# 硅烷封端液体聚丁二烯在轮胎胶料中的应用

黄大业，张小飞，王丹灵，蔡　研
（中策橡胶集团有限公司，浙江 杭州　310018）

**摘要**：研究硅烷封端液体聚丁二烯Polyvest ST-E60（以下简称ST-E60）在轮胎胶料中的应用。结果表明，ST-E60具有一定的增塑作用，但增塑效果弱于环保芳烃油，在轮胎胶料中应用ST-E60，可以改善白炭黑分散性，明显降低硫化胶的滚动阻力，但同时抗湿滑性能下降。

**关键词**：液体橡胶；聚丁二烯；增塑；白炭黑；分散性；滚动阻力；抗湿滑性能
**中图分类号**：TQ333.2；TQ330.38$^{+}$7　　**文章编号**：1006-8171(2020)04-0219-03
**文献标志码**：A　　**DOI**：10.12135/j.issn.1006-8171.2020.04.0219

OSID开放科学标识码（扫码与作者交流）

液体橡胶是合成橡胶的重要种类，其相对分子质量较小（一般为500～50 000），室温下呈粘稠状，具有流动性[1]。由于液体橡胶在胶料配方中不易迁出，且具有一定的增塑作用，因此轮胎行业广泛采用液体橡胶替代部分增塑剂。

液体橡胶种类繁多，由于原料来源、价格成本、合成难易程度等因素，导致二烯类液体橡胶的应用最为广泛。在二烯类液体橡胶中，液体聚丁二烯因具有粘度小、加工性能好、耐低温性能优异等特性，10多年前就被称为“未来橡胶”[2-3]。为了进一步拓展液体橡胶的应用范围，通过在液体橡胶分子链末端或主链上接枝各种活性官能团或链段来合成官能化液体橡胶。此类液体橡胶除自身属性外，还因官能团的引入而有针对性地增加了某些特性。硅烷封端液体聚丁二烯即为此类官能化液体橡胶，具有改善白炭黑分散性、降低滚动阻力的特点。本工作研究其在轮胎胶料中的应用。

## 1　实验

### 1.1　主要原材料

硅烷封端液体聚丁二烯，牌号Polyvest ST-E60（以下简称ST-E60），相对分子质量为3 200，1，2-乙烯基质量分数为0.22，玻璃化温度为－80 ℃，赢创工业集团产品；溶聚丁苯橡胶（SSBR），牌号2438-2HM，阿朗新科公司产品；镍系聚丁二烯橡胶（BR），牌号9000，中国石油大庆石化分公司产品；白炭黑，牌号1165MP，索尔维公司产品；偶联剂TESPT，浙江金茂橡胶助剂有限公司产品；环保芳烃油（TDAE），宁波汉圣化工有限公司产品；充油硫黄，硫黄质量分数为0.1，潍坊嘉鸿化工有限公司产品。

### 1.2　试验配方

1#配方（参比配方）：SSBR　96.25，BR　30，白炭黑　80，偶联剂TESPT　6.4，TDAE　11.25，充油硫黄　2.33，其他　11.2。

2#配方：在1#配方基础上增加7份ST-E60。

3#配方：在1#配方基础上，以7份ST-E60等量替代TDAE。

### 1.3　主要设备和仪器

PHM-2.2型密炼机，璧宏机械工业股份有限公司产品；S（X）K-160型开炼机，上海市拓林轻化机械厂产品；TS-2000M型拉力试验机，中国台湾高铁检测仪器有限公司产品；M200E型门尼粘度仪，北京友深电子仪器有限公司产品；GT-2000A型无转子硫化仪，上海诺甲仪器仪表有限公司产品；RPA2000橡胶加工分析仪，美国阿尔法科技有限公司产品；VR-7120型动态力学分析（DMA）仪，日本UESHIMA公司产品。

**作者简介**：黄大业（1988—），男，黑龙江望奎县人，中策橡胶集团有限公司工程师，硕士，主要从事半钢子午线轮胎配方及新材料的研发工作。
**E-mail**：357198729@qq.com

### 1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行，填充因数为0.65，转子转速为50 r·min$^{-1}$，混炼工艺为：SSBR和BR塑炼20 s→白炭黑、偶联剂TESPT、ST-E60、TDAE→压压砣，混炼60 s→氧化锌、硬脂酸、防老剂等→压压砣，混炼40 s→提压砣，清扫→压压砣，混炼至147 ℃恒温1 min，转子转速为25～38 r·min$^{-1}$→排胶。二段混炼在开炼机上进行。一段混炼胶在开炼机上过辊4次出片，硫黄在开炼机上加入。试样在平板硫化机上硫化，硫化条件为160 ℃×15 min。

### 1.5 性能测试

(1)硫化特性和物理性能。各项性能均按相应的国家标准测试。

(2)白炭黑分散性。采用RPA2000橡胶加工分析仪测试胶料的Payne效应，测试条件：温度60 ℃，频率 30 Hz，应变范围 0.28%～42%。

(3)动态力学性能。采用DMA仪测试硫化胶的动态力学性能，测试条件：应变 7%±0.25%，温度范围 −50～80 ℃，升温速率 2 ℃·min$^{-1}$，频率 12 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

ST-E60对胶料硫化特性的影响见表1。

**表1 ST-E60对胶料硫化特性的影响**

| 项 目 | 配方编号 | | |
|---|---|---|---|
| | 1# | 2# | 3# |
| 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃] | 73 | 69 | 80 |
| 门尼焦烧时间$t_5$(127 ℃)/min | 13.32 | 15.40 | 15.28 |
| 硫化仪数据(160 ℃) | | | |
| $F_L$/(dN·m) | 4.57 | 4.31 | 4.75 |
| $F_{max}$/(dN·m) | 26.52 | 23.22 | 26.67 |
| $t_{10}$/min | 1.83 | 2.10 | 2.15 |
| $t_{90}$/min | 5.17 | 5.87 | 5.93 |

从表1可以看出：与1#配方胶料相比，2#配方胶料的门尼粘度、$F_L$和$F_{max}$均有所减小，说明ST-E60具有一定的润滑增塑作用；3#配方胶料的门尼粘度、$F_L$和$F_{max}$均略有增大，说明ST-E60对胶料和填料的润滑增塑效果弱于TDAE。

### 2.2 物理性能

ST-E60对硫化胶物理性能的影响见表2。

**表2 ST-E60对硫化胶物理性能的影响**

| 项 目 | 配方编号 | | |
|---|---|---|---|
| | 1# | 2# | 3# |
| 密度/(Mg·m$^{-3}$) | 1.185 | 1.174 | 1.179 |
| 邵尔A型硬度/度 | 73 | 72 | 75 |
| 100%定伸应力/MPa | 3.81 | 3.63 | 4.16 |
| 200%定伸应力/MPa | 8.88 | 8.13 | 9.16 |
| 拉伸强度/MPa | 13.91 | 13.95 | 14.27 |
| 拉断伸长率/% | 286 | 309 | 279 |
| 撕裂强度/(kN·m$^{-1}$) | 47 | 53 | 49 |
| 100 ℃×48 h老化后 | | | |
| 邵尔A型硬度/度 | 78 | 77 | 81 |
| 100%定伸应力/MPa | 5.02 | 4.93 | 5.77 |
| 200%定伸应力/MPa | 12.20 | 11.57 | 12.58 |
| 拉伸强度/MPa | 12.59 | 12.92 | 13.17 |
| 拉断伸长率/% | 203 | 226 | 207 |
| 撕裂强度/(kN·m$^{-1}$) | 41 | 46 | 43 |

从表2可以看出：与1#配方硫化胶相比，2#配方硫化胶的硬度减小，拉断伸长率增大；而3#配方硫化胶的硬度增大，拉断伸长率减小，表明ST-E60虽然具有增塑作用，但增塑效果弱于TDAE。

### 2.3 白炭黑分散性

通常以Payne效应表征填料分散性，剪切储能模量($G'$)越小，表明填料分散性越好。ST-E60对胶料$G'$-应变关系曲线的影响如图1所示。

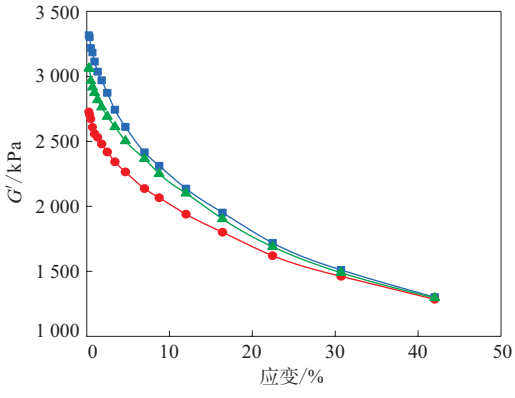


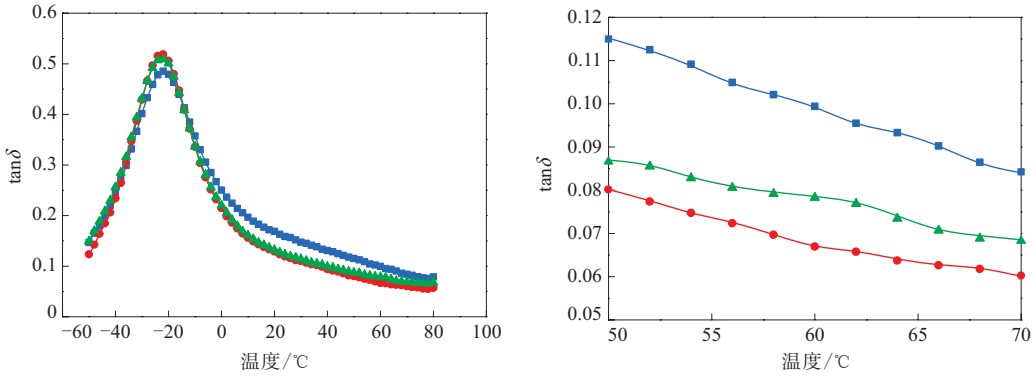

**图1 ST-E60对胶料$G'$-应变关系曲线的影响**

从图1可以看出，2#配方胶料的$G'$最小，3#配方胶料次之。前面已证明ST-E60的增塑效果弱于TDAE，而3#配方胶料的Payne效应也降低，这是由于ST-E60的末端是硅烷改性封端，使其可以与白炭黑反应，从而促进了白炭黑的分散。

### 2.4 动态力学性能

通常以损耗因子(tan$\delta$)表征硫化胶的动态力

学性能，0 ℃时的tan$\delta$越大，则硫化胶的抗湿滑性能越好；60 ℃时的tan$\delta$越小，则硫化胶的生热和滚动阻力越低[4]。ST-E60对硫化胶tan$\delta$-温度关系曲线的影响如图2所示。




(a) 全图　　(b) 局部放大

注同图1。

**图2　ST-E60对硫化胶tan$\delta$-温度关系曲线的影响**

从图2可以看出：与1#配方硫化胶相比，2#和3#配方硫化胶在60 ℃时的tan$\delta$均明显减小，这是由于部分白炭黑与ST-E60发生了反应，从而使硫化胶的生热降低，进而降低了滚动阻力；同时2#和3#配方硫化胶的抗湿滑性能也明显下降。

## 3　结论

ST-E60可以作为增塑剂应用于轮胎胶料配方中，其增塑效果弱于TDAE。当ST-E60应用于白炭黑胶料配方，可以改善白炭黑的分散性，并明显降低硫化胶的生热，从而降低滚动阻力，但同时抗湿滑性能也下降，因此在其应用时需要调整胶料配方，以减小对胶料硬度和抗湿滑性能的影响。

## 参考文献：

[1] Liu X，Zhao S，Bai Y. Preparation，Structure and Properties of Solution Polymerized Styrene-butadiene Rubber with Functionalized End-groups and Its Silica-filled Composites[J]. Journal of Polymer Science，2014(55)：1964-1976.

[2] Etienne M，Walcarius A. Analytical Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-grafted Silica in Aqueous Medium[J]. Talanta，2003(59)：1173-1188.

[3] 周宗淘，罗筑，洪波，等. 马来酸酐化液体聚丁二烯对天然橡胶/芳纶短纤维复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业，2018，65(3)：304-308.

[4] 蒋云，王丹灵，任福君，等. 使用抗聚集能力表征白炭黑的分散性[J]. 轮胎工业，2019，39(8)：476-481.

**收稿日期**：2019-10-25

# Application of Silane Terminated Liquid Polybutadiene in Tire Compound

*HUANG Daye，ZHANG Xiaofei，WANG Danling，CAI Yan*

(Zhongce Rubber Group Co.，Ltd，Hangzhou　310018，China)

**Abstract**：The application of silane terminated liquid polybutadiene Polyvest ST-E60（hereinafter referred to as ST-E60） in the tire compound was studied. The results showed that，ST-E60 had a certain plasticizing effect，which was，however，weaker than that of environment-friendly aromatic oil. The dispersion of silica was improved by using ST-E60 in the tire compound，and the rolling resistance of the vulcanizate was obviously reduced，but at the same time the wet skid resistance decreased.

**Key words**：liquid rubber；polybutadiene；plasticization；silica；dispersion；rolling resistance；wet skid resistance