

国产高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用

张新军,陈名行,陈瑞军,李花婷

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:研究国产高乙烯基溶聚丁苯橡胶(HV-SSBR)标准配方和胎面胶配方胶料的性能,并与国外进口溶聚丁苯橡胶(JK-SSBR)进行比较。结果表明:与 JK-SSBR 相比,HV-SSBR 的相对分子质量较小,含胶率较高;标准配方胶料的焦烧时间较长,硫化速度较快,物理性能和滚动阻力性能较差;胎面配方胶料的焦烧时间较短,硫化速度较快,物理性能和动态力学性能较好,可用于高性能轿车子午线轮胎胎面胶。

关键词:高乙烯基溶聚丁苯橡胶;胎面胶;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)04-0220-05

与中低乙烯基溶聚丁苯橡胶(SSBR)相比,高乙烯基 SSBR(简称 HV-SSBR)具有更好的抗湿滑性能。欧盟要求出口到欧洲的轮胎必须对燃油效率、抗湿滑性能和噪声等进行标识,要求轮胎具有高抗湿滑性能、低滚动阻力和低噪声。而 HV-SSBR 是适合生产该类型轮胎的原材料之一。

本工作采用标准配方和胎面胶配方对比研究巴陵石化自主研发的 HV-SSBR 与国外进口的 SSBR(JK-SSBR)胶料性能。

1 实验

1.1 主要原材料

HV-SSBR,中国石化巴陵石油化工有限公司产品;JK-SSBR,国外某公司产品;白炭黑,牌号 175Gr,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 标准配方

SSBR(变品种,充油质量分数为 0.273) 137.5,炭黑 N330 68.75,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂 NS 1.38。采用 HV-SSBR 的配方编号为 YY1,采用 JK-SSBR 的配方编号为 YY2。

1.2.2 胎面胶配方

SSBR(变品种,充油质量分数为 0.273)

作者简介:张新军(1975—),男,山东潍坊人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事合成橡胶研究与应用方面的工作。

103.1,BR9000 25,白炭黑 70,炭黑 N234 5,偶联剂 Si69 7,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,防老剂 RD 1,防老剂 4020 2,石蜡 1,填充油 3,硫黄 1.4,促进剂 CZ 1.7,促进剂 D 1.5。采用 HV-SSBR 的配方编号为 YY3,采用 JK-SSBR 的配方编号为 YY4。

1.3 试样制备

标准配方胶料按 GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》附录 B 进行混炼,一段混炼在密炼机中进行,二段混炼在开炼机上进行。

胎面胶配方胶料采用三段混炼工艺进行混炼,一段和二段混炼在 1.57 L 本伯里型密炼机中进行,一段混炼温度为 80 °C,转子转速为 80 r · min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{0.5 \text{ min}}$ 白炭黑和偶联剂 Si69 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 炭黑和油 $\xrightarrow[温度低于 155 \text{ }^{\circ}\text{C}]{1.5 \text{ min}}$ 氧化锌和硬脂酸 $\xrightarrow{1.5 \text{ min}}$ 排胶(低于 165 °C)。二段混炼温度为 80 °C,转子转速为 90 r · min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{1 \text{ min}}$ 防老剂和石蜡 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 排胶(低于 140 °C)。三段混炼在开炼机上进行,将二段混炼胶置于开炼机上混炼包辊,加入硫黄和促进剂,不割刀至完全吃粉,左右各割刀 1 次,调小辊距,薄通打三角包 6 次,按规定厚度下片。

1.4 性能测试

(1)相对分子质量和相对分子质量分布采用 Maxims 820 型液相凝胶渗透色谱(GPC)仪(美国

Waters 公司产品)进行测试。

(2) 微观结构采用 Avance-DRX-400 MHz 型¹H-核磁共振(NMR)仪(瑞士 Bruker 公司产品)进行测试。

(3) 玻璃化温度采用 TA-MDSC-2901 型差示扫描量热仪(美国 TA 公司产品)进行测试,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,氮气气氛。

(4) 门尼粘度采用 M200E 型门尼粘度计(北京友深电子仪器有限公司产品)进行测试,试验温度为 100 ℃,松弛时间为 120 s。

(5) 硫化特性采用 C200E 型橡胶无转子硫化仪(北京友深电子仪器有限公司产品)进行测试,温度为 160 ℃。

(6) 自粘性采用 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)进行测试,压合时间为 5 s,压合力为 5 N,扯离速率为 20 cm·min⁻¹。

(7) 混炼胶的动态力学性能采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)进行测试;硫化胶的动态力学性能采用 DMTA-IV 型粘弹谱仪(美国 Rheometric Scientific 公司产品)进行测试,温度 -70~+100 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹,频率 10 Hz,应变 0.2%。

(8) 滚动阻力采用 RSS-II 型橡胶滚动阻力试验机(北京万汇一方科技发展有限公司产品)进行测试,试验负荷为 15 kg,转速为 400 r·min⁻¹。

(9) 其他各项性能均按相应的国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

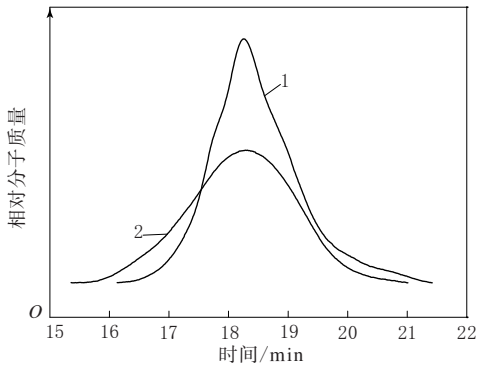
2.1 结构参数

HV-SSBR 和 JK-SSBR 的结构参数如表 1 所示,其 GPC 如图 1 所示。

从表 1 可以看出:与 JK-SSBR 相比,HV-SSBR 的苯乙烯和反式 1,4-丁二烯含量较大,乙烯基含量较小;相对分子质量较小,相对分子质量分布较窄。JK-SSBR 胶料则含有较多大分子级分,虽然其相对分子质量分布较宽,但并无太多小分子质量级分。此外,HV-SSBR 的填充油为

表 1 HV-SSBR 和 JK-SSBR 的结构参数

项 目	HV-SSBR	JK-SSBR
苯乙烯质量分数	0.272	0.258
1,2-聚丁二烯质量分数	0.617	0.650
顺式 1,4-聚丁二烯质量分数	0.065	0.083
反式 1,4-聚丁二烯质量分数	0.319	0.267
数均相对分子质量×10 ⁻⁴	29.3	35.3
重均相对分子质量×10 ⁻⁴	46.0	62.9
相对分子质量分布指数	1.57	1.78
充油质量分数	0.263 4	0.283 2
充油品种	RAE	TDAE



1—HV-SSBR;2—JK-SSBR。

图 1 HV-SSBR 和 JK-SSBR 的 GPC

荷兰 Shell 公司的芳烃油(RAE),JK-SSBR 的填充油为德国 H&R 公司的环保芳烃油(TDAE),前者充油量较小,实际含胶率较大。

2.2 标准配方胶料性能

HV-SSBR 和 JK-SSBR 生胶的玻璃化温度分别为-20.8 和-28.9 ℃,门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]分别为 54 和 65,后者的玻璃化温度较高。其标准配方胶料性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出:与 YY2 相比,YY1 胶料的门尼焦烧时间较长,硫化速度较快;硫化胶物理性能较差,滚动阻力较大,抗湿滑性能较好。

2.3 胎面胶性能

高性能绿色轮胎胎面胶配方采用高白炭黑用量以提高抗湿滑性能和降低滚动阻力,添加少量炭黑进行染色,添加双官能团硅烷偶联剂,以降低白炭黑表面能。

2.3.1 混炼胶

2.3.1.1 门尼粘度和硫化特性

胎面胶配方胶料的门尼粘度和硫化特性如表

表 2 HV-SSBR 和 JK-SSBR 胶料的基本性能

项 目	配方编号	
	YY1	YY2
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	81	69
门尼焦烧时间(t_5 ,120 ℃)/min	83.7	57.9
硫化仪数据(160 ℃)		
M_L /(dN·m)	6.3	6.5
M_H /(dN·m)	14.6	18.8
t_{90} /min	9.0	13.5
硫化胶性能(160 ℃×20 min)		
邵尔 A 型硬度/度	58	57
100%定伸应力/MPa	2.2	2.6
300%定伸应力/MPa	9.0	11.6
拉伸强度/MPa	16.4	19.2
拉断伸长率/%	509	498
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	40
回弹值/%	13	16
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	31	26
阿克隆磨耗量/cm ³	0.147	0.099
玻璃化温度/℃	1.25	-0.44
tanδ		
0 ℃	1.013 3	0.934 6
60 ℃	0.246 1	0.226 8

注:1)试验温度 55 ℃,冲程 4.45 mm,预压力 1 MPa。

3 所示。

从表 3 可以看出,YY3 配方胶料的门尼粘度较大,焦烧时间较短,硫化速度较快,但均可以满足工厂生产要求。

2.3.1.2 自粘性

自粘是一种粘合现象,即同种未硫化胶料贴

表 3 胎面胶配方胶料的门尼粘度和硫化特性

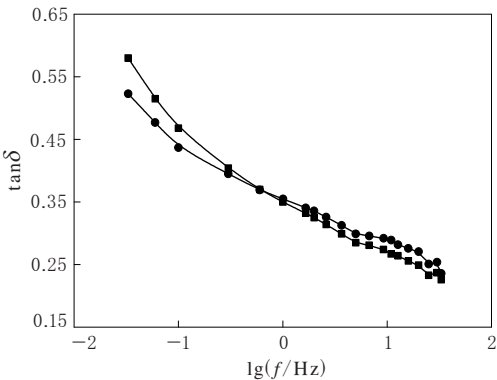
项 目	配方编号	
	YY3	YY4
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	81	74
门尼松弛数据(100 ℃)		
α	-0.494 8	-0.450 0
K	75.0	69.9
A	1 519	1 642
t_{70} /s	5	6
t_{80} /s	8	8
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		
t_5	34.55	51.73
Δt_{30}	11.20	30.08
硫化仪数据(160 ℃)		
M_L /(dN·m)	8.8	11.3
M_H /(dN·m)	19.9	21.5
t_{s1} /min	1.72	1.32
t_{90} /min	5.35	6.52
v_c /min ⁻¹	27.5	19.2

注: α 、 K 和 A 分别为应力松弛曲线的斜率、截距和面积。

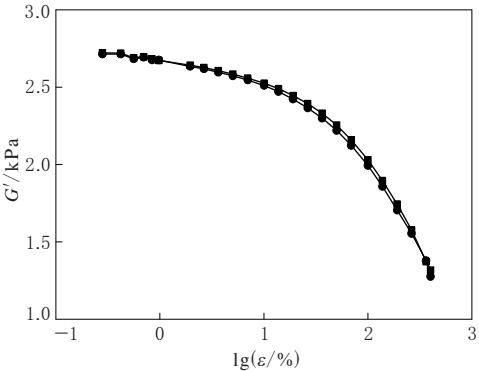
合并停放一定时间后产生融为一体的现象,这是两个粘合表面的橡胶大分子通过分子热运动相互扩散渗透的结果。自粘性是未硫化胶独有的特性。自粘性在成型过程中很重要,因而也被称为成型粘性。作为轮胎胎面使用的混炼胶料,需要具有一定的自粘性,便于加工成型时的切面粘合。一般分子尺寸越小,扩散的自由度越大,扩散速度越快,扩散系数越大。相反,分子尺寸越大,对界面互相扩散和渗透越不利,自粘性越差。YY3 和 YY4 配方胶料的自粘力分别为 4.44 和 3.93 N。可以看出,相对分子质量较小的 YY3 胶料自粘力较大。

2.3.1.3 动态力学性能

胎面胶配方胶料的动态力学性能如图 2 所示。



(a) 损耗因子(tanδ)-频率(f)曲线



(b) 剪切储能模量(G')-应变(ϵ)曲线

配方编号: ■—YY3; ●—YY4。

图 2 胎面胶配方胶料的动态力学性能

从图 2(a)可以看出:当剪切频率较小时,YY3 配方胶料的 tanδ 值大于 YY4 配方胶料,说明其流动性较差;当剪切频率较大时,YY3 配方

胶料的 $\tan\delta$ 值小于 YY4 配方胶料,说明其流动性较好,但二者相差不大。

从图 2(b)可以看出,YY3 配方胶料的 $G'\text{-}\epsilon$ 曲线与 YY4 近乎重合,说明填料在两种胶料中分散情况非常接近。

2.3.2 硫化胶

2.3.2.1 物理性能

胎面胶配方硫化胶的物理性能如表 4 所示。

项 目	配方编号			
	YY3		YY4	
硫化时间(160 ℃)/min	15	25	15	25
邵尔 A 型硬度/度	65	67	64	68
100%定伸应力/MPa	3.4	3.4	2.9	3.7
300%定伸应力/MPa	11.3	12.1	10.0	12.7
拉伸强度/MPa	16.5	14.9	15.4	14.8
拉断伸长率/%	416	362	431	344
拉断永久变形/%	18	14	18	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49		47	
回弹值/%	32		31	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	27.9		29.0	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.111		0.143	

注:同表 2。

从表 4 可以看出,与 YY4 相比,YY3 配方硫化胶的物理性能、压缩疲劳性能和耐磨性能较好。这可能是因为当填料用量较大时,HV-SSBR 胶料的含胶率较大所致。

2.3.2.2 耐屈挠性能

胎面胶配方硫化胶的耐屈挠性能如表 5 所示。

裂口级别	YY3			YY4		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#
5		3	3			
6	3	4.5	4.5	1.5	3	3

从表 5 可以看出,YY3 配方硫化胶的耐屈挠性能较好,这也是由于 HV-SSBR 胶料含胶率较大所致。

2.3.2.3 耐老化性能

胎面胶配方硫化胶的耐老化性能如表 6 所示。从表 6 可以看出,两种配方硫化胶的邵尔 A 型硬度和拉伸强度变化率均相同,但 YY3 配方硫化胶的拉断伸长率变化率较小。

表 6 胎面胶配方硫化胶的耐老化性能

项 目	配方编号	
	YY3	YY4
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6
拉伸强度变化率/%	-3	-3
拉断伸长率变化率/%	-25	-32

注:老化条件为 120 ℃×24 h。

2.3.2.4 滚动阻力

胎面胶配方硫化胶的滚动阻力如表 7 所示。

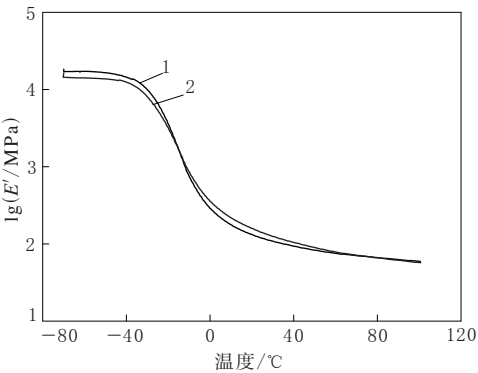
表 7 胎面胶配方硫化胶的滚动阻力

项 目	配方编号	
	YY3	YY4
变形值/mm	1.30	1.23
功率损耗值/(J·r ⁻¹)	1.23	1.83

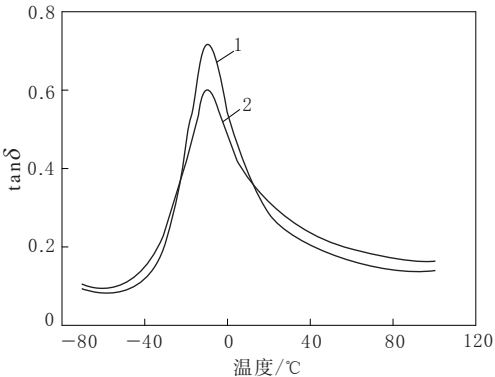
从表 7 可以看出,YY3 配方硫化胶的滚动阻力较小。

2.3.2.5 动态力学性能

胎面胶配方硫化胶的动态力学性能曲线如图 3 所示,动态力学性能数据如表 8 所示。



(a) 储能模量(E')-温度曲线



(b) $\tan\delta$ -温度曲线

配方编号:1—YY3;2—YY4。

图 3 胎面胶配方硫化胶的动态力学性能

表 8 胎面胶的动态力学性能数据

项 目	配方编号	
	YY3	YY4
玻璃化温度/℃	-9.2	-10.8
$\tan\delta$		
0℃	0.552 2	0.482 6
60℃	0.162 3	0.191 8

从图 3 和表 8 可以看出,YY3 配方硫化胶的 0℃下 $\tan\delta$ 较大,60℃下 $\tan\delta$ 较小,说明其滚动阻力较低,抗湿滑性能较好。

2.3.2.6 脆性温度

YY3 和 YY4 胎面胶配方硫化胶的脆性温度分别为-37 和-42℃,两者间的差异是填充油的差别导致的。

3 结论

(1)与 JK-SSBR 相比,HV-SSBR 的相对分子质量较小,含胶率较高。

(2)与 JK-SSBR 相比,HV-SSBR 标准配方胶料的焦烧时间较长,硫化速度较快,物理性能和滚动阻力性能较差。

(3)与 JK-SSBR 相比,HV-SSBR 胎面胶配方胶料的焦烧时间较短,硫化速度较快,物理性能和动态力学性能较好,可用于高性能轿车子午线轮胎胎面胶,值得继续开发,并加快进入工业化生产,以尽快推入市场,满足国内轮胎行业的巨大需求。

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Domestic High-vinyl Solution Styrene-butadiene Rubber in Tire Tread Compound

ZHANG Xin-jun, CHEN Ming-xing, CHEN Rui-jun, LI Hua-ting
(Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The properties of domestic high-vinyl solution styrene-butadiene rubber (HV-SSBR) were investigated and compared with imported solution styrene-butadiene rubber (JK-SSBR) based on a standard compound formulation and a tire tread compound formulation. The results showed that, compared with JK-SSBR, the relative molecular weight of HV-SSBR was lower and the gum content was higher. With the standard formulation, the scorch time of the domestic HV-SSBR compound was longer, the curing rate was higher, and the physical properties and rolling resistance were worse. For the tire tread formulation, the scorch time of the domestic HV-SSBR compound was shorter, the curing speed was faster, and the physical properties and dynamic property were better. The domestic HV-SSBR can be used in the tread of high performance passenger car radial tires.

Key words: high-vinyl solution styrene-butadiene rubber; tread; physical property; dynamic property

一种自动往复式轮胎钢丝重绕机

中图分类号:TQ330.4 文献标志码:D

由双钱集团(如皋)轮胎有限公司申请的专利(公开号 CN 202571110U,公开日期 2012-12-05)“一种自动往复式轮胎钢丝重绕机”,涉及的自动往复式轮胎钢丝重绕机的机架上端安装有可快速拆卸的转轴,转轴一端通过离合机构与卷绕电动机连接,转轴上设置有钢丝盘安装支架;机架上设置有包括往复驱动杆和导柱的排绳机构,其中往复驱动丝杆上设置有端部导通的左、右旋螺旋

槽,往复驱动杆和导柱之间套装有与两者滑动配合的排线滑动座,排线滑动座内设置有嵌入左、右旋螺旋槽内的凸起。工作时排绳电动机驱动往复驱动丝杆转动,使得排线滑动座沿往复驱动丝杆轴向移动,当排线滑动座的凸起移动至左旋或右旋螺旋槽的端部时,进入另一螺旋槽内,从而实现反向轴向移动。该自动往复式轮胎钢丝重绕机无需设置电气机构来触发排绳电动机的反转,结构简单,制造成本降低。

(本刊编辑部 马 晓)