

溶聚丁苯橡胶 PBR4003 在高性能轮胎胎面胶中的应用

韩 慧, 聂万江, 李文东

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:将溶聚丁苯橡胶(SSBR)PBR4003用于白炭黑和炭黑填充的高性能轮胎胎面胶配方中,研究其性能,并与SSBR 5025-2 HM和2438-2 HM进行对比。结果表明:PBR4003胶料的门尼焦烧时间与2438-2 HM和5025-2 HM胶料相近,但 t_{90} 稍长;硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力高于2438-2 HM和5025-2 HM硫化胶,但拉伸伸长率较低;硫化胶0℃下的 $\tan\delta$ 值较大,具有较好的抗湿滑性能,60℃下的 $\tan\delta$ 值较小,滚动阻力较低;PBR4003配合白炭黑使用性能更优异。

关键词:溶聚丁苯橡胶;高性能轮胎;胎面胶;滚动阻力;抗湿滑性能

中图分类号:TQ333.1;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)02-0094-09

溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有聚合可控、分子链序列分布和结构参数易调节且非橡胶成分少等特点,相应胶料具有抓着性能好、耐磨、生热低、挤出物表面光滑和模压流动性好等优点,已成为高性能节能型轮胎胎面胶的首选胶种。

SSBR改性的目的是获得节能和低磨损性能,Buna[®] VSL 2438-2 HM(以下简称2438-2 HM)为硅偶联改性SSBR,该胶种大分子链自由末端被硅原子偶联,减少了分子链自由末端的无规则热运动,降低了胶料的滞后损失。碳-硅键为弱键,在混炼中易断裂,大分子链转而链接在炭黑表面,强化了橡胶与炭黑的相互作用并改善了其加工性能。2438-2 HM具有滚动阻力较低、抗湿滑性能和耐磨性能较好的特点。

Buna[®] VSL VP PBR4003(以下简称PBR4003)为羧基官能化改性SSBR,分子链中接枝的羧基可以与白炭黑表面的羟基形成氢键,从而改善了填料在胶料中的分散,提高了填料-橡胶间相互作用。

SPSS(Statistical Product and Service Solutions,统计产品与服务解决方案)软件是世界上最早的统计分析软件,突出特点是操作界面友好,输出结果美观,被广泛应用于自然科学和社会科

学的各个领域,是世界上应用最为广泛的专业统计软件。

本工作重点研究PBR4003的性能,选用朗盛钕系顺丁橡胶(Nd-BR)Buna[®] CB24(以下简称CB24)进行配合,并与Buna[®] VSL 5025-2 HM(以下简称5025-2 HM)和2438-2 HM进行对比,以期开发出白炭黑和炭黑填充PBR4003和2438-2 HM胎面胶配方,满足高性能轮胎对干/湿地抓着性能、低滚动阻力和高耐磨性能的需求。此外,本研究采用SPSS软件分析胶料性能与配方组分间的关系,以期为从事配方设计工作的同仁提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号PBR4003,2438-2 HM和5025-2 HM,理化性质见表1;Nd-BR,牌号CB24,朗盛化学(中国)有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表2所示。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;M200E型橡胶门尼粘度仪、C2000E型橡胶无转子硫化仪、T2000E型拉力机和Y3000E型压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;毛

作者简介:韩慧(1979—),女,山东菏泽人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事橡胶配方研究工作。

表 1 SSBR 的理化性质

项 目	PBR4003	2438-2	5025-2
		HM	HM
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	69	80	62
乙烯基质量分数	0.4	0.24	0.5
苯乙烯质量分数	0.25	0.38	0.25
玻璃化温度(T_g)/℃	-27	-29	-29
羧基质量分数	0.002 5	—	—
充油品种	TDAE ¹⁾	TDAE ¹⁾	TDAE ¹⁾
充油质量分数	0.273	0.273	0.273

注:1)为处理芳烃油。

表 2 试验配方

组 分	配方编号								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
充油 SSBR									
2438-2 HM	103.125	103.125	0	0	0	75.63	75.63	0	0
PBR4003	0	0	103.125	103.125	0	0	0	75.63	75.63
5025-2 HM	0	0	0	0	103.125	0	0	0	0
天然橡胶(NR)	0	0	0	0	0	17.5	17.5	17.5	17.5
BR	25	25	25	25	25	27.5	27.5	27.5	27.5
炭黑 N234	40	0	40	0	0	0	0	0	0
炭黑 N375	0	0	0	0	0	47	7	47	7
白炭黑	40	80	40	80	80	40	80	40	80
液态偶联剂 Si69	3.2	6.4	3.2	6.4	6.4	3.2	6.4	3.2	6.4
增塑剂 Alktiaplast, pp	1.5	2	1.5	2	2	1.5	2	1.5	2
促进剂 D	1	1.6	1	1.6	1.6	1	1.6	1	1.6

注:配方其余组分及用量为 TDAE 10,硫黄 1.4,促进剂 NS 1.6,其他 7.5。

胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 白炭黑、偶联剂 Si69 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 炭黑、油和剩余小料 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{\text{中间可提压砵 1 次}}$ 排胶(160 ℃)。

全白炭黑体系混炼时密炼机温度为 80 ℃,转子转速为 95 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 2/3 白炭黑、偶联剂 Si69 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 剩余白炭黑、油和剩余小料 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{\text{中间可提压砵 1 次}}$ 排胶(160 ℃)。

胶料停放 1 d 后返炼,加入氧化锌,145 ℃排胶。在开炼机上加硫黄和促进剂。

1.5 测试分析

(1)流变性能:混炼胶流变性能采用毛细管流变仪测试。试验条件为:温度 100 ℃,表观剪切速率 1.79, 5.96, 17.89, 59.61, 178.83 和 596.10 s⁻¹,包括了轮胎用胶料加工过程中可能的所有剪切速率。

细管流变仪,英国英斯特朗公司产品;RSS-II 型橡胶滚动阻力试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;DMTA Mark V 型动态粘弹谱仪,美国 Rheometric Scientific 公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼,一段混炼在密炼机中进行,二段混炼在开炼机上进行。

炭黑/白炭黑并用体系混炼时密炼机温度为 80 ℃,转子转速为 80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生

份

(2)动态力学性能:硫化胶动态力学性能采用动态粘弹谱仪测试,试验条件为:单悬臂梁工作方式,动态温升模式,温度范围 -70~+100 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹,频率 10 Hz,应变 0.2%,试样按照标准程序混炼,并在平板硫化机上硫化成薄片,尺寸为 15 mm×8 mm×2 mm。

(3)其余各项性能:均按照相应国家或行业标准进行测试。

(4)橡胶性能与配方组分间的关系:采用 SPSS 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 SSBR/BR 并用体系

2.1.1 硫化特性

混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]、门尼焦烧时间和硫化特性如表 3 所示,与主要配方组分的相关性如表 4 所示。

从表3可以看出,采用PBR4003的胶料硫化

表 3 SSBR/BR 并用体系混炼胶门尼粘度、门尼
焦烧时间和硫化特性

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
门尼粘度	65	70	67	65	69
门尼焦烧时间(125 ℃)/min					
t_5	34	60	32	62	61
t_{35}	45	76	45	85	75
硫化仪数据(151 ℃ × 60 min)					
$M_L/(N \cdot m)$	0.84	1.20	1.01	0.97	1.06
$M_H/(N \cdot m)$	1.79	2.16	2.00	1.93	1.91
t_{10}/min	3.23	4.12	3.37	4.77	4.13
t_{50}/min	4.58	5.85	4.95	6.96	6.17
t_{90}/min	7.43	7.77	9.30	11.43	9.75
$t_{90} - t_{10}/min$	4.20	3.65	5.93	6.66	5.62

表 4 SSBR/BR 并用体系混炼胶门尼粘度、门尼焦烧
时间和硫化特性与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分				
	2438-2 HM	PBR 4003	5025-2 HM	炭黑 N234	白炭黑
门尼粘度	+0.12	-0.48	+0.44	-0.48	+0.48
门尼焦烧时间 (125 ℃)					
t_5	-0.166	-0.166	+0.407	-0.998	+0.998
t_{35}	-0.228	-0.010	+0.291	-0.978	+0.978
硫化仪数据(151 ℃ × 60 min)					
M_L	+0.028	-0.181	+0.187	-0.633	+0.633
M_H	+0.114	+0.047	-0.197	-0.423	+0.423
t_{10}	-0.361	+0.212	+0.183	-0.905	+0.905
t_{50}	-0.466	+0.242	+0.274	-0.896	+0.896
t_{90}	-0.868	+0.694	+0.212	-0.436	+0.436
$t_{90} - t_{10}$	-0.940	+0.791	+0.183	-0.107	+0.107

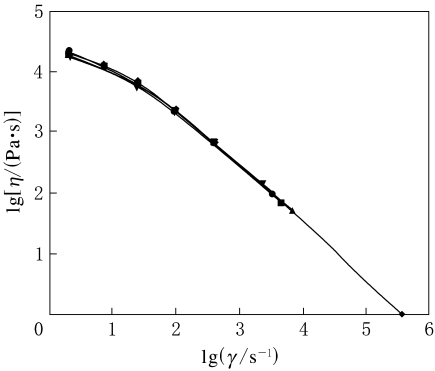
速度较慢。从表 4 可以看出,硫化仪数据 t_{90} 和 $t_{90} - t_{10}$ 与 PBR4003 组分呈现显著正相关,说明 PBR4003 胶料硫化速度慢主要是由于 PBR4003 分子链段接枝的酸性羧基导致硫化延迟的缘故。

从表 4 还可以看出,门尼焦烧时间 t_5 和 t_{35} 以及硫化仪数据 t_{10} 和 t_{50} 均与白炭黑组分呈现显著正相关性,与生胶体系相关性不大。

2.1.2 流变性能

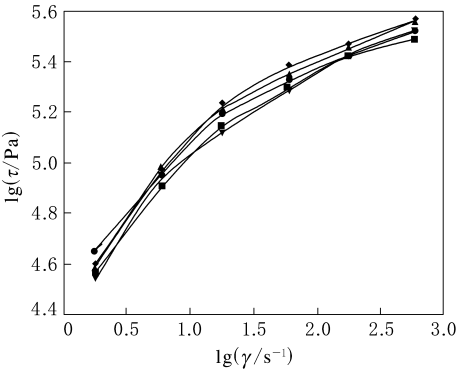
混炼胶的流变性能如图 1 和 2 所示, η 为表观粘度, γ 为剪切速率, τ 为剪切应力。

从图 1 和 2 可以看出:几种胶料均呈现出剪切变稀现象,表观粘度随剪切速率(或剪切应力)的增大而减小,属非牛顿型流体的假塑性流体;对



配方编号:■—A;●—B;▲—C;▼—D;◆—E。

图 1 SSBR/BR 并用体系混炼胶的粘度曲线



注同图 1。

图 2 SSBR/BR 并用体系混炼胶的流动曲线

于白炭黑/炭黑并用填充体系,相同剪切速率下,2438-2 HM 胶料的表观粘度和剪切应力较小,流动性较好,说明硅偶联改性后,混炼时胶料中的弱碳-硅键易断裂,大分子链转而链接在炭黑表面,强化了橡胶与炭黑的相互作用,并改善了加工性能;在全白炭黑填充体系中,相同剪切速率下,PBR4003 胶料的表观粘度和剪切应力小于 2438-2 HM 胶料,流动性较好,这主要是由于 PBR4003 分子链中接枝的羧基可以与白炭黑表面的羟基形成氢键,改善了填料在胶料中的分散,提高了填料-橡胶间相互作用。

2.1.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表 5 所示,与主要配方组分的相关性如表 6 所示。

从表 5 和 6 可以看出:PBR4003 硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力和 300%定伸应力高于 2438-2 HM 和 5025-2 HM 硫化胶,且均与 PBR 4003 组分呈现显著正相关性,这主要是由于

表 5 SSBR/BR 并用体系硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
邵尔 A 型硬度/度	60	60	63	61	61
100%定伸应力/MPa	2.11	1.97	2.72	2.62	2.25
300%定伸应力/MPa	10.8	10.7	12.9	12.9	11.7
拉伸强度/MPa	20.5	20.9	18.9	17.4	17.6
拉断伸长率/%	502	479	413	371	401
压缩疲劳性能 ¹⁾					
升温/℃	31.4	24.3	31.9	25.3	23.2
永久变形/%	2.8	2.5	3.8	2.9	2.3

注:1)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55 ℃。硫化条件为 160 ℃×20 min。

表 6 SSBR/BR 并用体系硫化胶物理性能与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分				
	2438-2 HM	PBR 4003	5025-2 HM	炭黑 N234	白炭黑
邵尔 A 型硬度	-0.745	+0.745	0	+0.373	-0.373
100%定伸应力	-0.828	+0.946	-0.145	+0.228	-0.228
300%定伸应力	-0.890	+0.932	-0.052	+0.042	-0.042
拉伸强度	+0.930	-0.516	-0.507	+0.363	-0.363
拉断伸长率	+0.949	-0.683	-0.327	+0.403	-0.403
压缩疲劳性能					
升温	+0.140	+0.306	-0.546	+0.983	-0.983
永久变形	-0.332	+0.775	-0.542	+0.696	-0.696

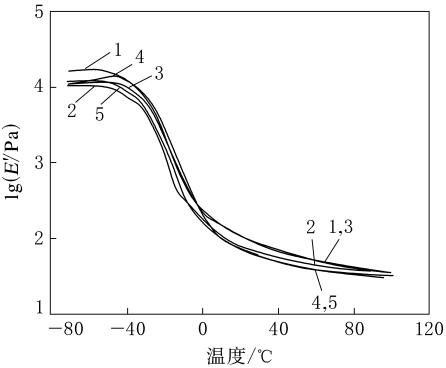
PBR4003 主链官能化后改善了填料在胶料中的分散;2438-2 HM 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率高于 PBR4003 和 5025-2 HM 硫化胶,这主要与 2438-2 HM 生胶相对分子质量较高有关;压缩疲劳升温与白炭黑组分呈现显著负相关性,说明采用白炭黑能显著降低硫化胶的生热。

2.1.4 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如图 3 和 4 所示, E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。动态力学性能参数如表 7 所示,与主要配方组分的相关性如表 8 所示。

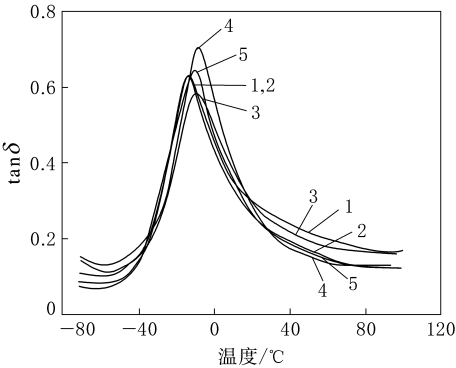
从图 3 可以看出,在玻璃态时各硫化胶的 E' 相差不大,但在高弹态时全白炭黑填充硫化胶的 E' 较小,小应变(0.2%)时硫化胶高弹态的 E' 表征填料-填料间的相互作用,这说明白炭黑在 SSBR 中分散性相对较好。在高弹态时 PBR4003 硫化胶的 E' 小于 2438-2 HM 硫化胶,说明羧基官能化改性后填料在胶料中的分散性变好。

从表 7 可以看出,PBR4003 硫化胶的 T_g 较



配方编号:1—A;2—B;3—C;4—D;5—E。

图 3 SSBR/BR 并用体系硫化胶的 E' -温度曲线



注同图 3。

图 4 SSBR/BR 并用体系硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表 7 SSBR/BR 并用体系硫化胶的动态力学性能参数

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
$\tan\delta$					
0 ℃	0.461	0.455	0.506	0.600	0.525
60 ℃	0.194	0.149	0.180	0.141	0.145
T_g /℃	-12.22	-13.23	-8.73	-8.52	-9.46

表 8 SSBR/BR 并用体系硫化胶动态力学性能参数与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分				
	2438-2 HM	PBR 4003	5025-2 HM	炭黑 N234	白炭黑
$\tan\delta$					
0 ℃	-0.800	+0.678	+0.149	-0.403	+0.403
60 ℃	+0.374	-0.050	-0.396	+0.971	-0.971
T_g	-0.973	+0.767	+0.253	-0.018	+0.018

2438-2 HM硫化胶高,主要是由于 PBR4003 大分子链段中接枝了羧基后分子链内旋转变困难,分子链的刚性增大所致。PBR4003 硫化胶 0 ℃下

的 $\tan\delta$ 值较大,可以预测 PBR4003 具有较好的抗湿滑性能;PBR4003 硫化胶 60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 值较小,表明滚动阻力较小。这说明通过分子链官能化改性平衡高抗湿滑性能和低滚动阻力是可行的。

从表 8 可以看出:硫化胶 0 ℃ 下的 $\tan\delta$ 值与 PBR4003 组分呈现显著的正相关性,60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 值与 PBR4003 组分相关性不大,说明采用 PBR4003 可以提高胶料的抗湿滑性能,且不会对滚动阻力性能造成影响;此外,硫化胶 60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 值与白炭黑组分呈现显著负相关性,0 ℃ 下的 $\tan\delta$ 值与白炭黑组分正相关,说明在胶料中添加白炭黑能同时改善胶料的滚动阻力性能和抗湿滑性能,填充白炭黑的 PBR4003 胶料性能更优异。

2.1.5 耐磨性能

耐磨性能表征硫化胶抵抗摩擦力作用下因表面破坏而使材料损耗的能力。橡胶的磨耗比金属的磨损复杂得多,它不仅与使用条件和橡胶制品的结构有关,还与硫化胶的其他力学性能和粘弹性能等物理、化学性质密切相关,不同仪器、不同测试条件下胶料的磨耗结果也各不相同。

硫化胶的耐磨性能如表 9 所示,阿克隆磨耗量与 2438-2 HM, PBR4003, 5025-2 HM, 炭黑 N234 和白炭黑组分的相关系数分别为-0.657, +0.698, -0.050, +0.630 和-0.600。

表 9 SSBR/BR 并用体系硫化胶的耐磨性能

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
阿克隆磨耗量/cm ³	0.100	0.081	0.119	0.102	0.099
磨耗指数	99	122	83	97	100

从表 9 可以看出,PBR4003 硫化胶的耐磨性能稍差,全白炭黑填充体系的耐磨性能总体优于白炭黑/炭黑并用填充体系,这主要跟白炭黑与 SSBR 结合性较好有关。

2.1.6 滚动阻力性能

硫化胶的滚动阻力性能如表 10 所示,与主要配方组分的相关性如表 11 所示。

从表 10 和 11 可以看出:在全白炭黑填充体系中,PBR4003 硫化胶的功率损失和温升较低,具有优异的滚动阻力性能和生热性能;在胶料中

使用白炭黑能够显著改善滚动阻力性能,这与动态力学性能测试结果一致。

表 10 SSBR/BR 并用体系硫化胶的滚动阻力性能

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
变形/mm	1.65	1.85	1.71	1.89	1.87
功率损失/(J·r ⁻¹)	2.25	1.78	2.12	1.60	1.71
温升/℃	19.9	18.2	19.6	16.0	17.1

表 11 SSBR/BR 并用体系硫化胶滚动阻力性能与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分				
	2438-2 HM	PBR 4003	5025-2 HM	炭黑 N234	白炭黑
变形	-0.375	+0.051	+0.397	-0.971	+0.971
功率损失	+0.403	-0.105	-0.365	-0.959	-0.959
温升	+0.492	-0.199	-0.359	+0.880	-0.880

2.1.7 耐热老化性能

硫化胶的耐热老化性能(老化条件为 100 ℃×48 h)如表 12 所示,与主要配方组分的相关性如表 13 所示。

从表 12 和 13 可以看出:PBR4003 硫化胶的

表 12 SSBR/BR 并用体系硫化胶的耐热老化性能

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
拉伸强度/MPa					
老化前	20.5	20.9	18.9	17.4	17.6
老化后	18.3	21.9	14	13.6	16.6
变化率/%	-11	5	-26	-22	-6
拉伸伸长率/%					
老化前	502	479	413	371	401
老化后	398	414	264	247	332
变化率	-21	-14	-36	-33	-17

表 13 SSBR/BR 并用体系硫化胶耐热老化性能与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分				
	2438-2 HM	PBR 4003	5025-2 HM	炭黑 N234	白炭黑
拉伸强度					
老化后	+0.864	-0.826	-0.046	-0.196	+0.196
变化率	+0.659	-0.878	+0.269	-0.476	+0.476
拉伸伸长率					
老化后	+0.904	-0.910	+0.007	0	0
变化率	+0.625	-0.961	+0.411	-0.401	+0.401

耐热老化性能较 2438-2 HM 硫化胶稍差,主要是由于 PBR4003 大分子链段接枝羧基后,热氧老化时增加了大分子链自由基 $\text{ROO}\cdot$,橡胶的热氧老化是按照自由基链式反应机理进行的,自由基 $\text{ROO}\cdot$ 为热氧老化反应的活性中心之一, $\text{ROO}\cdot$ 的增加导致胶料耐热老化性能变差。此外,白炭黑填充胶料的耐热老化性能优于白炭黑/炭黑并用填充体系,这可能与白炭黑在 SSBR 中分散性较好有关。

2.2 SSBR/BR/NR 并用体系

2.2.1 硫化特性

混炼胶的门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^\circ\text{C}]$ 、门尼焦烧时间和硫化特性如表 14 所示,与主要配方组分的相关性如表 15 所示。

从表 14 和 15 可以看出:PBR4003 胶料的硫化速度较慢;门尼焦烧时间 t_5 和 t_{35} 以及硫化仪数据 t_{10} 和 t_{50} 均与白炭黑组分呈现显著正相关性,与 SSBR/BR 并用体系相似。

2.2.2 流变性能

混炼胶的流变性能如图 5 和 6 所示。

从图 5 和 6 可以看出:几种胶料均呈现出剪切变稀的特点,表观粘度随剪切速率(或剪切应力)的增大而降低,属非牛顿型流体的假塑性流体;在相同的剪切速率下,白炭黑/炭黑低并用比填充体系中 PBR4003 胶料的表观粘度和剪切应力较小,流动性较好;在白炭黑/炭黑高并用比填充体系中,PBR4003 胶料的表观粘度和剪切应力大于 2438-2 HM 胶料,流动性稍差。

表 14 SSBR/BR/NR 并用体系混炼胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性

项 目	配方编号			
	F	G	H	I
门尼粘度	77	74	78	70
门尼焦烧时间(125 $^\circ\text{C}$)/min				
t_5	26	34	25	37
t_{35}	33	42	33	49
硫化仪数据(151 $^\circ\text{C}\times 60\text{ min}$)				
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.25	1.26	1.26	1.16
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	2.20	2.29	2.28	2.16
t_{10}/min	2.70	2.85	2.67	3.08
t_{50}/min	3.63	3.87	3.65	4.30
t_{90}/min	5.02	5.13	5.67	6.15
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	2.32	2.28	3.00	3.07

表 15 SSBR/BR/NR 并用体系混炼胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分			
	2438-2 HM	PBR 4003	炭黑 N375	白炭黑
门尼粘度	+0.241	-0.241	+0.884	-0.884
门尼焦烧时间 (125 $^\circ\text{C}$)				
t_5	-0.098	+0.098	-0.976	+0.976
t_{35}	-0.26	+0.26	-0.93	+0.93
硫化仪数据(151 $^\circ\text{C}\times 60\text{ min}$)				
M_L	+0.229	-0.229	+0.138	-0.138
M_H	+0.535	-0.535	+0.535	-0.535
t_{10}	-0.308	+0.308	-0.863	+0.863
t_{50}	-0.417	+0.417	-0.825	+0.825
t_{90}	-0.923	+0.923	-0.326	+0.326
$t_{90}-t_{10}$	-0.997	+0.997	-0.020	+0.020

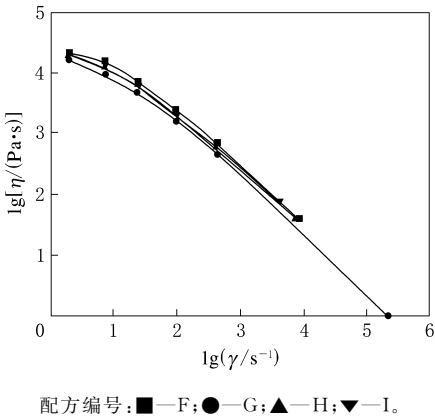
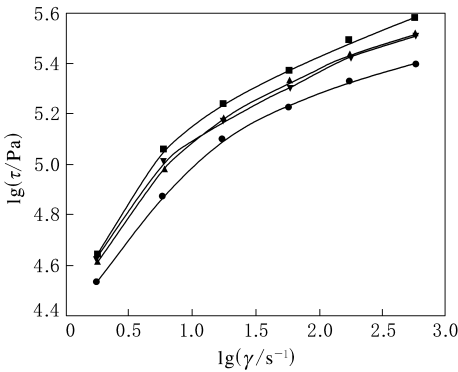


图 5 SSBR/BR/NR 并用体系混炼胶的粘度曲线



注同图 5。

图 6 SSBR/BR/NR 并用体系混炼胶的流动曲线

2.2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表 16 所示,与主要配方组分的相关性如表 17 所示。

表 16 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	F	G	H	I
邵尔 A 型硬度/度	65	66	67	65
100%定伸应力/MPa	3.39	2.52	3.93	2.97
300%定伸应力/MPa	15.4	12.3	16.5	14.1
拉伸强度/MPa	16.8	19.9	17.9	18.7
拉断伸长率/%	329	446	322	383
压缩疲劳性能 ¹⁾				
升温/℃	31.5	28.5	32.5	29.0
永久变形/%	2.5	2.7	2.6	2.8

注:同表 5。

表 17 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶物理性能与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分			
	2438-2 HM	PBR 4003	炭黑 N375	白炭黑
邵尔 A 型硬度	-0.302	+0.302	+0.302	-0.302
100%定伸应力	-0.475	+0.475	+0.879	-0.879
300%定伸应力	-0.463	+0.463	+0.879	-0.879
拉伸强度	+0.022	-0.022	-0.861	+0.861
拉断伸长率	+0.351	-0.351	-0.893	+0.893
压缩疲劳性能				
升温	-0.224	+0.224	+0.972	-0.972
永久变形	-0.447	+0.447	-0.894	+0.894

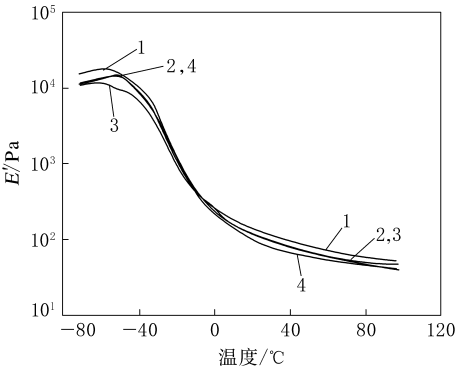
从表 16 和 17 可以看出:PBR4003 硫化胶的 100%定伸应力和 300%定伸应力高于 2438-2 HM 硫化胶,这主要是因为 PBR4003 大分子主链官能化后改善了填料在胶料中的分散;PBR4003 硫化胶的拉断伸长率低于 2438-2 HM 硫化胶,压缩疲劳性能相近。

2.2.4 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如图 7 和 8 所示。动态力学性能参数如表 18 所示,与主要配方组分的相关性如表 19 所示。

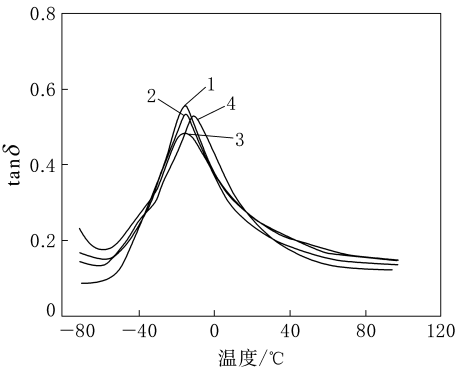
从图 7 可以看出:玻璃态时各硫化胶的 E' 相差不大,高弹态时白炭黑/炭黑高并用比填充硫化胶的 E' 较小,说明白炭黑在 SSBR 中的分散性相对较好;高弹态时 PBR4003 硫化胶的 E' 小于 2438-2 HM 硫化胶,说明羧基官能化改性后填料在胶料中的分散性变好。这与 SSBR/BR 并用体系相似。

从表 18 可以看出:PBR4003 硫化胶的 T_g 较 2438-2 HM 硫化胶高,0℃下的 $\tan\delta$ 值较大,可以预测 PBR4003 胶料具有较好的抗湿滑性能;



配方编号:1—F;2—G;3—H;4—I。

图 7 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶的 E' -温度曲线



注同图 7。

图 8 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表 18 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶的动态力学性能参数

项 目	配方编号			
	F	G	H	I
$\tan\delta$				
0℃	0.395	0.385	0.394	0.436
60℃	0.176	0.153	0.169	0.138
$T_g/℃$	-15.23	-15.34	-13.58	-11.36

表 19 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶动态力学性能参数与主要配方组分的相关系数

项 目	配方组分			
	2438-2 HM	PBR 4003	炭黑 N375	白炭黑
$\tan\delta$				
0℃	-0.634	+0.634	-0.405	+0.405
60℃	+0.374	-0.374	+0.917	-0.917
T_g	-0.873	+0.873	-0.327	+0.327

PBR4003 硫化胶 60℃下的 $\tan\delta$ 值较小,说明其具有优异的滚动阻力性能。

2.2.5 耐磨性能

硫化胶的耐磨性能如表 20 所示,阿克隆磨耗量与 2438-2 HM,PBR4003,炭黑 N375 和白炭黑组分的相关系数分别为 +0.242,−0.242,−0.758和+0.758。

项 目	配方编号			
	F	G	H	I
阿克隆磨耗量/cm ³	0.118	0.123	0.090	0.135
磨耗指数	114	110	150	100

从表 20 可以看出,在白炭黑/炭黑低并用比填充体系中,PBR4003 硫化胶的耐磨性能优于 2438-2 HM 硫化胶,与 SSBR/BR 并用体系不同的是,在 SSBR/BR/NR 并用体系中,白炭黑/炭黑高并用比填充硫化胶的耐磨性能不及白炭黑/炭黑填料体系,这可能是由于 NR 取代部分 SSBR 后,NR 中存在的大量极性非橡胶组分很容易吸附到白炭黑表面,降低了橡胶-填料间的相互作用(偶联效率)。

2.2.6 滚动阻力性能

硫化胶的滚动阻力性能如表 21 所示,与主要配方组分的相关性如表 22 所示。

表 21 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶的滚动阻力性能				
项 目	配方编号			
	F	G	H	I
变形/mm	1.55	1.66	1.49	1.58
功率损失/(J·r ⁻¹)	1.87	1.78	1.82	1.62
温升/℃	17.6	17.2	16.2	16.4

表 22 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶滚动阻力性能与主要配方组分的相关系数				
项 目	配方组分			
	2438-2 HM	PBR 4003	炭黑 N375	白炭黑
变形	+0.572	−0.572	−0.816	+0.816
功率损失	+0.561	−0.561	+0.774	−0.774
温升	+0.961	−0.961	+0.087	−0.087

从表 21 可以看出,在白炭黑/炭黑高并用比填充体系中,PBR4003 硫化胶的功率损失和温升较低,具有优异的滚动阻力性能和生热性能,这与动态力学性能测试结果一致,与 SSBR/BR 并用

体系相似。

2.2.7 耐热老化性能

硫化胶的耐热老化性能(老化条件为 100℃×48 h)如表 23 所示,与主要配方组分的相关性如表 24 所示。

表 23 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶的耐热老化性能				
项 目	配方编号			
	F	G	H	I
拉伸强度/MPa				
老化前	16.8	19.9	17.9	18.7
老化后	18.6	20.6	16.5	16.1
变化率/%	+11	+4	−8	−14
拉断伸长率/%				
老化前	329	446	322	383
老化后	317	367	262	251
变化率	−4	−18	−19	−34

表 24 SSBR/BR/NR 并用体系硫化胶耐热老化性能与主要配方组分的相关系数				
项 目	配方组分			
	2438-2 HM	PBR 4003	炭黑 N375	白炭黑
拉伸强度				
老化后	+0.916	−0.916	−0.222	+0.222
变化率	+0.943	−0.943	+0.331	−0.331
拉断伸长率				
老化后	+0.921	−0.921	−0.210	0.210
变化率	+0.730	−0.730	+0.683	−0.683

从表 23 和 24 可以看出,PBR4003 硫化胶耐热老化性能较 2438-2 HM 硫化胶稍差,白炭黑/炭黑高并用比填充硫化胶耐热老化性能不及白炭黑/炭黑低并用比填充体系,这可能是因为 NR 取代部分 SSBR 后,橡胶-填料间的相互作用(偶联效率)降低所致。

3 结论

- (1)PBR4003 胶料的门尼焦烧时间与 2438-2 HM 和 5025-2 HM 胶料相近,但 t_{90} 稍长。
- (2)PBR4003 硫化胶的 100%定伸应力和 300%定伸应力高于 2438-2 HM 和 5025-2 HM 硫化胶,但拉断伸长率较低。
- (3)PBR4003 硫化胶 0℃下的 $\tan\delta$ 值较大,具有较好的抗湿滑性能;60℃下的 $\tan\delta$ 值较小,

滚动阻力较低。说明 PBR4003 可以在提高胶料抗湿滑性能的同时不损失滚动阻力性能。

(4)PBR4003 配合白炭黑使用性能更优异。

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文(三等奖)

Application of Solution Styrene-butadiene Rubber PBR4003 in Tread Compound for High Performance Tire

HAN Hui, NIE Wan-jiang, LI Wen-dong

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The properties of high performance tire using silica and carbon black filled solution styrene-butadiene rubber (SSBR) PBR4003 were studied and compared with SSBR 5025-2 HM and 2438-2 HM. The results showed that the Mooney scorch time of PBR4003 compound was similar to 2438-2 HM and 5025-2 HM compound, but its t_{90} was a little longer. The modulus at 100% and 300% elongation of PBR4003 vulcanizate were higher comparing with 2438-2 HM and 5025-2 HM vulcanizates, but the elongation at break was lower. The $\tan\delta$ at 0 °C of PBR4003 vulcanizate was higher which indicated the wet skid resistance was better, and the $\tan\delta$ at 60 °C was lower which indicated the rolling resistance was lower. It was found that better properties of PBR4003 compound could be achieved by using silica as filler.

Key words: solution styrene-butadiene rubber; high performance tire; tread compound; rolling resistance; wet skid resistance

固特异 3 款 Fuel Max 翻新轮胎 通过 SmartWay 认证

中图分类号: TQ336.1+6 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2012 年 12 月 13 日报道:

据美国环保署(EPA)消息,固特异 G316 AT Fuel Max, G572 LHD Fuel Max 和 G305 ATS Fuel Max 系列专利翻新轮胎最近通过 SmartWay 认证。

EPA 于 2012 年对翻新载重轮胎提出了低滚动阻力要求。据 EPA 称,通过认证的低滚动阻力翻新轮胎必须使卡车至少降低燃料消耗 3%。

固特异商业轮胎系统长途运输及综合服务部品牌经理 Brian Buckham 称,其通过 SmartWay 认证的翻新轮胎有助于车队及个体经营者执行加利福尼亚空气资源委员会的规定。另外,在这些高技术产品中应用的节能胶料将有助于在任何地方运营的车队都降低燃料消耗。G316 AT Fuel Max, G572 LHD Fuel Max 和 G305 ATS Fuel Max 是优异的全地形产品,除了卓越的燃料效率外,还可提供宽范围优良的使用性能。

有 9 款固特异品牌和 3 款邓禄普品牌的载重轮胎已通过了 SmartWay 认证。据 Buckham 称, Fuel Max 轮胎和翻新轮胎的特点是采用低生热胶料和有利于提高燃料效率以优化节能的结构。

- G316 AT Fuel Max 预硫化翻新轮胎断面宽为 8.8.5, 8.75 和 9 英寸的 4 个规格。其中 8.5 和 9 英寸的 2 个规格还用于 295/75R22.5, 11R22.5 和 285/75R24.5 固特异 UniCircle 轮胎。

- G572 LHD Fuel Max 预硫化翻新轮胎断面宽为 8.5, 8.875 和 9.25 英寸的 3 个规格(UniCircle 轮胎不久也将采用该产品)。

- G305 ATS Fuel Max 预硫化翻新轮胎断面宽为 8.5, 8.75 和 9 英寸的 3 个规格(UniCircle 轮胎不久也将采用该产品)。

展望未来, Buckham 说固特异计划提交更多的载重翻新轮胎产品进行 SmartWay 认证,并称符合 SmartWay 认证的要求是公司长期战略的重要组成部分,而且为他们始终将焦点放在帮助用户降低总运营成本树立了榜样。

(吴秀兰摘译 田军涛校)