

锡偶联 S-SBR/BR 并用胶性能的研究

张建明, 赵素合, 黎 宁

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了国产锡偶联 S-SBR/BR 并用胶料的加工性能、物理性能及动态生热特性。研究结果表明, 锡偶联 S-SBR 加入适量均匀剂后门尼粘度可与 BR 相近; 随 BR 并用量的增大, 共混胶料的耐屈挠以及耐磨性能都有所提高, 生热略有降低, 强力性能下降; 锡偶联 S-SBR/BR 并用比为 60/40, 填充体系选用炭黑 N234 时, 硫化胶综合性能达到最佳。

关键词: 锡偶联 S-SBR; BR; 并用; 胎面胶

中图分类号: TQ330.1⁺2; TQ333.1; TQ333.2 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)12-0712-04

锡偶联 S-SBR 是在近几年迅速发展起来的一种新型 S-SBR^[1], 其生产工艺简单, 改性效果明显, 国内燕山石化总公司与大连理工大学合作研究的万吨级锡偶联 S-SBR 生产技术现已实现工业化生产。作为轮胎胎面胶, 锡偶联 S-SBR 的优越之处是通过分子定向设计技术^[2], 使胶料一方面具有较高的湿抓着力, 另一方面具有较低的滚动阻力^[3,4], 而且锡偶联可以提高橡胶与炭黑的结合并改善炭黑的分散性, 提高胶料物理性能, 降低胶料滞后及生热。但作为胎面胶, 其加工性能及耐屈挠性能欠佳。BR 是传统轮胎胎面用胶, 其耐磨性能优异, 弹性、耐屈挠、耐磨性能好且生热低, 但该胶种抗湿滑性能太差, 在应用中受到一定限制。因此本课题希望通过对锡偶联 S-SBR/BR 并用胶的研究, 进一步提高以锡偶联 S-SBR 为主要胶料的胎面胶的耐磨性能及耐屈挠性能, 降低其生热并同时改善混炼胶的加工性能。

1 实验

1.1 主要原材料

锡偶联 S-SBR, 牌号 2305, 燕山石化总公司产品; E-SBR, 牌号 1502, 吉林化学工业公司产品; BR, 牌号 9000, 燕山石化总公司产品; 炭

黑 N110, N220, N234 N330 和 N375, 天津海豚炭黑有限公司产品; 均匀剂 THD, 北京化工大学产品。

1.2 试验配方

(1) 单胶胎面配方

生胶(变品种) 100; 均匀剂 THD 3, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 RD 1.5, 防老剂 4010NA 1, 促进剂 DM 1.2, 促进剂 D 0.6, 炭黑 N234 50, 古马隆树脂 5, 石蜡 1, 硫黄 1.8。

(2) 不同的锡偶联 S-SBR/BR 并用比胎面配方

生胶改为 S-SBR/BR 并用胶, 并用比分别为 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20, 100/0, 其它组分同单胶胎面胶配方。

(3) 锡偶联 S-SBR/BR 并用体系变品种炭黑胎面胶配方

S-SBR/BR 并用比均为 60/40, 炭黑变品种, 其它同单胶胎面配方。

1.3 试验设备及测试仪器

硫化胶的动态压缩疲劳性能用 YS-25 型压缩疲劳试验机(上海橡胶机械厂)测试, 测试条件如下: 预热时间 20 min; 试验时间 20 min; 压缩频率 30 Hz; 冲程 6 mm; 试样承受的负荷 1.01 MPa。

本论文研究过程中所用其它试验设备及测试仪器均属橡胶加工常用范畴, 测试方法参照

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2982015)

作者简介: 张建明(1973-)男, 湖北红安人, 北京化工大学在读硕士研究生, 从事高分子材料加工与性能研究。

相关国家标准。

2 结果与讨论

2.1 单胶体系

3 种单胶体系的硫化曲线如图 1 所示, 物理性能及动态生热特性见表 1。

由图 1 可知, BR 的焦烧时间最短, S-SBR 最长, E-SBR 则介于两者之间。正硫化时间也有此规律。原因是 BR 双键比例相对较大, 用硫黄硫化体系时, 硫化起步早, 硫化速度快。同时, 我们可以看到它们的绝对差并不是很大, 硫化曲线总体上比较匹配, 因此可预测 S-SBR/BR 并用体系在胶料的共硫化问题上不会存在突出矛盾。

由表 1 可知, BR 与 E-SBR 的门尼粘度相

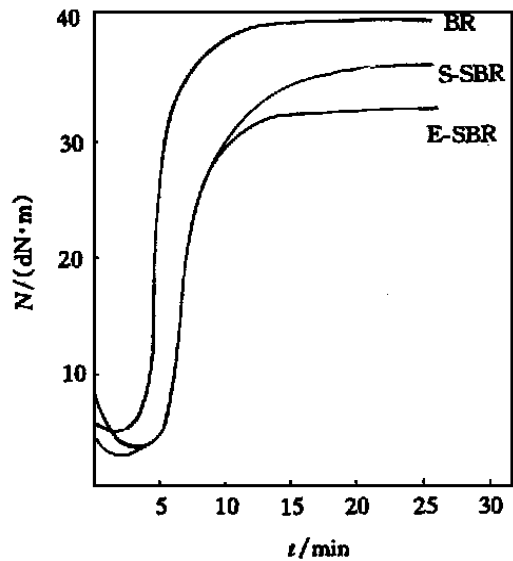


图 1 BR E-SBR 和 S SBR 3 种单胶体系的硫化曲线
硫化条件: 150 ℃× t₉₀

表 1 3 种单胶体系的物理性能及动态生热性能				
性 能	BR	E-SBR	S-SBR	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	58	52	67	
邵尔 A 型硬度/ 度	66	70	70	
300%定伸应力/MPa	9.9	11.3	13.6	
拉伸强度/MPa	16.5	20.8	24.6	
扯断伸长率/%	480	500	456	
扯断永久变形/%	14	16	14	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47.7	48.7	50.2	
Δθ _w /℃	20.5	24.5	21.5	

注: 同图 1。

近, 而与 S-SBR 相差较大, 表明若 S-SBR/BR 并用, 则需要在并用前先加入均匀剂对 S-SBR 的粘度进行调节, 以使 S-SBR/BR 体系在并用前粘度相近, 从而使之混合更为均匀。同时可以看出 S-SBR 的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显优于 BR, 与 E-SBR 相比稍有提高。S-SBR 与 E-SBR 相比动态生热有较大的降低, 而与 BR 相近。这是因为 S-SBR 是锡偶联型, 其在混炼过程中, 大分子末端 Sn—C 键首先断裂, 产生末端活性点, 随着炭黑的加入, 这些活性点与炭黑表面的官能团形成化学键合, 促进了炭黑的高度细分散, 并使得聚合体自由链末端(LCEC 值)减少。也就是说, 炭黑把自由链末端“锚定”起来, 从而减轻了内摩擦作用, 降低了生热。综上所述, 锡偶联 S-SBR 有较好的综合性能, 可以满足胎面胶性能要求。

2.2 并用体系

2.2.1 门尼粘度

不同胶料的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]与薄通次数的关系如图 2 所示。由图 2 可看出, 胶料薄通次数越多, 门尼粘度越低。同等情况下门尼粘度: S-SBR> S-SBR+THD> BR。很明显, 薄通初期BR和S-SBR门尼粘度降低较快, 薄通 10 次后降幅变缓, 且它们的门尼粘度差值变化不大。同时可以看出加入均匀剂能降低 S-SBR 的粘度, 因此, 确定 S-SBR/BR 并用前, S-SBR 加入均匀剂并薄通 10 次。

2.2.2 S-SBR/BR 并用比对胶料性能影响
不同S-SBR/BR 并用比胶料的硫化特性及

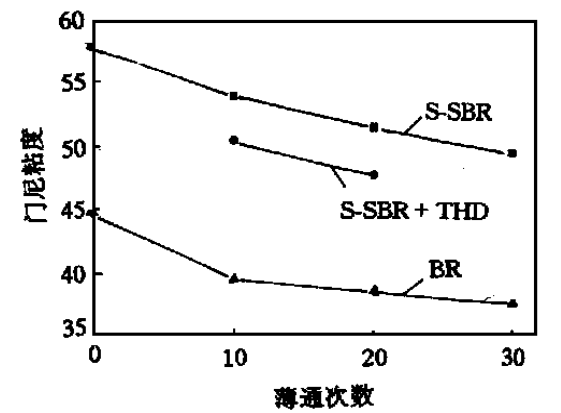


图 2 不同胶料的门尼粘度与薄通次数的关系

加工性能见表 2, 混炼胶物理性能及动态生热特性见表 3 和图 3。

由表 2 可知, 随并用体系 S-SBR 用量的增大, 混炼胶门尼粘度也逐渐增大, 用量小于 60 份时, 混炼胶的门尼粘度改变不大, 当 S-SBR 的用量达 80 份以上时, 混炼胶门尼粘度明显增大。随并用体系 S-SBR 用量的增大, 混炼胶焦烧时间、硫化时间都逐渐延长。这是因为 BR 与 S-SBR 相比双键比例较大, 并用后随 S-SBR 的质量分数增大, 体系中的双键比例相对减小,

从而表现为硫化时间、焦烧时间随 S-SBR 用量增大而延长。

由表 3 可知, S-SBR/BR 并用胶的物理性能总体上随 S-SBR 用量的增大而相应提高, 其中磨耗量随 S-SBR 用量的增大逐渐增到一最大值, 尔后又稍有减小。在此并用体系中, S-SBR 是降低耐磨性能的主要因素, BR 有着良好的耐磨性能, 将 BR 与 S-SBR 并用, 目的之一就是改善 S-SBR 的耐磨性能。另外, BR 有着良好的耐屈挠性能, 在 S-SBR 胶料中加入 BR 应有利于提高其耐屈挠性能, 当 S-SBR 的并用量大于 60 份时, 硫化胶的耐屈挠性能明显下降。综上所述, S-SBR/BR 并用比为 60/40 时综合性能最佳。

由图 3 可以看出, 就外部温升而言, $\Delta\theta_w$ 随 S-SBR 用量的增大而缓慢升高。但总体上生热值仍处于很低的水平, 究其原因应是来源于 BR 与 S-SBR 自身的低生热性能。就内部温升而言, $\Delta\theta_N$ 随 S-SBR 用量增大到 S-SBR/BR

表 2 不同 S-SBR/BR 并用比胶料的硫化特性及加工性能			
S-SBR/BR 并用比	门尼粘度	t_{10}/min	t_{90}/min
0/100	52.2	4.0	9.3
20/80	52	5.0	10.0
40/60	53.4	5.0	10.0
50/50	54.3	5.4	10.8
60/40	54	5.6	11.5
80/20	58	6.0	12.3
100/0	65	6.5	14

表 3 不同 S-SBR/BR 并用比的混炼胶物理性能及动态生热性能								
S-SBR/BR 并用比	邵尔 A 型硬度/度	300%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	扯断永久变形/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	阿克隆磨耗量/cm ³	屈挠裂口长度/mm
0/100	66	11.0	14.1	380	4	35.1	0.021 7	0(16.5万次)
20/80	68	10.7	15.2	416	6	33.2	0.059 3	0(16.5万次)
40/60	69	12.4	16.6	376	6	39.5	0.105 3	0(16.5万次)
50/50	70	12.9	18.0	400	10	37.1	0.179 3	0(16.5万次)
60/40	70	13.8	18.8	388	6	42.0	0.180 2	3(16.5万次)
80/20	72	14.6	20.3	396	8	45.1	0.133 7	11(12万次)
100/0	72	15.5	24.0	460	12	47.8	0.127 0	18(10.5万次)

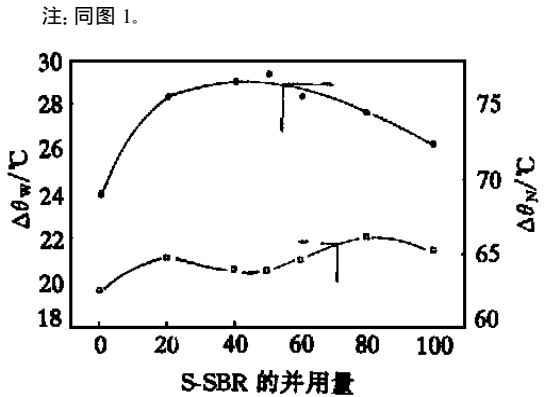


图 3 S-SBR 的并用量对胶料生热的影响

并用比为 50/50 时有一极大值, 这可能与两相结构互相穿插界面摩擦生热大有关。

2.3 填充体系 (S-SBR/BR 并用比为 60/40)

炭黑品种对 S-SBR/BR 并用胶料性能的影响见表 4。

由表 4 可看出, 焦烧时间随炭黑粒径增大变化不大, 正硫化时间略有缩短。粒径相同、结构高的炭黑焦烧时间、正硫化时间略长, 总体上炭黑的品种对硫化特性影响不大, 这表明所用几种炭黑表面化学活性(酸碱度)相近。当填充体系选用炭黑 N220 或 N234 时, 混炼胶的门尼

粘度略有增大, 总体上相差不大。当粒径增大、结构降低时, 混炼胶的门尼粘度有所降低。同时还可以看出, 硫化胶的生热值随炭黑粒径增大而减小, 因为粒径越大, 粒子界面越小, 界面间的摩擦力越小。同粒径情况下炭黑结构越高, 其有效体积分数较大, 所以生热略有增加。另外炭黑 N 220 和 N 234 赋予胶料较高的模量和拉伸强度, 其中又以 N 234 为佳。

表 4 炭黑品种对胶料性能的影响					
性 能	N110	N220	N234	N330	N375
门尼粘度	—	55	57	52	52
t_{10}/min	5.5	5.3	5.5	5.0	5.5
t_{90}/min	13.0	11.5	12.0	11.0	11.5
300%定伸应					
力/%	12.5	13.4	13.7	12.6	12.9
拉伸强度/ MPa	18.2	20.0	20.6	17.3	17.1
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	43.1	37.1	38.9	42.7	42.7
$\Delta\theta_{\text{w}}/^\circ\text{C}$	24.0	21.0	22.0	20.0	20.5
阿克隆磨耗					
量/ cm^3	0.144 4	0.192 5	0.092 6	0.134 0	0.156 1

注: 同图 1。

综合各项性能, 选用炭黑 N 234 可得到较好的物理性能, 同时具有较佳的耐磨性能, 且生热低。

3 结论

(1)加入均匀剂的 S-SBR, 经塑炼后的门尼粘度与 BR 胶相接近, 可接近等粘并用条件。

(2)BR 与偶联型 S-SBR 并用可明显改善 S-SBR 的耐磨性能、屈挠疲劳性能, 降低生热, 并可保持良好的物理性能。

(3)S-SBR/BR 并用比为 60/40, 填充体系选用炭黑 N 234, 所得胶料综合性能最佳。

参考文献:

[1] 王 真, 赵素合. 溶聚丁苯橡胶研究进展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(7): 425-430.
[2] 李 扬, 张淑芬. 我国锂系聚合物发展前景展望[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(3): 266-270.
[3] 赵素合, 张兴英. 胎面材料锡偶联型溶聚丁苯橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 212-215.
[4] 赵素合, 张兴英. 偶联型溶聚丁苯胶性能评价[J]. 弹性体, 1995, 5(3): 25-28.

收稿日期: 2000-07-06

Study on properties of Sn-coupled S-SBR/BR blend

ZHANG Jian-ming, ZHAO Su-he, LI Ning

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The processibility, physical properties and dynamic heat build-up of Sn-coupled S-SBR/BR blend were investigated. The results showed that the Mooney viscosity of Sn-coupled S-SBR with proper level of homogenizing agent was similar to that of BR; the flexibility, abrasion resistance and heat build-up of the blend improved, and its tensile strength decreased as the proportion of BR increased; the optimal balanced physical properties of the vulcanizate were obtained when the Sn-coupled S-SBR/BR with the blending ratio of 60/40 and the CB N234 were used.

Keywords: Sn-coupled S-SBR; BR; blend; tread

德研成颗粒状硅橡胶

中图分类号: TQ333.93 文献标识码: D
德国 Wacker 化学公司已成功开发出一系列可以自由流动的颗粒状硅橡胶。因常用的硅橡胶很粘而且不稳定, 要在其中添加着色剂和

硫化剂等配合剂不太容易, 而颗粒状硅橡胶尺寸稳定而且不粘。但使用颗粒硅橡胶需对现有设备进行改造, 因此颗粒硅橡胶不会很快全面占领市场, 但这又将是新的发展方向。

(本刊讯)