

工艺·设备

硫化时间对绿色轮胎胎面胶交联网络结构与性能的影响

蔡磊,宗鑫,张新萍,贺爱华*

(青岛科技大学 山东省烯烃催化与聚合重点实验室/橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:针对以溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶为主体材料的绿色轮胎胎面胶,研究在不同硫化时间下未填充白炭黑的SSBR/BR并用胶(简称未填充白炭黑体系胶料)及填充白炭黑的SSBR/BR并用胶(简称填充白炭黑体系胶料)形成的交联网络结构与性能变化。结果表明:对于未填充白炭黑体系胶料,随着硫化时间的延长,硫化胶的交联密度略有降低,硬度、定伸应力、拉伸强度和回弹值等变化不大,撕裂强度提高,拉伸伸长率和耐伸张疲劳性能降低;对于填充白炭黑体系胶料,随着硫化时间的延长,硫化胶的填料网络结构化程度逐渐提高,交联密度略有增大,键能较低的多硫键减少,键能较高的单硫和双硫键增多,硫化胶的拉伸强度、回弹值、耐伸张疲劳性能和耐磨性能基本不变,生热和滚动阻力降低;未填充及填充白炭黑体系硫化胶的耐老化性能均随硫化时间的延长而逐渐提高,这表明以SSBR/BR并用胶为主体材料的胎面胶即使在高温下硫化较长时间,仍具有较好的性能。

关键词:硫化时间;白炭黑;溶聚丁苯橡胶;顺丁橡胶;胎面胶;交联网络结构;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.1/.2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)02-0119-09

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.02.0119



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着汽车工业的迅速发展,具有高抗湿滑性能、低滚动阻力和高耐磨性能的高性能轮胎成为研究热点^[1-3]。溶聚丁苯橡胶(SSBR)由于分子链中含有较大空间位阻的苯环基团,在低温(-20~0℃)下滞后损失大,因此SSBR具有较好的抗湿滑性能。顺丁橡胶(BR)具有高的链柔顺性,在高温(60~80℃)下滞后损失较小,因而具有较低的滚动阻力和较高的耐磨性能。目前,SSBR/BR并用胶常被用作高性能轿车轮胎胎面胶主体材料^[4-6]。

现代高性能橡胶复合材料的研究主要关注橡胶种类的选择^[7-8],如SSBR或SSBR/BR与10~30份新型反式丁戊共聚橡胶(TBIR)并用以用作胎面胶的主体材料,可显著延长轮胎的疲劳寿命,

降低其磨耗量、滚动阻力和生热^[9-11]。目前针对SSBR/BR并用胶为主体材料的高性能绿色轮胎胎面胶体系的研究主要集中于对胶料宏观性能的调控^[12-15]。众所周知,硫化是在一定的时间、温度和压力下,橡胶分子链在硫黄及促进剂的作用下发生化学交联而形成网络结构的过程^[16-17]。目前硫化条件控制对胶料微观结构和物理性能影响的研究报道较少。

本工作以未填充白炭黑的SSBR/BR并用胶(简称未填充白炭黑体系胶料)及填充白炭黑的SSBR/BR并用胶(简称填充白炭黑体系胶料)研究硫化时间对胶料交联网络结构与性能的影响,以期对轮胎实际生产过程中硫化条件的控制提供理论支持。

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2015CB654700);山东省自然科学基金资助项目(ZR2017ZA0304);“泰山学者”建设工程专项经费资助项目

作者简介:蔡磊(1994—),男,山东菏泽人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶纳米复合材料的开发与应用研究。

*通信联系人(aihuahe@iccas.ac.cn)

引用本文:蔡磊,宗鑫,张新萍,等.硫化时间对绿色轮胎胎面胶交联网络结构与性能的影响[J].橡胶工业,2021,68(2):119-127.

Citation: CAI Lei, ZONG Xin, ZHANG Xinping, et al. Effect of Curing Time on Crosslinking Network Structure and Properties of Tread Compound of Green Tire[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(2): 119-127.

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号BUNA VSL 5025-2HM; BR, 牌号CB24, 德国朗盛化学有限公司产品。白炭黑1165MP, 法国罗地亚公司产品。偶联剂Si69, 广东东莞绿伟有限公司产品。白炭黑分散剂Aflux 37, 法国莱茵化学科技有限公司产品。

1.2 试验配方

填充白炭黑体系胶料: SSBR 70, BR 30, 白炭黑1165MP 70, 白炭黑分散剂 3, 偶联剂Si69 7, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂4010NA 1.5, 石蜡 1, 硫黄S-90 1.4, 促进剂DPG-80 2, 促进剂CBS-80 1.5。

未填充白炭黑体系胶料: 除未添加白炭黑、白炭黑分散剂、硅烷偶联剂外, 其余组分及用量与填充白炭黑体系相同。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机和MM150-330型两辊开炼机, 美国法雷尔公司产品; MDR2000型无转子硫化仪和disper Grader α View型填料分散测试仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; NP24-100T4CS型平板硫化机, 美国RCM公司产品; JEM-2100型透射电子显微镜(TEM), 日本日立电子产品公司; BS 09型橡胶硬度计, 德国Bareiss公司产品; ZBET-TC02型电子拉力机, 德国Zwick/Roell公司产品; RB 3000型橡胶回弹性测试仪, 德国Montech公司产品; GT-7012-D型辊筒磨耗机、GT-RH-2000型动态压缩生热仪和GT-7060-SA型热空气老化箱, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; DMA/STDA861型动态热力学分析(DMA)仪, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分3段混炼, 一段和二段混炼均在密炼机中进行。一段混炼初始温度为70℃, 转子转速为70 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 加入生胶塑炼0.5 min, 加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、石蜡和促进剂DPG-80混炼1 min, 加入白炭黑、硅烷偶联剂和白炭黑分散剂混炼4 min, 转子转速调至95 r·min⁻¹, 混炼7 min, 排胶(150~153℃)。二段混炼初始温度为50℃, 转子转速为50 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 加入一段混炼胶、硫黄及促进剂CBS-80, 混炼2 min,

排胶。三段混炼在开炼机上进行, 辊温为45℃, 混炼工艺为: 加入二段混炼胶, 薄通4次(辊距为3 mm), 打三角包6次(辊距为0.5 mm), 打卷4次(辊距为1.6 mm), 将辊距调至2 mm, 下片。混炼胶在(23±0.5)℃下停放24 h。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为: 温度 150℃, 压力 10 MPa, 时间 nt_{90} (其中 $n=1, 1.5, 2, 3$)。

1.5 性能测试

(1) 表观交联密度。采用平衡溶胀法^[18-19]测试硫化胶的表观交联密度, 将试样置于甲苯溶液中, 在35℃下溶胀直至溶胀平衡, 表观交联密度(V_i)按照公式(1)计算:

$$V_i = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_b}{m_a} - 1\right) \times \rho_i / \alpha \rho_s} \quad (1)$$

式中: m_a 和 m_b 分别为试样溶胀前后的质量, mg; ρ_i 为生胶密度, Mg·m⁻³; ρ_s 为溶剂密度, Mg·m⁻³; α 为胶料中橡胶质量分数。

(2) 交联键密度。采用化学探针法^[20-21]对填充白炭黑体系硫化胶的交联键含量进行测试。试样经甲苯溶胀平衡后, 加入到异丙硫醇/哌啶(质量比为1/2)溶液中, 在35℃下反应24 h以去除多硫键结构, 将试样在真空干燥箱中干燥至质量恒定, 采用甲苯溶胀法结合公式(1)计算单硫键、双硫键和多硫键密度。

(3) 填料分散性。采用填料分散仪对硫化胶的宏观填料分散性进行测试; 采用TEM对硫化胶的微观填料分散性进行测试。

(4) 动态力学性能。采用DMA仪测试硫化胶的损耗因子($\tan\delta$), 温度扫描条件为: 剪切模式, 频率 10 Hz, 应变 0.5%, 温度范围 -100~100℃, 升温速率 3℃·min⁻¹; 应变扫描条件为: 剪切模式, 温度 60℃, 频率 10 Hz, 应变范围 0.1%~10%。

(5) 其他性能均按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

两个体系胶料的硫化曲线如图1所示, 硫化特性参数如表1所示。

从图1和表1可以看出: 未填充白炭黑体系胶

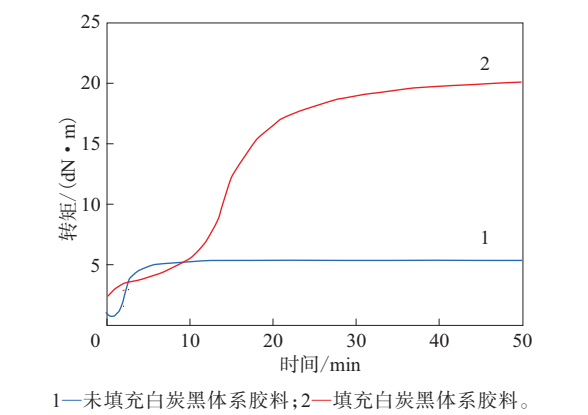


图1 胶料的硫化曲线 (150 °C)
Fig.1 Curing curve of compound (150 °C)

表1 胶料的硫化特性参数 (150 °C)		
Tab.1 Vulcanization characteristic parameters of compound (150 °C)		
项 目	未填充白炭黑体系胶料	填充白炭黑体系胶料
$F_L/(dN \cdot m)$	1.02	2.57
$F_{max}/(dN \cdot m)$	4.54	20.80
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	3.52	18.23
t_{s2}/min	4.99	7.00
t_{90}/min	8.53	33.60
硫化速率指数 $(V_c)^{11}/min^{-1}$	28.30	3.76

注:1) $V_c=100/(t_{90}-t_{s2})$ 。

料的 t_{90} 较短,硫化速率较快,硫化7~8 min后转矩就保持稳定,硫化后期曲线平坦,表明胶料的交联网络结构在高温下较稳定,没有出现硫化返原现象;填充白炭黑体系胶料的 t_{s2} 和 t_{90} 均较未填充白炭黑体系胶料明显延长,硫化速率指数减小,这可能是由于酸性白炭黑表面吸附硫黄和促进剂而导致胶料的硫化反应变慢;随着硫化时间的延长,填充白炭黑体系胶料的转矩呈持续上升趋势,表明填充白炭黑体系胶料的交联反应继续缓慢进行;填充白炭黑体系胶料的 $F_{max}-F_L$ 是未填充白炭黑体系胶料的5倍左右,这说明填充白炭黑体系胶料具有较强的填料网络结构及橡胶-填料相互作用,导致橡胶分子链运动受限,胶料的转矩增大。

2.2 交联密度

不同硫化时间下硫化胶的表观交联密度如图2所示,填充白炭黑体系硫化胶的交联键密度如图3所示。

从图2可以看出:在相同硫化时间下,填充白炭黑体系硫化胶的表观交联密度明显大于未填充

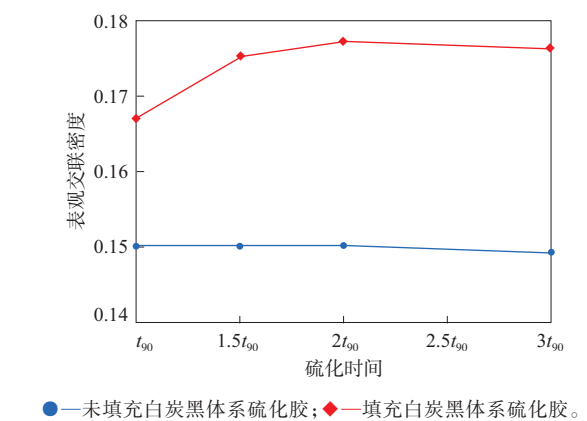


图2 不同硫化时间下硫化胶的表观交联密度
Fig.2 Apparent crosslinking density of vulcanizates at different curing time

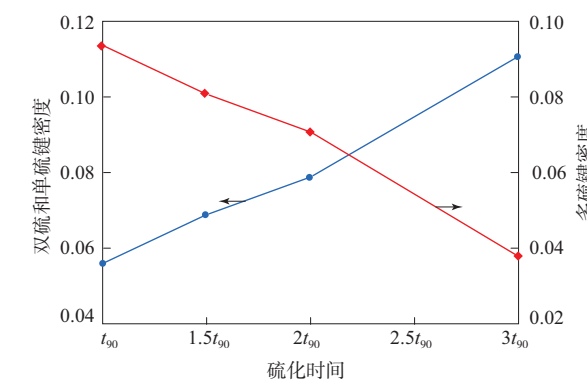


图3 不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶的交联键密度

Fig.3 Crosslinking bond density of vulcanizates filled with silica at different curing time

白炭黑体系硫化胶,这是由于白炭黑网络结构和偶联剂Si69偶联作用使橡胶-填料相互作用增强;当硫化时间从 t_{90} 延长至 $2t_{90}$ 时,未填充白炭黑体系硫化胶的表观交联密度基本不变,填充白炭黑体系硫化胶的表观交联密度逐渐增大;当硫化时间继续延长,两种体系硫化胶的表观交联密度均略有降低,这与橡胶分子链在较长时间高温下的降解有关^[22]。

从图3可以看出,随着硫化时间的延长,经化学探针法处理的填充白炭黑体系硫化胶的多硫键密度由0.094逐渐减小至0.038,而双硫键和单硫键的密度由0.056逐渐增大至0.111,表明随硫化时间的延长,多硫键发生断裂的同时伴随着双硫键和单硫键的生成(见图4),并且双硫键和单硫键的增多使硫化胶的总交联密度增大。

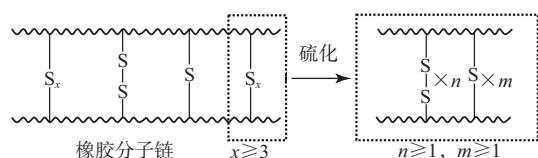


图4 交联键类型转变示意
Fig. 4 Transition of crosslinking bond type

2.3 填料分散性

不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶的填料宏观分散性如图5所示。

由图5可知,随着硫化时间的延长,各粒径区间粒子数量基本不变,大颗粒填料(聚集体)的粒径为 $9.8\ \mu\text{m}$ 左右,聚集体在橡胶基体中的占比为2.4%左右,填料分散度变化幅度为0.1%左右。这说明硫化时间的改变对填料宏观分散性基本没有影响。

TEM表征的填料微观分散性如图6所示,黑色粒子为白炭黑颗粒。

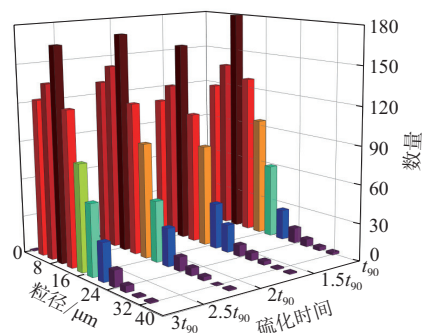
从图6可以看出:当硫化时间为 $2t_{90}$ 时,填充白炭黑体系硫化胶中填料呈现出轻微的网络化现象,并未出现明显的填料聚集;当硫化时间为 $3t_{90}$ 时,填料的网络化程度明显提高。分析认为,加入硅烷偶联剂增强了橡胶-填料相互作用,同时刚性填料粒子的热不稳定性使硫化胶在微观上表现出填料网络化程度提高的趋势,但在宏观上并未出现明显聚集。

2.4 物理性能和耐热老化性能

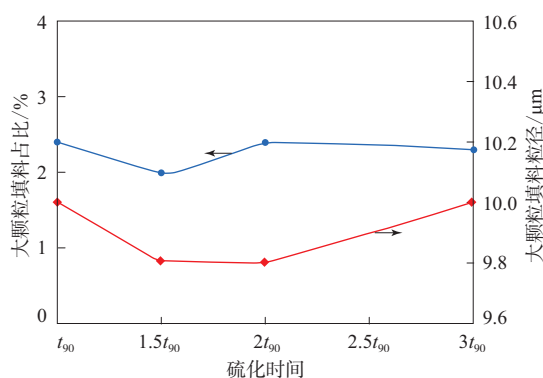
不同硫化时间下未填充及填充白炭黑体系硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能如表2所示。

从表2可以看出,随着硫化时间的延长,未填充白炭黑体系硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和回弹值均变化不大,撕裂强度总体呈提高趋势,拉断伸长率降低,伸张疲劳次数减少,这些性能的变化与硫化胶交联密度的变化有关。

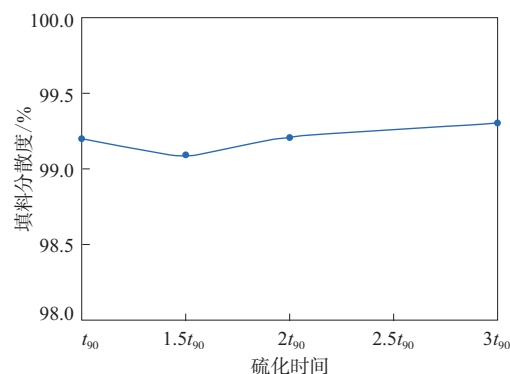
从表2还可以看出,随着硫化时间的延长,填充白炭黑体系硫化胶的拉伸强度、回弹值和DIN磨耗量变化不大,硬度和定伸应力提高,拉断伸长率、撕裂强度和压缩疲劳温升呈降低趋势,伸张疲劳次数均在500万以上。这与填料分散性、硫化胶交联密度及交联键类型的变化密切相关。随着硫化时间的延长,硫化胶交联密度的增大有利于硬度和定伸应力的提高,而较高键能单硫键和双硫



(a) 粒径分布



(b) 大颗粒填料占比及粒径



(c) 填料分散度

图5 不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶的填料宏观分散性

Fig. 5 Macrodispersity of fillers of vulcanizates filled with silica at different curing time

键的增多及因多硫键断裂而形成的不均匀交联点会使体系中发生更多的应力集中^[23-25],从而使硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度降低;单硫键和双硫键的增多使交联分子链之间距离减小,导致填料-填料、橡胶-填料及橡胶-橡胶的摩擦滞后作用减小,使硫化胶的压缩疲劳温升降低;结合胶含量是影响DIN磨耗性能的主要因素,而硫化时间的改变

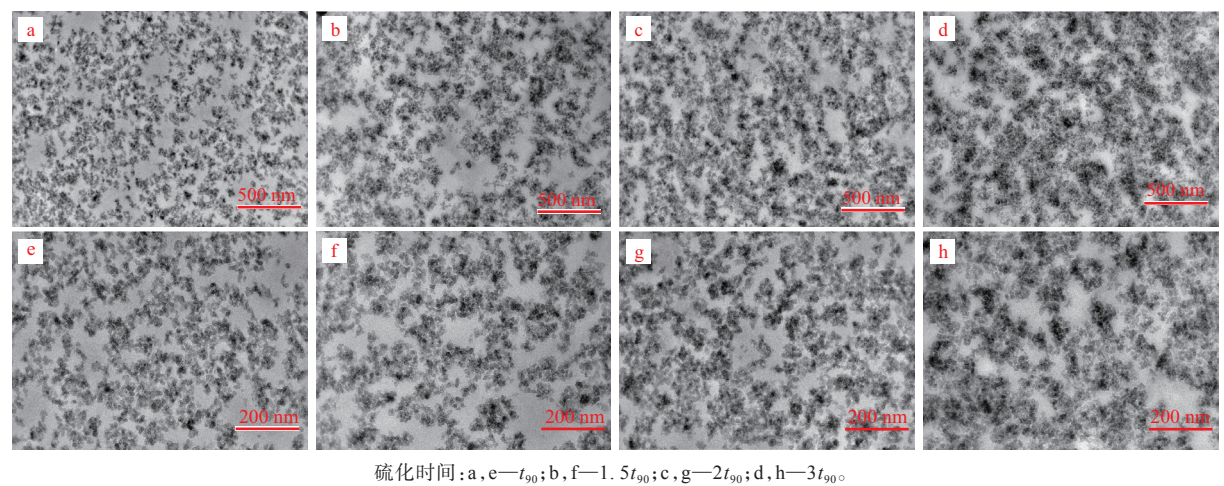


图6 不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶的TEM照片
Fig. 6 TEM photos of vulcanizates filled with silica at different curing time

表2 不同硫化时间下未填充及填充白炭黑体系硫化胶的物理性能和耐热空气老化性能 Tab. 2 Physical properties and air aging resistance of vulcanizates unfilled and filled with silica at different curing time								
项 目	未填充白炭黑体系				填充白炭黑体系			
	t_{90}	$1.5t_{90}$	$2t_{90}$	$3t_{90}$	t_{90}	$1.5t_{90}$	$2t_{90}$	$3t_{90}$
邵尔A型硬度/度	30	31	31	30	63	64	67	68
100%定伸应力/MPa	0.63	0.62	0.63	0.62	2.41	2.53	2.71	2.74
300%定伸应力/MPa	1.24	1.35	1.36	1.41	9.74	10.23	10.94	11.51
拉伸强度/MPa	1.61	1.55	1.54	1.56	18.39	18.41	18.24	17.78
拉断伸长率/%	388	338	329	317	478	486	438	408
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	10	11	12	11	40	39	37	36
回弹值/%	70	71	71	69	38	39	39	39
100%伸张疲劳次数 $\times 10^{-4}$	103	97	96	92	>500	>500	>500	>500
DIN磨耗量/ cm^3					0.150	0.149	0.143	0.149
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃					27.3	26.4	26.8	26.2
100℃ $\times$ 72 h热空气老化后								
100%定伸应力/MPa	0.64	0.62	0.62	0.59	3.34	3.47	3.46	3.45
300%定伸应力/MPa	1.44	1.43	1.45	1.34	14.21	14.83	14.54	14.91
拉伸强度/MPa	1.56	1.61	1.72	1.83	17.11	17.94	18.13	19.92
拉断伸长率/%	317	330	334	385	347	347	355	373

注:1)试验条件为负荷 1 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55℃。

对结合胶含量的影响较小^[26],因此硫化胶的DIN磨耗量变化不大。

从表2热空气老化后的数据可以看出,随着硫化时间的延长,未填充及填充白炭黑体系硫化胶老化后的拉伸强度和拉断伸长率均逐渐提高,这是由于键能较高的单硫键和双硫键增多,使硫化胶的热稳定性提高。这表明以SSBR/BR并用胶为主体材料的绿色轮胎胎面胶即使在高温下硫化较长时间,仍然具有较高的强度。

2.5 动态力学性能

通常采用0和60℃时的tanδ分别表征胎面胶

的抗湿滑性能与滚动阻力^[27-28]。不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶的tanδ-温度曲线如图7所示,0和60℃时的tanδ如表3所示,填充白炭黑体系硫化胶的tanδ-应变曲线如图8所示。

从图7和表3可以看出:在 $t_{90} \sim 2t_{90}$ 范围内,随着硫化时间的延长,硫化胶0℃时的tanδ略有减小;硫化时间延长至 $3t_{90}$ 时0℃时的tanδ增大,其原因是硫化时间为 $3t_{90}$ 时橡胶-橡胶交联密度的降低以及橡胶-填料网络化作用的增强导致橡胶分子链间滞后更显著,由于橡胶分子链运动在低温测试条件下更敏感,表现为 $3t_{90}$ 硫化胶0℃时的tanδ增大。

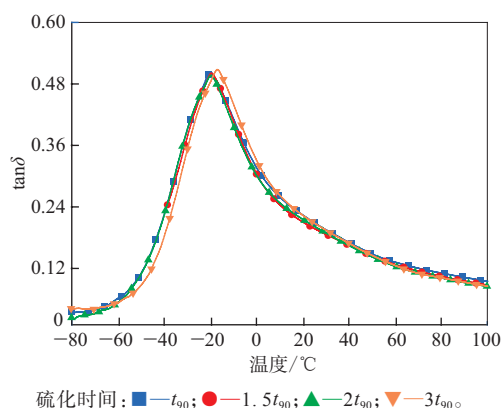


图7 不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

Fig. 7 The $\tan \delta$ -temperature curve of vulcanizates filled with silica at different curing time

表3 不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶 0和60 °C时的 $\tan \delta$

Tab. 3 The $\tan \delta$ at 0 and 60 °C of vulcanizates filled with silica at different curing time

温度/°C	硫化时间			
	t_{90}	$1.5t_{90}$	$2t_{90}$	$3t_{90}$
0	0.316	0.304	0.301	0.331
60	0.163	0.156	0.156	0.153

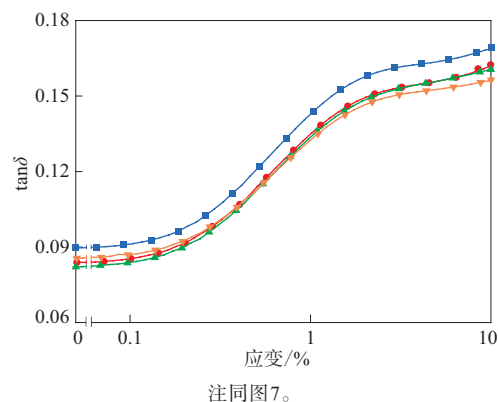


图8 不同硫化时间下填充白炭黑体系硫化胶的 $\tan \delta$ -应变曲线

Fig. 8 The $\tan \delta$ -strain curve of vulcanizates filled with silica at different curing time

从图8可以看出,随着硫化时间的延长,硫化胶60 °C时的 $\tan \delta$ 逐渐减小,滚动阻力呈逐渐降低趋势。其原因是硫化胶交联密度的增大及交联网络中单硫键和双硫键的增多使橡胶分子链运动受限,滞后减弱。

2.6 综合性能雷达图

未填充及填充白炭黑体系硫化胶的性能雷达图如图9所示,填充白炭黑体系硫化胶的交联网络

结构与性能如图10所示,图中数值代表同组数据之间的比值。

由图9(a)可知,在硫化体系的作用下,橡胶分子发生交联,当形成含约70%的单硫和双硫键及约30%的多硫键的橡胶交联网络后,硫化时间的延长对交联网络结构影响较小,交联密度略微降低,因而硫化胶的拉伸强度和回弹值变化不大,但过长时间的高温硫化导致多硫键断裂、交联点不均匀,因此硫化胶的拉伸伸长率降低,撕裂强度和耐伸张疲劳性能降低。

由图9(b)与图10可知:大量白炭黑及硅烷偶联剂的加入,导致填充白炭黑体系硫化胶的网络结构发生显著改变,首先,因白炭黑聚集体而形成了补强的填料网络结构;其次,硅烷偶联剂与填料粒子和橡胶发生偶联反应,从而形成更强的橡胶-填料相互作用,其影响橡胶交联网络结构。随着硫化时间的延长,填充白炭黑体系硫化胶的交

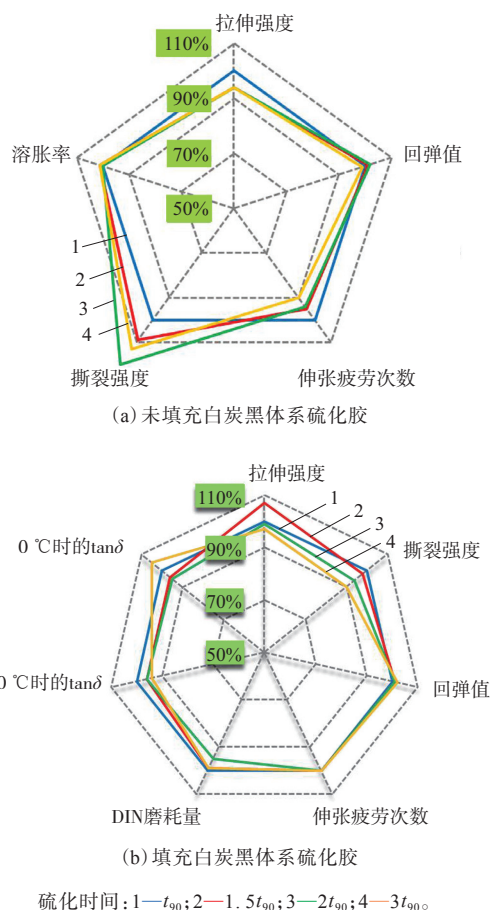


图9 硫化胶的性能雷达图

Fig. 9 Properties radar chart of vulcanizates

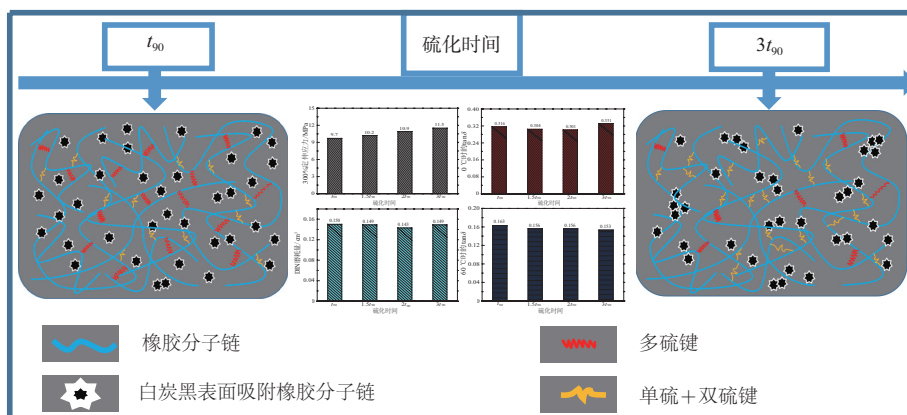


图10 填充白炭黑体系硫化胶交联网络结构与性能示意

Fig. 10 Crosslinking network structure and properties of vulcanizate filled with silica

联网络结构演变也不同于未填充白炭黑体系硫化胶。填充白炭黑体系硫化胶表现出交联密度的增大及单硫键和双硫键的增多,这是因为白炭黑对硫化体系的延迟作用及硅烷偶联剂的作用。交联密度的增大有利于提高硫化胶的定伸应力,而单硫键和双硫键的增多使硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度降低,60℃时的 $\tan\delta$ 减小,耐热空气老化性能提高。

总体而言,硫化时间会影响硫化胶的橡胶交联网络结构与填料网络结构,进而影响其物理性能。这可以为新型高性能绿色轮胎的研究与加工制造提供参考。

3 结论

(1)随着硫化时间的延长,未填充白炭黑体系硫化胶的交联密度略微降低,硬度、定伸应力、拉伸强度和回弹值变化不大,撕裂强度提高,拉断伸长率和耐伸张疲劳性能降低。

(2)随着硫化时间的延长,填充白炭黑体系硫化胶的交联密度增大,多硫键减少,单硫和双硫键增多,填料网络逐渐趋近于结构化,导致硫化胶的拉伸强度、回弹值、耐伸张疲劳性能和耐磨性能变化不大,定伸应力提高,拉断伸长率和撕裂强度降低,压缩疲劳温升和滚动阻力降低,抗湿滑性能在硫化时间为 $t_{90} \sim 2t_{90}$ 时降低,在 $3t_{90}$ 时提高。

(3)随着硫化时间的延长,未填充及填充白炭黑体系硫化胶的键能较低的多硫键向键能较高的单硫键和双硫键的转化,使硫化胶的耐老化性能

逐渐提高,这表明以SSBR/BR并用胶为主体材料的绿色轮胎胎面胶即使在高温下硫化较长时间,仍具有良好的性能。

参考文献:

- [1] Liu X, Zhao S. Measurement of the Condensation Temperature of Nanosilica Powder Organically Modified by a Silane Coupling Agent and Its Effect Evaluation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 108 (5) : 3038-3045.
- [2] Wang Y X, Wu Y P, Li W J, et al. Influence of Filler Type on Wet Skid Resistance of SSBR/BR Composites: Effects from Roughness and Micro-hardness of Rubber Surface[J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (6) : 2058-2065.
- [3] Pan X D. Wet Sliding Friction of Elastomer Compounds on a Rough Surface under Varied Lubrication Conditions[J]. Wear, 2007, 262 (5-6) : 707-717.
- [4] Kwag G, Kim P, Han S, et al. High Performance Elastomer Composites Containing Ultra High Cis-polybutadiene with High Abrasion and Low Rolling Resistances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105 (2) : 477-485.
- [5] Zhang X, Cai L, Wang C, et al. Effect of Room-temperature Annealing on Structures and Properties of SSBR/BR Blends and SSBR/BR/SiO₂ Composites[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184: 107835-107844.
- [6] 蔡磊, 赵远进, 张新萍, 等. 表面改性SiO₂对SSBR/BR绿色轮胎胎面胶结构与性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40 (11) : 1251-1253.
- [7] Kurian T, George K E. Effect of Vulcanization Temperature on the Technical Properties of NR, SBR and BR[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37 (4) : 987-997.
- [8] Jurkowska B, Olkhov Y A, Jurkowski B. Thermomechanical Study of Butyl Rubber Mastication During Compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68 (13) : 2159-2167.

- [9] Niu Q, Li W, Liu X, et al. Trans-1,4-stereospecific Copolymerization of Isoprene and Butadiene Catalyzed by $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ Type Ziegler-Natta Catalyst II: Copolymerization Kinetics and Mechanism[J]. *Polymer*, 2018, 143: 173–183.
- [10] 贺爱华, 王日国, 黄宝琛, 等. 高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚物[J]. *合成橡胶工业*, 2002, 25(5): 321–326.
- [11] 张剑平, 张新萍, 蔡磊, 等. 高疲劳寿命减震橡胶的结构与性能研究[J]. *高分子通报*, 2019(2): 44–51.
- [12] Zhang X, Cui H, Song L, et al. Elastomer Nanocomposites with Superior Dynamic Mechanical Properties Via Trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) Incorporation[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 158: 156–163.
- [13] 张琳, 王玉海, 刘震. 用RPA2000橡胶加工分析仪研究胶料硫化过程中填料的聚集程度[J]. *橡胶科技*, 2017, 15(6): 15–23.
- [14] Liang Q L, Ming X X, Zhu Y G, et al. Effect of Rubber-filler Interactions on the Properties of Silica Filled Styrene-Butadiene Rubber[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(11): 1723–1732.
- [15] Shen M, Zhao F, Wang S, et al. Effect of Type and Load of Silica on Dynamic Properties of Solution Styrene-Butadiene Rubber/Butadiene Rubber[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2013, 52(2): 398–406.
- [16] Valentin J L, Rodriguez A, Marcosemendez, et al. Crosslinking of Natural and Polybutadiene Rubbers with Thiuram Sulfur Donors in the Presence of a Thiuram Monosulfide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4): 1756–1761.
- [17] Bajaj P, Babu G N, Khanna D N, et al. Room Temperature-vulcanized Silicone Elastomer: Effect of Curing Conditions and the Nature of Filler on Mechanical and Thermal Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23(12): 3505–3514.
- [18] 李硕, 赵素合, 朱伶俐, 等. ZDMA/白炭黑填充HNBR的结构与性能[J]. *橡胶工业*, 2010, 57(2): 5–11.
- [19] Yuan X, Peng Z, Zhang Y, et al. In Situ Preparation of Zinc Salts of Unsaturated Carboxylic Acids to Reinforce NBR[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(12): 2740–2748.
- [20] Blackman E J, McCall E B. Relationships between the Structures of Natural Rubber Vulcanizates and Their Thermal and Oxidative Aging[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1970, 43(3): 651–663.
- [21] Moore C G. The Nature of the Crosslinks in Tetramethylthiuram Disulfide-zinc Oxide-Natural Rubber Vulcanizates[J]. *Journal of Polymer Science*, 1958, 32(125): 503–506.
- [22] Bellas R, Diez J, Rico M, et al. Accelerated Ageing of Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Stabilized by Phenolic Antioxidant[J]. *Polymer composites*, 2014, 35(2): 334–343.
- [23] Loo C T. High Temperature Vulcanization of Elastomers: 3. Network Structure of Efficiently Vulcanized Natural Rubber Mixes[J]. *Polymer*, 1974, 15(11): 729–737.
- [24] Yanyo L C. Effect of Crosslink Type on the Fracture of Natural Rubber Vulcanizates[J]. *International Journal of Fracture*, 1989, 39(1–3): 103–110.
- [25] Saville B, Watson A A. Structural Characterization of Sulfur-vulcanized Rubber Networks[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1967, 40(1): 100–148.
- [26] Xu T, Jia Z, Luo Y, et al. Interfacial Interaction between the Epoxidized Natural Rubber and Silica in Natural Rubber/Silica Composites[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 328: 306–313.
- [27] Lee J Y, Park N, Lim S, et al. Influence of the Silanes on the Crosslink Density and Crosslink Structure of Silica-filled Solution Styrene Butadiene Rubber Compounds[J]. *Composite Interfaces*, 2016, 24(7): 1–17.
- [28] Rassamee W, Thajaroen W, Pongprayoon T. Mechanical and Dynamic Properties of Silica-filled Rubber Compounds[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 781: 475–478.

收稿日期: 2020-08-13

Effect of Curing Time on Crosslinking Network Structure and Properties of Tread Compound of Green Tire

CAI Lei, ZONG Xin, ZHANG Xinping, HE Aihua

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: For the green tire tread compound with solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR)/butadiene rubber (BR) blend as the main material, the changes of the crosslinking network structure and physical properties of the SSBR/BR blend without silica (referred to as the compound unfilled with silica) and the silica filled SSBR/BR blend (referred to as the compound filled with silica) under different curing time were studied. The results showed that, for the compound unfilled with silica, with the extension of the curing time, the crosslinking density of the vulcanizates decreased slightly, the hardness, modulus, tensile strength and rebound value changed little, the tear strength was improved, and the elongation at break and

tensile fatigue property were reduced. For the compound filled with silica, with the extension of the curing time, the filler network structure of the vulcanizates gradually increased, the crosslinking density were slightly improved, the number of the polysulfide bonds with lower bond energy decreased, the number of the mono- and di-sulfur bonds with higher bond energy increased, the tensile strength, rebound value, tensile fatigue property and wear resistance were basically unchanged, and the heat build-up and rolling resistance were reduced. The aging resistance of the vulcanizates filled and unfilled with silica were both improved with the extension of curing time, which showed that the tread compound with SSB/BR blend as the main material had better properties even though it was cured at high temperature for a long time.

Key words: curing time; silica; SSB/BR; tread compound; crosslinking network structure; wet skid resistance; rolling resistance

一种氯磺化聚乙烯橡胶及其生产工艺 由天津中和胶业股份有限公司申请的专利(公布号

CN 111808379A, 公布日期 2020-10-23) “一种氯磺化聚乙烯橡胶及其生产工艺”, 涉及的氯磺化聚乙烯橡胶配方为: 氯磺化聚乙烯橡胶 90~110, 顺丁橡胶 3~5, 丁苯橡胶 2~6, 轻质碳酸钙 10~35, 白炭黑 10~30, 补强填充剂 25~60, 纳米硅酸盐 20~40, 偶联剂 2~3, 硬脂酸钠 1~2, 二辛脂 5~20, 季戊四醇 2~4, TOTM油 5~10, 增粘树脂 0.5~4, 防老剂AW 1~3, 流动助剂FL 1~4, 脱模剂 2~3, 氧化镁 5~15, 环氧树脂 5~20, 促进剂DM 0.5~2.5, 促进剂DPTT 0.5~2.5, 促进剂HVA-2 0.5~2.5。该氯磺化聚乙烯橡胶具有优异的耐热性能、耐介质性能、耐油性能和阻燃性能。

(本刊编辑部 赵敏)

天然橡胶胶乳常温保鲜剂及其制备方法、使用方法和应用 由吴丽申请的专利(公布号 CN 111793254A, 公布日期 2020-10-20) “天然橡胶胶乳常温保鲜剂及其制备方法、使用方法和应用”, 涉及的天然胶乳常温保鲜剂组分包括碱性电解水、壳聚糖、双乙酸钠、乳酸链球菌素、海藻酸钠、尼泊金乙酯和山梨酸钠。该天然胶乳常温保鲜剂流动性和耐热老化性能好, 撕裂强度和透明度高, 可用于生产婴儿奶嘴, 符合RoHS等环保要求, 达到食品级天然橡胶产品标准要求; 生产出的婴儿奶嘴具有无味、无毒、无刺激、抗扯性好的特点, 对人体无副作用, 且能降低婴儿奶嘴中水溶性

蛋白含量, 避免婴儿对水溶性蛋白过敏。

(本刊编辑部 赵敏)

户外鞋底加工用轻质防滑型橡胶纤维复合材料 由安徽省吉祥纺织工程先进技术研究院申请的专利(公布号 CN 111808338A, 公布日期 2020-10-23) “户外鞋底加工用轻质防滑型橡胶纤维复合材料”, 涉及的轻质防滑型橡胶纤维复合材料配方为: 丁苯橡胶 60~80, 三元乙丙橡胶 20~40, 炭黑 10~30, 纤维颗粒 5~20, 防老剂 1~5, 分散剂 1~5, 硫黄 1~5, 促进剂 1~5。该轻质防滑型橡胶纤维复合材料可用于户外鞋底, 自制的纤维颗粒可在橡胶纤维复合材料中形成微小凸起, 能发挥优良的耐磨性能和防滑性能, 但不会影响穿着者的正常走路。

(本刊编辑部 赵敏)

一种丙烯酸酯-丁腈橡胶材料及其制备方法 由江苏骆氏减震件有限公司申请的专利(公布号 CN 111825940A, 公布日期 2020-10-27) “一种丙烯酸酯-丁腈橡胶材料及其制备方法”, 涉及的丙烯酸酯-丁腈橡胶材料配方为: 丙烯酸酯橡胶 70~80, 丁腈橡胶 20~30, 白炭黑 50~60, 硅烷偶联剂 2~5, 氧化锌 1~2, 硬脂酸 0.5~1.5, 聚乙二醇 2~4, 油酸酰胺 0.5~2, 增塑剂 3~13, 防老剂 1~3, 硫化剂 1.9~3.3, 促进剂 0.5~1。该丙烯酸酯-丁腈橡胶材料的耐变压器油性能优异, 对于变压器油的损耗因数小, 且其压缩永久变形小。

(本刊编辑部 赵敏)