

充油溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的性能研究

宁朝晖¹, 张建国¹, 张新军²

(1. 中国石化巴陵石化公司 合成橡胶事业部研发中心, 湖南 岳阳 414014; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 研究填充不同环保橡胶油的溶聚丁苯橡胶(SSBR)在高性能轮胎胎面胶中的性能。试验结果表明:与A~H号样品相比,ZG-SSBR具有优异的加工性能、适宜的强度和自粘性,硫化胶的阿克隆磨耗量最小,回弹值最大,耐屈挠性能和耐低温性能较好,滚动阻力较低,抗湿滑性能优良;ZG-SSBR是高性能轮胎胎面胶的理想材料。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 环保橡胶油; 高性能轮胎; 胎面胶

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)06-0340-05

溶聚丁苯橡胶(SSBR)主要用于绿色环保高性能轮胎胎面胶,因其特有的分子结构的可调性,赋予了轮胎在滚动过程中使滚动阻力与抗湿滑性能融为一体,同时具有较低的生热。不同于乳聚丁苯橡胶,SSBR牌号众多,可应用于不同性能的轮胎中。SSBR属于阴离子聚合,相比于乳聚和齐格勒-纳塔催化聚合合成的橡胶,SSBR的相对分子质量分布窄,不同品种的SSBR在企业生产和应用加工时对特定的设备操作弹性不一样,即从根源上来说与轮胎企业的要求和生产设备有关^[1-6]。中国石化巴陵石化公司合成橡胶事业部根据现有装备,并结合M. W. Soltman等^[7-8]的基础研究,开发出ZG-SSBR,其目的是将SSBR的五大性能融为一体,满足我国轮胎工业对高性能或超高性能轮胎的需要^[9]。

本工作针对填充不同环保橡胶油的SSBR的行为特征进行研究,进而在高性能轿车轮胎胎面胶配方中进行应用评价,以期SSBR和绿色高性能轮胎的生产提供技术依据。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 样品编号分别为A, B, C, D, E, F,

作者简介: 宁朝晖(1970—),男,湖南岳阳人,中国石化巴陵石化公司高级工程师,硕士,从事合成橡胶生产与技术管理工作。

G, H和I(ZG-SSBR), 填充不同品种的环保橡胶油^[10-11], 充油量均为37.5份, 中国石化巴陵石化公司合成橡胶事业部试制品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化巴陵石化公司合成橡胶厂产品。

1.2 基本配方

SSBR 103.1, BR 25, 白炭黑 75, 炭黑 N234 10, 氧化锌 3, 硬脂酸 1.5, 偶联剂Si69 8, 防老剂4020 2, 防老剂RD 1, 石蜡 1, 环保油(与胶料填充油相同) 15, 硫黄 1.5, 促进剂CZ 1.8, 促进剂D 1.5。

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; XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械厂产品; Maxims820型液相凝胶渗透色谱(GPC)仪, 美国Waters公司产品; M200E型门尼粘度计和C200E型硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; DMTA-IV型粘弹谱仪, 美国Rheometric Scientific公司产品; 炭黑分散仪, 北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分三段混炼, 一段混炼初始温度为90℃, 转子转速为80 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶加入密炼机中, 破胶0.5 min, 加入白炭黑和偶联剂Si69, 混炼至140℃后保持1 min, 中间提压砵1次, 加入炭黑和油混炼1.5 min, 保持温度在155℃以下, 加

入氧化锌和硬脂酸混炼1.5 min, 165 °C以下排胶, 室温下停放24 h; 二段混炼初始温度为80 °C, 转子转速为90 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 加入一段混炼胶混炼1 min, 加入防老剂和石蜡, 混炼3 min, 温度控制在140 °C以下排胶; 三段混炼工艺为: 在开炼机上加入二段混炼胶, 包辊后加入硫黄和促进剂, 不割刀至吃粉完全, 左右各割刀1次, 调小辊距, 薄通打三角包6次, 按规定厚度下片。

1.5 性能测试

采用GPC仪测试生胶的相对分子质量及其

分布; 采用DMTA-IV型粘弹谱仪测试硫化胶的动态力学性能, 试验条件为温度范围 -70~+100 °C, 升温速率 2 °C·min⁻¹, 频率 10 Hz, 应变 0.2%; 其他性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶的基本参数和流变行为

SSBR生胶的基本参数如表1所示。

SSBR在进行门尼粘度测试时发现一个有意义的现象: E样品随着时间的延长, 在剪切力的作

表1 SSBR生胶的基本参数

项 目	样品编号								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
环保橡胶油中C _A ¹⁾ 值/%	12	10	25	15	25	31	20	22	25
相对分子质量分布指数	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.69
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	61	58	63	66	66	65	65	64	61
玻璃化温度(T _g)/°C	-27.5	-27.2	-26.5	-24.8	-26.1	-23.2	-24.1	-25.7	-28.5

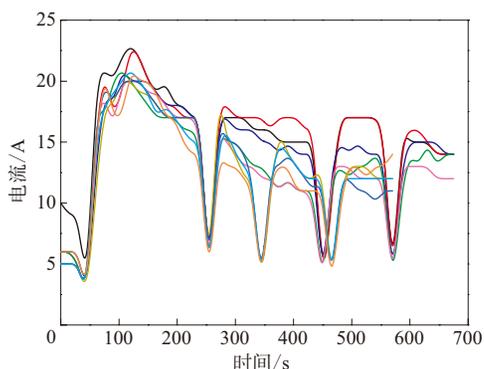
注: 1) C_A为芳烃中碳原子数占碳原子总数的比例。

用下门尼粘度几乎无变化; 而I样品在剪切力的作用下, 门尼粘度随着时间的延长而呈现下降趋势, 这说明ZG-SSBR在剪切力的作用下, 生胶具有触变性, 同时具有粘性流动性, 这有益于生胶的混炼和“吃粉”行为的提高。

2.2 混炼行为

混炼胶在密炼机中的功率变化情况如图1所示, 混炼情况如表2所示。

从图1可以看出: A—D样品胶料的升温速度较慢, 需要延长混炼时间; I样品胶料的升温速度较快, 可以很快达到混炼所需温度, 密炼机的转子负荷较大。



样品编号: —A; —B; —C; —D; —E; —F; —G; —H; —I。

图1 密炼机功率曲线

从表2可以看出: A—H样品胶料均出现密炼升温慢(或低)、40~50 °C薄通过程中粘辊的现象; 而I样品胶料相比较而言更符合人为的操控意愿, 说明ZG-SSBR胶料的加工性能较好。

2.3 加工性能

A—I样品混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 °C]分别为55, 64, 66, 69, 72, 79, 80, 78和66。可以看出, 如果认为开炼机稍粘辊的胶料是其门尼粘度较低所致, 那么I样品胶料的门尼粘度与B样品胶料相比较为接近, 而ZG-SSBR胶料体现出较理想的加工性能。

2.4 硫化特性

各样品混炼胶的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出, 除样品A外, 各胶样虽稍有差别, 但是差距不大, 可以采用相同时间进行硫化。

2.5 强度和自粘性

各样品混炼胶的强度和自粘性如表4所示。

对填充白炭黑的SSBR混炼胶而言, 胶料强度与自粘性均较大最为理想。从表4可以看出, E—I样品具有适宜的强度和自粘性。

2.6 物理性能

各样品硫化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出, 与A—H样品硫化胶相比, I样品硫化胶的阿克隆磨耗量最小, 回弹值最大, 其他

表2 生胶的混炼情况

样品编号	一段			二段		三段薄通(40~50℃)
	排胶情况	排胶温度/℃	开炼机下片	排胶情况	排胶温度/℃	
A	结团良好	125	包辊良好	结团良好	100	稍粘辊
B	结团较好	130	包辊良好	结团良好	100	稍粘辊
C	结团良好	125	包辊良好	结团良好	105	稍粘辊,包辊良好
D	结团一般	127	包辊较好	结团良好	118	稍粘辊,包辊良好
E	较散,结团性较差	130	包辊性类似样品B	结团良好	122	稍粘辊,包辊良好
F	结团不好,较散	130	成片后脱辊,但后期可包辊	结团良好	123	稍粘辊,包辊良好
G	不结团	131	薄通成片不包辊,长时间后可包辊	结团良好	125	稍粘辊,包辊良好
H	不结团	135	类似样品G	结团良好	130	稍粘辊,包辊良好
I	结团较好	136	包辊良好	结团良好	131	不粘辊,包辊良好

表3 各样品混炼胶的硫化特性

项 目	样品编号								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
门尼焦烧时间(120℃)/min									
t_5	74.10	48.18	30.48	25.13	24.57	26.98	22.15	24.55	25.97
Δt_{30}	23.92	22.98	12.70	11.23	10.12	6.70	4.12	7.17	5.55
硫化仪数据(160℃)									
$M_L/(N \cdot m)$	0.685	0.965	0.945	1.075	1.040	1.170	1.235	1.105	1.040
$M_H/(N \cdot m)$	1.985	1.850	1.700	1.795	1.725	1.860	1.935	1.810	1.715
t_{s1}/min	4.43	4.50	4.17	3.62	3.42	3.42	2.95	3.30	3.10
t_{90}/min	23.25	17.72	14.93	12.38	13.13	12.58	13.03	12.12	11.53
硫化速率/ min^{-1}	5.3	7.6	9.3	11.4	10.3	10.9	9.9	11.3	11.9

表4 各样品混炼胶的强度与自粘性

项 目	样品编号								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
强度/MPa	0.25	0.32	0.41	0.51	0.56	0.59	0.75	0.60	0.59
自粘性 ¹⁾ /N	9.67	7.67	6.94	7.03	5.37	6.05	6.43	7.15	6.03

注:1)测试条件为样条宽 12 mm,扯离速度 200 mm·min⁻¹,压合时间 5 s,压合力 5 N。

表5 各样品硫化胶的物理性能

项 目	样品编号								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
邵尔A型硬度/度	62	60	57	56	55	57	56	56	55
100%定伸应力/MPa	2.33	2.58	2.16	2.51	2.21	2.47	2.44	2.30	2.16
300%定伸应力/MPa	10.8	13.3	12.3	14.9	14.0	14.3		14.5	14.0
拉伸强度/MPa	16.3	16.0	16.4	15.8	16.8	15.1	14.8	17.3	15.3
拉断伸长率/%	416	347	368	317	340	310	288	341	321
拉断永久变形/%	16	10	10	9	10	8	7	9	9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	36	37	35	33	34	31	32	32
回弹值/%	27	30	31	33	34	31	32	33	37
阿克隆磨耗量/cm ³	0.085	0.082	0.081	0.104	0.082	0.090	0.067	0.069	0.063
压缩温升/℃	24.0	24.6	23.8	23.8	25.2	25.5	24.3	25.4	24.1
填料分散等级/级	7.7	5.9	6.1	5.2	5.1	3.9	4.2	4.2	4.9

注:硫化条件为160℃×20 min。

物理性能相差不大。

2.7 耐屈挠性能

A—I样品硫化胶达到6级裂口时的疲劳次数分别为24万、24万、4.5万、21万、1.5万、4.5万、22.5万、24万和16.5万。可以看出,A—H样品为同一釜聚合样品,仅是充入了不同的环保橡胶油,但出现了较不寻常的差异,只能说明源于生胶的加工过程中生胶的弹性流动和粘性流动不和谐、不适宜、橡胶基质与填料没有达到有机的结合,填料分散不均匀或没有压破所致;而I样品硫化胶体现出较好的耐屈挠性能。

2.8 动态力学性能

各样品硫化胶的动态力学性能如图2~4和表6所示, E' 为储能模量, E'' 为损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

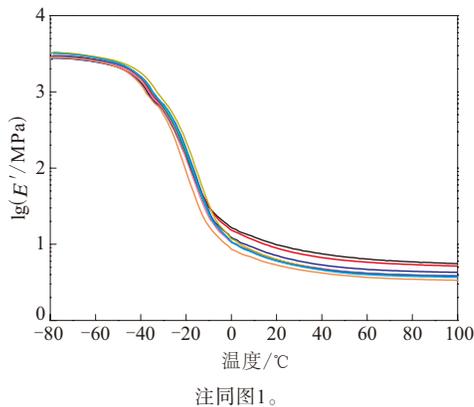


图2 各样品硫化胶的 $\lg E'$ -温度曲线

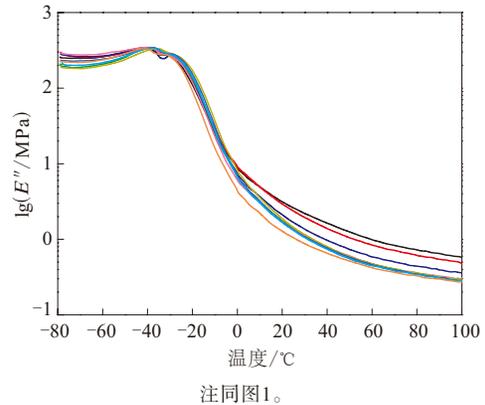


图3 各样品硫化胶的 $\lg E''$ -温度曲线

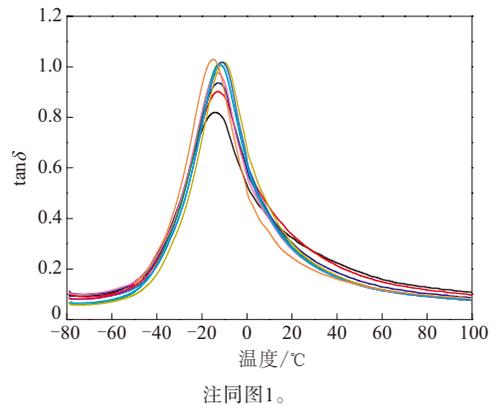


图4 各样品硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图2~4可以看出,与A—H样品硫化胶相比,I样品硫化胶在同等温度及变形下的储能模量和损耗模量略小, T_g 略低。

从表6可以看出,与A—H样品硫化胶相比,I样

表6 硫化胶的 T_g 和 $\tan\delta$

项目	样品编号								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
$T_g/^\circ\text{C}$	-13.6	-12.6	-13.3	-12.4	-12.7	-10.1	-10.8	-12.3	-14.8
$\tan\delta$									
0 °C	0.532 0	0.585 9	0.584 6	0.607 4	0.580 9	0.692 4	0.626 0	0.602 8	0.520 6
60 °C	0.157 5	0.150 2	0.128 0	0.118 4	0.117 7	0.119 6	0.112 6	0.116 0	0.118 8

品硫化胶的 T_g 最低,0 °C时的 $\tan\delta$ 最小,60 °C时的 $\tan\delta$ 较小。

分析认为:A—H样品均为同一釜胶,但仍有一定的差别,这与油品种类及试验误差有关;相比较而言,I样品硫化胶的动态力学性能较好。

2.9 耐低温性能

A—I样品硫化胶的脆性温度分别为-52, -53, -52, -55, -58, -54, -54, -55和-57

°C。可以看出,各胶样的耐低温性能均较好,其中ZG-SSBR硫化胶的脆性温度较低,耐低温性能较优。

3 结论

(1)ZG-SSBR生胶与同类产品相比在应力应变作用下混炼时升温速度较快,同时具有触变性、适宜的粘弹性和流变性,在与白炭黑匹配时体现

出卓越的可加工性。

(2) 采用ZG-SSBR配制的胎面胶具有较好的物理性能、较低的滚动阻力和优良的抗湿滑性能,ZG-SSBR是高性能绿色轮胎的理想材料。

参考文献:

- [1] 梁红文,任福君,吴小兵,等. 充环保油溶聚丁苯橡胶的制备及在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2012,32(8):473-478.
- [2] 戴立平,张志斌,李花婷,等. 高乙烯基SSBR的制备及性能研究[J]. 橡胶工业,2010,57(9):537-541.
- [3] 康新贺,王妮妮,于国柱,等. 锡偶联型充油苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物的合成[J]. 合成橡胶工业,2010,33(6):413-417.
- [4] 代云水,赵树高. SSBR在高性能轮胎胎料中的应用[J]. 弹性体,2007,17(4):23-26.
- [5] 史工昌,宋同江,韩丙勇,等. 极性调节剂对SSBR微观结构及聚合反应的影响[J]. 弹性体,2009,19(6):22-25.
- [6] 梅铭,戴立平,张志斌,等. 氢化SBS结构与组成的表征[J]. 弹性体,2004,14(1):20-24.
- [7] Nordsiek H. The Integral Rubber Concept-Anapproach to An Ideal Tire Tread Rubber [J]. Kautschuk. Gummi Kunststoffe,1985,38(2):178-185.
- [8] Kainradl P, Kaufmann G. Heat Generation in Pneumatic Tire[J]. Rubber Chemistry and Technology,1991,49(3):823.
- [9] 李锦山,赵玉中. 溶聚丁苯橡胶技术现状及发展建议[J]. 弹性体,2007,17(4):69-73.
- [10] 谢忠麟. 欧盟环保法规和RAEACH:压力和机遇[A]. 第四届全国橡胶行业及相关行业技术与贸易交流论文集[C]. 北京:全国橡胶工业信息总站,2008:37-54.
- [11] 谢忠麟. 多环芳烃与橡胶制品[J]. 橡胶工业,2011,58(6):359-376.

收稿日期:2015-12-13

Properties of Oil-extended SSBR in Tread Compound of High Performance Tire

NING Zhaohui¹, ZHANG Jianguo¹, ZHANG Xinjun²

(1. Baling Sinopec Petrochemical Industries Co., Yueyang 414014, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The properties of different environment-friendly rubber oil-extended SSBR which was applied in the tread compound of high performance tire were investigated. The test results showed that, compared with sample A~H, ZG-SSBR showed excellent processing property, good strength and tackness, lower Akron abrasion loss, higher rebound value, good flex resistance and low temperature resistance, lower rolling resistance, and better wet skid resistance. ZG-SSBR was an ideal material for the tread compound of high performance tire.

Key words: SSBR; environment-friendly rubber oil; high performance tire; tread compound

玲珑轮胎携手北京化工大学开展石墨烯轮胎等项目研究

中图分类号:F27;TQ336.1 文献标志码:D

2016年4月13日,山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)与北京化工大学“产学研合作签约仪式”在山东省招远市举行。北京化工大学党委书记王芳、副校长王峰,玲珑轮胎董事长王锋共同出席了签约仪式。

多年来,玲珑轮胎与北京化工大学建立了稳固的技术合作关系,共同承担了多项国家“863计划”“973计划”“火炬计划”等国家级重大科研课题。2015年,双方牵头成立的“蒲公英橡胶产业技

术创新战略联盟”开启了我国蒲公英橡胶的综合开发研究,同年双方共同合作的“节油轮胎用高性能橡胶纳米复合材料的设计及制备关键技术”项目荣获国家技术发明二等奖。

本次战略签约为双方的合作翻开了新的篇章,未来双方将共同开展石墨烯轮胎研究、纳米粘土天然橡胶在全钢子午线轮胎胎面中的应用等13项技术合作课题,凭借多年合作的成功经验,双方必将在人才培养和科研等领域实现新的突破,推动北京化工大学学术成果推广,提升玲珑轮胎技术研发能力,为双方的发展再添新活力。

(山东玲珑轮胎股份有限公司 王妍)