

末端基改性溶聚丁苯橡胶在全天候轮胎胎面胶中的应用

陈松¹,李红卫¹,刘华侨¹,郑昆¹,袁金琪¹,徐岩²

[1. 特拓(青岛)轮胎技术有限公司,山东青岛 266061;2. 山东丰源轮胎制造股份有限公司,山东枣庄 277300]

摘要:研究双末端基改性溶聚丁苯橡胶(SSBR SE3231)和单末端基改性溶聚丁苯橡胶(SSBR SOL5130H)在全天候轮胎胎面胶中的应用。结果表明:SSBR SE3231胶料的门尼粘度较大,硫化胶的耐磨性能较好,白炭黑在橡胶基体中的分散性较好;SSBR SOL5130H硫化胶的抗湿滑性能和雪地抓着性能略好,滚动阻力稍大;采用SSBR SE3231和SSBR SOL5130H胶料试制的成品轮胎均符合国家安全标准要求。

关键词:全天候轮胎;胎面胶;溶聚丁苯橡胶;末端基改性;门尼粘度;加工性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1

文章编号:1006-8171(2019)06-0344-05

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.06.0344

2012年欧盟制定了轮胎标签法规,要求在欧盟销售的轿车轮胎、轻型载重轮胎和载重轮胎必须加贴标签。2018年新的欧洲轮胎标签法提案 Tyre Labelling Regulation (TLR) COM (2018) 296发布,其各等级上限值相较之前有所提高,同时标签增加雪地性能(UN R117 Annex 7)和冰地性能(ISO 19447)要求的标识以及帮助消费者通过网络获得详细信息的二维码^[1]。这对出口欧洲的轮胎制造商带来了全新挑战和机遇。

为满足欧盟轮胎标签法规要求,高性能轮胎胎面通常采用溶聚丁苯橡胶(SSBR)与大量白炭黑共混制得。SSBR是以丁二烯和苯乙烯为单体,烷基锂为引发剂,在有机溶剂中进行阴离子聚合制得的无规共聚物,其反应机理为连锁加成反应。相比于传统SSBR,通过官能团化限制橡胶分子链自由基末端运动的改性SSBR具有低滚动阻力^[2]。根据填料的分散情况,官能团化技术通常分两类:一是偶联技术,如锡偶联技术;二是单末端基或双末端基改性技术。

为更好地适合季节变化和不同路况对轮胎性能的要求,轮胎厂推出了各种样式的全天候轮胎^[3]。

作者简介:陈松(1985—),男,山东微山人,特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方工艺相关的工作。

E-mail:song.chen@tta-solution.com

本工作研究双末端基改性SSBR和单末端基改性SSBR在全天候轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

双末端基改性SSBR,牌号SE3231,日本住友化学株式会社产品;单末端基改性SSBR,牌号SOL5130H,韩国锦湖石油化学株式会社产品;白炭黑Zeosil1165MP,索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品;环保芳烃油Vivatec 700,德国汉圣公司产品;偶联剂Si69,南京曙光硅烷化工有限公司产品;促进剂TBBS,山东尚舜化工有限公司产品。

两种牌号SSBR的技术参数如表1所示。

表1 两种牌号SSBR的技术参数

项 目	SE3231	SOL5130H
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	42	66
苯乙烯质量分数	0.10	0.15
乙烯基质量分数	0.35	0.30
改性方式	双末端基改性	单末端基改性
聚合方式	间隙式	间歇式
玻璃化温度/℃	-65	-62

1.2 试验配方

1[#]配方:SSBR SE3231 80,天然橡胶 20,白炭黑 90,氧化锌 2,硬脂酸 1,环保芳烃油

50, 偶联剂 16, 硫黄 1, 促进剂TBBS 1.8, 其他 10。

2[#]配方: 除SSBR SOL5130H等量替代SSBR SE3231外, 其余组分和用量同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

XM-370×(6~60)Y型和XM-270×(4~40)Y型密炼机, 大连橡胶塑料机械股份有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; Instron2365型万能拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品; DMTS EPLEXOR@500N型动态热机械分析仪, 德国GABO公司产品。

1.4 混炼工艺

大配合胶料混炼采用4段混炼工艺, 1—3段混炼在XM-370×(6~60)Y型密炼机中进行, 4段混炼在XM-270×(4~40)Y型密炼机中进行。

一段混炼转子转速为50 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶和小料(含1/2偶联剂)→混炼30 s→1/2白炭黑→升温至105℃→1/2芳烃油→升温至135℃→提压砣→压压砣→恒温(145℃)混炼2 min→排胶。

二段混炼转子转速为45 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 一段混炼胶→混炼15 s→1/2白炭黑和1/2偶联剂→升温至110℃→1/2芳烃油→升温至135℃→提压砣→压压砣→转子转速降至40 r·min⁻¹→升温至152℃→排胶。

三段混炼转子转速为40 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 二段混炼胶→返回密炼机补充混炼→排胶(145℃)。

四段混炼转子转速为24 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 三段混炼胶、硫黄和促进剂→混炼25 s→混炼25 s→混炼20 s→混炼30 s或升温至102℃→排胶。

1.5 性能测试

(1) 采用RPA分析胶料的加工性能。步骤1: 准备工作。试验条件为温度 60℃, 时间 0.5 min, 频率 0.1 Hz, 应变 0.28%。步骤2: 未硫化胶的第1次应变扫描。试验条件为应变范围 0.28%~40%, 时间 2.13 min, 频率 1 Hz, 温度 60℃。步骤3: 未硫化胶的第2次应变扫描。试

验条件同未硫化胶第1次应变扫描。步骤4: 热处理(60℃→160℃→60℃)10 min。步骤5: 热处理胶料的第1次应变扫描。试验条件同未硫化胶第1次应变扫描。步骤6: 热处理胶料第2次应变扫描。试验条件同未硫化胶第1次应变扫描。

(2) 动态力学性能。采用动态热机械分析仪进行分析, 试验条件为: 采用拉伸模式, 静态应变 7%, 动态应变 0.25%, 频率 10 Hz, 温度范围 -65~65℃。

(3) 胶料其他性能均按相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表2所示。

表2 胶料的硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	83	58
门尼焦烧时间 t_5 (130℃)/min	14.8	22.6
硫化仪数据(150℃)		
F_L /(dN·m)	3.3	2.2
F_{max} /(dN·m)	19.1	15.0
t_{10} /min	3.2	6.8
t_{50} /min	8.1	11.1
t_{90} /min	21.7	19.3

从表2可以看出, 1[#]配方胶料的门尼粘度和 F_L 较大, 这是因为虽然SE3231的门尼粘度较SOL5130H小, 但SE3231的相对分子质量较小, 其短链分子使末端基数量增多, 即活化改性的基团数量较多, 改性率相对较高。在白炭黑补强体系中, 改性基团直接与白炭黑发生反应, 生成橡胶分子链-填料次级交联体系, 间接增强了橡胶-白炭黑的相互作用, 因此1[#]配方胶料的门尼粘度和 F_L 较大^[4]。2[#]配方胶料的 t_{90} 较短, 这是由于SOL5130H中乙烯基含量较小, 橡胶分子主链中双键较多, 硫化活性较高, 相同硫化体系下表现出较快的硫化速度, 因此2[#]配方胶料的 t_{90} 较短, 硫化速率较大。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出: 1[#]配方硫化胶的耐磨性能好, 这可能与白炭黑的分散情况有关, 双末端基改

表3 硫化胶的物理性能

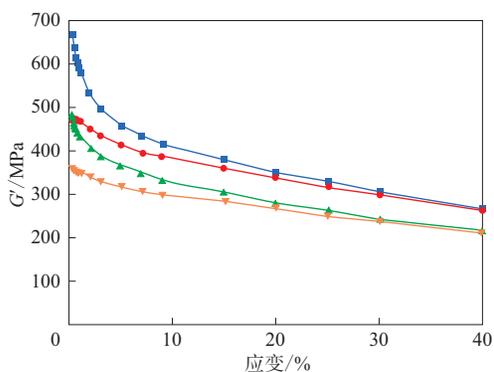
项目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	64	62
10%定伸应力/MPa	0.58	0.55
50%定伸应力/MPa	1.45	1.49
100%定伸应力/MPa	2.54	2.64
200%定伸应力/MPa	5.99	5.84
300%定伸应力/MPa	10.67	9.98
拉伸强度/MPa	17.02	17.38
拉断伸长率/%	427	471
阿克隆磨耗量/cm ³	0.098	0.128

注:硫化条件为150℃×60 min。

性的SE3231使白炭黑具有更好的分散性;1[#]配方和2[#]配方硫化胶的其他各项物理性能差别不大。

2.3 RPA分析

未硫化胶的剪切模量(G')-应变曲线如图1所示。



■—1[#]配方未硫化胶第1次应变扫描;●—1[#]配方未硫化胶第2次应变扫描;▲—2[#]配方未硫化胶第1次应变扫描;▼—2[#]配方未硫化胶第2次应变扫描。

图1 未硫化胶的 G' -应变曲线

从图1可以看出,无论第1次应变扫描还是第2次应变扫描,1[#]配方未硫化胶的 G' 均较大,这与通常情况下利用Payne效应反映填料的分散情况不同,1[#]配方未硫化胶在低应变下的 G' 较大,而在高应变下的 G' 仍较大。这是因为相对于SOL5130H,SE3231具有较高的改性率,双末端基改性促使橡胶分子链与白炭黑间的化学交联点增多,增强了两者间的相互作用,因此1[#]配方未硫化胶的 G' 较大。

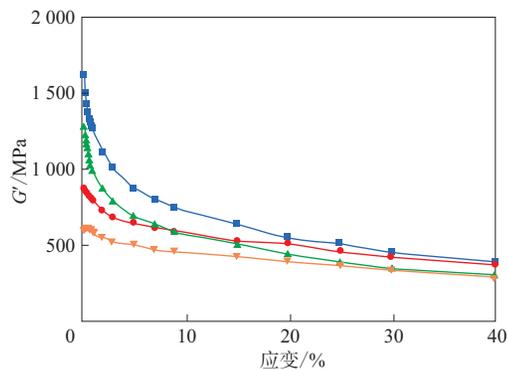
若仅通过1次应变扫描从表观上判断白炭黑的分散情况,也就是局限地使用了Payne效应概念,容易造成错误的判断。本试验通过两次应变扫描,且以两次应变扫描 G' 与横坐标间的面积变化率评价白炭黑的分散情况,结果如表4所示。

表4 未硫化胶的应变扫描结果分析

项目	1 [#] 配方		2 [#] 配方	
	第1次	第2次	第1次	第2次
应变扫描步骤	第1次	第2次	第1次	第2次
G' 与横坐标间的面积	54 431.2	51 762.6	43 362.7	40 665.8
两次扫描的面积差	2 668.6		2 696.9	
面积变化率/%	5		6	

从表4可以看出,1[#]配方未硫化胶和2[#]配方未硫化胶的面积变化率相差较小,单从数值上看,1[#]配方未硫化胶的面积变化率更小,其填料间的相互作用更弱,白炭黑的分散性更好。

未硫化胶经热处理后,白炭黑聚集体发生二次团聚的热历程更短,更容易观测其分散情况。对1[#]配方和2[#]配方未硫化胶进行热处理,热处理胶料的RPA分析结果如图2和表5所示。



■—1[#]配方热处理胶料第1次应变扫描;●—1[#]配方热处理胶料第2次应变扫描;▲—2[#]配方热处理胶料第1次应变扫描;▼—2[#]配方热处理胶料第2次应变扫描。

图2 热处理胶料的 G' -应变曲线

表5 热处理胶料的应变扫描结果分析

项目	1 [#] 配方		2 [#] 配方	
	第1次	第2次	第1次	第2次
应变扫描步骤	第1次	第2次	第1次	第2次
G' 与横坐标间的面积	89 163.7	76 684.8	70 921.5	59 771.9
两次扫描的面积差	12 478.9		11 149.6	
面积变化率/%	14		16	

从图2和表5可知,热处理胶料的RPA分析结果与未硫化胶基本一致。这说明在涉及橡胶分子链-填料间的相互作用时,Payne效应无法正确评价填料的分散性。

2.4 动态力学性能

通常情况下,胶料60和0℃时的损耗因子($\tan\delta$), T_g 或-20℃时的储能模量(E')分别用来表征轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能和雪地抓着性能。硫化胶的动态力学性能如表6所示。

表6 硫化胶的动态力学性能

项 目	1#配方	2#配方
$\tan\delta$		
0 °C	0.243	0.261
60 °C	0.101	0.109
E'		
-20 °C	30.65	29.73
20 °C	11.77	8.24
$T_g/^\circ\text{C}$	-36.7	-38.7

从表6可以看出,2#配方硫化胶的抗湿滑性能和雪地抓着性能略好,滚动阻力稍大。

2.5 成品性能

只更换胎面胶的情况下,采用1#配方和2#配方硫化胶分别试制规格为205/55R16 94V ALL CLIMATE AC-1的轮胎,成品轮胎的性能测试结果见表7。

表7 成品轮胎性能测试结果

项 目	1#配方	2#配方	标准	测试方法
充气外缘尺寸/mm				
外直径	632	632	632(625~639)	GB/T 521—2012
断面宽	213	212	214(205~220)	GB/T 521—2012
磨损标识/mm	1.8	1.8	1.8	GB/T 4502—2016
耐久性试验				GB/T 4502—2016
累计行驶时间/h	70	70	≥ 44	
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏		
高速性能试验				GB/T 4502—2016
条件	270 km·h ⁻¹ ×10 min	270 km·h ⁻¹ ×10 min	250 km·h ⁻¹ ×10 min	
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏		
脱圈阻力/N	14 077	14 269	11 120	GB/T 4502—2016
强度试验				GB/T 4502—2016
破坏能/J			647	
结果	触及未压穿	触及未压穿		

从表7可以看出,1#配方和2#配方轮胎的性能均符合国家安全标准要求。

料试制的成品轮胎均符合国家安全标准要求。

3 结论

(1) 与SSBR SOL5130H相比,SSBR SE3231胶料的门尼粘度较大,硫化胶的耐磨性能较好,白炭黑在橡胶基体中的分散性较好。

(2) 与SSBR SE3231相比,SSBR SOL5130H硫化胶的抗湿滑性能和雪地抓着性能略好,滚动阻力稍大。

(3) 采用SSBR SE3231和SSBR SOL5130H胶

参考文献:

- [1] 中国轮胎商业网. 新欧洲轮胎标签法提案正式发布[OL]. <http://www.chinatiredealer.com/news/show-39304.html>, 2018-06-15.
- [2] 陶燕春,孙征,吴友平,等. 白炭黑补强高乙烯基溶聚丁苯橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 20-24.
- [3] 田健,李红卫,赵红玲. 205/55R16全天候轿车子午线轮胎的设计[J]. 轮胎工业, 2018, 38(7): 413-415.
- [4] 蔡尚脉,陈名行,周志峰,等. 末端基改性溶聚丁苯橡胶在高性能轿车子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2015, 35(7): 410-411.

收稿日期: 2019-01-16

Application of End-group Modified SSBR in Tread Compound of All-season Tire

CHEN Song¹, LI Hongwei¹, LIU Huaqiao¹, ZHENG Kun¹, YUAN Jinqi¹, XU Yan²

[1. TTA (Qingdao) Tire Technology Alliance Co., Ltd, Qingdao 266061, China; 2. Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co., Ltd, Zaozhuang 277300, China]

Abstract: The application of end-group modified solution polymerized styrene-butadiene rubber, SSBR SE3231 with modification on both chain ends and SSBR SOL5130H on only one end, in the tread compound

of all-season tire was investigated. The results showed that, the Mooney viscosity of SSBR SE3231 compound was higher, the wear resistance of SSBR SE3231 vulcanizate was better, and the dispersion of silica in the rubber matrix was better. The wet skid resistance and snow grip performance of SSBR SOL5130H vulcanizate were better, but the rolling resistance was slightly higher. The finished tires manufactured with SSBR SE3231 and SSBR SOL5130H compound met the requirements of national safety standards.

Key words: all-season tire; tread compound; SSBR; end-group modification; Mooney viscosity; processing property; dynamic mechanical property

来自大陆轮胎的更多黄金新产品

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年3月13日报道:

在墨西哥洛斯卡布斯举行的2019年黄金经销商会议上,3款新轮胎被介绍给375家(史上最多)大陆黄金经销商。

(1)CrossContact LX25轮胎(见图1)。该轮胎为大陆畅销的CrossContact LX20轮胎的更新换代产品,具有CrossContact LX20轮胎的优良性能并进行了大幅改进。



图1 CrossContact LX25轮胎

LX25轮胎采用了大陆的最新技术,舒适驾乘技术使轮胎在不牺牲响应性的情况下获得平稳、舒适的驾乘体验。Ecoplus+技术不仅有助于缩短轮胎在潮湿路面上的停留时间,而且延长了轮胎的胎面寿命,减少了燃油消耗。牵引沟槽提高了轮胎的雪地抓着性能。

(2)Continental TerrainContact H/T轮胎(见图2)。该轮胎采用可赋予轮胎强劲耐久性能和卓越抗湿滑性能的TractionPlus+技术,赋予司机安静的驾乘体验。它还具有超深互锁刀槽花纹,在负载情况下提供稳定的操纵性能和制动性能,并在



图2 Continental TerrainContact H/T轮胎

整个轮胎生命周期中提供全天候的抓着性能。

(3)General G-Max Justice轮胎。在未来5年内,大陆集团将向警察局、政府部门和执法机构提供G-Max轮胎家族的最新产品。在轮胎的开发过程中,大陆集团专注于延长胎面寿命,提高轮胎抓着力、响应性能、全天候牵引性能和耐久性能。

(马 晓摘译 吴秀兰校)

一种农用轮胎子口包布胶料及其制备方法

由山东泰山轮胎有限公司申请的专利(公开号 CN 108929466A, 公开日期 2018-12-04)“一种农用轮胎子口包布胶料及其制备方法”,涉及的农业轮胎胎圈包布配方为天然橡胶 95~105,炭黑 32~38,轻质碳酸钙 20~22,氧化锌 4~6,硬脂酸 2.8~3.2,防老剂 3~5,松香 1~2,增粘剂RBP 1~2,脱模剂BR-1 4,20#机油 12~18,硫黄 2.2~2.8,促进剂 1.0~1.4。本发明通过优化胎圈包布胶料配方,增加了轮胎胎圈部位的润滑性,有效地解决了轮胎装配困难的问题,减少了箍坏钢圈,切割胎趾等意外损坏问题,提高了轮胎配套厂家的工作效率。

(本刊编辑部 马 晓)