

用于填充白炭黑轮胎的化学改性 E-SBR

Takeshi Karato, Masao Nakamura, Yukio Takagishi

(Zeon Corporation, Japan)

摘要: 由于汽车制造商面对环保压力,降低滚动阻力已变得重要。化学改性 E-SBR 在白炭黑填充的胶料中表现出良好的滞后损失性能。

中图分类号: TQ333.1; TQ336.1; TQ330.38 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2002)08-0486-04

获得低燃油消耗值的压力意味着在过去的 10 年中汽车工业选择了填充白炭黑的轮胎。结果是白炭黑填充的胎面胶变得十分普及。

有助于汽车达到低燃油消耗值的轮胎主体材料主要并用了 S-SBR, 原因是 S-SBR 进行了化学改性且其微观结构易控制。加入了高分散性白炭黑和偶联剂的高、中乙烯基含量 SBR 被用于白炭黑填充的轮胎。溶液聚合可随意控制丁二烯单元的乙烯基 1,2-结构含量, 胶料中的硅烷偶联剂与乙烯基 1,2-结构反应, 而采用独特造粒技术的新型白炭黑在胶料中的分散性更好。

直到现在, E-SBR 还没有实质性的改善。过去的问题是 SBR 与白炭黑之间缺乏亲和性。硅烷的使用提高了亲和力, 但白炭黑胶料的加工性能仍比炭黑胶料差。炭黑在 SBR 胶料中易分散, 原因是炭黑和含有芳烃和不饱和基团的 SBR 具有很大的亲和力。

瑞翁公司已开发了一种称为 Nipol NS-100 系列的链端改性 S-SBR。其改性原理是提高了与炭黑的亲和力和键合力。这种方法抑制了炭黑粒子的再聚集和再附聚, 即减小了 Payne 效应, 从而制备出低滞后损失胶料。

上面的讨论说明, 含有官能团且与白炭黑作用力很强的 SBR 在白炭黑胶料中会有很好的作用。通常, 沉淀法白炭黑表面的水分质量分数为 0.05~0.12, 因此要求官能团对白炭黑的亲和力比水高。原因是官能团必须先除掉白炭黑表面的水, 然后再与白炭黑上的硅烷醇作用。

E-SBR 采用离子聚合法制备, 这种聚合法的主要优点是可以使多种极性单体共聚且可以获得

多种结构形式。

瑞翁公司认为, 用化学改性法生产 E-SBR 可以提高 SBR 与白炭黑的亲和力。采用这种技术, 瑞翁公司进一步开发了 Nipol SBR9590 —— 一种商业化的化学改性 E-SBR。

1 E-SBR 与极性单体共聚的效果

采用低温乳液聚合法制备了一种与极性单体共聚的 E-SBR。这种 E-SBR 的苯乙烯含量和门尼粘度与 SBR1502 相同。

应用试验采用了两个配方, 见表 1。胶料在 160 °C、约 13 MPa 下硫化 30 min。

表 1 配方

组 分	配方号		组 分	配方号	
	1	2		1	2
聚合物	100	100	硬脂酸	2	2
白炭黑	50	0	防老剂	1	1
炭黑 N339	0	50	硫黄	1.5	1.5
偶联剂	3	0	促进剂	2.5	2.5
氧化锌	3	3			

图 1 利用动态剪切模量 G' 示出了以下 4 种胶料的应变振幅 ($\Delta G'$): ① SBR1502-炭黑 N339; ② SBR1502-Nipsil AQ; ③ SBR1502-Nipsil AQ-极性单体; ④ E-SBR 与极性单体的共聚物-Nipsil AQ。

根据 Payne 效应, $\Delta G'$ 值越小, 补强剂的分散性越好。结果表明, 含有极性单体的共聚物与白炭黑的亲和力提高, 白炭黑的分散性好。

还进一步探讨了共聚物中极性单体的碱性和含量的影响。试样特性见表 2。所用 3 种共聚单

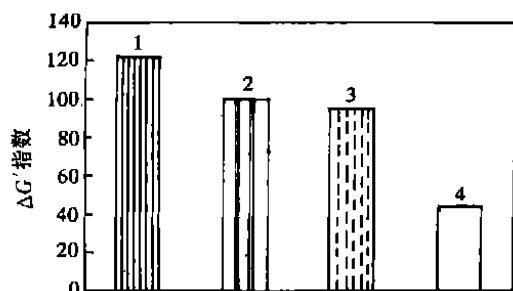


图 1 四种胶料的应变振幅

1—SBR1502-炭黑 N339 胶料;2—SBR1502-Nipsil AQ 胶料;
3—SBR1502-Nipsil AQ-极性单体胶料;4—E-SBR 与
极性单体的共聚物-Nipsil AQ 胶料

表 2 聚合物特性

项 目	试样号		
	1	2	3
共聚单体	M1	M2	M3
官能团	胺-1	胺-2	胺-3
碱性	强	中等	弱
共聚单体含量	β	变化	δ

体含有不同碱度的氨基基团。这 3 种共聚物的各种共聚单体含量不同。但白炭黑胶料配方和硫化条件相同。

共聚单体含量与 60 °C 下回弹值的关系试验结果见图 2。可以看出,60 °C 下的回弹值与共聚单体含量成正比,其相关因数取决于共聚单体碱性。这表明,官能团碱度增大会提高橡胶与白炭黑间的亲和力。

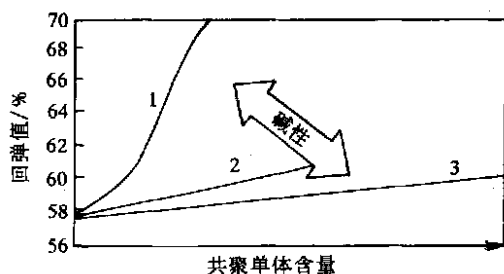


图 2 60 °C 下回弹值与共聚单体含量的关系
碱性:1—强;2—中等;3—弱

2 化学改性 E-SBR 的性能

综合上述结果,研制了新型化学改性 E-SBR。这种 SBR 中所用的极性共聚单体考虑了共聚程度和成本的优化。

4 种 SBR 的性能见表 3。化学改性 E-SBR1 是工厂试制样品,E-SBR2 是商业化产品。对比试样是传统的 SBR(Nipol SBR1712 和 1721,瑞翁公司产品)。

白炭黑胎面胶试验配方并用了 20 份聚丁二烯橡胶(Nipol BR1220,瑞翁公司产品),见表 4。研究中使用的白炭黑是罗地亚公司的牌号为 Zeosil 1165MP 的产品,硅烷偶联剂 TESPT 是德固萨公司的 Si69。

表 3 SBR 的典型性能

胶型	结合苯乙烯 质量分数	胶型	结合苯乙烯 质量分数
SBR1712	0.235	E-SBR1 *	0.3
SBR1721	0.4	E-SBR2(9590) *	0.4

注: *化学改性 E-SBR。

表 4 白炭黑胎面胶料试验配方 份

组 分	用量	组 分	用量
SBR	110	氧化锌	1.5
BR1220(Nipol)	20	硬脂酸	2
白炭黑(Z1165MP)	80	防老剂 6PPD	2
偶联剂 TESPT(Si69)	6.4	硫黄	1.4
油(Flex M)	10	促进剂 CBS	3.5

这些胶料在 0.25 L 的本伯里密炼机中按四段混炼法混炼,混炼温度从 110 °C 上升到 150~160 °C。在一段混炼中,生胶塑炼 0.5 min 后加入大部分配合剂(白炭黑 55 份,偶联剂 4.4 份,芳烃油 10 份),继续混炼 1.5 min。然后,加入第二组配合剂(白炭黑 25 份,偶联剂 2 份以及氧化锌和硬脂酸),混炼 1.5 min 以上;加入防老剂,再混炼 1.5 min,之后排料并冷却几小时。最后,胶料在本伯里密炼机中返炼 3 min 后,在辊温为 50 °C 的开炼机上加入第 4 组配合剂(硫化剂)。为测试胶料的物理性能,胶料在 160 °C 下硫化,片状试样硫化 20 min,棒状试样硫化 25 min。

聚合物的微观结构用核磁共振(NMR)法测定。动态性能用 RDA-II 型动态性能测试仪(Rheometrics 公司产品,20 Hz,动态应变 0.1%,升温速率约 4 °C·min⁻¹,扭转)进行测试。其它测试按 JIS K-6301 标准进行。

这些胶料及硫化胶性能见表 5。4 种试样(包括传统和化学改性胶型)具有相似的硫化特性。

表 5 测试胶料的试验结果

项 目	传统 SBR(Nipol)		化学改性 SBR	
	SBR 1712	SBR 1721	SBR1	SBR2 9590
未硫化胶性能				
门尼粘度				
[ML(1+4) 100 °C]	83.7	83.8	89.4	83.9
振荡圆盘硫化仪数据(160 °C)				
M_L /(N·m)	1.34	1.40	1.32	1.30
M_H /(N·m)	4.78	4.62	4.50	4.53
t_{10} /min	5.9	5.8	6.1	6.1
t_{90} /min	10.8	11.1	10.5	10.6
硫化胶静态性能				
拉伸强度/MPa	25.2	27.6	27.5	28.1
扯断伸长率/%	510	540	510	500
100%定伸应力/MPa	2.0	2.1	2.0	2.2
300%定伸应力/MPa	15.1	15.7	16.2	16.8
300%定伸应力/ 100%定伸应力	7.6	7.6	8.2	7.8
邵尔 A 型硬度/度				
-20 °C	78	94	79	92
0 °C	70	76	70	74
23 °C	66	66	65	66
60 °C	61	61	60	59
硫化胶动态性能(RDA- II型动态性能测试仪)				
0 °C				
$\tan \delta$	0.189	0.383	0.221	0.381
G' /MPa	13.8	20.6	11.9	16.1
60 °C				
$\tan \delta$	0.117	0.122	0.103	0.105
G' /MPa	6.63	6.45	5.33	5.38
回弹值(卢氏)/%				
0 °C	31	12	28	12
60 °C	58	56	62	61

老化前的应力-应变性能表明,改性 E-SBR 的拉伸强度和 300 %的定伸应力比传统 SBR 高。改性 E-SBR 的另一个特点是补强比(300 %定伸应力/100 %定伸应力)高。

与 SBR1721 相比,新型 SBR——Nipol SBR9590 在 60 °C 时的 $\tan \delta$ 显著减小。由于苯乙烯含量相同,SBR9590 和 SBR1721 的玻璃化转变温度相同,因而 0 °C 时的 $\tan \delta$ 相同。改性与非改性 SBR 0 °C 与 60 °C 时的 $\tan \delta$ 关系如图 3 所示。化学改性 SBR 的综合动态性能比传统 SBR 好。此外,与 SBR1721 相比,SBR9590 在低温下显示出特有的低 G' 和硬度。这些情况说明,化学改性 E-SBR 可赋予白炭黑良好的分散性。好的湿牵引性要求低温下的 $\tan \delta$ 大和 G' 低。可以确定,与传统 SBR 相比,新型化学改性 E-SBR 为轮胎

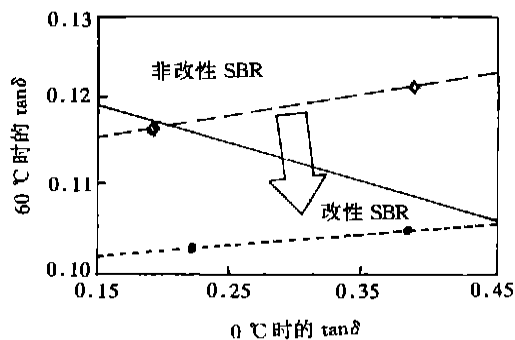


图 3 改性和非改性 SBR 的 $\tan \delta$ 关系
提供了更好的湿牵引性和滚动阻力。

3 化学改性 E-SBR 与传统 S-SBR 的比较

表 6 示出了 3 种 SBR 的性能,这是 E-SBR9590 与高和中等乙烯基含量的 S-SBR 比较。这些 S-SBR 通常用在填充白炭黑的胎面胶料中。试验配方见表 7;胶料混炼所用方法与前述混炼法相同。

表 6 SBR 的典型性能

项 目	S-SBR1 ¹⁾	S-SBR2 ²⁾	E-SBR9590
结合苯乙烯质量分数	0.25	0.36	0.40
丁二烯单元中乙烯基 质量分数	0.63	0.33	0.13
T_g /°C	-17	-30	35 ³⁾
充油量/份	37.5	37.5	37.5
门尼粘度 [ML(1+4) 100 °C]	50	50	55

注:1) 高乙烯基含量;2) 中等乙烯基含量;3) 原文如此,疑为 -35 °C。

表 7 配方

组 分	用量	组 分	用量
SBR	103	硬脂酸	2
BR1220(Nipol)	25	防老剂 6PPD	2
白炭黑(Zi165MP)	70	硫黄	1.4
偶联剂 TESPT(Si69)	5.6	促进剂 CBS	1.7
氧化锌	1.5	促进剂 D	1.6

这些 S-SBR 和 E-SBR9590 胶料的硫化特性不同(见表 8),但它们用相同的条件硫化(硫化温度 160 °C;硫化时间:片状试样 15 min,棒状试样 20 min)。

传统型 S-SBR 与 E-SBR9590 0 °C 与 60 °C 时的 $\tan \delta$ 关系如图 4 所示。胶料高温下的滞后损

表 8 测试胶料的试验结果

项 目	S-SBR1 ¹⁾	S-SBR2 ²⁾	E-SBR9590	项 目	S-SBR1 ¹⁾	S-SBR2 ²⁾	E-SBR9590
未硫化胶性能				邵尔 A 型硬度/度			
门尼粘度				- 20 °C	91	94	92
[ML (1 + 4) 100 °C]	78.0	83.4	72.4	0 °C	77	80	74
振荡圆盘硫化仪数据(160 °C)				23 °C	70	71	68
M_L / (N·m)	1.5	1.9	1.2	60 °C	67	66	64
M_H / (N·m)	5.4	5.7	4.9	硫化胶动态性能(RDA- II型动态性能测试仪)			
t_{10} / min	5.6	5.7	7.2	0 °C			
t_{90} / min	13.4	11.5	12.5	$\tan \delta$	0.380	0.324	0.351
硫化胶静态性能				G / MPa	25.8	24.6	18.3
拉伸强度/ MPa	23.8	25.3	27.9	60 °C			
扯断伸长率/ %	530	560	630	$\tan \delta$	0.107	0.102	0.098
100 %定伸应力/ MPa	2.3	2.3	2.0	G / MPa	8.76	8.64	6.56
300 %定伸应力/ MPa	10.8	10.8	9.9	回弹值(卢氏)/ %			
300 %定伸应力/				0 °C	11.8	15.7	12.8
100 %定伸应力	4.7	4.7	4.9	60 °C	56.4	57.5	58.2

注:同表 6。

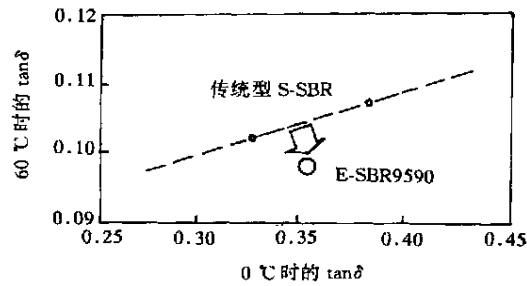


图 4 0 °C与 60 °C时的 $\tan \delta$ 的关系

失通常随着门尼粘度的增大而降低。在动态性能中(见表 8), E-SBR9590 0 °C时的 $\tan \delta$ 值介于高和中等乙烯基含量的 S-SBR 之间。E-SBR9590 的 G 比两种 S-SBR 低,但其差别不像上述 ESBR

体系那么大。尽管化学改性 E-SBR9590 的乙烯基含量和胶料门尼粘度最低,但其综合性能超过或达到 S-SBR。

4 结论

E-SBR 与带有碱性氨基基团的功能性单体共聚可获得低滞后损失胶料。可以看出,官能团碱性是提高橡胶与白炭黑间亲和力的重要因素。新型化学改性 E-SBR,即 SBR9590 是白炭黑轮胎的一种极好的橡胶。同传统 SBR 比较得出, E-SBR9590 的静态和动态综合性能好。

(黄家明摘译 涂学忠校)
译自英国“Tire Technology International 2001”,P90~94

鹤壁环燕轮胎有限公司被评为
鹤壁市优秀企业

中图分类号:F27 文献标识码:D

5月16日,鹤壁市经贸委、市企业联合会、市企业家协会召开全市企业界表彰大会,鹤壁环燕轮胎有限公司被授予“鹤壁市优秀企业”,公司董事长张希岭被授予“资深企业家”称号。

近年来,环燕公司按照鹤壁市委、市政府“两超两高”的总体目标要求,认真贯彻“工业富市”的发展思想,深化企业改革,强化内部管理,深入挖潜增效。1999~2001年,企业累计完成现价产值2.6045亿元,实现销售收入2.4744亿元,3年为

国家上缴税金1960万元,为发展地方经济作出了较大贡献。

公司坚持“以人为本,科技兴企”的发展思路,致力于职工素质教育和产品质量的提高,通过多年努力培养了一支素质过硬、适应大规模生产的员工队伍,造就了一大批业务精湛的技术管理人才,形成了科学有效、适宜企业发展的管理模式。公司生产的环燕牌轮胎已成为全省乃至全国的名牌产品,畅销全国29个省区,为全市工业产品争得了良好声誉。

(鹤壁环燕轮胎有限公司 郭红波供稿)