧洲已广泛地应用充油 SBR/BR 并用体系。据报道,绿色轮胎是用充油 SBR、BR、白炭黑和偶联剂制造的。

在各种 SBR 和高顺式 BR 并用胶中,采用炭黑、炭黑/白炭黑以及白炭黑 3 种补强体系研究了轮胎的磨损、粘弹性和拉伸强度等性能。

里混炼 4 min,然后在 50 ℃ 开炼机上加入第 4 批配合剂(硫化剂)。所有试样在 160 ℃ 下硫化 30 min。

表 2 分批法 S-SBR 的特性数据

项 目	S-SBR 牌号			
	NS412	NS420	NS430	NS440
结合苯乙烯质量分数	0.45	0.40	0.29	0.25
丁二烯中乙烯基摩尔分数	0.46	0.25	0.28	0.63
门尼粘度				
[ML(1+4)100 ℃]	40	65	55	45
填充油(芳烃)用量/份	50	50	37.5	37.5

1 实验

本研究使用了 8 种聚合物。每种聚合物都与 BR|Nipol BR1200,顺式结构质量分数 0.98,门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]为 43,连续聚合工艺|在本伯里密炼机里共混。SBR 的特性分别示于表 1 和 2。

表 3 示出了 3 个配方。白炭黑胶料混炼温度为 110~150 ℃,炭黑胶料和炭黑/白炭黑胶料混炼温度为 80~150 ℃。配合剂分 4 段加入。生胶塑炼 30 s 后加入第 1 批配合剂,混炼 1.5 min;加入第 2 批配合剂,混炼 1.5 min;再加入第 3 批配合剂,混炼 1.5 min 后排气。排出胶料停放冷却几小时后再次在本伯里密炼机

表 3 3 种补强填充体系的胶料配方

配合组分	炭黑	炭黑/白炭黑	白炭黑
SBR	80	80	80
BR	20	20	20
油	50	50	50
一段			
炭黑 N220	47.5	0	0
白炭黑 Zeosil 1165MP	0	40	40
硅烷偶联剂	0	3.2	3.2
1 [#] 氧化锌	1.5	0	0
硬脂酸	1.0	0	0
二段			
炭黑 N220	47.5	40	0
白炭黑 Zeosil 1165MP	0	0	40
硅烷偶联剂	0	0	3.2
1 [#] 氧化锌	1.5	3.0	2.5
硬脂酸	1.0	2.0	1.5
三段			
防老剂 6PPD	1.0	1.0	1.0
四段(开炼机)			
硫黄	2.0	2.0	1.5
促进剂 CBS	1.5	1.5	1.8
促进剂 DPG	0	1.0	2.0

表 1 连续法 E-SBR 的特性数据

项 目	E-SBR 牌号			
	1712	9520	1721	9521
结合苯乙烯质量分数	0.235	0.35	0.40	0.45
门尼粘度				
[ML(1+4)100 ℃]	49	49	55	50
填充油(芳烃)用量/份	37.5	37.5	37.5	37.5

注:油为芳烃油 Fukul M;偶联剂为 TESPT(德国萨 Si69);

6PPD 为 Nocrac 6C;CBS 为 Nocceler CZ;DPG 为 Nocceler D。

用核磁共振测定聚合物结构。在 1.5 kg 负荷和 25% 打滑率的条件下测定 Lamborn 磨耗。用 RDA-II (Rheometrics 公司, 20 Hz, 动态应变 1%, 加热速率约为 $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 和 FT-1260 (Ueshima 公司, 压缩负荷 580 N, 起始温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$)。其它试验按照 JIS K-6301 进行。

2 结果与讨论

2.1 E-SBR/BR 体系

表 4~6 示出了 E-SBR 炭黑、炭黑/白炭黑和白炭黑 3 种补强体系胶料的物理性能。令人感兴趣的是皮克磨耗试验的趋势与 Lamborn 试验不同。

在皮克磨耗试验中, 磨耗性能随着 SBR 中

结合苯乙烯的质量分数增大而下降, 这一点与其它许多文献的报道相符。因此, 皮克磨耗性能意味着滞后磨耗性能。结合苯乙烯质量分数低(玻璃化温度低)的聚合物具有良好的滞后性能, 而玻璃化温度较低意味着变形后复原较快。

所有配方皮克磨耗试验的结果均雷同, 白炭黑配方胶料的皮克磨耗性能比炭黑配方差。与上述结果相反, Lamborn 磨耗试验中白炭黑胶料的粘附磨耗性能优于炭黑胶料, 因此增大白炭黑用量可改善试验条件苛刻度比皮克磨耗试验温和时的性能。

由于实际轮胎在正常使用条件下经受的苛刻度低于一般磨耗试验, 因此白炭黑配方有可

表 5 E-SBR/BR 并用炭黑/白炭黑体系
胶料的物理性能

项 目	E-SBR 牌号			
	1712	9520	1721	9521
门尼粘度				
[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	54.8	53.1	53	50
硫化仪数据(ODR, 160 $^{\circ}\text{C}$, 1°, 1 r·min ⁻¹)				
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.825	0.765	0.793	0.738
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	3.795	3.436	3.491	3.621
t_5/min	4.48	4.65	4.56	4.75
t_{30}/min	6.12	6.26	6.17	6.40
t_{90}/min	12.05	11.62	11.47	12.49
拉伸强度/MPa	21.97	21.90	21.11	21.21
100%定伸应力/MPa	2.03	2.2	2.3	2.4
300%定伸应力/MPa	9.81	10.53	10.8	10.83
扯断伸长率/%	540	530	511	522
邵尔 A 型硬度/度				
0 $^{\circ}\text{C}$	71.5	74.6	75.1	79.9
23 $^{\circ}\text{C}$	62.8	64.1	63.9	65.9
60 $^{\circ}\text{C}$	56.3	57.4	56.5	56.1
100 $^{\circ}\text{C}$	52.6	53.1	51.8	52.2
皮克磨耗指数	72.3	63.9	61.6	61.0
Lamborn 磨耗指数	157.7	148.9	139.8	128.0
tan δ (RDA, 扭转 0.5%, 20 Hz)				
0 $^{\circ}\text{C}$	0.206	0.307	0.408	0.555
60 $^{\circ}\text{C}$	0.136	0.155	0.142	0.152
Ueshima FT-1260 数据*				
E'/MPa	3.24	3.31	3.23	3.37
E''/MPa	1.06	1.05	1.05	1.15
tan δ	0.326	0.317	0.324	0.340
指数	144.5	148.6	145.4	138.7
蠕变/%	28.1	27.9	28.6	28.3
温升/ $^{\circ}\text{C}$	49.4	45.9	45.9	45.2

注: * 同表 4。

表 4 E-SBR/BR 炭黑体系胶料的物理性能

项 目	E-SBR 牌号			
	1712	9520	1721	9521
门尼粘度				
[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	68.7	70.3	68	68.3
硫化仪数据(ODR, 160 $^{\circ}\text{C}$, 1°, 1 r·min ⁻¹)				
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.118	1.118	1.08	1.026
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	4.083	4.137	3.903	3.882
t_5/min	5.19	6.12	6.10	6.50
t_{30}/min	6.95	7.95	7.99	8.41
t_{90}/min	12.69	14.26	14.40	15.28
拉伸强度/MPa	20.65	22.11	20.08	20.45
100%定伸应力/MPa	2.61	2.91	2.98	3.16
300%定伸应力/MPa	13.24	14.27	14.51	14.48
扯断伸长率/%	448	476	423	456
邵尔 A 型硬度/度				
0 $^{\circ}\text{C}$	75.8	81.9	84.5	89.1
23 $^{\circ}\text{C}$	71	74	75.9	78.4
60 $^{\circ}\text{C}$	62	62.6	62.7	65
100 $^{\circ}\text{C}$	56.4	57.7	56.4	57.3
皮克磨耗指数	109.4	110.8	100.0	100.6
Lamborn 磨耗指数	121.24	101.48	100.00	90.13
tan δ (RDA, 扭转 0.5%, 20 Hz)				
0 $^{\circ}\text{C}$	0.221	0.268	0.339	0.416
60 $^{\circ}\text{C}$	0.211	0.212	0.222	0.231
Ueshima FT-1260 数据*				
E'/MPa	4.32	4.48	4.35	4.68
E''/MPa	1.90	2.07	2.05	2.31
tan δ	0.439	0.462	0.472	0.493
指数	107.4	102.1	100.0	95.7
蠕变/%	27.1	26.8	27.3	27.3
温升/ $^{\circ}\text{C}$	46.2	47.2	47.2	46

注: * 压缩, 70 $^{\circ}\text{C}$, 10 Hz, 动态负荷 580 N。

能被选用。但是,在紧急制动或转向时,条件可能变得很苛刻,因此建议采用炭黑/白炭黑并用以向轮胎提供最佳的平衡性能。

图1~3示出了E-SBR/BR并用3种补强

表6 E-SBR/BR并用白炭黑体系胶料的物理性能

项 目	E-SBR 牌号			
	1712	9520	1721	9521
门尼粘度				
[ML(1+4)100℃]	53.3	52.1	50.4	49.5
硫化仪数据(ODR, 160℃, 1', 1 r·min ⁻¹)				
M _L /(N·m)	0.901	0.923	0.934	0.896
M _H /(N·m)	4.321	4.403	4.267	4.365
t ₅ /min	6.1	6.05	5.88	5.9
t ₃₀ /min	8.58	8.4	8.05	8.11
t ₉₀ /min	15.2	15.26	14.75	15.51
拉伸强度/MPa	22.48	24.68	23.24	24.93
100%定伸应力/MPa	1.83	1.94	2.01	2.22
300%定伸应力/MPa	8.3	9.21	9.61	10.33
扯断伸长率/%	578	597	564	582
邵尔A型硬度/度				
0℃	65.6	72.6	75	78.7
23℃	61	62.8	65.6	66.3
60℃	57.3	58.5	57.8	58.2
100℃	53.5	54.3	53.6	53.8
皮克磨损指数	65.8	60.1	53.8	55.0
Lamborn 磨损指数	145.1	152.2	153.9	148.9
tanδ(RDA, 扭转0.5%, 20 Hz)				
0℃	0.119	0.262	0.362	0.492
60℃	0.176	0.124	0.111	0.120
Ueshima FT-1260 数据*				
E'/MPa	3.34	3.45	3.33	3.47
E''/MPa	1.01	1.02	1.00	1.07
tanδ	0.301	0.296	0.311	0.309
指数	156.7	159.1	151.7	152.4
蠕变/%	26.9	26.4	27.1	26.4
温升/℃	49.4	46.4	48.4	46.9

注: * 同表4。

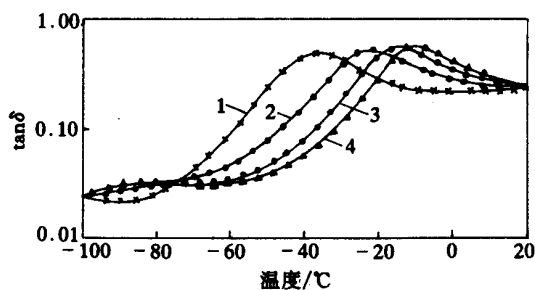


图1 E-SBR/BR 炭黑体系胶料的动态性能

1—SBR1712; 2—SBR9512; 3—SBR1721; 4—SBR9521

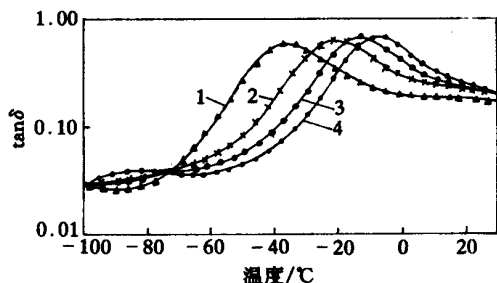


图2 E-SBR/BR 炭黑/白炭黑体系胶料的动态性能

注同图1

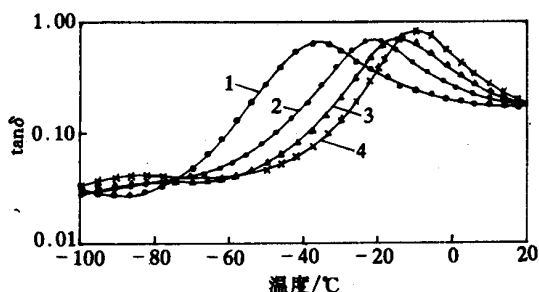


图3 E-SBR/BR 白炭黑体系胶料的动态性能

注同图1

体系的粘弹性能。每个配方之间的差异初看并不明显。但是在-100~+80℃的温度范围内, BR的tanδ峰与胶料中SBR的结合苯乙烯含量有关。换言之,在此温度范围的BR峰是由于它与SBR相容性差所造成的。因此,在炭黑配方中,看到的是SBR1712(结合苯乙烯质量分数为0.235)的单峰。与之相反,结合苯乙烯质量分数较高(0.35以上)的其它聚合物显示出明显的双峰。

因此,具有良好相容性的并用胶,有不同的玻璃化温度,显示出一个峰。与之相反,相容性差的并用胶显示双峰,而中等相容性的并用胶显示出肩。这些迹象表明,相容性越好,峰之间的距离越近。白炭黑或炭黑/白炭黑胶料在较低温度下其显现峰的行为相当于降低了SBR结合苯乙烯的含量。

2.2 S-SBR/BR 体系

表7~9示出了S-SBR/BR并用3种补强体系胶料的物理性能。所用配方与E-SBR相

同。磨耗指数为相对指数(以 NS420 的磨耗为 100)。皮克磨耗行为与 E-SBR 相同。白炭黑胶料性能比炭黑胶料差,但 Lamborn 磨耗性能优于炭黑胶料。NS430 比其它品种耐磨,NS412 具有优异的耐湿滑性能。

图 4 示出了 S-SBR/BR 并用炭黑/白炭黑体系胶料的粘弹性能。NS420, NS412 和 NS440 中的乙烯基质量分数各不相同,分别为 0.15,0.26 和 0.47。发现 SBR 与 BR 的相容性同 SBR 的乙烯基质量分数密切相关。

3 结语

试验发现,炭黑配方胶料具有良好的滞后

表 8 S-SBR/BR 并用炭黑/白炭黑体系胶料的物理性能

项 目	S-SBR 牌号			
	NS412	NS420	NS430	NS440
门尼粘度				
[ML(1+4)100 ℃]	64.5	80.6	70.6	62.2
硫化仪数据(ODR,160 ℃,1',1 r·min ⁻¹)				
M _L /(N·m)	1.04	1.29	1.17	1.02
M _H /(N·m)	3.94	4.35	4.15	3.89
t ₅ /min	4.65	4.47	4.27	3.77
t ₃₀ /min	6.88	6.54	6.18	6.17
t ₉₅ /min	16.61	14.15	12.86	14.48
拉伸试验(23 ℃)				
拉伸强度/MPa	19.84	21.54	23.71	20.06
100%定伸应力/MPa	2.97	2.54	2.48	2.56
300%定伸应力/MPa	12.21	11.84	11.19	11.81
扯断伸长率/%	478	508	547	472
邵尔 A 型硬度/度				
0 ℃	90.1	72.4	74.6	73.3
23 ℃	71.6	64.3	66.4	64.2
60 ℃	59.7	59.5	60.6	58.4
100 ℃	54.9	54.7	55.8	53.7
卢氏回弹值/%				
0 ℃	7.0	8.6	12.0	7.8
23 ℃	12.1	24.1	27.4	22.5
60 ℃	37.4	46.0	45.5	43.5
皮克磨耗指数	59.1	62.9	75.4	58.5
Lamborn 磨耗指数	111.1	130.0	156.6	126.2
tanδ(RDA,扭转 0.5 %, 20 Hz,0 ℃)	0.514	0.372	0.370	0.398
Ueshima FT-1260 数据*				
E'/MPa	3.495	3.306	3.591	3.341
E"/MPa	1.226	1.003	1.096	1.101
tanδ	0.351	0.303	0.305	0.330
蠕变/%	27.0	25.4	24.7	26.5
温升/℃	43.0	43.8	42.3	42.8

注：* 同表 4。

表 7 S-SBR/BR 并用炭黑体系胶料的物理性能

项 目	S-SBR 牌号			
	NS412	NS420	NS430	NS440
门尼粘度				
[ML(1+4)100 ℃]	84.4	99.6	91.5	83.8
硫化仪数据(ODR,160 ℃,1',1 r·min ⁻¹)				
M _L /(N·m)	1.15	1.16	1.11	1.15
M _H /(N·m)	3.93	3.66	3.73	4.01
t ₅ /min	5.37	4.84	5.37	5.14
t ₃₀ /min	7.10	6.70	7.10	6.91
t ₉₅ /min	13.41	9.99	13.41	13.89
拉伸试验(23 ℃)				
拉伸强度/MPa	19.13	22.35	21.38	19.44
100%定伸应力/MPa	3.83	3.12	3.05	3.05
300%定伸应力/MPa	15.13	15.19	14.45	14.19
扯断伸长率/%	408	467	439	419
邵尔 A 型硬度/度				
0 ℃	93.9	83.1	82.2	82.0
23 ℃	82.8	72.8	72.9	72.7
60 ℃	65.7	64.5	64.3	64.3
100 ℃	59.3	59.6	59.5	58.6
卢氏回弹值/%				
0 ℃	8.5	8.6	11.0	8.8
23 ℃	10.9	17.0	19.6	16.5
60 ℃	25.5	32.1	33.1	30.7
皮克磨耗指数	97.8	100.0	108.7	90.7
Lamborn 磨耗指数	73.0	100.0	106.6	86.7
Ueshima FT-1260 数据*				
E'/MPa	4.771	4.270	4.614	4.519
E"/MPa	2.337	1.830	1.949	2.030
tanδ	0.490	0.428	0.422	0.449
蠕变/%	24.8	24.0	23.51	25.3
温升/℃	47.4	50.6	48.15	46.0

注：* 同表 4。

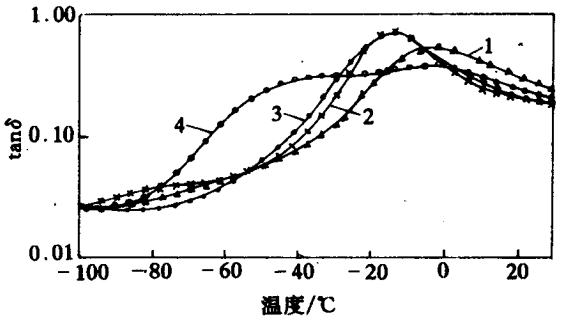


图 4 S-SBR/BR 并用炭黑/白炭黑体系胶料的粘弹性能
1—NS412;2—NS420;3—NS430;4—NS440

表 9 S-SBR/BR 并用白炭黑体系胶料的物理性能

项 目	S-SBR 牌号				项 目	S-SBR 牌号			
	NS412	NS420	NS430	NS440		NS412	NS420	NS430	NS440
门尼粘度					60 ℃	59.9	60.0	61.9	63.3
[ML(1+4)100 ℃]	64.8	82.0	77.3	71.9	100 ℃	58.8	59.0	59.3	59.0
硫化仪数据(ODR, 160 ℃, 1', 1 r·min ⁻¹)					卢氏回弹值/%				
M _L /(N·m)	1.184	1.547	1.178	1.254	0 ℃	5.8	9.4	14.4	8.9
M _H /(N·m)	4.647	4.734	4.430	4.897	23 ℃	16.3	31.2	32.8	30.6
t ₅ /min	4.46	3.91	3.96	4.15	60 ℃	44.7	53.9	52.6	55.5
t ₃₀ /min	6.98	6.46	6.31	6.66	皮克磨耗指数	61.8	68.1	75.4	69.2
t ₉₅ /min	21.37	15.41	15.33	21.00	Lamborn 磨耗指数	132.7	149.6	171.1	138.3
拉伸试验(23 ℃)					tanδ(RDA, 扭转 0.5%, 20 Hz, 0 ℃)	0.530	0.361	0.323	0.379
拉伸强度/MPa	22.89	24.46	22.51	19.03	Ueshima FT-1260 数据*				
100%定伸应力/MPa	3.48	3.22	2.92	3.41	E'/MPa	3.953	3.576	4.042	3.891
300%定伸应力/MPa	15.01	13.99	12.28	13.39	E"/MPa	1.193	9.280	1.104	1.193
扯断伸长率/%	441	480	475	373	tanδ	0.302	0.260	0.273	0.307
邵尔 A 型硬度/度					蠕变/%	23.5	23.2	22.0	23.2
0 ℃	89.0	73.3	75.0	77.1	温升/℃	36.7	40.1	39.1	37.1
23 ℃	72.2	64.5	66.4	64.9					

注: * 同表 4。

磨耗性能, 而白炭黑配方胶料具有良好的粘附磨耗性能。这一结果表明, 将炭黑与白炭黑按适当比例并用, 可以获得具有最佳磨耗性能的胎面胶料。还发现胶料的粘弹性能与 SBR 中

的乙烯基质量分数密切相关。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International
1999”, P14~19