

通用型及官能化溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的应用

王旭¹, 李实会¹, 张建国¹, 张新军²

(1. 中国石化巴陵石化合成橡胶事业部, 湖南 岳阳 414014; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 研究国产通用型及官能化溶聚丁苯橡胶(SSBR)在高性能轮胎胎面胶中的应用, 并与乳聚丁苯橡胶(ESBR)和进口SSBR进行对比。结果表明: 与ESBR胶料相比, 通用型SSBR胶料的定伸应力和拉伸强度较低, 但抗湿滑性能明显提高, 滚动阻力降低; 与通用型SSBR和进口SSBR胶料相比, 官能化SSBR胶料的物理性能变化不大, 加工性能有所提高, 抗湿滑性能改善, 滚动阻力明显降低。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 官能化; 高性能轮胎; 胎面胶; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.1; U463.341⁺.4/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2019)07-0409-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.07.0409

溶聚丁苯橡胶(SSBR)主要用于轿车轮胎胎面胶, 其特有的分子结构赋予轮胎较低的生热和滚动阻力以及较高的湿滑抓着牵引力^[1]。自2012年欧盟颁布ECE R117-E MAKR和(EC)NO 1222/2009和1235/2011轮胎标签法对应的A—G 7个等级以来, 2013—2015年各轮胎企业采用SSBR作为胎面胶主体材料, 使轮胎在能效和抗湿滑性能方面均有提升。2017年中国轮胎企业采用通用型SSBR生产出B/C级半钢轮胎(即抗湿滑性能为B级, 滚动阻力为C级), 而对于高效节能型(A/B级)轮胎, 市场渗透率依然小于1%; 针对抗湿滑性能, 达到A级的轮胎比例仍较低。2018年欧盟标签法再次更新: 2020年提出双B级(即抗湿滑性能和滚动阻力均为B级)半钢轮胎草案; 对于全钢轮胎也要求具有抗湿滑性能和滚动阻力系数的安全标准, 2022年将全面实施这一标准。2030年所有型号轮胎的燃油效率都达到B级, 而不是C级, 则潜在的节能为610万t油当量^[2]。研究表明: 每提高一个滚动阻力等级, 每条轮胎每5万km可节省17 L汽油, 每辆轿车可节省68 L汽油; 每条全钢载重轮胎每10万km可以节省柴油80~100 L; 若提高一个抗

湿滑性能等级, 刹车距离就能缩短3~5 m。

近20年来, 科研人员对高性能轮胎用SSBR的开发研究从未间断, 欧盟再次提出的“双B”法规, 不仅对轮胎企业, 同时对合成橡胶厂也提出了新的挑战。当前官能化合成橡胶和分子设计及其序列结构控制、轮胎制造配方及工艺技术是突破的关键, 而高度官能化SSBR是满足这一法规的基本要素之一。

轮胎生产企业对官能化、智能化的橡胶材料需求十分迫切, 国内外橡胶合成及轮胎应用研究主要涉及橡胶分子链“首-末”两端或分子链中含有极性官能团的SSBR和顺丁橡胶(BR)。这些官能化基团主要由氧、硫、氮、锡、硅、磷等原子组成, 这类基团在橡胶分子中的端基含量、浓度或官能度与Payne效应相关, 复合材料中引入的官能化基团增强了其与白炭黑的亲和性, 使复合材料中的炭黑/白炭黑分散得更加均匀^[3]。另外, 极性官能团还减小了硫化后网络大分子最终交联点到链端的惰性单元的长度和浓度, 被基团“钝化”的大分子长链节可有效参与周期性形变弹性回复, 因此减少了轮胎的滞后损失, 降低了生热^[4-5]。

本工作对不同品种的通用型SSBR和不同官能度的SSBR及其复合材料的性能进行研究, 以期为高性能轮胎的研发提供参考。

作者简介: 王旭(1985—), 男, 湖北天门人, 中国石化巴陵石化合成橡胶事业部工程师, 学士, 主要从事丁苯橡胶生产技术管理工作。

E-mail: wangxu. blsh@sinopec.com

1 实验

1.1 主要原材料

乳聚丁苯橡胶(ESBR), 牌号1712, 中国石化齐鲁石化公司橡胶事业部产品。BR9000; SSBR2060; ZY-SSBR2565, 填充环保芳烃油(TDAE), 属非官能化型; 首-末端官能化SSBR, 基团端封率不小于75%, 基团由氧、氮、硅原子组成; 链中端官能化SSBR, 分子链中每100 g生胶的官能团含量为0.01~0.02 mol, 基团由氧、氮、硅组成; 中国石化巴陵石化公司合成橡胶事业部产品。SSBR, 牌号VSL5025-2HM, 填充TDAE油, 属非官能化型, 德国朗盛公司产品。SSBR, 牌号Y-031, 相对分子质量为双峰分布, 基团端封率不大于50%, 日本旭化成公司产品。白炭黑ZEOSIL1165, 青岛罗地亚白炭黑有限公司产品。

1.2 试验配方

丁苯橡胶(变品种) 120, BR 40, 白炭黑112, 炭黑N234 8, 氧化锌 4.8, 硬脂酸 2.4, 偶联剂Si69 10, 防老剂4010 2, 防老剂RD 1, 混合蜡 1, TDAE 7, 硫黄 2.4, 促进剂CZ 2.7, 促进剂D 2.3。

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, 上海橡胶机械有限公司产品; M200E型门尼粘度计, 北京友深电子仪器有限公司产品; Maxims820型液相凝胶渗透色谱(GPC)仪, 美国Waters公司产品; TA-MDSC-2901型差示扫描量热(DSC)仪, 美国TA公司产品; DMTA-IV型粘弹谱仪, 美国Rheometric Scientific公司产品; RSS-II型橡胶滚动阻力试验机和RZN-II型橡胶自粘性测定仪, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; Avance-DRX-400MHz型核磁共振扫描仪($^1\text{H-NMR}$), 瑞士BRUKER公司产品。

1.4 试样制备

(1) 基本性能测试样。胶料的混炼工艺采用GB/T 8656—2018中的混炼方法B, 即初炼在密炼机中进行, 终炼在开炼机上进行。

(2) 在高性能轮胎胎面胶中的应用试样。胶料采用三段混炼工艺, 一段混炼密炼机的初始温度为80℃, 转子转速为80 r·min⁻¹, 混炼工艺为:

加入生胶→破胶0.5 min→加入白炭黑和偶联剂Si69→混炼2 min, 中间提压砑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→排胶(165℃以下); 二段混炼密炼机的初始温度为80℃, 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, 混炼3 min→排胶(140℃以下); 三段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 加入二段混炼胶至包辊→加入硫黄和促进剂, 不割刀至吃粉完全, 左右割刀各1次→调小辊距, 薄通打三角包6次, 按规定厚度下片。

试样在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160℃×15 min。

1.5 测试分析

采用GPC仪测试相对分子质量及其分布; 采用DSC仪测定玻璃化温度(T_g), 升温速率为10℃·min⁻¹, 氮气气氛; 采用粘弹谱仪进行硫化胶的动态力学性能分析(DMA), 试验条件为: 温度范围-70~100℃, 升温速率2℃·min⁻¹, 频率10 Hz, 应变0.25%; 采用橡胶滚动阻力试验机测试滚动阻力, 试验负荷为15 kg, 转子转速为400 r·min⁻¹; 采用 $^1\text{H-NMR}$ 进行微观结构分析; 采用橡胶自粘性测定仪测试自粘性, 压合时间为5 s, 压合力为500 g, 扯离速度为20 cm·min⁻¹。

其他性能均按相应的国家标准或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 基本性能

2.1.1 基本特性参数

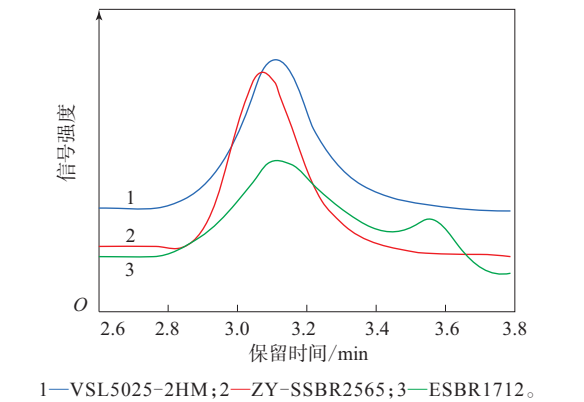
SSBR和ESBR生胶的基本特性参数如表1所示。从表1可以看出, 与进口SSBR相比, 国产官能化SSBR的相对分子质量分布宽, 官能化基团端封率较高, 其他微观结构指标均与通用型SSBR相近。

2.1.2 相对分子质量分布

VSL5025-2HM, ZY-SSBR2565和ESBR1712的GPC谱如图1所示, 相对分子质量及其分布指数如表2所示。

从图1和表2可以看出: VSL5025-2HM和ZY-SSBR2565为单峰宽相对分子质量分布, 而

表1 SSBR和ESBR生胶的基本特性参数							
项 目	VSL5025- 2HM	ZY-SSBR 2565	SSBR 2060	SSBR Y-031	首-末端官能 化SSBR	链中端官能化 SSBR	ESBR 1712
结合苯乙烯质量分数	0.25	0.25	0.20	0.25	0.27	0.25	0.24
乙烯基质量分数	0.63	0.64	0.60	0.57	0.61	0.60	0.13
相对分子质量分布指数	1.67	1.84	1.54	1.56	1.85	1.86	3.41
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	62	61	75	65	65	65	56
填充油质量分数	0.273	0.273					0.273
基团端封率/%				≤50	≥75		
每100 g生胶的官能团含量/mol						0.016	
$T_g/℃$	-28.8	-28.2	-35.6	-15.6	-14.7	-14.5	



1—VSL5025-2HM; 2—ZY-SSBR2565; 3—ESBR1712。

图1 通用型SSBR和ESBR的GPC谱

表2 通用型SSBR和ESBR生胶的相对分子质量及其分布指数			
项 目	VSL5025- 2HM	ZY-SSBR 2565	ESBR 1712
重均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	50.2	52.6	63.7
数均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	30.1	28.6	18.7
相对分子质量分布指数	1.67	1.84	3.41

ESBR1712为双峰宽相对分子质量分布。

2.2 应用性能

2.2.1 通用型SSBR与ESBR胶料性能对比

VSL5025-2HM, ZY-SSBR2565和ESBR1712胶料的加工性能和硫化胶的物理性能如表3所示,硫化胶的DMA数据如表4所示,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子。

从表3可以看出:与ESBR胶料相比,通用型SSBR胶料的定伸应力和拉伸强度均较低;结合图1发现,ESBR1712呈双峰相对分子质量分布,且低相对分子质量含量较大,但仍能表现出良好的加工性能,这得益于ESBR1712分子链的缠结度较高,而ZY-SSBR2565与ESBR1712和VSL5025-2HM相比,混炼过程中对白炭黑的吃粉性和熔体弹性均较为适宜,这得益于ZY-SSBR2565有较宽

表3 通用型SSBR和ESBR胶料的加工性能和硫化胶的物理性能			
项 目	VSL5025- 2HM	ZY-SSBR 2565	ESBR 1712
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	78	78	70
初炼胶吃粉性	一般	较好	一般
弹性记忆效应	较小	适中	较大
薄通时力道	不足	足	相对最大
薄通时操控性(45 ℃)	手感顺滑	得心应手	得心应手
终炼胶粘性	有点粘	不粘	不粘
加工性能	一般	较好	较好
邵尔A型硬度/度	67	64	69
300%定伸应力/MPa	10.1	9.8	10.8
拉伸强度/MPa	16.1	16.2	19.2
拉伸伸长率/%	420	438	461
拉断永久变形/%	20	12	16

表4 通用型SSBR和ESBR硫化胶的DMA数据			
项 目	VSL5025- 2HM	ZY-SSBR 2565	ESBR 1712
$T_g/℃$	-15.0	-14.0	-29.7
$\tan\delta$			
0 ℃	0.381 3	0.368 8	0.254 7
60 ℃	0.160 8	0.156 9	0.174 4

的相对分子质量分布和分子结构中有较长的支化链,ZY-SSBR2565分子在剪切作用下分子链解缠,缠结度下降,粘度变小,从而加快了白炭黑和粉料对胶料的润湿速度,因此表现出良好的加工性能^[6-7],同时硫化胶的物理性能也不亚于进口SSBR。

从表4可以看出:ZY-SSBR2565胶料的滚动阻力比VSL5025-2HM胶料稍低,比ESBR1712胶料降低了10%;ZY-SSBR2565和VSL5025-2HM胶料的抗湿滑性能比ESBR1712胶料提高了44.8%以上。

综上所述,通用型SSBR是高性能轮胎标釜法中抗湿滑性能B级、滚动阻力C级的基本胶种。

2.2.2 通用型和官能化SSBR胶料的基本性能

通用型和官能化SSBR胶料的加工性能和硫

化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出,首-末端官能化SSBR的加工性能优于SSBR2060,SSBR分子中的极性基团与白炭黑有较好的相容性,这有利于减弱Payne效应,同时表现出良好的物理性能^[8]。

2.2.3 通用型和官能化SSBR胶料的动态力学性能

2.2.3.1 DMA

通用型和官能化SSBR胶料的DMA如表6所示,其中 E'' 为损耗模量。

表5 通用型和官能化SSBR胶料的加工性能和硫化胶的物理性能

项 目	ZY-SSBR2565	SSBR2060	SSBRY-031	首-末端官能化SSBR	链中端官能化SSBR
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	78	76	76	78	79
初炼胶吃粉性	较好	一般	较好	较好	较好
弹性记忆效应	适中	较小	适中	较大	较大
薄通时力道	足	弱	一般	足	相对最大
薄通时操控性(45℃)	可控	一般	可控	可控	可控
混炼胶剥离力/N	5.74	5.54	7.67	8.65	8.43
邵尔A型硬度/度	64	66	67	67	68
300%定伸应力/MPa	9.8	10.4	9.8	10.6	10.2
拉伸强度/MPa	16.2	15.2	16.2	15.2	16.2
拉断伸长率/%	438	428	438	428	424
拉断永久变形/%	12	12	12	16	16

表6 通用型和官能化SSBR硫化胶的DMA数据

项 目	ZY-SSBR 2565	SSBR 2060	SSBR Y-031	首-末端官能化SSBR	链中端官能化SSBR
$\tan\delta$					
0℃	0.223	0.183	0.238	0.286	0.285
20℃	0.174	0.157	0.160	0.159	0.154
60℃	0.117	0.122	0.102	0.096	0.083
E'' /MPa					
-20℃	129.1	83.7	126.6	139.6	132.4
0℃	45.2	45.7	39.6	34.1	37.2
20℃	30.8	34.8	28.0	22.0	21.3
T_g /℃	-19.8	-33.6	-22.7	-19.7	-19.8

从表6可以看出:与通用型SSBR相比,官能化SSBR的抗湿滑性能和滚动阻力性能均得到明显改善;首-末端官能化SSBR相比通用型ZY-SSBR2565的抗湿滑性能提高了28.2%,滚动阻力性能提高了17.9%;相比半官能化Y-031的抗湿滑性能提高了20.2%,滚动阻力性能提高了5.9%;链中端官能化SSBR相比半官能化Y-031的抗湿滑性能提高了19.7%,滚动阻力性能提高了18.6%。由此可见,官能化的SSBR胶料是超高性能轮胎的理想材料^[9]。

SSBR2060胶料相比其他胶料在低温时具有较好的模量,同时表现出较低的 T_g ,十分适宜耐低温的雪地轮胎^[10]。

采用官能化SSBR制备的胎面胶,随着温度的升高,其弹性模量逐渐减小,表现出较好的弹性。分析认为,SSBR分子链中引入了“钝化”极性基团,链端“钝化”自由链端增加了填料亲和性好的极性官能团^[11],使官能化的SSBR网络大分子最终交联点到链端之间自由度较大的链节能参与大分子有效的弹性回复,因而在周期性形变中损失的能量不易转化为热,从而减小了胶料的滞后损失,降低了轮胎的滚动阻力^[12]。

2.2.3.2 滚动阻力

通用型和官能化SSBR胶料的滚动阻力性能如表7所示。

从表7可以看出,相比通用型SSBR胶料,官能化SSBR胶料的功率损耗和温升均较低,表现出良好的动态性能。分析认为,SSBR分子链中引入极性基团后,强化了橡胶与活性填料的亲和力,减弱

表7 通用型和官能化SSBR硫化胶的滚动阻力性能

项 目	ZY-SSBR 2565	SSBR 2060	SSBR Y-031	首-末端官能化SSBR	链中端官能化SSBR
功率损耗/($J \cdot r^{-1}$)	4.36	4.22	3.77	3.45	3.17
温升/℃	42.7	41.9	36.6	33.4	29.6

注:试验负荷为30 N。

了炭黑等填料在胶料中的Payne效应,从而减小了胶料的滞后损失,降低了轮胎的滚动阻力^[13-14]。

3 结论

(1)与ESBR胶料相比,通用型SSBR胶料的定伸应力和拉伸强度均较低,但其滚动阻力性能和抗湿滑性能明显提高;国产通用型ZY-SSBR2565胶料的物理性能并不亚于进口SSBR胶料。

(2)与通用型SSBR胶料相比,官能化SSBR胶料不仅保留了原有的基本性能,而且在加工性能有所改善的基础上,其抗湿滑性能也得到了较大提高,特别是滚动阻力性能提高了17.9%,更为优异的是链中端官能化SSBR,相比半官能化的Y-031,其滚动阻力性能提高了18.6%。

(3)国产通用型ZY-SSBR2565可以应对目前轮胎标签法规定的抗湿滑性能B级、滚动阻力C级的标准,首-末端官能化SSBR和链中端官能化SSBR在应对轮胎标签法规定的双B级或更高级法规方面具有明显优势。

参考文献:

- [1] 孙征,吴友平,张立群,等. 硅橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶在胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2017,64(11):674-677.
- [2] 佚名. 白炭黑和炭黑填充胎面胶用的改性合成橡胶[J]. 李汉堂,

译. 现代橡胶技术,2012,38(5):12-17.

- [3] Lawson D F, Stayer M L. Solubilized Anionic Polymerization Initiators[P]. USA:USP 5 616 704,1997-04-05.
- [4] Hergenrother, Bethea W L, Tristram W. Tin Containing Elastomers and Products Having Reduced Hysteresis Properties[P]. EP: EP 0493839B1,1991-12-30.
- [5] 陈益艺,赵素合,张兴英,等. 高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(3):268-273.
- [6] 张志斌,李花婷,张建国,等. 高乙烯基SSBR的制备及性能研究[J]. 橡胶工业,2010,57(9):537-541.
- [7] 王象民. 白炭黑填充溶聚丁苯橡胶的动力学性能[J]. 世界橡胶工业,2011,38(12):14-19.
- [8] 梁红文,任福君,吴小兵,等. 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.
- [9] 王世伟,赵菲,赵树高. 交联网络和填料网络的相互作用对SSBR/BR并用胶性能的影响[J]. 弹性体,2012,22(1):11-14.
- [10] Nordsiek H. The Integral Rubber Concept—an approach to an Ideal Tire Tread Rubber[J]. Kautsch. Gum. Kinet.,1985,38(2):178-185.
- [11] Kainradl P, Kaufmann G. Heat Generation in Pneumatic Tire[J]. Rubber Chemistry and Technology,1976,49(3):823-861.
- [12] 邢立江,张建国,蒋文英,等. 一种端乙烯基环氧聚硅烷改性的多官能化溶聚丁苯橡胶及其制备和应用[P]. 中国:CN 201710755866.7,2017-08-29.
- [13] 张建国,梁红文,李望明. 一种端基改性溶聚丁苯共聚物及其制备方法及应用[P]. 中国:CN 201310078813.8,2017-02-01.
- [14] 张颖,廖桂英,张新军. 多官能化溶聚丁苯橡胶的制备及在节能轮胎中的应用[J]. 世界橡胶工业,2016,40(10):44-51.

收稿日期:2019-02-16

Application of General and Functionalized SSBR in Tread Compound of High Performance Tire

WANG Xu¹, LI Shihui¹, ZHANG Jianguo¹, ZHANG Xinjun²

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

Abstract: The application of domestic general grade and functionalized solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) in the tread compound of high performance tire was studied, and compared with emulsion-polymerized styrene-butadiene rubber (ESBR) and imported SSBR. The results showed that, compared with ESBR compound, the modulus and tensile strength of the general SSBR compound were lower, but the wet-skid resistance was obviously improved and rolling resistance decreased. Compared with general SSBR and imported SSBR compound, the physical properties of functionalized SSBR compound changed little, the processability and the wet-skid resistance were improved, and the rolling resistance decreased significantly.

Key words: solution-polymerized styrene-butadiene rubber; functionalization; high performance tire; tread compound; dynamic mechanical property