

# 不同牌号溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的应用

张静,黄义钢,张锡熙,孙钰,王子琪

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东青岛 266400)

**摘要:**研究4种牌号溶聚丁苯橡胶(SSBR)在高性能轮胎胎面胶中的应用。结果表明:SSBR5251H胶料的门尼粘度较小,加工性能较好,回弹值最大,耐磨性能最好,滚动阻力最小;与SSBR5251H胶料相比,SSBR5360H和SSBR5271H胶料的300%定伸应力增大,回弹值减小,耐磨性能下降,SSBR5360H胶料具有最佳的抗湿滑性能,SSBR5271H胶料具有良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力;SSBR6440H胶料的门尼粘度最大,门尼焦烧时间最短,拉伸强度和撕裂强度最大,耐磨性能良好,与SSBR5271H胶料相比,其玻璃化温度相同,0℃时的损耗因子减小,60℃时的损耗因子和压缩疲劳温升增大,具有较高的滚动阻力和生热。

**关键词:**溶聚丁苯橡胶;高性能轮胎;胎面胶;抗湿滑性能;滚动阻力;耐磨性能;填料网络

**中图分类号:**TQ333.1;TQ336.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-8171(2020)12-0730-05

**DOI:**10.12135/j.issn.1006-8171.2020.12.0730



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

近年来,汽车行业不断发展,轮胎产品消费趋势也逐渐向高品质、高性能、绿色环保轮胎升级<sup>[1]</sup>。随着欧盟标签法的实施,为应对法规要求和满足市场需要,各轮胎生产企业对高性能轮胎的开发越来越重视。高性能轮胎是指在能耗、安全性以及舒适性方面都更加优良的轮胎产品,主要指标包括抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能。研究表明<sup>[2]</sup>,每提高1个抗湿滑性能等级,刹车距离可缩短3~5 m;每提高1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。高性能轮胎对减少交通事故、提高经济效益和社会效益具有积极意义。

目前,高性能轮胎胎面胶使用的生胶包括丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)和天然橡胶(NR)。其中BR的滞后损失小,耐磨性能好,但抗湿滑性能很差;NR的强度高,加工性能好,但抗湿滑性能差,二者均无法满足高性能轮胎的性能要求。SBR根据合成方法分为乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR),与ESBR相比,SSBR的分子结构可以控制,分子链中苯乙烯和丁二烯的含量可以

调节,通过增大分子链中丁二烯的1,2-聚合比例可提高其玻璃化温度( $T_g$ ),改善抗湿滑性能,同时又避免了因增大苯乙烯共聚比例而带来的大体积侧基和高生热<sup>[3-4]</sup>。另外,SSBR因聚合工艺优势,具有较窄的相对分子质量分布和较大的相对分子质量,聚合物中相对分子质量小的成分少,滞后损失小,应用于轮胎胎面胶配方中胶料的滚动阻力低,且抗湿滑性能变化不大,更好地平衡了抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能,成为开发高性能轮胎胎面胶的首选胶种。

本工作选取具有不同微观结构的SSBR作为橡胶基体,并填充高用量高分散性白炭黑,研究不同牌号SSBR对高性能轮胎胎面胶性能的影响,期为高性能轮胎的设计和研发提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

SSBR,牌号SOL5251H,双末端改性,不充油;牌号SOL5360H,双末端改性,不充油;牌号SOL5271H,双末端改性,不充油;牌号SOL6440H,单末端改性,充37.5份环保芳烃油,锦湖石油化学公司产品。高分散性白炭黑,牌号HD 165MP,福建正盛无机材料股份有限公司产品。硅烷偶联

**作者简介:**张静(1989—),女,山东临沂人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,硕士,主要从事子午线轮胎配方设计与开发工作。

**E-mail:**zhangjing@doublestar.com.cn

剂,威海市和谐硅业有限公司产品。环烷油,牌号Nytex4700,瑞典尼纳斯公司产品。

### 1.2 试验配方

SSBR(以干胶计,变牌号) 100,高分散性白炭黑 80,硅烷偶联剂 12.8,环烷油 37.5,活化剂 5,防老剂 3,硫黄 1.5,促进剂 4。

### 1.3 主要设备和仪器

BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;BB-1600IM型密炼机,日本神钢株式会社产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪、PREMIER MDR型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Instron 5965型万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A型硬度计,英国Wallace仪器公司产品;Precisa XB220A型自动比重计和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Digi test II型回弹试验机,德国博锐仪器公司产品;GABOMETER 4000型动态压缩生热试验机和EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器公司产品;DSC3+型差示扫描量热(DSC)仪,梅特勒-托利多公司产品;1260型凝胶渗透色谱,美国安捷伦公司产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,密炼机循环水温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,混炼工艺为:加入SSBR→压砣20 s→加入70%的白炭黑和环烷油、硅烷偶联剂和氧化锌→压砣60 s→加入30%的白炭黑和环烷油、硬脂酸和防老剂→压砣90 s或温度达到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣,清扫→压砣→ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼(自动调整转速)240 s,排胶,开炼机下片冷却。二段混炼转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,密炼机循环水温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,混炼工艺为:加入一段混炼胶→压砣20 s→加入硫黄和促进剂→压砣90 s或温度达到 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶,开炼机打卷、打三角包后下片冷却。

#### 1.4.2 硫化工艺

试样硫化温度为 $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,2 mm试片和DIN磨耗试样的硫化时间为20 min,其他试样的硫化时间均

为30 min。

### 1.5 测试分析

(1)DMA分析。采用拉伸模式,温度扫描试验条件为:温度范围 $-40\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,应变 $7\%\pm 0.25\%$ 。

(2)压缩疲劳温升。测试条件为:负荷 25 kg,冲程 4.45 mm,恒温箱温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,测试时间 25 min。

(3)RPA分析。胶料硫化条件为 $161\text{ }^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$ ,应变扫描试验条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,频率 1 Hz,应变范围 $0.7\%\sim 42\%$ 。

(4)胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生胶性能

4种牌号SSBR的生胶性能如表1所示。

表1 4种牌号SSBR的生胶性能

| 项 目                       | SSBR牌号 |       |       |       |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|
|                           | 5251H  | 5360H | 5271H | 6440H |
| 苯乙烯质量分数 <sup>1)</sup>     | 0.210  | 0.285 | 0.210 | 0.355 |
| 乙烯基质量分数 <sup>1)</sup>     | 0.43   | 0.41  | 0.50  | 0.26  |
| $T_g/^{\circ}\text{C}$    | -30    | -21   | -24   | -26   |
| 重均相对分子质量 $\times 10^{-4}$ | 47.9   | 43.8  | 45.3  | 110.9 |
| 数均相对分子质量 $\times 10^{-4}$ | 31.2   | 31.1  | 33.5  | 48.4  |
| 相对分子质量分布宽度                | 1.54   | 1.41  | 1.35  | 2.29  |

注:1)数据来源于SSBR生产厂家。

从表1可以看出:与SSBR5251H相比,SSBR5360H的苯乙烯质量分数增大0.075,乙烯基质量分数相近;SSBR5271H的苯乙烯质量分数相同,乙烯基质量分数增大0.07;SSBR6440H的苯乙烯质量分数最大,乙烯基质量分数最小。

根据结构决定性能的原理,SSBR5360H和SSBR5271H的性能主要与SSBR5251H进行对比,考察苯乙烯和乙烯基含量增大对胶料动态力学性能的影响。从DSC测试的 $T_g$ 可以看出:SSBR5251H的 $T_g$ 最低,分子链柔顺性最好;SSBR5360H的 $T_g$ 最高,分子链柔顺性最差;SSBR5271H和SSBR6440H的 $T_g$ 相近。后面将对SSBR5271H和SSBR6440H的性能进行对比,考察相近 $T_g$ 下不同微观结构对胶料动态力学性能的影响。

从相对分子质量可以看出,SSBR5251H,SSBR5360H和SSBR5271H的重均相对分子质量均约为45万,相对分子质量分布较窄,低相对分子质量组分少,滞后损失小,有利于保持较低的滚动阻力;SSBR6440H的重均相对分子质量最大,约为110万,相对分子质量分布略宽,说明SSBR6440H的生胶强度较大,加工性能稍差。

## 2.2 硫化特性

4种牌号SSBR胶料的硫化特性如表2所示。

表2 4种牌号SSBR胶料的硫化特性

| 项 目                         | SSBR牌号 |       |       |       |
|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|
|                             | 5251H  | 5360H | 5271H | 6440H |
| 门尼粘度[ML(1+4)<br>100℃]       | 73     | 73    | 76    | 88    |
| 门尼焦烧时间 $t_5$ (127<br>℃)/min | 26.56  | 21.09 | 23.10 | 18.55 |
| 硫化仪数据(161℃)                 |        |       |       |       |
| $F_L$ /(dN·m)               | 2.86   | 2.40  | 2.82  | 3.89  |
| $F_{max}$ /(dN·m)           | 16.04  | 15.63 | 16.22 | 18.51 |
| $F_{max}-F_L$ /(dN·m)       | 13.18  | 13.23 | 13.40 | 14.62 |
| $t_{s2}$ /min               | 3.61   | 3.35  | 3.49  | 2.46  |
| $t_{10}$ /min               | 3.06   | 2.95  | 2.92  | 1.79  |
| $t_{90}$ /min               | 17.26  | 17.59 | 20.97 | 16.79 |

从表2可以看出:SSBR6440H胶料的门尼粘度最大,这与其相对分子质量大、分子链缠结作用强有关,其他3个牌号SSBR因相对分子质量较小,门尼粘度相对较低;SSBR6440H胶料的 $F_{max}-F_L$ 最大,具有最大的交联密度,这可能与其较强的分子间缠结作用有关;SSBR6440H胶料的门尼焦烧时间最短,硫化速度最快,加工安全性稍差。

## 2.3 物理性能

4种牌号SSBR硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 4种牌号SSBR硫化胶的物理性能

| 项 目                        | SSBR牌号 |       |       |       |
|----------------------------|--------|-------|-------|-------|
|                            | 5251H  | 5360H | 5271H | 6440H |
| 密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )   | 1.189  | 1.196 | 1.187 | 1.205 |
| 邵尔A型硬度/度                   | 59     | 59    | 58    | 62    |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.9    | 3.1   | 3.1   | 3.0   |
| 300%定伸应力/MPa               | 15.0   | 16.9  | 16.6  | 14.5  |
| 拉伸强度/MPa                   | 19.2   | 18.9  | 18.1  | 23.2  |
| 拉断伸长率/%                    | 357    | 327   | 313   | 429   |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 33     | 30    | 29    | 43    |
| 回弹值/%                      | 39     | 26    | 30    | 25    |
| DIN磨耗指数 <sup>1)</sup>      | 149    | 125   | 139   | 141   |

注:1) DIN磨耗指数越大,耐磨性能越好。

从表3可以看出,SSBR6440H胶料的硬度最大,其他3个牌号胶料的硬度相近,这主要是因为SSBR6440H胶料的门尼粘度大,加工困难,白炭黑在胶料中的分散性差,形成填料网络,包覆在填料网络内的橡胶大幅度增大有效填料体积分数<sup>[5]</sup>,导致胶料的硬度最大。与SSBR5251H胶料相比,SSBR5360H和SSBR5271H胶料的300%定伸应力增大,拉伸强度相近,回弹值和DIN磨耗指数减小,说明分子链柔顺性变差,耐磨性能下降。与SSBR5271H胶料相比,SSBR6440H胶料的300%定伸应力减小,这与SSBR6440H分子链为单末端改性,橡胶与填料之间的相互作用较弱,而SSBR5271H分子链为双末端改性,橡胶与填料之间的相互作用较强有关,SSBR6440H胶料的拉伸强度和撕裂强度较高,这是因为它具有最大的相对分子质量,相对分子质量越大,聚合物强度越大。

## 2.4 动态力学性能

4种牌号SSBR硫化胶的动态力学性能如表4所示,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子, $E'$ 为储能模量, $G'$ 为剪切储能模量, $\Delta G'$ 为应变0.7%的 $G'$ 与应变42%的 $G'$ 之差。

从表4可以看出,在4种SSBR中,SSBR5251H胶料的 $T_g$ 最低,0℃时的 $\tan\delta$ 最小,说明SSBR5251H胶料的分子链柔性最好,抗湿滑性能最差。与SSBR5251H胶料相比,苯乙烯含量增大的SSBR5360H胶料的 $T_g$ 升高8℃,0℃时的 $\tan\delta$ 增大63%,具有最佳的抗湿滑性能;乙烯基含量增大

表4 4种牌号SSBR硫化胶的动态力学性能

| 项 目                | SSBR牌号 |       |       |       |
|--------------------|--------|-------|-------|-------|
|                    | 5251H  | 5360H | 5271H | 6440H |
| $T_g$ /℃           | -17    | -9    | -12   | -12   |
| $\tan\delta_{max}$ | 1.189  | 1.240 | 1.252 | 1.019 |
| 0℃时                |        |       |       |       |
| $E'$ /MPa          | 12.17  | 19.53 | 14.28 | 26.98 |
| $\tan\delta$       | 0.555  | 0.902 | 0.755 | 0.722 |
| $\tan\delta$ 指数    | 100    | 163   | 136   | 130   |
| 60℃时               |        |       |       |       |
| $E'$ /MPa          | 4.90   | 4.28  | 4.50  | 5.39  |
| $\tan\delta$       | 0.088  | 0.093 | 0.091 | 0.101 |
| $\tan\delta$ 指数    | 100    | 106   | 103   | 115   |
| 压缩疲劳温升/℃           | 20.1   | 18.3  | 19.0  | 21.5  |
| $\Delta G'$ /kPa   | 557    | 535   | 440   | 1152  |

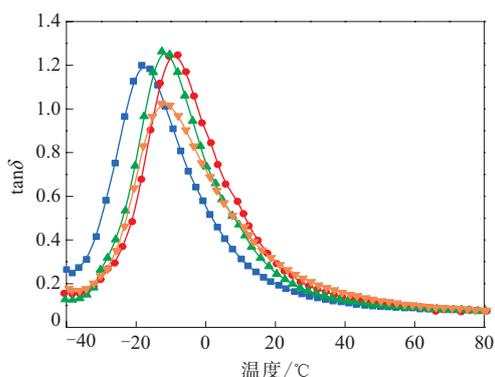
的SSBR5271H胶料的 $T_g$ 升高5℃,0℃时的 $\tan\delta$ 增大36%,抗湿滑性能也明显改善,这表明与乙烯基含量增大相比,苯乙烯含量的增大更有助于提高 $T_g$ ,改善胶料的抗湿滑性能。SSBR5271H和SSBR6440H胶料的 $T_g$ 均为-12℃,但SSBR5271H胶料0℃时的 $\tan\delta$ 比SSBR6440H胶料增大4.6%,说明SSBR5271H胶料的抗湿滑性能略优于SSBR6440H胶料。

在滚动阻力方面,与SSBR5251H胶料相比,SSBR5360H胶料60℃时的 $\tan\delta$ 增大6%,SSBR5271H胶料增大3%,说明苯乙烯或乙烯基含量的增大都会使胶料的滚动阻力增大,但与乙烯基含量增大相比,苯乙烯含量的增大虽更有利于改善胶料的抗湿滑性能,但也会对滚动阻力产生更加不良的影响。与SSBR5271H胶料相比,SSBR6440H胶料60℃时的 $\tan\delta$ 增大11%,说明在相同的 $T_g$ 下,SSBR6440H具有更高的滚动阻力。

4种SSBR胶料的压缩疲劳温升由低到高依次为5360H,5271H,5251H,6440H,说明SSBR6440H胶料的生热较高,这与滚动阻力测试结果一致。

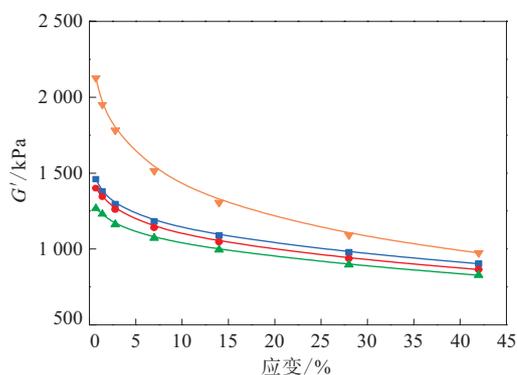
不同牌号SSBR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线和 $G'$ -应变曲线分别如图1和2所示。

从图1可以看出,SSBR5271H和SSBR6440H胶料虽然具有相同的 $T_g$ ,但二者的 $\tan\delta$ -温度曲线存在较大差异。SSBR5271H胶料具有更大的 $\tan\delta$ 峰值,而 $\tan\delta$ 峰值大小取决于能自由运动的有效橡胶分子体积,填料网络效应越小,包容橡胶越少,则能自由运动的有效橡胶分子体积越大, $\tan\delta$ 峰值越大<sup>[6]</sup>。在 $T_g$ 右侧,SSBR5271H胶料



SSBR牌号: ■—5251H; ●—5360H; ▲—5271H; ▼—6440H。

图1 不同牌号SSBR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线



注同图1。

图2 不同牌号SSBR硫化胶的 $G'$ -应变曲线

曲线下降幅度大于SSBR6440H胶料,在高温区该胶料具有更小的 $\tan\delta$ 。因此,与SSBR6440H胶料相比,SSBR5271H胶料的抗湿滑性能稍优,滚动阻力更低。这也说明在 $T_g$ 相同的情况下,高乙烯基含量的SSBR具有更大的 $\tan\delta$ 峰值和更低的滚动阻力,这可能是由于白炭黑通过共价键与近处的乙烯基群发生反应,填料具有良好的分散性,填料网络化程度较小。

胶料的 $G'$ 随应变的增大而呈非线性下降,通常称之为“Payne效应”,这主要与在聚合物中形成的填料网络有关<sup>[7]</sup>。从图2可以看出,随着应变的增大,4种胶料的 $G'$ 均呈非线性减小,这是由于应变增大,填料网络被打破,填料网络之间的包覆橡胶被释放,以致有效填料体积分数减小,胶料的 $G'$ 减小。但从表4和图2可以看出,SSBR6440H胶料的 $\Delta G'$ 远大于其他3个牌号胶料,说明SSBR6440H胶料的Payne效应较大,填料分散性差,具有更强的填料网络,这与胶料具有更高的硬度、滚动阻力和生热一致。

### 3 结论

(1) SSBR5251H胶料的门尼粘度相对较小,加工性能较好,硫化胶的回弹值和DIN磨耗指数最大,耐磨性能最佳, $T_g$ 最低,分子链柔顺性最好,抗湿滑性能较差,但滚动阻力最低,适用于低滚动阻力胎面胶配方的开发。

(2) 与SSBR5251H相比,SSBR5360H的苯乙烯含量增大,胶料的加工性能相近,硫化胶的300%定伸应力增大,回弹值减小,耐磨性能下降, $T_g$ 升高8℃,0℃时的 $\tan\delta$ 明显增大,60℃时的 $\tan\delta$ 略

有增大,在保持较低滚动阻力的同时,具有优异的抗湿滑性能,适用于高湿地抓着力胎面胶配方的开发。

(3)与SSBR5251H相比,SSBR5271H的乙烯基含量增大,胶料的加工性能相当,硫化胶的300%定伸应力增大,回弹值减小,耐磨性能下降, $T_g$ 升高,0和60℃时的 $\tan\delta$ 略有增大,兼具较低的滚动阻力和良好的抗湿滑性能。

(4)SSBR6440H的苯乙烯含量最大,乙烯基含量最小,重均相对分子质量最大,胶料的门尼粘度最大,加工困难,门尼焦烧时间缩短,加工安全性稍差,但硫化胶的拉伸强度和撕裂强度最大,耐磨性能良好。与SSBR5271H胶料相比,SSBR6440H胶料的 $T_g$ 相同,0℃时的 $\tan\delta$ 减小,60℃时的 $\tan\delta$ 增大,压缩疲劳温升较高,具有较高的滚动阻力和生热,Payne效应较强,填料网络化程度较大。

#### 参考文献:

- [1] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 105-111.
- [2] 王旭, 李实会, 张建国, 等. 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[J]. 轮胎工业, 2019, 39(7): 409-413.
- [3] 李传清, 耿昆仑, 闫冰, 等. 调节剂对连续聚合溶聚丁苯橡胶乙烯基含量的调节[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(2): 91-94.
- [4] 张建国, 张君花, 张新军. 高乙烯基溶聚丁苯橡胶在高性能胎面胶中的应用[J]. 弹性体, 2013, 23(3): 53-58.
- [5] 王凯, 范襄, 陈萌炯. 白炭黑增强型硅橡胶的组成及抗原子氧性能分析[J]. 高等学校化学学报, 2020(3): 548-555.
- [6] 王晓营, 刘吉文, 赵树高. 白炭黑填充不同牌号溶聚丁苯橡胶的性能对比[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(6): 480-484.
- [7] Xu H L, Fan X P, Song Y H, et al. Reinforcement and Payne Effect of Hydrophobic Silica Filled Natural Rubber Nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2019, 186(12): 107943-107950.

收稿日期: 2020-07-25

## Application of Different Brand SSBR in Tread Compound of High Performance Tire

ZHANG Jing, HUANG Yigang, ZHANG Xixi, SUN Zheng, WANG Ziqi

(Qingdao Doublestar Tyre Industry Co., Ltd. Qingdao 266400, China)

**Abstract:** The application of four brands of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) in the tread compound of high performance tire was investigated. The results showed that, the Mooney viscosity of the SSBR5251H compound was low, the processability was good, the rebound value was the largest, the wear resistance was the best, and the rolling resistance was the lowest. Compared with SSBR5251H compound, the modulus at 300% elongation of the SSBR5360H and SSBR5271H compound was higher, the rebound value and wear resistance was lower. SSBR5360H compound had the best wet skid resistance, and SSBR5271H compound had good wet skid resistance and low rolling resistance. The Mooney viscosity of the SSBR6440H compound was the highest, the Mooney scorch time was the shortest, the tensile strength and tear strength were the highest, and the wear resistance was good. Compared with SSBR5271H compound, the glass transition temperature of the SSBR6440H compound was the same, the loss factor at 0℃ was lower, the loss factor at 60℃ and compression fatigue temperature rise was higher, indicating that it possessed higher rolling resistance and heat build-up.

**Key words:** SSBR; high performance tire; tread compound; wet skid resistance; rolling resistance; wear resistance; filler network

声明 《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》不向作者收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。有任何疑问请及时与编辑部联系。