

# 锡偶联溶聚丁苯橡胶在高性能子午线轮胎胎面胶中的应用研究

王 军

(青岛橡胶集团有限责任公司,山东 青岛 266041)

**摘要:**介绍了高性能轮胎理想胶料的理论基础及溶聚丁苯橡胶(S-SBR)的特性,对S-SBR在高性能轮胎胎面中的应用进行了试验研究。结果表明,S-SBR用于轮胎胎面可赋予胎面良好的湿抓着力、低滚动阻力和高耐磨性,并具有良好的工艺性能,物理性能达到设计要求。

**关键词:**子午线轮胎;溶聚丁苯橡胶;乳聚丁苯橡胶

**中图分类号:**TQ336.1<sup>+</sup>1;U463.341<sup>+</sup>.6 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2001)12-0720-05

子午线轮胎自问世以来,以其高速行驶的安全性(抗湿滑性好)、节能性(滚动阻力低和耐磨)和乘坐舒适性(噪声和振动低)等优异性能在世界范围内迅速发展起来。橡胶工业推动了汽车工业的发展,反过来,汽车工业和高速公路的发展又加速了轮胎工业的发展,同时也对轮胎的技术性能提出了更高的要求。欧美发达国家的轮胎子午化率已达90%以上,有的甚至达到了100%,而作为轮胎产量居于世界第3位的中国,轮胎子午化率不到30%,虽然早在20世纪60年代初就通过努力生产出了自己的子午线轮胎,然而由于技术发展缓慢以及缺乏高性能的轮胎生产用原材料,制约了高性能子午线轮胎的发展。高性能轮胎在很大程度上取决于轮胎用橡胶及其复合材料的合成、制备、改性、结构与性能的应用研究,而我国仅能生产几种普通规格的BR,SBR和CR等SR,开发适合高性能子午线轮胎的橡胶材料已经迫在眉睫,这也是当今子午线轮胎研究的热点。

近几年来轮胎的开发正向高速、低断面绿色轮胎系列发展。所谓“绿色轮胎”,即具有节能、污染小、高速、安全、耐用等优良综合性能的轮胎。其最大特点是同时具有低滚动阻力、高

抗湿滑性和高耐磨性,而在过去,滚动阻力和抗湿滑性是轮胎性能的两个矛盾的方面,使用以往通用的橡胶材料是不能同时满足轮胎的所有性能要求的,必须开发新的轮胎用橡胶,使其具备优良的湿抓着力、更低的滚动阻力,而不损害磨耗性。经过不懈努力,终于开发出了可以平衡这对矛盾的橡胶材料——锡偶联型溶聚丁苯橡胶(锡偶联型S-SBR)。

众所周知,轮胎行驶过程中,50%的滚动阻力来自轮胎的胎面,因此胎面的配方设计是轮胎生产的关键之一,而胶种和炭黑的选择对轮胎胎面的滚动阻力起着决定性的作用。本试验研究了锡偶联型S-SBR在高性能轮胎胎面中的应用效果。

## 1 实验

### 1.1 原材料

低温乳聚丁苯橡胶(E-SBR),牌号为SBR1502,吉林化学工业公司有机合成厂产品;充油SBR,牌号为SBR1712,吉林化学工业公司有机合成厂产品;锡偶联型S-SBR,牌号为SSBR2305,燕山石化公司产品;BR,牌号为BR9000,齐鲁石化公司产品;其它均为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 基本配方

基本配方:SBR 20;充油SBR(SBR1712,

作者简介:王军(1968),女,山东青岛人,青岛橡胶集团有限责任公司工程师,学士,主要从事橡胶配方设计工作。

100 份橡胶中充油 37.5 份) 82.5;BR 20;炭黑 75;氧化锌 2.4;硬脂酸 2.0;芳烃油 20.5;硫黄 2.2;促进剂 1.5;防老剂 3.5。

### 1.3 主要试验设备和仪器

EK-100 型门尼粘度仪,中国台湾 TEEK 公司产品;EK-2000 型无转子硫化仪,中国台湾 TEEK 公司产品;MDV 2000 型焦烧试验仪,美国 ALPHA 公司产品;T-2000 型电子拉力试验机,美国孟山都公司产品;YS-25- 型压缩生热试验机,上海化工机械四厂产品;DMA242/ 1/F 型动态力学分析仪(DMA),德国 Netzsch 公司产品;DSC204/ 1/F 型差热扫描量热仪(DSC),德国 Netzsch 公司产品;Macna-750 型红外光谱仪(IR),美国 Nicolet 公司产品;AC-80 型核磁共振波谱仪(NMR),德国 Bruker 公司产品;凝胶渗透色谱仪(GPC),日本岛津公司产品。

### 1.4 性能测试

#### (1) NMR 测试分子结构

以  $D_2O$  为溶剂,温度 297 K,工作频率 300 MHz,定量分析大分子结构。

#### (2) IR 测试分子结构

以甲苯为溶剂,测定聚合物的红外光谱,定量分析大分子结构。

#### (3) DMA 测试 $\tan$

试样为拉伸性能测试试样,频率 10 Hz,温度范围  $-100 \sim +100$ ,升温速率  $5 K \cdot \min^{-1}$ ,最大动态负荷 4.0 N,最大振幅 60 mm,测试温度为 0 和 60,试验结果给出  $\tan$  与温度的关系曲线。

#### (4) DSC 测试玻璃化转变温度

温度范围为  $-100 \sim +100$ ,升温速率为  $5 K \cdot \min^{-1}$ ,试验结果给出聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$ 。

#### (5) 定负荷压缩疲劳试验机测试固特里奇压缩生热

测试温度 50,负荷 1.01 MPa,冲程 6 mm。

#### (6) 物理性能测试

胶料的物理性能按相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理想胶料的理论基础

轮胎的滚动损失和湿抓着性能是相互矛盾的,由于轮胎在滚动过程中的滚动损失主要是由轮胎材料的滞后损失引起的,故轮胎胎面的滞后损失可用材料的滞后损失参数,例如  $\tan$  来表征, $\tan$  值的大小依赖于温度和频率,Bond<sup>[1]</sup>研究表明,滚动损失通常产生于低频 ( $< 120$  Hz) 情况下,湿抓着性则与高频 (50 ~ 100 MHz) 情况有关,因此希望胎面胶在低频下具有低滞后损失,在高频下具有高滞后损失,根据时间-温度等效原理,滚动损失对应于 1 ~ 110 Hz,50 ~ 70 下的  $\tan$ ,湿抓着性能对应着相同频率下  $-20 \sim +20$  时的  $\tan$ 。

Nordsiek<sup>[2]</sup>认为: $\tan$  是衡量胎面胶滚动阻力和抗湿滑性的尺度,玻璃化温度  $T_g$  是衡量耐磨性的尺度。后续的研究<sup>[3]</sup>指出:理想轮胎胎面胶的  $\tan$  应在 0 时具有最大值,以获得良好的湿抓着性,在 60 应具有最小值,以获得低滚动损失;而在  $-75$  附近应有较高的  $\tan$  值(低  $T_g$ ),以获得较好的耐磨性。

图 1 示出了 E-SBR 胎面胶的  $\tan$ -温度曲线及其对应的性能。在低于玻璃化转变温度时,材料失去弹性,据此可预示胎面胶的低温性能及其在冬季使用的适用程度。因为  $T_g$  与磨损性能呈直线关系,所以  $T_g$  的高低可以反映出磨损性能的优劣程度。0 ~ 30 范围的  $\tan$  值可作为滑行行为,特别是在湿滑路面上滑行

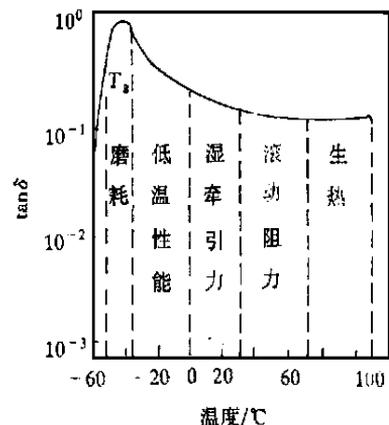


图 1 SBR1502 胎面胶的  $\tan$ -温度曲线及其对应的性能

行为的表征。30~70 范围内的  $\tan \delta$  值表示滚动损失的大小,主要决定滚动阻力的高低。70 以上,轮胎进入最大应力范围,并达到具有破坏安全作业危险的极限,此时  $\tan \delta$  值表示生热行为,可用来估计轮胎早期热分解及其应力的极限。

## 2.2 S-SBR的特性

S-SBR 是单体在有机溶剂中而不是在水乳液中聚合而成的。聚合过程中不使用乳化剂,因而橡胶烃的质量分数可高达 0.99。与 E-SBR 的聚合相比,S-SBR 中苯乙烯和丁二烯的比例、聚丁二烯中的乙烯基含量和相对分子质量及其分布在聚合过程中都可以进行控制,为满足轮胎产品性能提供了广阔的材料设计空间。

S-SBR 与 E-SBR 的区别在于共聚物中丁二烯部分的微观结构不同,因此导致了 2 种聚合物性质上的差异。与 E-SBR 相比,S-SBR 分子结构具有相对分子质量分布窄、支化度小、丁二烯单元结构中顺式-1,4-结构含量高及非橡胶烃成分含量低的特点; $T_g$  低,滞后小,在相同苯乙烯结合量下滚动阻力低,橡胶的耐磨性好,弹性高。

S-SBR 一般不含凝胶,聚合物分子链高度线性化,因此胶料的收缩率很小,但线性化增高,门尼粘度值也高;另一方面,由于其相对分子质量分布窄,填充大量的无机填料和填充油后,在机械加工时胶料的物理性能无明显下降,相对分子质量分布窄还有利于胶料的耐磨性,并改善滞后性能。另外,低分子级分少,使 S-SBR 胶料的滞后损失减小。

锡偶联型 S-SBR 的聚合物链末端是锡-丁二烯基,对偶联剂的选择试验<sup>[1]</sup>发现:乙烯偶联 S-SBR 在 50 以下的  $\tan \delta$  最低。偶联剂使硫化胶性能改善的根本原因是炭黑的分散好。另一方面,聚合物自由末端浓度高也会加大滞后损失。锡偶联的 S-SBR 在混炼过程中,由于物理和化学作用使  $\text{Sn}-\text{C}$  键断裂,相对分子质量降低约 75%,胶料粘度也随之下降,混炼更加有效,炭黑分散得到改善。另外在混炼过程中, $\text{Sn}-\text{C}$  键断裂后,每个聚合物末端有一个活

泼的锡原子,立即与炭黑结合发生化学反应,形成炭黑凝胶,消除了自由末端对滚动阻力的不良影响,使混炼过程中炭黑分散均匀。

## 2.3 化学分析与物性对比

SSBR2305 和 SBR1502 的化学分析与物性对比结果见表 1。

表 1 SSBR2305 和 SBR1502 的化学分析与物性对比

项 目	SSBR2305	SBR1502
挥发分质量分数	0.002	0.001
灰分质量分数	0.000 6	0.002
有机酸质量分数	0	0.057 8
皂质量分数	0	0.000 4
EDTA 抽出率/ %	0.2	0
门尼粘度[ML(1+4)100 ]		
生胶	59	51
混炼胶	88	70
145 ×35 min 硫化胶物理性能		
300 %定伸应力/ MPa	9.8	16.2
拉伸强度/ MPa	20.0	22.5
扯断伸长率/ %	539	419
邵尔 A 型硬度/ 度	66	68

从表 1 可以看出,SBR1502 中橡胶烃质量分数为 0.938 8,而 SSBR2305 则高达 0.995 4,造成这种差异的原因是单体的聚合方法不同,因此在相同用胶量下,在 S-SBR 中可以添加更多的无机填料和油,降低成本。同时,由于非橡胶烃含量低,S-SBR 的硫化速度也比 E-SBR 快。

## 2.4 分子结构

SSBR2305 和 SBR1502 的分子结构试验分析结果见表 2。从表 2 可以看出,E-SBR 和 S-SBR 的  $T_g$  基本相同,但由于 S-SBR 的 1,2-结构含量稍高,故其  $T_g$  比 E-SBR 略低;而 S-SBR 分子中顺式-1,4 结构含量高,相对分子质量大,相对分子质量分布窄,有利于提高胶料的耐磨性。

## 2.5 硫化性能

SSBR2305 和 SBR1502 的硫化性能对比见表 3。从表 3 可以看出,2<sup>#</sup> 配方的混炼胶粘度高于 1<sup>#</sup> 配方,这与 S-SBR 生胶本身的相对分子质量大、相对分子质量分布窄有关。试验还反映出 S-SBR 的加工安全性比较好,硫化速度快,这是因为 S-SBR 中顺式-1,4 结构的质量分

表 2 SSBR2305 和 SBR1502 的分子结构  
试验分析结果

项 目	SSBR2305	SBR1502
分子结构		
结合苯乙烯质量分数	0.256 4	0.227 6
顺式-1,4-结构质量分数	0.241 4	0.117 2
反式-1,4-结构质量分数	0.396 4	0.210 5
1,2-结构质量分数	0.362 1	0.210 5
相对分子质量分布	双峰	宽
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	- 51.1	- 50.25

表 3 SSBR2305 和 SBR1502 硫化性能对比

项 目	1#配方	2#配方
	(SBR1502)	(SSBR2305)
门尼焦烧(138 )时间/ min		
$t_3$	10.77	12.13
$t_{10}$	12.0	13.27
$t_{18}$	12.45	13.75
门尼粘度/ML(1+4 100 ]	48.87	57.33
硫化仪数据(160 )		
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	4.11	2.39
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	19.62	16.31
$t_{10}/\text{min}$	3.10	3.33
$t_{90}/\text{min}$	6.92	6.55

注:2#配方为 S-SBR 等量替换 1#配方中的 E-SBR。

数(0.241 4)比 E-SBR(0.117 2)高 51.4%,顺式-1,4 结构中的双键具有较高的反应活性,使硫化速度提高;另外,S-SBR 中不含有有机酸皂,也使得硫化速度提高,这对于提高生产效率、降低能耗具有非常重要的意义。

2.6 物理性能

SSBR2305 和 SBR1502 两配方胶料的物理性能见表 4。从表 4 可以看出,S-SBR 胎面胶的 300%定伸应力和拉伸强度比 E-SBR 稍低,但仍可以满足轮胎性能要求;S-SBR 胶料的硬度稍高于 E-SBR 胶料,且回弹值、磨耗、压缩生热、耐热空气老化性均优于 E-SBR,更符合高性能轮胎对胎面性能的要求。

2.7 动态损耗性能

SSBR2305 和 SBR1502 生胶和胎面胶的动态损耗性能测试结果见图 2 和 3 及表 5。从图 2 中可以看出,在 -20~0 下,S-SBR 生胶具有较高的 tan 值,在 30~60 下具有较低的 tan 值,70 以上的 tan 值也比 E-SBR 低。

表 4 SSBR2305 和 SBR1502 胶料的物理性能测试结果

项 目	1#配方	2#配方
	(SBR1502)	(SSBR2305)
300%定伸应力/MPa	8.11	7.81
拉伸强度/MPa	13.18	13.05
扯断伸长率/%	450	440
扯断永久变形/%	18	19
邵尔 A 型硬度/度	65	67
密度/( $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1.15	1.15
撕裂强度/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	36.96	37.15
回弹值/%	27.6	28.95
阿克隆磨耗量/ $\text{cm}^3$	0.015 78	0.011 78
压缩温升/	22	20

注:硫化条件为 160  $\times$ 15 min。

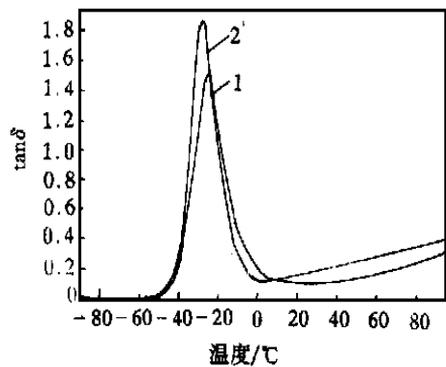


图 2 SSBR2305 与 SBR1502 生胶的 tan -温度曲线  
1—SBR1502;2—SSBR2305

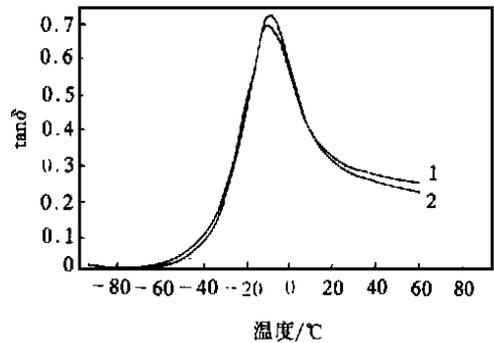


图 3 SSBR2305 与 SBR1502 胎面胶的 tan -温度曲线  
注同图 2

混炼胶的 tan 也显示出这种规律,只不过整个 tan -温度曲线向高温区漂移(如图 3 所示),tan 的峰值更靠近 0 处。从表 5 可以看出,在 0 时 S-SBR 配方的 tan 峰值比 E-SBR 高约 4.3%,在 60 时 S-SBR 的 tan 比 E-SBR 低 11.4%,进一步说明 S-SBR 的抗湿滑性、滚动损失及生热性能均优于 E-SBR,使三者之间

表5 SBR2305和SBR1502生胶和胎面胶的动态损耗性能

tan	生胶		胎面	
	S-SBR	E-SBR	S-SBR	E-SBR
0	0.21	0.14	0.577	0.551
60	0.17	0.30	0.236	0.263
峰值	1.51	1.85	0.73	0.70
	(-24.8)	(-27.6)	(-8.6)	(-9.7)

的性能达到较好的平衡,达到了高性能汽车轮胎的要求。

### 3 结论

通过试验证实,锡偶联型 S-SBR 用于轮胎胎面时可赋予胎面良好的湿抓着性、低滚动阻

力和高耐磨性,在轮胎行驶过程中生热低,符合 Nordsiek“理想轮胎”的理论,并有良好的工艺性能,物理性能达到产品的性能要求,可以满足高性能轮胎对胶料性能的要求。

### 参考文献:

- [1] Bond R, Morton C F, Kori L H. A tailor-made polymer for tire applications[J]. Polymer, 1984, 25(1): 132.
- [2] Nordsiek K H. The "integral rubber" concept — an approach to an ideal tire tread rubber [J]. Kautsch. Gummi Kunst., 1985, 38(3): 178.
- [3] Dunn J R. 轮胎性能的发展趋向要求评述[J]. 吴秀兰摘译. 轮胎工业, 1994, 14(2): 25.

第11届全国轮胎技术研讨会论文

## Application of Sn-coupled S-SBR to tread compound of performance tire

WANG Jun

(Qingdao Rubber Group Co. Ltd., Qingdao 266041, China)

**Abstract:** The theoretic basis for choosing ideal compound of performance tire and the characteristics of S-SBR were described. The application of S-SBR to the performance radial tire was investigated. The results showed that S-SBR gave the tread good wet traction, low rolling resistance and excellent wear resistance; and the compound possessed good processibility and desired physical properties.

**Key words:** radial tire; S-SBR; E-SBR

### 欢迎到邮局订阅

#### 2002年《汽车与配件》《轿车情报》

《汽车与配件》周刊;邮发代号:4-429;邮局全年订费:216.00元;本社全年订费:260.00元。主要栏目:每周要闻、东方论坛、行业透视、汽车市场、汽车股市、商界交流、产品介绍、知识与研究、发展动态、海外风云、新技术及应用、现代汽车典型故障排除、环保与安全、质量法规与标准、汽车与配件商情以及车族世界等。读者对象:整车与配件生产、销售、维修行业及用户。

《轿车情报》月刊;邮发代号:4-563;邮局全年订费:96.00元;本社全年订费:120.00元。主要栏目:每月要闻、东方论坛、分析与预测、产品荟萃、车坛纵横、展会特报、家用小型车、设计

与文化、风情史化、音响世界、车主俱乐部、皮卡专栏、赛车世界及汽车行情等。读者对象:专业人士、白领阶层、汽车爱好者。

两刊杂志社——上海东方汽车杂志社有限公司

地址:(200040)上海市北京西路1399号建京大厦16楼A座

开户银行:建行静支新闸路分理处

汇款帐号:056053-00261211511

电话:021-62894477 转 853;021-62479692

(发行);021-62896460(广告)

传真:021-62892608

E-mail feier @auto.com