

溶聚丁苯橡胶在轮胎配方中的应用研究

高 岚

[上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司 200002]

摘要 介绍了溶聚丁苯橡胶(S-SBR)在轮胎中的应用情况。通过 S-SBR 与乳聚丁苯橡胶、BR 的物理性能、加工性能以及胶料的摩擦因数等方面的对比试验和轮胎实际里程对比试验,揭示了 S-SBR 在轮胎中的应用前景。

关键词 溶聚丁苯橡胶,加工性能,摩擦因数,滚动阻力,抗湿滑性能

目前溶聚丁苯橡胶(S-SBR)的开发应用在国内已得到重视。S-SBR 具有滚动阻力小、抗湿滑性好的特点,且综合性能与乳聚丁苯橡胶(E-SBR)相似,耐磨性、回弹性、生热和耐低温性优于 E-SBR。S-SBR 与 E-SBR 相比,其轮胎滚动阻力可降低 25%(节油 4%),抗湿滑性提高 5%。与 BR 相比具有优异的加工性能。因此,早在 60 年代国外就已在轮胎工业中广泛应用 S-SBR。

近年来,随着我国高速公路的迅速发展,子午线轮胎的需求越来越大,S-SBR 在轮胎中的应用研究也越来越迫切。本研究主要对国内外一些牌号的 S-SBR 的物理性能、工艺性能及轮胎里程试验进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

E-SBR: SBR1500,吉林化学工业公司有机合成厂产品;SBR1712,兰州化学工业公司产品。S-SBR: Tufdene 1000, Tufdene 2000R, Tufdene 2535,日本旭化成公司产品;SL552,日本合成橡胶公司产品;Solprene 1204, Solprene 380,美国 Phillips 公司产品;燕山 S-SBR,北京燕山石油化工(集团)有限公司产品。BR,北京燕山石油化工(集团)有

限公司产品。

1.2 试验配方

1[#] 试验配方:NR 70;S-SBR 30;补强剂 50;活性剂 8;软化剂 5;防老剂 3.5;硫化剂 2。

2[#] 试验配方:NR 100~0;S-SBR 0~100;补强剂 43~55;活性剂 7;软化剂 5~8;防老剂 3.5。

1[#] 试产配方:NR 70;S-SBR 30;炭黑 50;活性剂 8;软化剂 8;防老剂 3.5。

2[#] 试产配方:NR/S-SBR 30/70(或 0/100);炭黑 50~55;活性剂 6.5;软化剂 变量;增粘剂 5;防老剂 4。

1.3 试验设备及测试方法

胶料物理性能均按相应的国家标准测试。

加工性能测试采用孟山都毛细管流变仪。试验条件:物料温度为 100℃,毛细管直径为 2 mm,长径比为 16,预热时间为 3 min。

硫化胶试样摩擦因数测试采用恒牵引式摩擦仪。委托上海胶鞋研究所测试。

2 结果与讨论

2.1 S-SBR、E-SBR 及 BR 的微观结构和性能分析

S-SBR、E-SBR 及 BR 的微观结构和性能比较见表 1。由表 1 可见,E-SBR 的特点是丁二烯顺式 1,4-结构质量分数[以 $\omega(C_{11},4-)$

作者简介 高岚,男,38 岁。高级工程师。橡胶制品专业学士学位。现主要从事轮胎生产的技术管理工作。

表 1 S-SBR,E-SBR 及 BR 的微观结构和性能

项 目	SBR1500	SBR1712	Tufdene 1000	Tufdene 2000R	Solprene 1204	SL552	Solprene 380	Tufdene 2535	BR
结合苯乙烯质量分数	0.235 0.223 8 *	0.235 —	0.180 0.206 2 *	0.250 0.274 6 *	0.250 0.240 1 *	0.240 0.236 6 *	0.250 0.274 6 *	0.280 0.319 6 *	— —
ω(C1,4-)	0.187	0.221	0.350	0.350	0.240	0.200	0.272	—	0.933
ω(T1,4-)	0.654	0.612	0.520	0.520	0.405	0.400	0.424	—	0.031
ω(1,2-)	0.149	0.167	0.130	0.130	0.355	0.400	0.304	0.130	0.036
相对分子质量分布情况	宽	宽	窄	窄	窄	窄	窄	窄	宽
密度/(Mg·m ⁻³)	—	—	0.92	0.93	0.93	0.93	—	—	0.92
门尼粘度 [ML(1+4)100]	52 44.5 *	50 50.1 *	45 43.3 *	45 45.1 *	56 51.4 *	55 54.7 *	50 51.6 *	55 54.6 *	45 46 *
挥发分质量分数 ×10 ³ *	0.9	1.6	1.0	1.7	2.1	0.9	1.8	1.2	7.1
灰分质量分数 ×10 ³ *	2.1	3.9	0.2	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2
松香酸质量分数 ×10 ³ *	68.1	61.9	1.5	1.1	6.2	1.5	3.1	1.5	—
松香皂质量分数 ×10 ³ *	0	0.8	0.8	0	0.4	0	0.4	0	—

注：*实测数值。

表示,下同]较小,反式 1,4-结构质量分数[以 ω(T1,4-)表示,下同]较大,乙烯基 1,2-结构质量分数[以 ω(1,2-)表示,下同]居中,以致相对表现为加工性能差、生热高、耐磨性差等特点,而 S-SBR 主要有二种体系,一种如 Tufdene 1000 和 Tufdene 2000R 类型,其特点是 ω(C1,4-)较大,相对表现为耐磨性好、生热低、加工性能好,但其抗湿滑性能略差。另一种如 Solprene 1204 和 SL552 类型,其特点是 ω(1,2-)较大,ω(T1,4-)较小,ω(C1,4-)居中,相对表现为抗湿滑性能好,加工性能优越,生热低,且具有一定的耐磨性能。另外由于 S-SBR 的相对分子质量分布呈双峰结构(E-SBR 的相对分子质量分布呈单峰结构),故可改善胶料加工性能。

2.2 不同牌号的 S-SBR 对胶料性能的影响

2.2.1 物理性能

不同牌号 S-SBR 对胶料物理性能的影响见表 2 和 3。由表 2 的生胶配方和表 3 胎面胶配方试验结果表明,S-SBR 的邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力高于 E-SBR,扯断永久变形和压缩永久变形以及固特里奇生热比 E-SBR 小,拉伸强度相近,但其扯断伸长率

低于 E-SBR,同时,S-SBR 的硫化速率明显比 E-SBR 快,但胶料焦烧时间有所缩短。

2.2.2 加工性能

S-SBR 对胶料的加工性能的影响见表 4。从小样的试验结果(表 4)和实际大样试生产(采用挤出机)的挤出性能比较,S-SBR 的挤出性能要比 E-SBR 好,尤其是微观结构与 SL552 和 Solprene 1204 相同的 S-SBR[ω(T1,4-)质量分数小、ω(1,2-)质量分数大,且相对分子质量分布呈双峰等]。具体表现在挤出部件表面光泽,挤出膨胀小,存放收缩小,且胶料挤出温度低,不易焦烧。

2.2.3 硫化胶摩擦因数

通过对胶料静态和动态的干、湿摩擦因数的测定,可以间接反映胶料的滚动阻力和抗湿滑性能,结果列于表 5。由表 5 可见,S-SBR 的干摩擦因数明显低于 E-SBR(滚动阻力低),SL552 的动态湿摩擦因数要大于 E-SBR(抗湿滑性能好),其它 S-SBR 则略低。

2.3 S-SBR 用量对胎面胶性能的影响

以 Tufdene 2000R 为例,采用 2[#] 试验配方研究 S-SBR 用量对 NR/S-SBR 胎面胶综合性能的影响。

表 2 S-SBR 和 E-SBR 物理性能分析

项 目	SBR1500 ¹⁾				SBR1712 ¹⁾				Tufdene 2000R ²⁾				Solprene 1204 ²⁾			
门尼粘度																
[ML (1 + 4) 100]	58.0				52.0				61.2				65.8			
门尼焦烧 (125) / min																
t ₅	44.9				40.8				45.8				45.6			
t ₃₅	55.0				47.0				51.1				52.0			
硫化条件 (145) / min	20	30	45	60	20	30	45	60	20	30	45	60	20	30	45	60
密度 / (Mg · m ⁻³)	1.115				1.181				1.151				1.146			
邵尔 A 型硬度 / 度	54	57	58	61	54	56	58	59	62	63	63	62	63	64	64	64
300 %定伸应力 / MPa	3.6	7.6	11.6	11.5	6.9	10.2	11.1	11.5	9.7	11.2	12.6	11.9	8.4	9.4	11.1	11.2
拉伸强度 / MPa	13.7	22.0	24.0	22.9	19.3	22.0	21.4	20.4	20.9	20.0	21.4	20.8	20.5	19.8	21.1	19.7
扯断伸长率 / %	848	633	533	495	688	600	495	525	551	481	450	444	611	534	499	467
扯断永久变形 / %	42	20	14	10	25	18	13	12	13	10	7	7	14	11	10	9

项 目	SL552 ²⁾				Tufdene 1000 ²⁾				Solprene 380 ¹⁾				Tufdene 2535 ²⁾			
门尼粘度																
[ML (1 + 4) 100]	71.0				69.4				44.6				94.2			
门尼焦烧 (125) / min																
t ₅	45.1				42.5				37.4				34.7			
t ₃₅	52.0				48.4				44.7				42.3			
硫化时间 (145) / min	20	30	45	60	20	30	45	60	20	30	45	60	20	30	45	60
密度 / (Mg · m ⁻³)	1.146				1.137				1.170				1.178			
邵尔 A 型硬度 / 度	64	65	65	64	61	64	64	64	59	61	61	61	61	64	65	65
300 %定伸应力 / MPa	9.0	10.7	12.8	12.7	8.0	10.7	11.8	11.9	9.9	11.3	11.4	11.6	10.4	11.6	12.3	12.5
拉伸强度 / MPa	20.7	21.1	20.9	19.7	18.0	15.2	16.2	15.6	18.3	19.1	18.3	17.8	17.4	15.6	16.9	15.9
扯断伸长率 / %	563	495	439	425	558	387	380	361	510	468	451	428	490	393	373	381
扯断永久变形 / %	10	10	7	9	10	5	5	4	10	9	9	7	9	5	5	5

注 :1) 采用 2[#] 试验配方 ;2) 采用 1[#] 试验配方。

表 3 S-SBR 对胎面胶物理性能的影响

项 目	SBR1500	Tufdene 1000	Tufdene 2000R	Solprene 1204	SL552
门尼粘度 [ML (1 + 4) 100]	45.5	48.8	46.8	48.5	48.5
门尼焦烧 (125) / min					
t ₅	20.6	18.6	18.0	16.8	20.8
t ₃₅	23.5	22.5	21.8	21.1	25.1
邵尔 A 型硬度 / 度	63	63	63	64	64
300 %定伸应力 / MPa	14.9	15.6	15.6	16.3	16.1
拉伸强度 / MPa	27.4	27.2	29.1	28.7	29.0
扯断伸长率 / %	489	455	494	475	481
扯断永久变形 / %	23	20	24	23	21
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	57	50	53	53	59
压缩屈挠试验					
温升 /	14	14	14	15	15
永久变形 / %	3.0	2.6	2.8	2.5	2.7
固特里奇生热 /	85	83	79	83	78
回弹值 / %	36	40	36	36	36
阿克隆磨耗量 / cm ³	0.26	0.26	0.24	0.24	0.25
100 ×24 h 老化后					
拉伸强度 / MPa	18.1	15.5	18.8	17.6	19.7
扯断伸长率 / %	279	256	292	268	306
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	28	30	28	30	30
阿克隆磨耗量 / cm ³	0.39	0.44	0.42	0.39	0.42

注 :采用 1[#] 试验配方 ,性能数据为 145 分别硫化 25,30 和 45 min 的平均值。

表 4 S-SBR对胶料加工性能的影响

项 目	柱塞速度/	切变率/	粘度/	挤出膨胀
	(mm s ⁻¹)	s ⁻¹	(Pa·s)	率/ %
SBR1500	50.8	306.6	984.0	20
Tufdene 1000	50.8	306.6	1 124.6	21
Tufdene 2000R	50.8	306.6	1 054.5	18
Solprene 1204	50.8	306.6	984.0	20
SL552	50.8	306.6	1 019.2	15

注:采用 1[#] 试验配方。

表 5 S-SBR对硫化胶摩擦因数的影响

项 目	干摩擦因数		湿摩擦因数	
	静态	动态	静态	动态
SBR1500	2.525 0	1.711 0	1.040 1	0.850 3
Tufdene 1000	1.545 6	1.374 3	0.668 9	0.620 6
Tufdene 2000R	1.642 5	1.590 8	0.628 1	0.605 7
Solprene 1204	1.387 5	0.977 2	0.731 1	0.684 3
SL552	1.678 2	1.586 5	0.923 8	0.851 7

注:同表 3。

2.3.1 物理性能

S-SBR 用量对胎面胶物理性能的影响见表 6。由表 6 结果可见:随着 S-SBR 用量的增大,邵尔 A 型硬度、300 %定伸应力、密度均有增大趋势,但拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度和屈挠性能降低;随着 S-SBR 用量的增大,其扯断永久变形和压缩永久变形降低,且胶料应力松弛时间增大,但回弹值减小,生热增大。

2.3.2 加工性能

S-SBR 用量对胎面胶加工性能的影响见表 7。由表 7 结果可见,随着 S-SBR 用量的增大,其挤出型膨胀率明显减小,挤出时内阻力明显增大,粘度变大。

2.3.3 硫化胶摩擦因数

S-SBR用量对硫化胶摩擦因数的影响见

表 6 S-SBR用量对胎面胶物理性能的影响

项 目	样 品 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NR/ S-SBR 配比	100/ 0	90/ 10	80/ 20	70/ 30	60/ 40	50/ 50	30/ 70	0/ 100
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	45.7	43.8	45.6	45.0	44.0	47.7	53.6	59.5
门尼焦烧(125)/ min								
t ₅	10.5	12.2	7.4	11.8	12.0	12.2	11.7	14.6
t ₃₅	13.8	14.6	10.0	14.6	15.2	15.8	15.6	20.6
密度/ (Mg·m ⁻³)	1.125	1.128	1.128	1.143	1.142	1.146	1.154	1.163
邵尔 A 型硬度/ 度	61	61	62	63	64	64	67	67
300 %定伸应力/ MPa	14.0	14.3	14.7	15.9	15.7	14.7	17.2	15.7
拉伸强度/ MPa	29.0	29.0	29.4	28.5	26.7	26.0	23.1	22.6
扯断伸长率/ %	504	504	496	477	451	473	386	412
扯断永久变形/ %	27	25	21	21	16	13	6	7
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	80	81	57	53	44	44	39	42
回弹值/ %	40	39	37	34	34	34	31	31
应力松弛时间/ min	198	224	254	315	348	364	460	354
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.31	0.31	0.32	0.27	0.30	0.29	0.23	0.26
屈挠寿命/ 万次	22	13	11	9	8	6	7	6
压缩屈挠试验								
温升/	12	13	13	15	15	13	18	15
永久变形/ %	2.3	2.6	2.2	1.9	2.2	2.4	1.3	1.7
固特里奇生热/	57	69	75	81	87	91	92	104
100 ×24 h 老化后								
拉伸强度/ MPa	18.2	18.6	20.9	19.8	19.3	19.9	18.6	20.1
扯断伸长率/ %	314	303	319	285	269	284	226	257
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	37	35	34	33	32	35	37	36
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.51	0.45	0.44	0.33	0.28	0.29	0.20	0.18
屈挠寿命/ 万次	4	4	3	3	2	2	1	1

注:性能数据是 145 分别硫化 25,30 和 45 min 的平均值。

表 7 S-SBR用量对胎面胶加工性能的影响

样品编号	柱塞速度/ (mm s ⁻¹)	切变率/s ⁻¹	粘度/ (Pa·s)	口型膨胀 率/%
1	50.8	306.6	1 054.5	35
2	50.8	306.6	1 054.5	32
3	50.8	306.6	1 054.5	31
4	50.8	306.6	1 087.4	29
5	50.8	306.6	1 124.6	29
6	50.8	306.6	1 195.0	30
7	50.8	306.6	1 511.1	28
8	50.8	306.6	1 968.0	28

注:1~8 号样品的 NR/S-SBR 配比同表 6。

表 8。

由表 8 结果可见,加入 S-SBR 后,干摩擦因数增大(抓着力增大,滚动阻力减小),且 NR/S-SBR 配比为 70/30 时,干摩擦因数最大。随着 S-SBR 用量的增大,湿摩擦因数呈上升趋势(抗湿滑性改善)。

2.4 S-SBR在轮胎中的实际应用试验

在小样试验基础上,对9.00 - 20 14PR 载重轮胎和7.00 - 15 8PR 轻载轮胎进

表 8 S-SBR用量对硫化胶摩擦因数的影响

样品编号	干摩擦因数		湿摩擦因数	
	静态	动态	静态	动态
1	1.550 7	1.390 2	0.530 5	0.460 3
2	1.754 7	1.573 9	0.510 1	0.467 8
3	1.877 1	1.686 9	0.530 5	0.483 2
4	3.024 9	2.460 5	0.571 3	0.407 9
5	2.734 1	2.184 7	0.535 6	0.453 7
6	2.132 2	1.999 5	0.571 3	0.517 2
7	1.795 5	1.578 3	0.652 9	0.543 6
8	2.836 1	2.582 1	0.612 1	0.575 8

注:同表 7。

行试生产工艺性能试验和里程试验。

2.4.1 载重轮胎

在 9.00 - 20 14PR 载重轮胎中,采用 1[#] 试产配方进行物理性能、耐久性能和里程试验,结果见表 9 和 10。

由表 9 可见,S-SBR 轮胎,其耐久性试验超过美国 DOT 轮胎测试标准,其它各项物理性能均能达到国家轮胎标准。从表 10 可见,S-SBR 轮胎,其行驶里程及耐磨性能均比 E-SBR 高 3%~20%,耐磨性能有些甚至达到或超过 BR。在节油方面,S-SBR 轮胎的油耗比 E-SBR 低 1%~4%。

2.4.2 轻载轮胎

在 7.00 - 15 10PR 轻载轮胎中,采用 2[#]

表 9 采用 S-SBR 的载重轮胎成品性能

项 目	BR	SBR1500	Tufdene 2000R	SL552
密度/(Mg·m ⁻³)	1.140	1.133	1.136	1.137
邵尔 A 型硬度/度	61	59	60	60
300%定伸应力/ MPa	11.4	15.7	14.0	14.6
拉伸强度/MPa	25.0	25.3	29.1	29.1
扯断伸长率/%	513	433	498	487
扯断永久变形/%	12	13	12	14
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.15	0.22	0.18	0.19
100×24 h 老化后				
拉伸强度/MPa	23.2	23.6	27.0	27.9
扯断伸长率/%	461	410	455	433
邵尔 A 型硬度/度	57	56	57	57
耐久性试验时间/h	86.9	88.8	60.4	77.0

表 10 采用 S-SBR 的载重轮胎里程试验

项 目	第 1 批				第 2 批				第 3 批			
	BR	SBR 1500	Tufdene 2000R	SL552	BR	SBR 1500	Tufdene 2000R	SL552	BR	SBR 1500	Solprene 1204	燕山 S-SBR
行驶里程/km	73 980	69 453	77 992	88 564	65 913	64 513	65 929	65 698	104 517	101 029	101 508	102 272
单位磨耗/(km·mm ⁻¹)	4 975	4 748	5 337	6 185	4 557	4 479	5 026	4 590	7 068	6 739	6 882	6 922
预计总行驶里程/km	82 259	80 913	90 819	102 588	—	—	—	—	—	—	—	—
单位磨耗对比/%	100	95.4	107.3	124.3	100	98.2	110.3	100.7	100	95.35	97.37	97.93
油耗(100 km)/L	25.70	26.56	26.31	25.36	—	—	—	—	—	—	—	—
油耗对比/%	96.76	100	99.06	95.48	—	—	—	—	—	—	—	—

试产配方对轮胎进行物理性能试验和里程试验,结果见表 11 和 12。由表 11 和 12 可见,轮胎各项物理性能均能达到国家轮胎标准,行驶里程及耐磨性能均比 E-SBR 高。

表 11 采用 S-SBR 的轻载轮胎成品性能

项 目	SBR1500	SL552	SL552
用量/份	70	70	100
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.142	1.150	1.138
邵尔 A 型硬度/度	56	59	59
拉伸强度/MPa	21.3	25.1	20.2
300%定伸应力/MPa	10.4	11.5	11.7
扯断伸长率/%	495	538	461
扯断永久变形/%	11	11	9
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.23	0.18	0.13
100 ×24 h 老化后			
拉伸强度/MPa	22.0	24.9	20.3
扯断伸长率/%	475	515	432

3 结论

(1) S-SBR 的耐磨性、回弹性、生热等性能优于 E-SBR,与 BR 相似,其它物理性能基本上与 E-SBR 相似,因此,S-SBR 是一种兼有 BR 和 E-SBR 的特性,且其性能介于两者之间的橡胶。

(2) S-SBR 具有比 E-SBR 和 BR 更佳的加工性能,挤出表面光滑,挤出收缩率小,且挤出内阻力也小,加工安全性较好,不易焦烧(与 E-SBR 对比)。

(3) 不同的 S-SBR 的硫化速率各异,但

表 12 应用 S-SBR 的轻载轮胎里程试验

项 目	SBR1500	SL552	SL552
用量/份	70	70	100
行驶里程/km	50 512	54 610	51 449
单位磨耗/($\text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$)	5 840	6 779	5 897
单位磨耗对比/%	100	116.1	101
翻新率/%	100	100	100

比 E-SBR 快,且焦烧时间短,其硫化平坦性基本上与 E-SBR 和 BR 相似,因此,在轮胎中使用 S-SBR,要适当注意调整硫化体系。

(4) S-SBR 轮胎的滚动阻力明显低于 E-SBR,在抗湿滑性能上,SL552 优于 E-SBR,其余则略低。

(5) 采用 S-SBR 的轮胎行驶里程及耐磨性能均比 E-SBR 高 3%~20%,且压穿强度、耐久性试验均超过美国 DOT 轮胎测试标准,其它各项物理性能均能达到国家轮胎标准。

(6) S-SBR 在轮胎中的应用应针对不同规格轮胎使用不同特性的品种:对于载重轮胎一般采用 $\omega(\text{C1},4)$ 大、 $\omega(1,2)$ 小的 S-SBR(如 Tufdene 2000R),用量为 30%左右较为适宜;对于轻载轮胎或轿车轮胎,一般采用 $\omega(1,2)$ 大、 $\omega(\text{T1},4)$ 小、 $\omega(\text{C1},4)$ 居中的 S-SBR(如 SL552),用量以 70%~100%较为适宜。

致谢 在本研究过程中,得到了龚文华工程师的大力支持,在此表示感谢。

收稿日期 1997-12-26

Application of S-SBR to Tire Compound

Gao Lan

[Shanghai Tire and Rubber (Group) Co., Ltd. 200002]

Abstract The application of S-SBR to the tire compound is introduced. Its prospect is revealed through the comparative tests on the physical properties and the processibility of S-SBR, E-SBR and BR, the frictional coefficient of their compounds and the tread life of their tires.

Keywords S-SBR, processibility, frictional coefficient, rolling resistance, wet traction