低苯乙烯含量溶聚丁苯橡胶在载重子午线轮胎胎冠胶中的应用

于志勇
（三角轮胎股份有限公司，山东 威海 264200）

摘要：研究低苯乙烯含量溶聚丁苯橡胶（SSBR）在载重子午线轮胎胎冠胶中的应用。结果表明：在载重子午线轮胎胎冠胶中采用低苯乙烯含量SSRR/天然橡胶（NR）/顺丁橡胶（BR）（并用比20/60/20）并用胶、白炭黑/炭黑并用补强体系，辅以低温混炼技术，胶料的抗撕裂性能、耐屈挠性能和耐老化性能好，老化后动态弹性模量增长率较小，成品轮胎的滚动阻力小，耐磨性能好。

关键词：溶聚丁苯橡胶；载重子午线轮胎；胎冠胶；弹性模量；滚动阻力；低温混炼工艺

丁苯橡胶（SBR）是苯乙烯与丁二烯的共聚物，是最大的通用合成橡胶品种之一，其加工性能和物理性能接近天然橡胶（NR），耐磨、耐热和耐老化性能更佳，在轮胎等领域应用广泛。SBR按合成方法可分为乳液聚合丁苯橡胶（ESBR）和溶液聚合丁苯橡胶（SSBR）。ESBR采用自由基聚合，生产技术成熟，产品质量稳定，品种牌号齐全，发展已过鼎盛时期。SSBR采用阴离子活性聚合，具有相对分子质量分布窄、顺式结构含量高、耐磨性能优异、抗湿滑性能好和滚动阻力小的特点，是轮胎胎面胶用理想原材料，发展正处于稳步上升阶段。

由于在抗湿滑性能和滚动阻力方面具有优势，SSBR在轿车子午线轮胎中的应用越来越广泛，但在载重子午线轮胎中的应用较少。随着欧盟和日本等国家和地区轮胎标签法规的实施，未来C3类轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能要求会更高，因此载重子午线轮胎有必要借鉴轿车子午线轮胎应用SSBR的成功经验。

目前大部分SSBR苯乙烯含量为25%~40%，乙烯基含量为20%~65%，玻璃化温度（T_g）一般在-40 ℃以上。应用这类SSBR的载重子午线轮胎胶料存在物理性能差、生热高、滚动阻力大和耐低温性能不佳等问题。市场上已经出现苯乙烯含量为15%～35%、乙烯基含量为15%～30%、T_g在-70 ℃～-50 ℃之间的非充油低苯乙烯含量SSBR。本工作研究低苯乙烯含量溶聚丁苯橡胶（SSBR）在载重子午线轮胎胎冠胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶（NR），牌号STR20，泰国产品；顺丁橡胶（BR），牌号9000，中国石化齐鲁分公司产品；低苯乙烯含量SSBR，进口产品；SBR1502，国内产品；白炭黑955，无锡恒亨白炭黑有限责任公司产品；炭黑N234，江西黑猫炭黑股份有限公司产品；环保油NYTEX 4700，尼纳斯石油有限公司产品；偶联剂Si69，赢创德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机，沈阳橡胶机械有限公司产品；TMS一次法自动炼胶系统，益阳橡胶塑料机械

表1 配方 份

组 分	配方A	配方B	配方C	配方D
NR	80	60	70	70
SSBR	0	20	0	30
SBR1502	0	0	30	0
BR9000	20	20	0	0
炭黑/白炭黑	56	56	56	56
硫化剂	3.0	3.0	3.0	3.0
其它	15.0	15.0	15.0	15.0

集团有限公司产品；MDR2000硫化仪，美国阿尔法科技有限公司产品；TS-2000M型电子拉力机，台湾高铁检测仪器有限公司产品；动态力学分析仪（DMA），美国TA公司产品；轮胎高速/耐久性能试验机，天津赛象科技股份有限公司产品；轮胎滚动阻力试验机，德国TS公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料混炼在开炼机上进行，加料顺序为：生胶→炭黑、白炭黑→环保油→氧化锌等小料→硫黄和促进剂→下片。

大配合试验胶料混炼在TMS一次法自动炼胶系统上进行。胶料混炼先在GK320E型啮合型密炼机中进行，转子转速50 r·min^{-1}，压砣压力0.7 MPa，混炼工艺：生胶→压压砣（35 s）→炭黑、白炭黑、活性剂和防老剂→压压砣（45 s）→提压砣（7 s）→压压砣（30 s）→排胶（160 ℃）。后续混炼在开炼机上进行，混炼工艺：密炼胶→捣胶（40 s）→1/3硫黄和促进剂→捣胶（100 s）→1/3硫黄和促进剂→捣胶（100 s）→1/3硫黄和促进剂→捣胶（500 s）→排胶（80 ℃）。

要说明的是，炼胶工艺对胶料性能有重要影响。尽管早已认识到填料-聚合物和填料-填料相互作用的重要性，但是如何在混炼工艺方面提高填料-聚合物相互作用的报道却非常少。传统密炼机在混炼状态下，混炼温度可达到160 ℃。当温度超过130 ℃后，聚合物粘度急剧下降呈现粘性流体，聚合物与填料之间剪切力下降，大大降低填料与聚合物之间的相互作用，降低填料在聚合物中的分散程度。另一方面由于聚合物对化学、机械氧化和温度降解非常敏感，为提高填料-聚合物相互作用，可采用长时间混炼，当混炼温度超过130 ℃会导致聚合物分子链断裂严重，胶料物理性能明显下降，因此降低混炼温度对提高胶料综合性能有利。TMS一次法自动炼胶工艺技术综合了密炼机和开炼机混炼优点，大大降低了胶料混炼温度，混炼温度主要集中在80~90 ℃，炭黑分散程度提高，胶料物理性能提高。

1.5 性能测试

胶料各项性能按相应国家标准进行测试。动态力学性能采用动态力学分析仪进行测试，预应力1.0 MPa，应变10%，频率30 Hz，温度30~100 ℃，升温速度3 ℃·min^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

SSBR的理化分析结果如表2所示。从表2可以看出，SSBR的苯乙烯含量和T_g较低。

表2 SSBR的理化分析结果

项 目	测试结果	指标
门尼粘度[ML（1+4）100 ℃]	70	65~75
挥发物含量/%	0.08	0~0.60
有机酸含量/%	0.75	0.50~1.30
苯乙烯含量/%	15.0	13.0~17.0
乙烯基含量/%	15.1	13.0~17.0
T_g/℃	-72	-73~-71

2.2 胶料性能

小配合胶料物理性能如表3所示。大配合试验胶料物理性能如表4所示，屈挠30万次后裂口情况如图1所示，动态力学性能如图2和3所示，老化后动态弹性模量增长率如图4所示。根据WLF方程，高频下60 ℃的滞后损耗因子（tanδ）与滚动阻力有关，60 ℃时tanδ小的胶料有利于降低轮胎的滚动阻力。

从表2和3、图1~4可以看出：配方D和配方B胶料的拉断伸长率和撕裂强度优于配方A胶料，与配方C胶料相当；配方B胶料屈挠30万次后裂口增长

表3 小配合试验胶料物理性能

项 目	配方A	配方B	配方C	配方D
门尼粘度[ML（1+4）100 ℃]	68	67	65	63
门尼焦烧时间t_5（120 ℃）/min	23	22	27	25
硫化仪数据（150 ℃）				
M_L/（dN·m）	11.3	10.8	10.2	9.9
M_H/（dN·m）	46.5	50.8	47.0	49.7
t_{10}/min	6.85	6.58	6.55	6.75
t_{90}/min	13.97	13.45	12.20	12.18
硫化胶性能（150 ℃×30 min）				
邵尔A型硬度/度	65	66	69	71
100%定伸应力/MPa	2.3	2.1	2.6	2.0
300%定伸应力/MPa	10.9	9.9	11.2	9.8
拉伸强度/MPa	26.0	25.6	26.3	27.5
拉断伸长率/%	568	581	600	585
撕裂强度/（kN·m^{-1}）	53	66	83	98
阿克隆磨耗量/cm^3	0.211	0.153	0.211	0.222
DIN磨耗指数	134	159	142	147
裂口增长率（3.6万次）/%	28.7	20.6	39.4	35.2
回弹值/%	38	38	32	35
100 ℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	70	68	72	70
100%定伸应力/MPa	3.2	3.6	2.9	2.4
300%定伸应力/MPa	13.7	11.5	12.6	11.2
拉伸强度/MPa	20.2	21.7	22.8	23.1
拉断伸长率/%	505	513	542	557
撕裂强度/（kN·m^{-1}）	65	70	97	100
阿克隆磨耗量/cm^3	0.296	0.226	0.237	0.253

表4 大配合试验胶料物理性能

项 目	配方A	配方B	配方C	配方D
门尼粘度[ML（1+4）100 ℃]	67	66	65	64
门尼焦烧时间t_5（120 ℃）/min	21	20	25	23
硫化仪数据（150 ℃）				
M_L/（dN·m）	10.7	10.5	10.1	9.4
M_H/（dN·m）	46.5	51.3	48.0	50.6
t_{10}/min	6.83	6.10	6.67	6.83
t_{90}/min	13.75	12.63	13.00	12.93
硫化胶性能（150 ℃×30 min）				
邵尔A型硬度/度	65	66	70	71
100%定伸应力/MPa	2.2	1.9	2.5	2.2
300%定伸应力/MPa	11.0	9.0	11.3	10.0
拉伸强度/MPa	26.2	26.0	26.7	27.6
拉断伸长率/%	550	594	610	590
撕裂强度/（kN·m^{-1}）	55	69	85	95
阿克隆磨耗量/cm^3	0.200	0.147	0.199	0.206
DIN磨耗指数	141	167	152	161
裂口增长率（3.6万次）/%	28.9	21.1	35.7	37.8
回弹值/%	39	40	33	36
100 ℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	69	69	71	70
100%定伸应力/MPa	3.3	2.7	2.8	2.5
300%定伸应力/MPa	13.4	10.5	12.1	11.6
拉伸强度/MPa	21.1	22.3	22.4	23.7
拉断伸长率/%	521	554	550	577
撕裂强度/（kN·m^{-1}）	68	79	97	99
阿克隆磨耗量/cm^3	0.278	0.238	0.218	0.255

率小于配方C和配方D胶料，与配方A胶料相当；配方B胶料的动态滞后损失小于配方C，与配方A相当；配方D胶料的动态弹性模量高于配方C和配方A胶料，配方D和配方B胶料老化后动态弹性模量增长率较小，说明胶料耐老化性能较好；综上所述，使用SSBR的胶料物理性能和动态力学性能综合了SBR1502和BR的优势。

2.3 成品性能

采用4个配方胶料试制295/80R22.5-16PR TRS02载重子午线轮胎并进行成品性能测试。经过检验，试验轮胎的外缘尺寸达到国家标准要求；配方A和配方B试验轮胎的高速性能均超过120 km·h^{-1}，耐久性能达到100 h以上，超出国家标准要求。轮胎的滚动阻力系数如表5所示，配方B轮胎的滚动阻

（a）配方A （b）配方B （c）配方C （d）配方D

图1 大配合试验胶料屈挠30万次后裂口增长情况

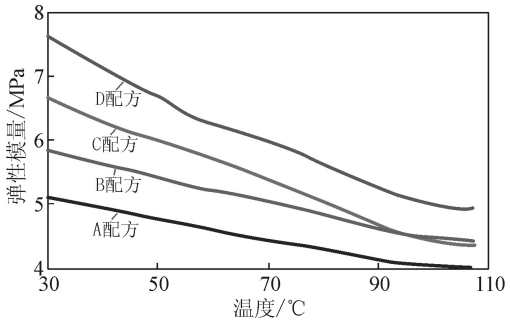

图2 大配合试验胶料的动态弹性模量

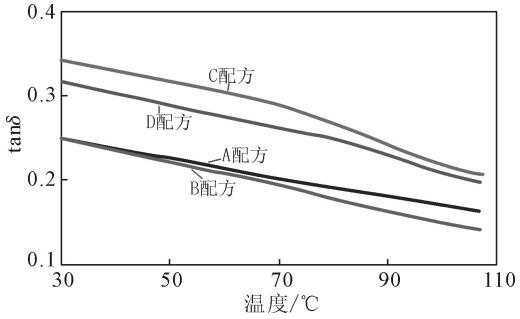

图3 大配合试验胶料的滞后性能

力系数较小。

为考察耐磨性能，2013年3月选择配方A和配方B试验轮胎在湖北地区进行装车道路试验，车型为宇通客车，行驶路线武汉至沈阳。配方A试验轮胎的单耗为19117 km·mm^{-1}，配方B试验轮胎的单耗为21001 km·mm^{-1}，配方B试验轮胎的耐磨性能较配方A试验轮胎提高近10%。

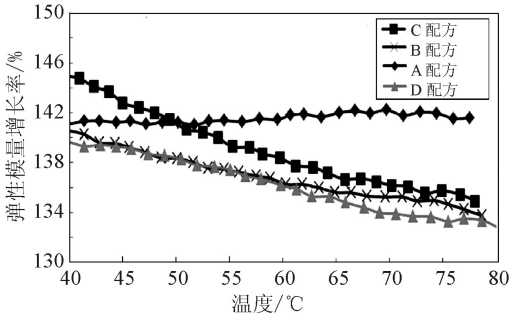

图4 大配合试验胶料老化后动态弹性模量增长率

表5 成品轮胎的滚动阻力

样 品	滚动阻力系数/(kg·t^{-1})	样 品	滚动阻力系数/(kg·t^{-1})
配方A轮胎	5.83	配方C轮胎	6.19
配方B轮胎	5.78	配方D轮胎	6.01

3 结论

在载重子午线轮胎胎冠胶中采用低苯乙烯含量SSRR/NR/BR（并用比20/60/20）并用胶和白炭黑/炭黑并用补强体系，辅以低温混炼技术，胶料的抗撕裂性能、耐屈挠性能和耐老化性能好，老化后动态弹性模量增长率较小，成品轮胎的滚动阻力小，耐磨性能较NR/BR胎冠胶轮胎提高10%。

Application of Low Styrene Content SSBR in Tread of TBR Tire

Yu Zhiyong
（Triangle Tire Co., Ltd., Weihai 264200, China）

Abstract: The application of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) with low styrene content in the tread compound of TBR tire was investigated. In the compound, SSBR, NR and BR were blended at the ratio of 20/60/20. Reinforcing fillers were blend of silica and carbon black. The compound was processed by cold mixing process. The experimental test results showed that the tear resistance, flex resistance and aging resistance of the compound were good, and the increase of dynamic elastic modulus after aging was small. The finished tire showed low rolling resistance and good wear resistance.

Keywords: SSBR; TBR tire; tread; elastic modulus; rolling resistance; cold mixing process