中国科学: 化学 2021 年 第 51 卷 第 4 期: 476 ~ 484
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

硫化温度对绿色轮胎胎面胶结构与性能的影响

蔡磊, 宗鑫, 张新萍, 贺爱华*

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, 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042
*通讯作者, E-mail: aihuahe@iccas.ac.cn, ahhe@qust.edu.cn

收稿日期: 2020-10-15; 接受日期: 2020-11-17; 网络版发表日期: 2021-02-09
国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB654706)、山东省重大基础研究项目(编号: ZR2017ZA0304)和泰山学者工程资助

摘要 在轮胎的加工和制备过程中, 硫化温度是影响橡胶复合材料网络结构和物理机械性能的重要因素之一. 本文研究了硫化温度(140、150、160、170和180℃)对溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR) (未填充体系)及SSBR/BR/白炭黑(SiO_2) (填充体系)纳米复合材料的结构和物理机械性能的影响. 结果表明: 随硫化温度的升高, 填充与未填充SSBR/BR混炼胶的硫化速率指数(CRI)升高, 焦烧时间与工艺正硫化时间缩短; 随硫化温度的升高, 未填充SSBR/BR硫化胶的交联密度逐渐降低, 同时拉伸强度、硬度、回弹、伸张疲劳性能随交联密度降低而降低. 随硫化温度的升高, 填充SSBR/BR硫化胶的交联密度先增大, 在180℃时降低; 多硫交联键含量逐渐降低, 单硫与双硫交联键含量增加, 填料分散性能逐渐变差. 网络结构的变化使填充SSBR/BR硫化胶拉伸强度、断裂伸长率和生热降低, 耐磨性、滚动阻力和耐湿滑性逐渐提高.

关键词 溶聚丁苯橡胶, 顺丁橡胶, 硫化温度, 交联密度, 填料分散, 物理机械性能

1 引言

目前, 随汽车与轮胎工业的高速发展, 人们对轿车用轮胎的性能需求也不断提高. 例如, 追求高耐磨性和高耐湿滑性以提高行驶过程中轮胎的安全性; 追求低的滚动阻力以减少能源消耗与环境污染; 追求较低的硬度以改善乘坐舒适性等[1~3]. 溶聚丁苯橡胶(SSBR)以其优异的抗湿滑性能在轿车轮胎胎面胶中广泛应用[4,5], 然而由于其分子链中含有苯环使其在行驶过程中具有较大的滞后, 滚动阻力较高. 研究人员常用具有较低滞后性能的顺丁橡胶(BR)与SSBR并用, 以期解决SSBR的高滞后问题[6,7]. 随着绿色轮胎概念的提出, 白炭黑(SiO_2)作为一种新型的绿色补强填料被广泛应用于轿车轮胎的胎面, 白炭黑填充的胎面具有更好的耐湿滑性能和更低的滚动阻力, 因此绿色轿车轮胎胎面胶普遍采用SSBR/BR/SiO_2并用体系[8,9].

橡胶纳米复合材料的物理机械性能与其配方组成及加工工艺密切相关. 加工过程中, 硫化三要素(硫化温度、压力和时间)是影响橡胶复合材料性能的重要因素, 而硫化温度对橡胶网络结构的形成及演变具有重要影响. 在天然橡胶基复合材料的硫化过程中, 硫化温度的改变不仅会导致交联密度和交联键类型的改变, 同时会使填料网络结构发生变化, 从而使材料的拉伸强度、伸张疲劳、撕裂强度、分子链内耗等相应改变[10~13]. 此外, SiO_2粒子表面存在的极性硅烷醇基团在橡胶纳米复合材料的加工过程中与硅烷

引用格式: Cai L, Zong X, Zhang X, He A. Effect of different curing temperatures on the microstructure and properties of SSBR/BR green tire tread. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 476–484, doi: 10.1360/SSC-2020-0202

© 2021 《中国科学》杂志社

偶联剂反应形成化学键结构来提高复合材料的性能, 而偶联反应需要相应的混炼温度与硫化温度来实现[14,15]. 在配方组成方面, 本课题组[16~24]前期工作提出了绿色轮胎胎面胶高性能化的配方策略, 通过并用10~30份的反式丁戊橡胶(TBIR), 在不改变原有加工工艺的基础上实现了SSBR/BR橡胶纳米复合材料的耐磨性、抗湿滑性的提高与滚动阻力、生热的降低等. 研究人员常关注配方改变对SSBR/BR橡胶纳米复合材料物理机械性能的影响, 然而加工过程中硫化温度的改变对体系网络结构与性能的关系研究鲜有报道.

本文采用填料分散仪、透射电子显微镜(TEM)、动态热机械分析(DMA)、溶胀-化学探针法联用等手段, 详细研究了SSBR/BR纳米复合材料在不同硫化温度(140、150、160、170和180℃)下硫化胶网络结构的演变及其相应物理机械性能的变化. 本研究对绿色轮胎胎面胶加工过程中温度的选择具有指导意义.

2　实验部分

2.1　试剂与仪器

溶聚丁苯橡胶SSBR, 牌号BUNA VSL 5025-2HM, 苯乙烯单元含量25.0 wt%, 环保芳烃油(TDAE) 37.5 wt%, 重均分子量M_w=8.7×10^5, 门尼黏度ML$^{100℃}_{1+4}$=69.5 (朗盛化学(中国)有限公司); 顺丁橡胶BR, 牌号BR CB24, M_w=5.3×10^5, 顺式1,4-结构大于97.0%, ML$^{100℃}_{1+4}$ =43.6 (朗盛化学(中国)有限公司); 白炭黑1165Mp购自索尔维罗地亚白炭黑(青岛)有限公司; 硅烷偶联剂(Si-69)购自广东东莞绿伟有限公司(中国). 其他加工助剂均为市售品.

2.2　实验配方

未填充体系配方(质量份数): 生胶100 (SSBR/BR=70:30, 质量比), 氧化锌3.0, 硬脂酸1.0, 防老剂4010NA 1.5, 石蜡1.0, 促进剂CBS-80 1.5, 促进剂DPG-80 2.0, 硫磺S-90 1.4.

填充体系配方(质量份数): 生胶100 (SSBR/BR=70:30, 质量比), 氧化锌3.0, 硬脂酸1.0, 防老剂4010NA 1.5, 石蜡1.0, 白炭黑1165MP 70, 白炭黑分散剂3.0, 硅烷偶联剂Si-69 7.0, 促进剂CBS-80 1.5, 促进剂DPG-80 2.0, 硫磺S-90 1.4.

2.3　试样制备

2.3.1　SSBR/BR混炼胶的制备

一段密炼: 密炼机初始温度为70℃, 转速为70 r/min, 填充系数为0.75, 当密炼机达到预设条件后加入生胶, 密炼0.5 min, 之后加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、石蜡和促进剂DPG-80等橡胶加工助剂, 密炼1 min, 加入白炭黑、硅烷偶联剂和白炭黑分散剂, 密炼4 min, 提高转速到95 r/min, 密炼7 min排胶, 排胶温度控制在150~153℃之间. 在25℃停放30 min.

二段密炼: 密炼机初始温度为50℃, 转速50 r/min, 将第一阶段密炼得到的混炼胶、硫磺及硫化促进剂加入密炼机中, 继续密炼6 min得到最终混炼胶制品. 在25℃停放30 min.

开炼: 开炼机初始温度45℃, 辊速40 r/min, 将密炼机混炼后的胶料在辊距3 mm条件下薄通4次, 辊距0.5 mm打三角包6次, 1.6 mm辊距搓卷4次, 2 mm辊距下片.

其中未填充SSBR/BR体系橡胶样品除不加入白炭黑、硅烷偶联剂与白炭黑分散剂外制备过程均与上述保持相同.

2.3.2　SSBR/BR硫化胶的制备

2.3.1节制备的混炼胶在(23±0.5)℃环境中停放24 h, 在美国RCM公司生产的NP24-100T4CS型平板硫化机上硫化成型, 试样的硫化条件为: (140、150、160、170、180℃)×10 MPa×*tc*90 (*tc*90为正硫化时间).

2.4　结构表征与性能测试

混炼胶的硫化特性: 采用MDR2000型无转子硫化仪(阿尔法ALPHA公司, 美国)按照国家标准GB/T 16584-1996进行硫化特性的测试, 条件为(140、150、160、170、180℃)×50 min, 确定试样的硫化特性参数.

交联网络结构分析: 采用XLDS-15型核磁交联密度仪(IIC公司, 德国)进行硫化胶交联密度测试, 磁场强度0.35 T, 频率15 MHz, 测试温度80℃; 采用平衡溶胀法与化学探针法联用[25,26]对SSBR/BR硫化胶的交联键类型进行测试, 硫化胶经甲苯溶胀平衡后, 加入异丙硫醇/哌啶(质量比为1/2), 在35℃环境中反应24 h刻蚀多硫键结构, 将样品在真空干燥箱中干燥恒重后, 硫化胶表观交联密度(V_r)按照下式计算:

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

式中, m_a为溶胀前试样质量, m_b为溶胀后试样质量, ρ_r为生胶密度, ρ_s为溶剂密度, α为配方中橡胶质量份数.

硫化速率分析: 硫化速率指数(CRI)按照式(2)进行[27].

$$\mathrm{CRI} = \frac{100}{tc90-ts2} \quad (2)$$

式中, $ts2$为焦烧时间.

填料分散性: 使用disper GRADER αView填料分散测试仪(ALPHA公司, 美国)对填充SSBR/BR/SiO_2硫化胶的填料分散性进行测试.

TEM: 采用JEM-2100型透射电子显微镜(Hitachi公司, 日本)对样品进行填料分析测试.

物理机械性能: 采用BS 09型橡胶硬度计(Bareiss公司, 德国)按照国家标准GB/T 531-2009在室温25℃下测定样品的硬度. 采用BTE-TC 02.00型电子拉力试验机(Zwick/Roell公司, 德国)按照国家标准GB/T 528-2009和GB/T 529-2008测试硫化胶的拉伸性能和直角撕裂性能, 拉伸速率为500 mm/min. 采用RB 3000型橡胶回弹测试仪(Montech公司, 德国)按照国家标准GB/T 1681-2009在室温25℃下测定样品的弹性. 采用GT-7011-LHD型高低温拉伸疲劳试验机(高特威尔检测仪器(青岛)有限公司, 中国)按照国标GB/T 13934-2006测试硫化胶的伸张疲劳性能, 测试温度为23±2℃, 频率5 Hz, 未填充硫化胶应变100%, 填充硫化胶应变150%. 采用GT-7012-D型旋转滚筒磨耗试验机(高特威尔检测仪器(青岛)有限公司, 中国), 参照GB/T 9867-2008标准测试硫化胶的旋转滚筒磨耗(DIN磨耗)性能, 负荷10±0.2 N, 测试温度为23±2℃.

动态热机械分析: 采用DMA/STDA 861型动态热机械分析仪(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司, 中国)进行测试. 硫化胶的耐湿滑性能测试采用剪切模式, 应变为0.5%, 频率10 Hz, 温度范围(−100~100℃), 升温速率3℃/min. 硫化胶的滚动阻力测试采用剪切模式, 应变为0.01%~20%, 频率10 Hz, 温度60℃.

3 结果与讨论

3.1 填充与未填充SSBR/BR混炼胶的硫化特性

采用不同硫化温度硫化的填充与未填充SSBR/BR混炼胶的硫化特性如图1和表1所示. 由图1可见, 硫化温度在140~170℃时, 混炼胶到达硫化平坦后扭矩(MH)基本不变, 表明SSBR/BR混炼胶具有较好的高温稳定性; 但硫化温度为180℃时, 硫化达到平坦期后, MH随硫化时间的增加略有降低, 这可归因于高温下橡胶的硫化返原, 橡胶的交联密度减小. 同时, 随硫化温度升高, 填充与未填充SSBR/BR体系的焦烧时间明显缩短, 加工硫化过程中容易焦烧, 造成制品性能不稳定; 随硫化温度升高, 填充与未填充SSBR/BR体系的工艺正硫化时间明显缩短, 有利于提高硫化速率, 降低硫化过程中的能耗. 从硫化速率指数CRI也可看出, 随着硫化温度的增大, 硫化速率明显加快. 进一步对比填充体系与未填充体系, 发现填充SiO_2的混炼胶CRI明显降低, 表明SiO_2填料的加入, 降低了硫化反应

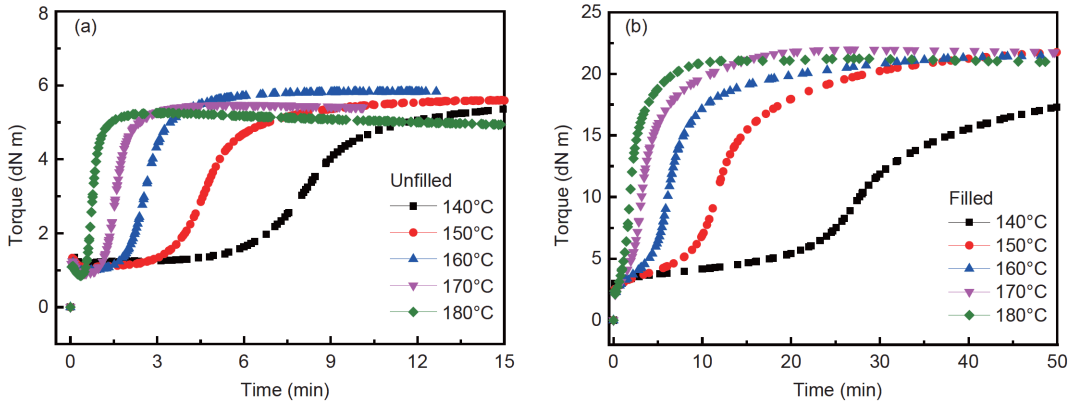


图 1 未填充(a)和填充(b) SSBR/BR混炼胶的硫化曲线(网络版彩图)
Figure 1 Curing curves of unfilled (a) and filled (b) SSBR/BR compounds (color online).

表 1　填充和未填充SSBR/BR混炼胶的硫化特性参数

Table 1　Curing characteristics of unfilled and filled SSBR/BR compounds

	硫化温度(℃)				
	140	150	160	170	180
未填充SSBR/BR混炼胶					
*ts*2 (min)	5.00	4.62	3.18	1.55	1.00
*tc*10 (min)	5.99	3.41	1.92	1.18	0.77
*tc*90 (min)	13.52	7.58	4.07	2.41	1.50
CRI (min^{-1})	11.74	33.78	112.36	116.28	200.00
E_a (kJ/mol)			86.3		
填充SSBR/BR/SiO_2混炼胶					
*ts*2 (min)	15.00	6.00	3.13	1.55	0.94
*tc*10 (min)	12.58	6.04	2.97	1.64	0.96
*tc*90 (min)	39.17	21.38	14.30	8.61	5.43
CRI (min^{-1})	4.14	6.50	8.95	14.16	22.27
E_a (kJ/mol)			75.7		

速率; 根据阿累尼乌斯[28]公式$k = Ae^{-(E_a/RT)}$计算出未填充SSBR/BR体系反应活化能(E_a)为86.3 kJ/mol, 填充SSBR/BR体系为76.7 kJ/mol, 可以看出SiO_2的填充能够降低SSBR/BR体系的硫化活化能. 但是, 白炭黑的大量加入降低了体系中硫磺和促进剂的浓度, 延迟硫化; 白炭黑本身具有弱酸性, 促进剂CBS-80为弱碱性, 白炭黑的大量加入改变了体系酸碱度, 综合导致填充SSBR/BR体系的硫化速率低于未填充SSBR/BR体系.

3.2　未填充与填充SSBR/BR硫化胶的聚合物交联网络结构

橡胶复合材料的交联网络结构与硫化成型过程中硫化温度的选择至关重要. 图2为不同硫化温度下填充与未填充SSBR/BR硫化胶的交联密度、填充硫化胶的交联键类型及含量.

随硫化温度的提高, 未填充SSBR/BR硫化胶(图2(a))的交联密度由1.038×10^{-4} mol/cm^3(140℃)降低至0.930×10^{-4} mol/cm^3(180℃), 这可能是硫化温度提高导致混炼胶硫化返原程度增加. 填充SSBR/BR硫化胶在140~170℃条件下交联密度由1.266×10^{-4} mol/cm^3增大至1.370×10^{-4} mol/cm^3, 这是由于酸性白炭黑表面能够吸附碱性橡胶加工助剂使其反应速率减慢, 硫化反应时间延长, 从而使橡胶分子链拥有足够的化学反应时间而使交联密度增大, 而且白炭黑本身在硅烷偶联剂的作用下也会和橡胶分子形成物理(氢键)和化学结合(单硫键)使交联密度增大. 然而, 在180℃下交联密度降低, 这是由于在高温条件下混炼胶硫化返原程度增加. 随硫化温度的提高, 体系中的多硫交联键含量逐渐降低, 单硫与双硫交联键的含量逐渐增大(图2(b)), 这是由于在橡胶交联网络结构中的交联键键能的大小为: C–S_x–C (x>2): <268 kJ/mol; C–S_2–C: 268 kJ/mol; C–S–C: 285 kJ/mol, SSBR/BR橡胶复合材料在硫化过程中先生成的是键能较低的多硫交联键, 随硫化温度的提高多硫交联键会逐渐转化为键能较高的单硫与双硫交联键.

3.3　填充SSBR/BR硫化胶的填料网络结构

硫化温度不同, 完成硫化反应所需要的正硫化时间不同. 当硫化温度为140℃时, *tc*90为39.17 min; 当硫化温度为180℃时, *tc*90为5.43 min. 硫化温度及正硫化时间均影响橡胶分子与填料之间的分相程度[29,30], 从而导致不同硫化温度下硫化胶填料网络结构有所差异. 图3表明, 随硫化温度的提高, SSBR/BR/SiO_2硫化胶中的填料分散度由99.3%降低至98.9%, 团聚体粒子的平均粒径由9.4 μm增大至10.2 μm, 大粒径填料聚集体占橡胶基体的百分比有所降低. 虽然高温下硫化速度加快, 但高温带来的分相驱动力增大, 橡胶分子链及助剂流动性好, 导致极性填料的自聚集倾向增大,

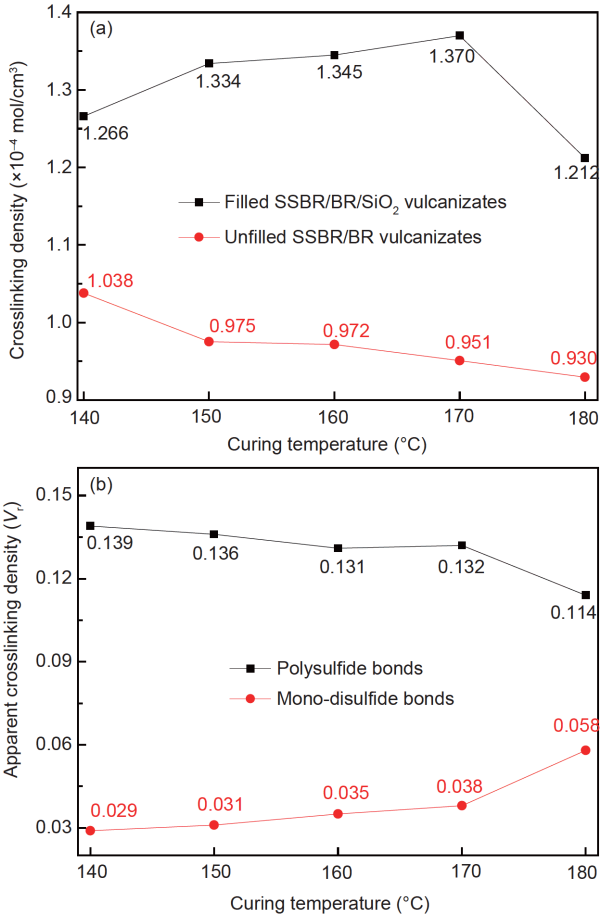


图 2 (a) 填充和未填充SSBR/BR硫化胶的表观交联密度; (b) 填充SSBR/BR/SiO_2硫化胶的交联键类型和含量(网络版彩图)

Figure 2 (a) The crosslinking densities of unfilled and filled SSBR/BR vulcanizates; (b) type and content of crosslinking bonds of filled SSBR/BR/SiO_2 vulcanizates (color online).

因而填料聚集体尺寸增大, 填料分散性变差, 团聚体粒径略有增大. 但高温硫化时由于硫化速度快, 没有足够的时间形成大粒径填料聚集体, 大粒径填料聚集体含量降低. 采用TEM进一步表征SSBR/BR/SiO_2硫化胶的填料网络结构, 发现SiO_2在橡胶基体中分散较好, 观察视野中没有发现大的团聚体结构(图4).

3.4 未填充SSBR/BR硫化胶的物理机械性能

一般未填充硫化胶的性能决定于三个方面: 橡胶本身的结构、交联密度和交联键类型. 硫化胶的模量和交联密度成正比, 交联密度的增大在一定程度上可以提高橡胶的物理机械性能; 长且柔顺性较好的多硫交联键的断裂和重排作用可以缓和应力集中, 提高硫

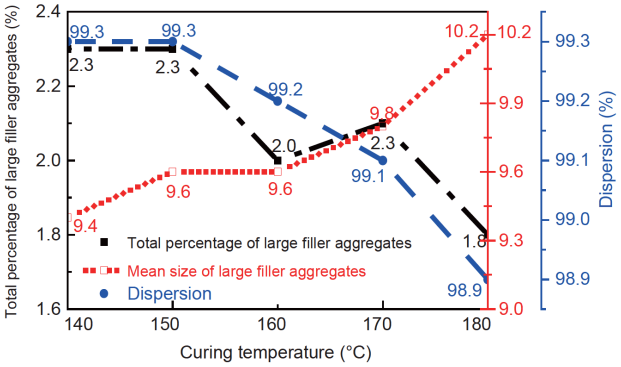


图 3 不同硫化温度下SSBR/BR/SiO_2硫化胶的填料分散(网络版彩图)

Figure 3 Macroscopic dispersion of fillers in SSBR/BR/SiO_2 vulcanizates obtained at different curing temperatures (color online).

化胶的物理机械性能. 未填充SSBR/BR硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率、硬度、回弹、伸张疲劳次数随着硫化温度的升高略有降低, 而撕裂强度随硫化温度升高先升高, 后降低(表2). 分析可知硫化温度的升高导致硫化胶交联密度的降低及交联键类型改变, 多硫键含量降低, 单双硫键含量增大, 从而影响硫化胶性能.

3.5 填充SSBR/BR/SiO_2硫化胶的物理机械性能

随着硫化温度的增大, SSBR/BR/SiO_2硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率和硬度略有降低, 定伸强度略有增大. 150%伸张疲劳随硫化温度升高而明显降低, 回弹呈现先增大后减小的趋势, 撕裂强度和生热性能变化不大(表3). 分析填充SSBR/BR/SiO_2硫化胶的交联网络可知, 硫化温度的升高导致硫化胶交联键类型改变, 多硫键含量降低, 单双硫键含量增大, 从而影响硫化胶性能.

轮胎胎面材料的DIN磨耗是评价轮胎性能的重要指标[31,32]. 本研究表明, 随着硫化温度的升高, 轮胎的DIN耐磨损失量由0.174 cm^3/40 m降低到0.159 cm^3/40 m (表3), 耐磨性明显改善. 胎面胶的低滚动阻力可以降低行驶过程中的油耗和二氧化碳排放, 良好的抗湿滑性能可以提高行驶安全性能[33,34]. 如表3和图5所示, 随着硫化温度的升高, 表征滚动阻力的tanδ@60℃和表征抗湿滑性能的tanδ@0℃分别从0.152和0.307增加到0.159和0.332, 表明硫化温度升高, 硫化胶的滚动阻力略有提高, 但抗湿滑性能大幅度改善.

由此可见, 硫化温度对胎面胶的力学性能有较大影响. 综合考虑, 150℃硫化温度下制备的填充SSBR/

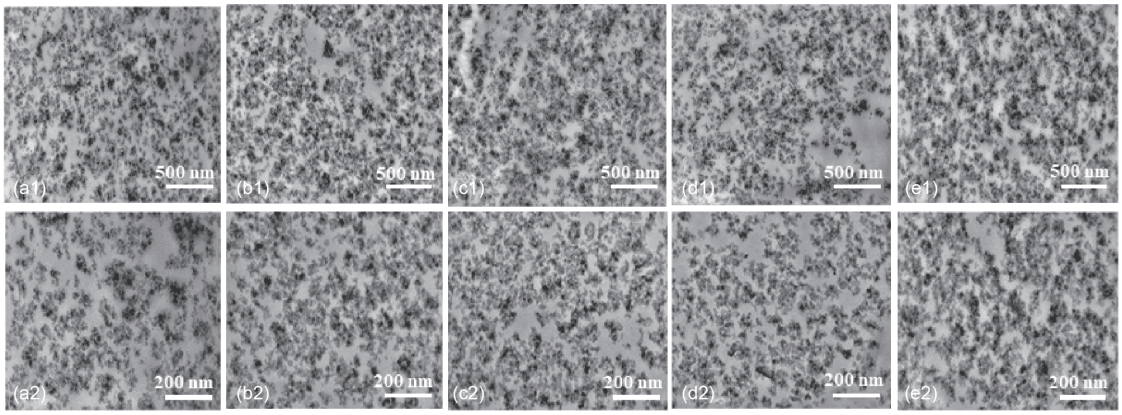


图 4　不同硫化温度下填充SSBR/BR/SiO_2硫化胶的TEM图像. (a) 140℃; (b) 150℃; (c) 160℃; (d) 170℃; (e) 180℃. 1: 10000×; 2: 25000×

Figure 4　TEM images of filled SSBR/BR/SiO_2 vulcanizates obtained at different curing temperature. (a) 140 °C; (b) 150 °C; (c) 160 °C; (d) 170 °C; (e) 180 °C . 1: 10000×; 2: 25000×.

表 2　未填充SSBR/BR硫化胶的物理机械性能

Table 2　The mechanical properties of unfilled SSBR/BR vulcanizates

硫化温度(℃)	拉伸强度(MPa)	拉断伸长率(%)	硬度(Shore A)	回弹(%)	撕裂强度(kN/m)	100%伸张疲劳 ($\times10^4$ cycles)
140	2.30±0.18	416±30	31.5±0.1	69.5±0.9	12.7±0.1	85.5±1.0
150	1.95±0.19	404±8	31.3±0.1	70.0±0.5	12.8±0.7	70.3±1.0
160	2.00±0.17	420±38	31.2±0.1	67.0±0.7	13.3±1.5	46.6±1.0
170	1.80±0.08	383±17	30.9±0.2	63.8±0.6	15.1±0.5	29.9±1.0
180	1.75±0.07	382±1	30.2±0.1	63.6±0.4	10.7±2.4	17.7±1.0

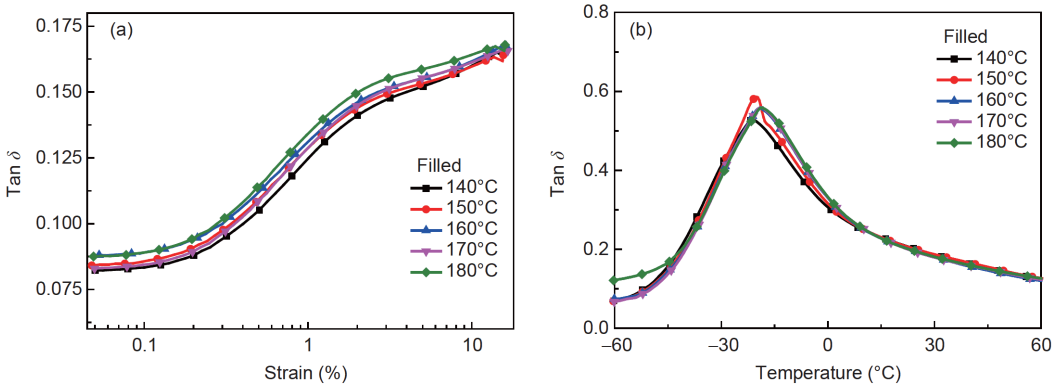


图 5　(a) SSBR/BR/SiO_2硫化胶在60℃下的损耗因子; (b) SSBR/BR/SiO_2硫化胶在0.5%应变下的损耗因子(网络版彩图)

Figure 5　tanδ *versus* strain at 60 °C (a) and tanδ *versus* temperature at a strain of 0.5% (b) of the SSBR/BR/SiO_2 vulcanizates obtained at different curing temperatures (color online).

BR/SiO_2硫化胶综合性能最佳. 图6给出了150和180℃硫化温度下, 硫化胶的结构差异.

150℃硫化胶: 正硫化时间*tc*90为21.38 min, 交联密度较高, 多硫键含量较高, 填料分散较好, 大粒径填料聚集体尺寸小. 上述结构的硫化胶耐疲劳性较优, 滚动阻力较低, 断裂伸长率高. 其中多硫键的含量及填料聚集体尺寸对疲劳性能和滚动阻力的影响较大. 由于交联密度高, 增大了交联键对橡胶分子链的限制, 从

表 3 填充SSBR/BR/SiO_2硫化胶的物理机械性能

Table 3 The mechanical properties of filled SSBR/BR/SiO_2 composites

	硫化温度(℃)				
	140	150	160	170	180
拉伸强度(MPa)	19.9±0.2	19.1±0.8	18.3±0.1	17.6±0.3	17.1±0.5
100%的模量(MPa)	2.05	1.98	2.15	2.12	2.15
300%的模量(MPa)	7.55	7.68	8.69	8.59	8.80
拉断伸长率(%)	619±12	583±34	515±2	497±2	478±5
硬度(Shore A)	62.5±0.1	62.3±0.1	60.7±0.2	59.2±0.1	58.6±0.1
回弹(%)	35.1±0.8	37.7±0.4	42.4±0.5	40.5±0.4	40.0±0.2
撕裂强度(kN/m)	35.3±1.6	36.0±1.8	34.8±1.1	32.5±2.3	34.4±1.2
150%的伸张疲劳(×10^4 cycles)	17.4±0.5	13.8±0.5	6.1±0.5	5.6±0.5	4.2±0.5
DIN磨耗(cm^3/40 m)	0.174	0.171	0.165	0.164	0.159
压缩生热(℃)	25.0	24.8	24.5	24.2	24.4
60℃损耗因子(应变5%)	0.152	0.153	0.155	0.156	0.159
0℃损耗因子(应变0.5%)	0.307	0.316	0.331	0.331	0.332

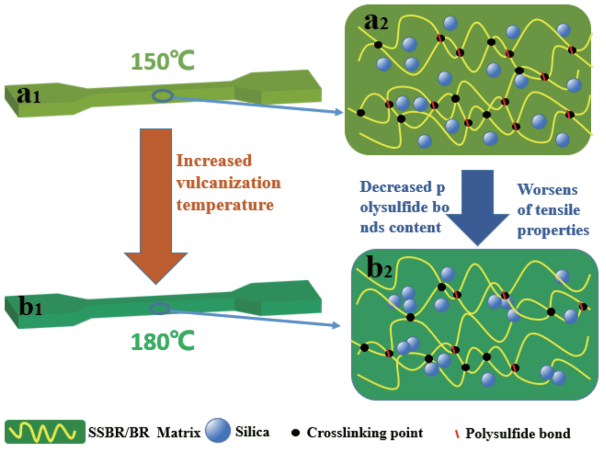


图 6 不同硫化温度下SSBR/BR/SiO_2硫化胶的内部结构示意图. (a1, b1) 哑铃型硫化样条; (a2, b2) 哑铃型硫化样条的微观结构(网络版彩图)

Figure 6 Effect of curing temperature on the structure of SSBR/BR/SiO_2 vulcanizates. (a1, b1) Vulcanized dumbbell sample; (a2, b2) microstructural diagram of dumbbell sample (color online).

而降低了分子链间的滞后损耗; 同时体系填料分散性能改善, 增大了填料与橡胶间的相互作用, 链滞后损耗减少, 因此滚动阻力降低. 硫化温度较低时易生成键能较低的多硫键, 多硫键在拉伸过程中断裂重排、吸收能量, 形成的应力集中点较少, 从而使其具有较好的耐疲劳性能、较高的拉伸强度和较高的断裂伸长率[35].

180℃硫化胶: 正硫化时间*tc*90为5.43 min, 交联密度较低, 多硫键含量较低, 填料分散较差, 大粒径填料聚集尺寸增大. 上述结构变化导致硫化胶耐疲劳性极差, 滚动阻力增大, 但键能较高的单双硫键含量的增大利于提高硫化胶的定伸强度, 提高硫化胶的耐磨性能; 交联密度降低导致回弹增大, 拉伸强度降低; 交联密度的降低对SSBR链的限制作用减弱(对玻璃化转变温度(T_g)的影响降低), 代表抗湿性的tanδ@0℃提高, 意味着抗湿滑性能改善.

4 结论

本文研究了不同硫化温度对填充与未填充SSBR/BR硫化胶的结构与物理机械性能的影响. 系统研究表明, 随硫化温度提高, 填充与未填充SSBR/BR体系交联过程中的化学反应速率增加, 焦烧时间、硫化速度加快. 随硫化温度提高未填充体系的交联密度逐渐降低; 填充SSBR/BR体系的交联密度先增大后略降低, 多硫交联键含量逐渐降低, 单硫与双硫交联键含量提高. 硫化温度提高使填料网络结构、填料分散性能变差. 体系中交联网络结构与填料网络结构的变化使未填充SSBR/BR体系的综合力学性能随硫化温度升高逐渐降低; 填充SSBR/BR体系拉伸性能、回弹、疲劳性能逐渐降低, 高键能单双硫交联键含量提高使耐磨性能提高; 填料网络逐渐趋近于结构化, 使体系的滞后损耗因子提高, 滚动阻力逐渐增大, 抗湿滑性能提高.

参考文献

1 Pierce JR. *Sci Am*, 1975, 232: 34–44
2 Liu X, Zhao S. *J Appl Polym Sci*, 2010, 108: 3038–3045
3 Fang QH, Tan HF, Zhang DS. *China Rubber Industry*, 2002, 49: 397–399 (in Chinese) [方庆红, 谭惠丰, 张大山. 橡胶工业, 2002, 49: 397–399]
4 Heinrich G. *Progr Colloid Polym Sci*, 1992, 90: 16–26
5 Liu X, Zhao S. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 3900–3907
6 Lee BL, Singleton C. *J Appl Polym Sci*, 1979, 24: 2169–2183
7 Wang YX, Wu YP, Li WJ, Zhang LQ. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 2058–2065
8 Shen M, Zhao F, Wang S, Zhao S. *J MacroMol Sci Part B*, 2013, 52: 398–406
9 Groves SA. *Rubber Chem Tech*, 1998, 71: 958–965
10 Hagen R, Salmén L, Stenberg B. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1996, 34: 1997–2006
11 Saville B, Watson AA. *Rubber Chem Tech*, 1967, 40: 100–148
12 Milani G, Milani F. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138: 50073
13 Klat D, Karimi-Varzaneh HA, Lacayo-Pineda J. *Polymers*, 2018, 10: 510–515
14 Shen SS, Wang YQ, Zhu J, Zhang LQ. *China Rubber Industry*, 2012, 59: 261–264 (in Chinese) [沈双双, 王益庆, 祝静, 张立群. 橡胶工业, 2012, 59: 261–264]
15 Yan H, Sun K, Zhang Y, Zhang Y, Fan Y. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94: 1511–1518
16 Zhang X, Wang H, Ren H, Wang R, He A. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 917–925
17 Song LQ, Zhang JP, Wang RG, He AH. *Polymer Bull*, 2018, 4: 44–52 (in Chinese) [宋丽媛, 张剑平, 王日国, 贺爱华. 高分子通报, 2018, 4: 44–52]
18 Zhang JP, Zhang XP, Cai L, Zong X, He AH. *Polymer Bull*, 2019, 2: 44–51 (in Chinese) [张剑平, 张新萍, 蔡磊, 宗鑫, 贺爱华. 高分子通报, 2019, 2: 44–51]
19 Li W, Peng W, Ren S, He A. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 10609–10617
20 Wang H, Wang RG, Ma YS, Luan B, He AH. *Chin J Polym Sci*, 2019, 37: 966–973
21 Zhang X, Cui H, Song L, Ren H, Wang R, He A. *Compos Sci Tech*, 2018, 158: 156–163
22 Wang H, Song LY, Ma YS, Wang RG, He AH. *Acta Polym Sin*, 2018, 3: 419–428 (in Chinese) [王浩, 宋丽媛, 马韵升, 王日国, 贺爱华. 高分子学报, 2018, 3: 419–428]
23 Zhang XP, Zhang JP, Cai L, Zong X, He AH. *Chem J Chinese U*, 2019, 40: 1571–1578 (in Chinese) [张新萍, 张剑平, 蔡磊, 宗鑫, 贺爱华. 高等学校化学学报, 2019, 40: 1571–1578]
24 Wang H, Zhang X, Nie H, Wang R, He A. *Compos Part A-Appl Sci Manufacturing*, 2019, 116: 197–205
25 Bieliński DM, Stępkowska A. *Archives Civil Mech Eng*, 2013, 13: 192–198
26 Dong D, Huang X, Li X, Zhang L. *Constr Build Mater*, 2012, 29: 316–322
27 Lee JY, Ahn B, Kim W, Moon H, Paik HJ, Kim W. *Compos Interface*, 2016, 24: 563–577
28 Jin FQ. *Univ Chem*, 2007, 22: 45–53 (in Chinese) [靳福泉. 大学化学, 2007, 22: 45–53]
29 Liu J, Wang ZH, Wu SZ, Lu YL, Zhang LQ. *China Rubber Industry*, 2011, 3: 6–13 (in Chinese) [刘军, 王振华, 吴丝竹, 卢咏来, 张立群. 橡胶工业, 2011, 3: 6–13]
30 Shao JR. *China Rubber*, 2000, 22: 10–15 (in Chinese) [邵建人. 中国橡胶, 2000, 22: 10–15]
31 Hu B, Sun JT, Zhang P, Zhao SG. *Special Purpose Rubber Prod*, 2009, 2: 23–26 (in Chinese) [胡波, 孙举涛, 张萍, 赵树高. 特种橡胶制品, 2009, 2: 23–26]
32 Waddell WH, Kuhr JH, Poulter RR. *Rubber Chem Tech*, 2003, 76: 348–364
33 Grosch KA. *Rubber Chem Tech*, 1996, 69: 495–568
34 Takino H, Nakayama R, Yamada Y, Kohjiya S, Matsuo T. *Rubber Chem Tech*, 1997, 70: 584–594
35 Loo CT. *Polymer*, 1974, 15: 729–737

Effect of different curing temperatures on the microstructure and properties of SSBR/BR green tire tread

Lei Cai, Xin Zong, Xinping Zhang, Aihua He*

Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-plastics (Ministry of Education), School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China
**Corresponding author (email: aihuahe@iccas.ac.cn, ahhe@qust.edu.cn)*

Abstract: In the processing and preparation of tire tread materials, the vulcanization temperature is an important factor that determines the network structures and physical-mechanical properties of rubber composites. In this study, the influence of vulcanization temperatures (140, 150, 160, 170 and 180 °C) on the structure and physical mechanical properties of solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR)/polybutadiene rubber (BR) nanocomposites was investigated. The results showed that with the increase in vulcanization temperature, the vulcanization rate index (CRI) of the filled and unfilled SSBR/BR compounds increased, and the scorch time and optimum curing time shortened. The crosslink densities gradually decreased and the tensile strength, hardness, rebound and tensile fatigue life of the unfilled SSBR/BR vulcanizates decreased with the increase of the vulcanization temperature. For filled SSBR/BR vulcanizates, with the increase of the vulcanization temperature, the crosslink density gradually increased and then decreased at 180 °C, the polysulfide crosslinking bond content gradually decreased, and the content of monosulfide and disulfide crosslinking bonds increased, while the filler dispersion deteriorated. The changes in the network structures of filled SSBR/BR vulcanizates led to the decrease in tensile strength, elongation at break and heat build-up, and increase in the rotating cylindrical drum (DIN) abrasion, rolling resistance and wet-skid resistance with the increase of the vulcanization temperature.

Keywords: solution polystyrene-butadiene rubber, butadiene rubber, vulcanization temperature, crosslink density, filler dispersion, physical and mechanical properties

doi: 10.1360/SSC-2020-0202