

溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面胶中的应用

张进生, 韩丹, 王鹭飞

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究不同牌号溶聚丁苯橡胶(SSBR)在绿色轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与牌号为VSL 4526-2HM的SSBR相比,牌号为VSL 2438-2HM, VSL PBR 4078和VSL PBR 4070的SSBR加工性能略差,其硫化胶的物理性能相对较好;末端改性SSBR(牌号为VSL PBR 4078和VSL PBR 4070)硫化胶的滚动阻力较小,抗湿滑性能较好。

关键词: 溶聚丁苯橡胶;绿色轮胎;胎面胶;物理性能;滚动阻力;抗湿滑性能

中图分类号: TQ333.1; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2017)02-0085-04

欧盟标签法规的正式实施对轮胎节能性能和安全性能的要求提高。在不降低轮胎胎面胶湿抓着力基础上降低其滚动阻力已成为高性能绿色轮胎设计的首要任务。克服轮胎滚动阻力所耗燃油占汽车总油耗的14.4%^[1],因此降低硫化胶的滚动阻力对轮胎节油和环保尤为重要。

溶聚丁苯橡胶(SSBR)具有聚合可控、分子链序列分布和结构参数易调节以及非橡胶成分少等特点,其综合性能介于乳聚丁苯橡胶(ESBR)和顺丁橡胶(BR)之间^[2]。加工性能方面,SSBR收缩小,压出表面光滑,模压流动性好,其硫化胶花纹清晰且色彩鲜明,具有较好的抗湿滑性能和耐磨性能以及较低的滚动阻力和生热,是生产绿色轮胎的主要原材料。

本工作研究不同牌号SSBR在绿色轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号为VSL 4526-2HM, VSL 2438-2HM, VSL PBR 4070, VSL PBR 4078,朗盛化学有限公司产品;BR,牌号为9000,中国石化齐鲁石油化工公司产品。

作者简介: 张进生(1982—),男,山东济宁人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,学士,主要从事半钢子午线轮胎配方设计及材料开发工作。

1.2 配方

1[#]配方:SSBR(牌号为VSL 4526-2HM) 80, BR 20,高分散白炭黑 80,硅烷偶联剂 6.4,硬脂酸 3,氧化锌 1.5,防老剂RD 1,低滚阻树脂 6,不溶性硫黄 1.4,促进剂NS 1,促进剂DPG 1,防焦剂CTP 0.2,其他 8。

2[#]—4[#]配方:除SSBR牌号分别改为VSL 2438-2HM, VSL PBR 4078和VSL PBR 4070外,配方其余组分和用量同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L密炼机,青岛高科橡塑机械有限公司产品;XKR-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;1.0MN型平板硫化机,上海第一橡胶厂产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪、T2000型电子拉力机和RPA2000橡胶加工分析仪(以下简称RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;Gabometer4000动态粘弹性试验机,德国Gabo公司产品;401B型老化试验箱,江都试验机械厂产品;回弹性测试仪,意大利Gibitre公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分3段在密炼机中进行。一段混炼转子转速为75 r·min⁻¹,生产工艺为:生胶→压压砣(40 s)→白炭黑和偶联剂→压压砣(40 s)→炭黑、小料和操作油→压压砣(50 s)→提压砣清理→压压砣(40 s)→提压砣清理→浮压砣(15 s)→清理→压压砣(30 s)→排胶(155 ℃)。二段混炼转子转速为70 r·min⁻¹,生产工艺为:一段混炼胶→

加压且提压砣2次(150 s)→排胶(145 °C)。三段混炼转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,生产工艺为:二段混炼胶→硫黄和促进剂→加压且提压砣2次(120 s)→排胶(105 °C)至开炼机→下片、冷却、停放。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

4种不同牌号SSBR理化性能如表1所示。从表1可以看出:不同牌号SSBR的门尼粘度、苯乙烯质量分数、乙烯基质量分数、充油量和分子结构不同;牌号为VSL PBR 4078和VSL PBR 4070的SSBR为末端改性产品,其改性端基可作为活性结合点,改善橡胶与白炭黑结合能力,减少橡胶分子链自由末端无规热运动,降低胶料的滞后损失,减小轮胎的滚动阻力。

表1 4种不同牌号SSBR理化性能

项 目	SSBR牌号			
	VSL 4526-2HM	VSL 2438-2HM	VSL PBR 4078	VSL PBR 4070
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	62	80	60	80
苯乙烯质量分数 $\times 10^2$	26	38	23	34
乙烯基质量分数 $\times 10^2$	45	24	50	32
充油种类	TDAE	TDAE	TDAE	TDAE
充油量/份	37.5	37.5	25	37.5
分子结构	未改性	未改性	末端改性	末端改性
玻璃化温度/°C	-30	-31	-28	-30

2.2 加工性能和硫化特性

混炼胶的加工性能和硫化特性如表2所示。从表2可以看出:与1[#]配方混炼胶相比,2[#]和4[#]配方混炼胶的加工性能较差,这是因为其生胶初始门尼粘度较高;3[#]配方混炼胶的加工性能稍差,这可能是由于其生胶充油量较少;3[#]和4[#]配方混炼胶的门尼焦烧时间和 t_{90} 稍长,这是因为橡胶分子链末端引入了其他化学基团。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。从表3可以看出:1[#]—4[#]配方硫化胶的邵尔A型硬度相差不大;

表2 混炼胶的加工性能和硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	66	70	68	72
门尼焦烧时间(127 °C) t_5/min	16.73	17.55	17.43	17.39
硫化仪数据(151 °C)				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.20	4.90	4.70	5.10
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.99	21.63	22.49	22.32
t_{10}/min	4.30	4.15	4.32	4.26
t_{30}/min	6.35	6.45	6.22	6.38
t_{50}/min	8.28	8.29	8.06	8.16
t_{90}/min	21.34	22.58	22.81	22.75

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	69	70	69	69
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1	1.9	2.1
200%定伸应力/MPa	5.6	6.0	5.8	5.9
300%定伸应力/MPa	11.4	11.8	11.5	11.9
拉伸强度/MPa	19.8	22.3	21.4	23.2
拉伸伸长率/%	502	521	509	535
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	48	50	49	50
回弹值/%	36	38	38	38
DIN磨耗指数/%	94	99	98	102
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.14	0.12	0.15	0.09
压缩温升 ¹⁾ /°C	22.9	22.3	19.5	21.1
100 °C \times 48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	76	75	74	76
100%定伸应力/MPa	2.2	2.2	2.0	2.1
200%定伸应力/MPa	5.9	6.2	6.1	6.3
300%定伸应力/MPa	13.6	13.8	12.9	13.5
拉伸强度/MPa	17.6	19.8	18.9	20.4
拉伸伸长率/%	328	337	331	343
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	47	49	48	49
回弹值/%	37	38	38	39
DIN磨耗指数/%	86	90	89	91
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.16	0.13	0.16	0.13
压缩温升 ¹⁾ /°C	23.1	24.8	22.5	23.2

注:1)冲程 4.45 mm;负荷 1.00 MPa;压缩频率 30 Hz;温度 55 °C;时间 30 min。

2[#]和4[#]配方硫化胶的拉伸性能、抗撕裂强度和耐磨性能较好,这是因为牌号为VSL 2438-2HM和VSL PBR 4070的SSBR具有较高的相对分子质量;3[#]配方硫化胶的压缩温升较小,这是因为牌号为VSL PBR 4078 SSBR中苯乙烯含量较小。

2.4 RPA分析

2.4.1 混炼胶

混炼胶的储存模量(G')-应变曲线如图1所

示, RPA扫描条件为: 温度 100 °C, 频率 1.67 Hz。从图1可以看出: 与1[#]和2[#]配方混炼胶相比, 3[#]和4[#]配方混炼胶在低应变下的 G' 较小, 说明炭黑在牌号为VSL PBR 4078和VSL PBR 4070的SSBR中具有较好的分散性, 这是因为牌号为VSL PBR 4078和VSL PBR 4070的SSBR中末端改性基团可与白炭黑较好地结合; 与4[#]配方混炼胶相比, 3[#]配方混炼胶在低应变下的 G' 更小, 这是因为牌号为VSL PBR 4078的SSBR同时具有相对分子质量大小适中、加工性能优异的特点。

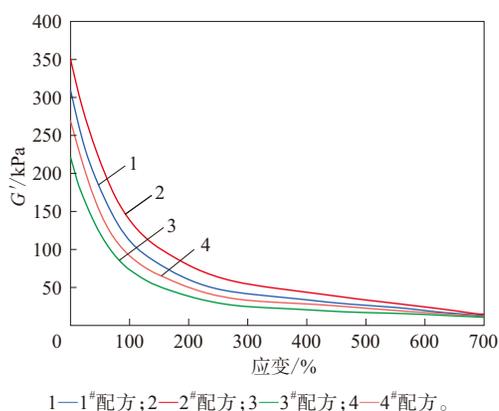


图1 混炼胶的 G' -应变曲线

2.4.2 硫化胶

通常情况下, 硫化胶的抗湿滑性能与滚动阻力可分别由其在0和60 °C时的损耗因子($\tan\delta$)表征。0 °C时的 $\tan\delta$ 值越大, 硫化胶的抗湿滑性能越好; 60 °C时的 $\tan\delta$ 值越小, 硫化胶的滚动阻力越小^[3]。硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图2所示, RPA扫描条件为: 频率 8.33 Hz, 应变 7%。从图2可以看出,

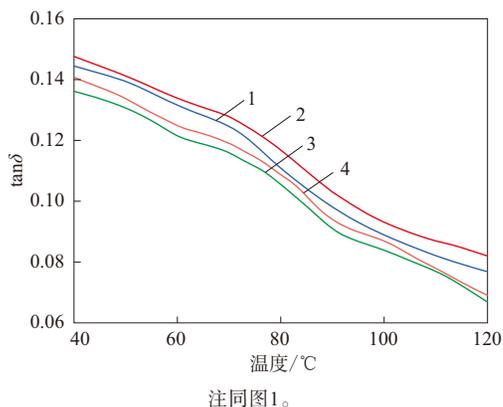


图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

与1[#]和2[#]配方硫化胶相比, 3[#]和4[#]配方硫化胶在60 °C时的 $\tan\delta$ 值较小, 即滚动阻力较小, 说明牌号为VSL PBR 4078和VSL PBR 4070的SSBR具有较低的滚动阻力。

硫化胶的动态力学性能参数如表4所示。从表4可以看出: 4[#]配方硫化胶0 °C时的 $\tan\delta$ 值最大, 2[#]和3[#]配方硫化胶次之且相当, 说明牌号为VSL PBR 4070的SSBR具有较好的抗湿滑性能。3[#]配方硫化胶60 °C时的 $\tan\delta$ 值最小, 说明牌号为VSL PBR 4078的SSBR具有较低的滚动阻力, 这与硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线有较好的相关性。

表4 硫化胶的动态力学性能参数

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$\tan\delta$				
0 °C	0.402	0.414	0.415	0.425
60 °C	0.152	0.151	0.121	0.133
T_g /°C	-10.57	-10.26	-12.31	-11.97

3 结论

(1) 与未改性SSBR(牌号为VSL 4526-2HM和VSL 2438-2HM)相比, 末端改性SSBR(牌号为VSL PBR 4078和VSL PBR 4070)可与白炭黑较好地结合, 减少其分子链自由末端无规热运动, 降低胶料的滞后损失和轮胎的滚动阻力。

(2) 与牌号为VSL 4526-2HM的SSBR相比, 牌号为VSL 2438-2HM, VSL PBR 4078和VSL PBR 4070的SSBR加工性能略差, 但其硫化胶的物理性能相对较好。

(3) 末端改性SSBR硫化胶的滚动阻力较小, 抗湿滑性能较好。其中, 牌号为VSL PBR 4078的SSBR具有更低的滚动阻力, 牌号为VSL PBR 4070的SSBR具有略好的抗湿滑性能。

参考文献:

- [1] 刘力, 张立群, 冯子星, 等. 绿色轮胎研究的发展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 245-248.
- [2] 杨健, 戴桂英, 赵玉中. 溶聚丁苯橡胶发展状况分析[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(4): 245-248.
- [3] 王真, 赵素合, 张建国. 溶聚丁苯橡胶研究进展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(7): 425-430.

收稿日期: 2016-09-29

Application of SSBR in Tread Compound of Green Tire

ZHANG Jinsheng, HAN Dan, WANG Lufei

(Qingdao Double Star Tire Industry Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) in the tread compound of green tire was investigated. The results showed that, compared with SSBR VSL 4526-2HM, the processing properties of SSBR VSL 2438-2HM, VSL PBR 4078 and VSL PBR 4070 were slightly worse, and the physical properties of the vulcanizates were better. The rolling resistance of the vulcanized end-modified SSBR (VSL PBR 4078 and VSL PBR 4070) was low, and the wet skid resistance was better.

Key words: SSBR; green tire; tread compound; physical property; rolling resistance; wet skid resistance

固特异第3季度业绩坚实

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年10月28日报道:

固特异轮胎橡胶公司公布截至2016年9月30日其第3季度净销售额为38亿美元,净收入为3.17亿美元,2015年同期的净销售额为42亿美元、净收入为2.71亿美元。该公司2016年收入与销售额之比为8.3%。

部分营业收入下降7.6%,从6.02亿美元降至5.56亿美元。固特异表示,营业收入和销售额均受委内瑞拉业务分拆的负面影响。

董事长、首席执行官兼总裁Richard Kramer说:“我们在2016年第3季度的业绩坚实,总营业利润率为14.5%,我们的核心业务部门的营业收入在2016年年初以来的基础上达到创纪录的水平。”

固特异表示,轮胎出货量达到4 200万条,与经历2015年年底委内瑞拉业务分拆调整后的2015年基本持平,即替换胎出货量增长1%,原配胎出货量下降6%。

在亚太地区的业务增长远远抵消了在美洲以及欧洲、中东和非洲业务的下降。

2016年年初以来的业绩如下。

(1)2016年前9个月,固特异的净收入为7.03亿美元,净销售额为114亿美元;2015年同期的净

收入为6.87亿美元,净销售额接近124亿美元。

(2)收入与销售额之比为6.1%。部分营业收入为15亿美元,同比下降了2%。

(3)轮胎出货量总计1.25亿条,2015年同期为1.241亿条。固特异表示,0.7%的增长是受亚太地区增长驱动的结果,主要是日本(受益于日本固特异公司收购控股权)和中国。

(4)替换胎出货量增长了2%,原配胎出货量下降了3%。

对2016年的预期如下。

固特异已经修改了2016财务目标。修改目标后预计2016年总营业收入在20亿到20.25亿美元之间。Kramer说:“我们修改2016展望反映了最近的波动性影响我们在美国的商业轮胎业务。这种短期的逆风不会对我们的价值主张和我们执行长期计划能力产生影响。我们的战略是建立在利用塑造行业发展趋势的基础上。全球对高附加值、大轮辋直径轮胎的需求增加。我们相信,我们的产品组合和分销优势使我们向着持续增长的征途前进,并将实现最近宣布的2020年目标。”

与此战略相一致,固特异在2016年10月24日宣布关闭德国菲利普斯堡轮胎制造厂,调整欧洲产能以增加高价值轮胎产量。Kramer补充说:“我们的重点是赢得市场高价值部分,减少低增长和下降业务,以获得我们的品牌价值,帮助客户增加盈利。”

(赵敏摘译 吴秀兰校)