

两种溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用

陈松¹, 李红卫¹, 兰金华², 刘华侨¹

[1. 特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266061; 2. 江苏通用科技股份有限公司, 江苏 无锡 214000]

摘要: 研究低结合苯乙烯和高乙烯基含量溶聚丁苯橡胶(SSBR) E680与高结合苯乙烯和低乙烯基含量SSBR HP755R在轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与SSBR HP755R胶料相比,SSBR E680胶料的焦烧时间和 t_{90} 缩短;SSBR E680硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度略大;两种胶料挤出工艺性能无明显区别;SSBR E680胶料在0℃时的损耗因子($\tan\delta$)略大,在60℃时的 $\tan\delta$ 略小,表明SSBR E680胶料的抗湿滑性能较好、生热和滚动阻力较低。

关键词: 溶聚丁苯橡胶;结合苯乙烯含量;乙烯基含量;胎面胶;物理性能;流动性;动态力学性能

中图分类号: TQ333.1

文章编号: 2095-5448(2023)02-0074-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.02.0074



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎胎面胶用原材料经历了两次重要的历史性变革。20世纪60年代,由美国Phillips和Firestone公司生产的溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有凝胶少、线性度高、非橡胶组分少以及相对分子质量分布窄等特点,比乳聚丁苯橡胶(ESBR)具有更优异的物理性能和更低的滚动阻力,因此受到广泛关注。20世纪90年代,米其林公司开发了全白炭黑补强体系的绿色轮胎^[1]。随着21世纪欧盟轮胎标签法的实施,为进一步提高白炭黑的分散性,改善轮胎的抗湿滑性能,改性SSBR应运而生^[2]。

目前,SSBR新产品开发的主要方向是苯乙烯和乙烯基含量调节、偶联改性、端基/链中化学改性、双官能团改性、相对分子质量及其分布调整以及苯乙烯受控嵌段等技术,从而调节胎面胶的玻璃化温度(T_g),以达到湿地抓着力、滚动阻力和耐磨等性能优异或者寻求性能的平衡,以适应不同使用条件。日本JSR株式会社与旭化成株式会社是日本著名SSBR生产商,均采用丁基锂作催化剂,通过阴离子聚合生产SSBR,但苯乙烯和乙烯

基含量设计及SSBR改性技术稍有不同。

本工作以白炭黑配方为基础,采用低结合苯乙烯和高乙烯基含量SSBR E680和高结合苯乙烯和低乙烯基含量SSBR HP755R在轮胎胎面胶中的应用,研究不同侧基基团对胶料性能的影响,为 T_g 相同、种类不同的SSBR使用提供参考。虽然通过原材料替换或配方设计得到 T_g 相近的胎面胶,但轮胎性能仍可能存在差别,因此寻找可替换橡胶材料时仍需谨慎对待。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号E680和HP755R(技术参数见表1),日本产品;ESBR,牌号SBR1502,中国石化齐鲁石化公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化燕山石化公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;沉淀法白炭黑HD165MP,索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 配方

SSBR(变牌号) 68.7, SBR1502 35, BR9000 15, 炭黑N234 55, 白炭黑 30, 偶联剂 Si69 4.8, 环保油 5, 防老剂4020和微晶蜡 4, 硫

作者简介: 陈松(1985—),男,山东济宁人,特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师,学士,主要从事轮胎胎面配方研究。

E-mail: chensong1113@126.com

表1 不同牌号SSBR技术参数对比

项 目	SSBR E680	SSBR HP755R
结合苯乙烯质量分数/%	34	40
乙烯基质量分数/%	58	38
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	83	74
SSBR充油量/份	37.5	37.5
$T_g/^\circ\text{C}$	-28	-22
生产工艺	间歇式	连续式
改性情况	有	无

黄和促进剂CBS 3.4,其他 10。

用SSBR E680和SSBR HP755R制备的胶料分别称为1[#]和2[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

BB430(6X60)型密炼机,日本神户制钢所产品;XM-270X(4X40)型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;门尼粘度仪、Premier MDR无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;流动性分析(VMA)仪^[3],特拓(青岛)轮胎技术有限公司产品;动态热机械分析(DMA)仪,日本上岛(上海)有限公司产品。

1.4 试样制备

一段混炼在BB430(6X60)型密炼机中进行,转子转速为50 r·min⁻¹,加料顺序为SSBR、硬脂酸、防老剂、硅烷偶联剂等小料→压压砣30 s→加白炭黑→压压砣至115 °C→提压砣,加环保油、转子转速调至40 r·min⁻¹→140 °C时提压砣、转子转速调至25 r·min⁻¹→150 °C左右排胶。

二段混炼在BB430(6X60)型密炼机中进行,转子转速为45 r·min⁻¹,加料顺序为一段混炼胶→压压砣30 s→加炭黑→135 °C时提压砣→145 °C左右排胶。

终炼胶在XM-270X(4X40)型密炼机中进行,转子转速为25 r·min⁻¹,加二段混炼胶、硫黄和促进剂CBS→提压砣25 s→102 °C左右排胶。

混炼胶在室温下停放12 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 °C×20 min。

1.5 性能测试

1.5.1 门尼粘度、流动性

门尼粘度采用门尼粘度仪测试,转子转速为(2±0.2) r·min⁻¹。

胶料流动性采用VMA仪进行测试,测试温度

100 °C,压力柱压力0.05 MPa,压力柱行程作为测试结果,单位为点^[3]。

1.5.2 动态力学性能

(1)RPA应变扫描条件为频率 10 Hz,温度 60 °C,应变范围 0.28%~45%。

(2)DMA温度扫描条件为频率 10 Hz,预应变 7%,动应变 0.25%,温度范围 -65~60 °C。

1.5.3 其他性能

其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

2.1.1 混炼情况

胶料的混炼工艺参数见表2。

表2 胶料的混炼工艺参数

项 目	1 [#] 配方			2 [#] 配方		
	一段	二段	终炼	一段	二段	终炼
混炼工艺						
混炼时间/s	190	170	96	201	171	94
排胶温度/°C	149	144	102	149	145	103
能量/(kW·h)	0.300	0.253	0.190	0.310	0.247	0.188

一段、二段混炼胶采用温度控制排胶,胶料温度超过145 °C可发生硅烷化反应,反应时间约为50 s。从表2可以看出,2[#]配方胶料的一段混炼时间比1[#]配方胶料多耗时11 s,整体混炼工艺参数差异不大。

2.1.2 硫化特性

胶料的硫化特性见表3。

从表3可以看出,虽然SSBR E680生胶具有较高的门尼粘度,但1[#]和2[#]配方胶料的门尼粘度相差

表3 胶料的硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	74	75
门尼焦烧时间 t_5 (130 °C)/min	19.03	19.83
硫化仪数据(160 °C)		
$F_L/(dN\cdot m)$	3.26	3.29
$F_{max}/(dN\cdot m)$	16.80	17.97
t_{10}/min	3.32	3.56
t_{50}/min	6.30	6.81
t_{90}/min	13.25	13.91
胶料流动性/点	46	60

不大,这可能与白炭黑在SSBR E680中具有较好的分散性有关。与2[#]配方胶料相比,1[#]配方胶料的焦烧时间和 t_{90} 缩短。这是因为白炭黑在SSBR E680中硅烷化反应好,分散水平高,白炭黑吸附促进剂^[5]水平下降,因此胶料硫化速度较快。2[#]配方胶料比1[#]配方胶料的流动性提高,表明使用SSBR HP755R的混炼胶具有较好的加工性能。

2.1.3 挤出状态

1[#]和2[#]配方胶料的挤出状态如图1和2所示。



图1 1[#]配方胎面半部件截面

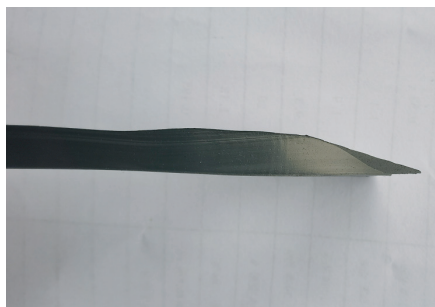


图2 2[#]配方胎面半部件截面

从图1和2可以看出,1[#]和2[#]配方胶料挤出的胎面截面气孔率及表面状况无明显区别,说明胶料的加工工艺性能相近。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:1[#]和2[#]配方硫化胶的硬度、10%,50%和100%定伸应力相差不大;1[#]配方硫化胶的300%定伸应力及拉伸强度略增大,这是因为SSBR E680具有更高的乙烯基含量,与白炭黑相连的活性点较多。与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的阿克隆磨耗量较大、炭黑分散等级增大;从炭黑最大粒径看,这可能与胶料样品及炭黑分散度仪的测试误差有关;2[#]配方硫化胶的撕裂强度较大,

表4 硫化胶的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.180	1.180
邵尔A型硬度/度	65	66
10%定伸应力/MPa	0.76	0.77
50%定伸应力/MPa	1.5	1.5
100%定伸应力/MPa	2.6	2.6
300%定伸应力/MPa	12.1	11.9
拉伸强度/MPa	19.6	18.7
拉伸伸长率/%	454	456
拉伸永久变形/%	28	29
回弹值/%	26	26
阿克隆磨耗量/cm ³	0.147	0.149
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	39
压缩疲劳试验		
初始温度/℃	52.4	54.1
终止温度/℃	73.0	72.4
温度差/℃	20.6	18.3
炭黑分散等级	4.53	5.25
炭黑最大粒径/nm	79.0	64.1

这是因为SSBR HP755R的结合苯乙烯含量较大,由于苯乙烯侧基刚性较大,分子链层面的柔顺性差、内摩擦大^[6]。

2.3 动态力学性能

2.3.1 RPA分析

硫化胶的储能模量(G')-应变曲线和损耗因子($\tan\delta$)-应变曲线分别如图3和4所示。

从图3可以看出:1[#]和2[#]配方硫化胶均显示出典型非线性关系的Payne效应^[7],与2[#]配方硫化胶相比,1[#]配方硫化胶在低应变和高应变条件下 G' 均较小;从最小应变的 G'_0 与最大应变的 G'_{45} 可以看出,1[#]配方硫化胶的 G' 保持率高于2[#]配方硫化胶。这表明1[#]配方硫化胶的白炭黑聚集效应小,填料与填料相互作用较弱,表明白炭黑在SSBR E680中具有较好的分散性。

从图4还可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,虽然2[#]配方硫化胶在高应变下的 $\tan\delta$ 较小,但在低应变下的 $\tan\delta$ 较大,一般在7%应变下的 $\tan\delta$ 表征胎面胶的生热大小,故表明2[#]配方硫化胶的生热大,能量损耗更大^[8-9]。

2.3.2 DMA分析

硫化胶的 G' -温度和 $\tan\delta$ -温度数据见表5。

从表5可以看出:1[#]和2[#]配方硫化胶具有相同的 T_g ,这可能与SSBR的改性技术有关,改性SSBR

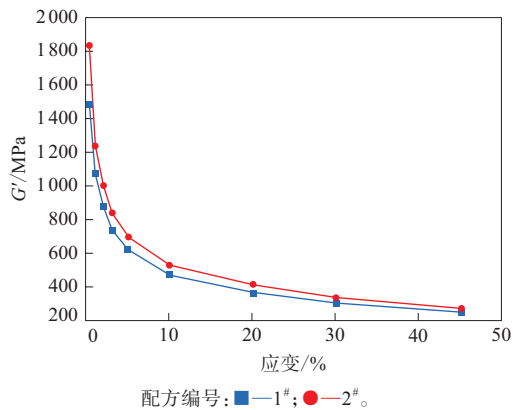


图3 硫化胶的G'-应变曲线

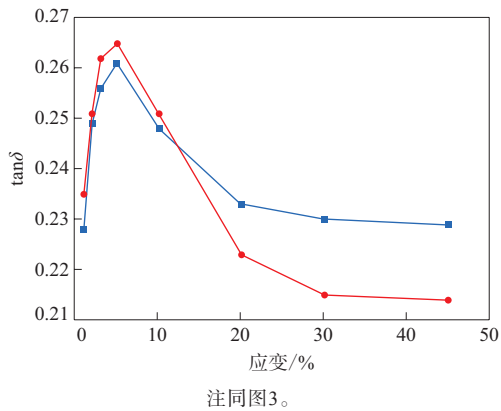


图4 硫化胶的tanδ-应变曲线

表5 硫化胶的G'-温度和tanδ-温度数据

项 目	1#配方	2#配方
0℃时的G'/MPa	53.51	57.36
20℃时的G'/MPa	28.13	31.14
40℃时的G'/MPa	19.36	21.32
60℃时的G'/MPa	15.07	16.60
0℃时的tanδ	0.334	0.321
20℃时的tanδ	0.257	0.258
40℃时的tanδ	0.219	0.223
60℃时的tanδ	0.186	0.193
T _g /℃	-21.8	-21.8

具有较多活性点,与填料形成的补强网络影响了链段运动;与1#配方硫化胶相比,2#配方硫化胶在0℃时的tanδ减小,表明其抗湿滑性能有所下降^[10-11];2#配方硫化胶在60℃时的tanδ增大,表明其滞后性提高,滚动阻力增大^[12];在不同温度下,2#配方硫化胶的G'均大于1#配方,这是因为SSBR HP755R的结合苯乙烯含量较高且苯乙烯侧基刚性较大,导致生热较大。

3 结论

(1)与采用SSBR HP755R的2#配方胶料相比,采用SSBR E680的1#配方胶料的焦烧时间和 t_{90} 缩短;1#和2#配方胶料挤出胎面的气孔率及表面状况无明显区别。

(2)1#和2#配方硫化胶的硬度以及10%,50%和100%定伸应力相差不大;1#配方硫化胶的300%定伸应力及拉伸强度略大。

(3)与1#配方硫化胶相比,2#配方硫化胶在7%应变下的tanδ较大,表明2#配方硫化胶的生热和能量损耗大。

(4)1#和2#配方硫化胶具有相同 T_g ;与2#配方胶料相比,1#配方硫化胶在0℃时的tanδ略大,在60℃时的tanδ略小,表明1#配方胶料的抗湿滑性能较好、生热和滚动阻力较低。

参考文献:

[1] 胡育林,梁滔,张华强,等. 溶聚丁苯橡胶改性技术及国内发展趋势[J]. 橡胶工业,2011,58(8):505-511.

[2] 齐玉霞. 溶聚丁苯橡胶改性技术研究进展[J]. 轮胎工业,2015,35(6):323-327.

[3] 刘华侨,杨京辉,陈松,等. VMA1000胶料流动性分析仪在橡胶加工中的应用[J]. 世界橡胶工业,2014,41(12):31-35.

[4] JOUAULT N, VALLAT P, DALMAS F, et al. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites: Long-range effects in rheology[J]. Macromolecules, 2009, 42(6):2031-2040.

[5] 孙连文. 大分子表面活性剂改性白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.

[6] 王岚. 溶聚丁苯橡胶分子的结构特征及苯乙烯含量对胎面胶使用性能的影响[J]. 世界橡胶工业,2017,44(6):23-26.

[7] 王宝山,周宏斌,丁元强,等. 炭黑混炼胶和白炭黑混炼胶的结合橡胶及Payne效应研究[J]. 橡胶科技,2017,15(7):17-23.

[8] 王宝山,杨旭,王磊,等. 应用橡胶加工分析仪研究白炭黑胶料的硅烷化反应和填料聚集[J]. 橡胶工业,2022,69(1):11-16.

[9] 邵红琪,贺昊皓,尉行,等. 橡胶-填料相互作用对溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合材料力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019,35(10):90-95,101.

[10] 王元霞. 轮胎胎面胶抗湿滑性能及其机理的研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.

[11] 彭博,刘敬锐,王庆国. 微纳米辐射交联橡胶粒子对轮胎胎面胶抗湿滑性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2022,43(2):79-84.

[12] 徐文龙,孙鲁,于海洋,等. 笼形低聚倍半硅氧烷在轿车轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(7):421-424.

收稿日期:2022-09-17

Application of Two Kinds of SSBR in Tire Tread Compound

CHEN Song¹, LI Hongwei¹, LAN Jinhua², LIU Huaqiao¹

[1. TTA (Qingdao) Tire Technology Co., Ltd, Qingdao 266061, China; 2. Jiangsu General Science Technology Co., Ltd, Wuxi 214000, China]

Abstract: In this study, the application of two kinds of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) E680 and HP755R, in tire tread compounds was studied. SSBR E680 had low bound styrene content and high vinyl content, while SSBR HP755R had high bound styrene content and low vinyl content. The results showed that, compared with SSBR HP755R, the scorch time and t_{90} of the SSBR E680 compound were shorter, and the modulus at 300% elongation and tensile strength of the SSBR E680 vulcanizate were slightly higher. There was no obvious difference in the extrusion process properties between the two. Meanwhile, the loss factor ($\tan\delta$) of the SSBR E680 compound at 0 °C was slightly larger, and its $\tan\delta$ at 60 °C was slightly smaller which indicated that the SSBR E680 compound had better wet skid resistance, lower heat build-up and lower rolling resistance.

Key words: SSBR; bound styrene content; vinyl content; tread compound; physical property; fluidity; dynamic mechanical property

益阳橡胶机签订历史最大订单

日前,益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡胶)与国内某大型橡胶集团公司举行了橡胶轮胎机械装备签约仪式,合同总金额近2亿元,采购设备包括多台人工智能(AI)控制GE580/GE1000T型超大型串联密炼机、AI控制GN300型终炼密炼机、AI控制XJY-ZS936/416型双螺杆挤出压片机、129.54 cm(51英寸)S1天平式伺服液压硫化机和132.08 cm(52英寸)S1框架式液压硫化机等。这些设备将用于客户的智能化工厂改造项目。

该橡胶集团公司表示,智能化工厂改造项目集AI控制、绿色环保、高效节能为一体,着力打造轮胎行业的“黑灯工厂”、标杆工厂,项目中所选用的设备均来自于国内外高水准的供应商。

近年来,益阳橡胶立足密炼机技术优势,贴合行业发展的前沿趋势与市场需求,大力加强大规格串联式密炼机和大型切线系列密炼机产品的创新研制与市场应用推广,形成了丰富的产品组合。其中,GE420/GE800T型串联式密炼机和GE580/GE1000T型串联密炼机以大产量、高效率、

低能耗的优秀表现赢得了客户的高度认可。与传统密炼机相比,GE580/GE1000T型串联密炼机特别适用于白炭黑填充量大的胶料的混炼,填料分散度较好,是生产低滚动阻力绿色轮胎的首选炼胶设备,与传统切线型密炼机相比优势更加明显,其产能提高1倍以上,粉尘排放量减少约60%,节能20%~50%,节油约60%,炼胶操作人员减少50%。

此次合同中涉及的密炼机均采用了最先进的高压交流永磁半直驱以及全伺服液压驱动技术,也就是静音式驱动技术,减速机由3级传动减少为1级传动,电动机最高转速不超过300 r·min⁻¹,同时取消了减速机稀油站和电机风机,噪声降低10~15 dB(A);伺服液压系统使得液压系统控制原理简单可靠、精度高、速度快,节能降噪;密炼机和双螺杆在轮胎行业中首次采用AI控制,同时也可采用手动控制、遥控控制系统;工厂服务器上设有AI控制平台,智能炼胶控制系统和密炼机设备智能运维模型的保存、更新、优化、管理承载在平台上,同时也支持云端部署。

(郑良明 陈建绥)