不同溶聚丁苯橡胶在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用

李 超，苗程成，丛明辉，董凌波*，崔 晓
（三角轮胎股份有限公司，山东 威海 264200）

摘要：研究4种相对分子质量和玻璃化温度相近的溶聚丁苯橡胶（牌号2466，F2743，F2150A和HPR850）在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明：4种胶料的门尼粘度、硫化特性和填料分散性基本相当；F2743硫化胶的定伸应力和拉伸强度略低，F2150A硫化胶的常温回弹值最大，添加均匀剂的HPR850硫化胶的回弹值减小，耐磨性能下降；2466与天然橡胶的相容性最好，2466硫化胶的生热最低，F2743和HPR850硫化胶的抗湿滑性能更优，但生热明显增加。

关键词：溶聚丁苯橡胶；全钢子午线轮胎；胎面胶；动态力学性能
中图分类号：TQ333.1；TQ336.1^{+}1 **文章编号**：1006-8171(2024)03-0150-04
文献标志码：A **DOI**：10.12135/j.issn.1006-8171.2024.03.0150

OSID开放科学标识码（扫码与作者交流）

全钢子午线轮胎由于耐磨性能要求高，传统胎面胶配方的补强填料一般采用小粒径炭黑，N1和N2系列炭黑的应用最多。由于国际社会对于轮胎行业节能环保的要求日益严苛[1-3]，推动了白炭黑在轮胎配方中的应用。在白炭黑胎面胶配方中使用丁苯橡胶能够提高胶料的刚性、耐磨性能及抗湿滑性能，因此将白炭黑和溶聚丁苯橡胶（SSBR）用于全钢子午线轮胎胎面胶可以获得高抗湿滑性能和耐磨性能[4-5]，同时由于全钢子午线轮胎胎面胶的主体材料采用天然橡胶（NR），目前仅部分使用SSBR，这使得SSBR的结构与配方性能之间的关系与半钢子午线轮胎配方体系有所不同，因此开发此类全钢子午线轮胎配方具有一定价值。本工作研究4种相对分子质量和玻璃化温度（T_g）相近的SSBR在含白炭黑全钢子午线轮胎胎面胶中的应用，为此类配方的SSBR选择提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR，STR20，泰国产品。SSBR，牌号2466，台橡股份有限公司产品；牌号F2743和F2150A，LG化学有限公司产品；牌号HPR850，日本JSR株式会社产品。炭黑N220，山东联科新材料有限公司产品。白炭黑，牌号1165MP，索尔维精细化工添加剂（青岛）有限公司产品。固体硅胶偶联剂，含50%偶联剂Si69和50%炭黑N330，威海市和谐硅业有限公司产品。均匀剂FC-09，威海市宝源橡塑制品有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方 份

组 分	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
2466	20	0	0	0	0
F2743	0	20	0	0	0
F2150A	0	0	21	0	0
HPR850	0	0	0	20	20
硬脂酸	2	2	1	2	2
均匀剂FC-09	0	0	0	0	2

注：配方其余组分和用量为NR 80，炭黑N220 25，白炭黑20，固体硅胶偶联剂 4，其他（含防老剂、增塑剂、硫化体系等）13。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机，沈阳橡胶机械有限公司产品；啮合型转子密炼机，德国HF公司产品；MV2000S型门尼粘度仪、MDR2000型硫化仪和RPA2000橡胶加工分析（RPA）仪，美国阿尔法科

作者简介：李超（1989—），女，吉林松原人，三角轮胎股份有限公司工程师，硕士，主要从事轮胎配方开发和工艺研究工作。
*通信联系人（donglingbo@triangle.com.cn）

技有限公司产品；XLB-Q型平板硫化机，湖州宏侨橡胶机械有限公司产品；TH200型硬度计，上海伦捷机电仪表有限公司产品；T2000型电子拉力机和GT-7012D型DIN磨耗试验机，中国台湾高铁检测仪器有限公司产品；Roell 5019型回弹仪，德国Zwick公司产品；动态热机械分析（DMA）仪，德国高宝公司产品。

1.4　混炼工艺

胶料采用2段混炼工艺，均在密炼机中进行。一段混炼工艺为：转子转速为100 r·min^{-1}，加入生胶、增塑剂、防老剂、防护蜡→混炼20 s→提压砣→加入炭黑、白炭黑、固体硅胶偶联剂→压压砣60 s→提压砣→压压砣混炼至290 s，排胶（150 ℃），停放4 h以上。二段混炼工艺为：转子转速为60 r·min^{-1}，加入一段混炼胶、促进剂和硫黄，混炼60 s提压砣→压压砣混炼至150 s，排胶（100 ℃）。终炼胶在开炼机上下片。

1.5　性能测试

（1）分散性。采用RPA仪测试，测试条件为：温度　60 ℃，频率　1.66 Hz，应变范围　0.7%～100%。

（2）动态力学性能。采用DMA仪测试，拉伸模式，温度扫描测试条件为：静态应变　1%，动态应变　0.25%，频率　10 Hz，温度范围　−60～80 ℃，升温速率　2 ℃·min^{-1}。

（3）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　理化分析

4种SSBR的理化分析结果如表2所示，M_w为重均相对分子质量，M_n为数均相对分子质量。

因在全钢子午线轮胎配方中进行应用研究，选取的SSBR应不充油或充极少量油，本工作选取4种相对分子质量和T_g相近的SSBR。为了获得兼顾低生热及高抗湿滑性能的胎面胶配方，SSBR的T_g指标为（−25±5）℃。

表2　SSBR的理化分析结果

项目	SSBR牌号			
	2466	F2743	F2150A	HPR850
$M_w\times10^4$	50.73	45.88	46.00	52.75
$M_n\times10^4$	35.78	31.33	31.01	31.26
苯乙烯质量分数/%	21.8	27.2	18.5	27.2
1,2-乙烯基质量分数/%	70.5	59.8	13.1	59.0
T_g/℃	−22.0	−23.0	−26.5	−22.3
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	74	63	61	69
充油量/%	0	0	5	0

2.2　硫化特性

不同SSBR胶料的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出：4种SSBR胶料的门尼粘度相当；1#配方胶料的t_5和t_{90}最短，2#—4#配方胶料处于同等水平；与4#配方胶料相比，5#配方胶料的t_{90}延长，这是由于均匀剂小分子的阻碍，降低了硫化交联的速度，同时也减小了胶料的交联密度。

表3　不同SSBR胶料的硫化特性

项　目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	46	47	50	49	50
门尼焦烧时间t_5(127 ℃)/min	17.88	21.40	21.30	21.43	19.91
硫化仪数据(150 ℃)					
F_L/(dN·m)	1.47	1.62	1.72	1.64	1.65
F_{max}/(dN·m)	13.61	13.03	13.40	13.26	12.24
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	12.14	11.41	11.68	11.62	10.59
t_{10}/min	5.81	6.34	6.46	6.56	7.71
t_{90}/min	13.87	15.54	15.98	15.68	18.03

2.3　物理性能

不同SSBR硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出：除2#配方硫化胶的定伸应力和拉伸强度略低外，其他配方硫化胶基本处于同等水平；3#配方硫化胶的常温回弹值最大，这与其T_g最低、分子柔顺性最好有关；与4#配方硫化胶相比，5#配方硫化胶的拉伸强度基本相当，但是回弹值减小，耐磨性能下降，这与5#配方胶料的交联密度减小有关。

2.4　分散性

不同SSBR混炼胶的储能模量（G'）-应变关系曲线如图1所示。

从图1可以看出：4种SSBR胶料的填料分散性整体差异不大；其中1#和2#配方胶料的填料分散性略优；添加均匀剂对填料分散性影响不大。

2.5　动态力学性能

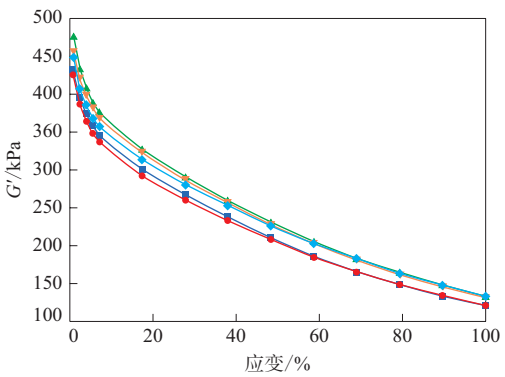
不同SSBR硫化胶的损耗因子（tanδ）-温度关系曲线如图2所示。

从图2可以看出，1#配方硫化胶呈现一个T_g

表4 不同SSBR硫化胶的物理性能

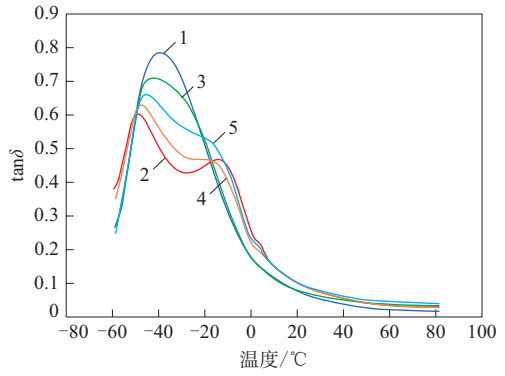
项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
密度/(Mg·m^{-3})	1.096	1.096	1.098	1.098	1.099
邵尔A型硬度/度	57	57	58	59	58
100%定伸应力/MPa	2.4	2.1	2.3	2.4	2.5
300%定伸应力/MPa	12.4	10.8	11.3	11.9	11.1
拉伸强度/MPa	24.4	23.9	24.5	25.5	25.4
拉断伸长率/%	498	517	524	518	561
撕裂强度/(kN·m^{-1})	49	52	48	50	46
回弹值/%					
23 ℃	54	52	56	53	52
100 ℃	74	74	74	74	72
DIN磨耗量/mm^3	166	169	179	179	191
100 ℃×48 h老化后					
100%定伸应力/MPa	3.4	3.0	3.1	3.3	3.4
300%定伸应力/MPa	16.6	14.8	15.2	15.4	14.8
拉伸强度/MPa	18.9	21.8	19.7	22.3	23.0
拉断伸长率/%	337	405	373	411	431

注：硫化条件为150 ℃×30 min。



配方编号：■—1#；●—2#；▲—3#；▼—4#；◆—5#。

图1 不同SSBR混炼胶的G'-应变关系曲线



配方编号：1—1#；2—2#；3—3#；4—4#；5—5#。

图2 不同SSBR硫化胶的tanδ-温度关系曲线

峰，表明2466与NR的相容性最好，2#—5#配方硫化胶的tanδ-温度曲线均有加宽并逐渐呈现两个T_g峰，表明F2743，F2150A和HPR850与NR的相容性相对较差。分析认为，2466与NR的相容性较好可能与其1，2-乙烯基质量分数较大有关，是NR的双键与SSBR的乙烯基基团作用的结果，导致其极性更相似，具有更好的相容性[6-9]。同时，T_g单峰也使1#配方硫化胶具有最低的滞后生热。与4#配方硫化胶相比，5#配方硫化胶的T_g双峰加宽，同时tanδ-温度曲线由明显的双峰状转为肩峰状，表明添加均匀剂可以改善HPR850与NR的相容性。从0 ℃时的tanδ可以看出，2#，4#和5#配方硫化胶的抗湿滑性能优于1#和3#配方硫化胶，这与F2743和HPR850具有更大的苯乙烯质量分数有关[10]。

3 结论

(1) 2466，F2743，F2150A和HPR850胶料的门尼粘度相当，硫化特性基本处于同等水平。

(2) F2743硫化胶的定伸应力和拉伸强度略低；F2150A硫化胶的常温回弹值最大；添加均匀剂的HPR850硫化胶的回弹值减小，耐磨性能下降。

(3) 2466，F2743，F2150A和HPR850胶料的填料分散性相当，添加均匀剂对填料分散性影响不大。

(4) 2466与NR的相容性最好，添加均匀剂可以改善SSBR与NR的相容性；2466硫化胶的生热最低，F2743和HPR850硫化胶的抗湿滑性能更优，但生热明显增加。

参考文献：

[1] 詹续芹，宋玉萍，杨亮，等. 不同结构溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用性能研究[J]. 特种橡胶制品，2022，43(5)：6-18.

[2] 李海艳，张宁，龙飞飞. 不同溶聚丁苯橡胶在胎面配方中的应用[J]. 齐鲁石油化工，2021，49(3)：189-193.

[3] 李再琴，李安庆，丁祥，等. 不同种类炭黑在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶科技，2023，21(2)：69-73.

[4] 马万彪，梁爱民，王雪. 官能化溶聚丁苯橡胶的研究与进展[J]. 石油化工，2020，49(12)：1246-1250.

[5] 郑涛，邵红琪，吴晓辉，等. 硅烷偶联剂原位改性白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的流变性能和力学性能研究[J]. 橡胶工业，2022，69(9)：652-658.

[6] 刘华侨，李红卫，顾培霜，等. 不同牌号溶聚丁苯橡胶的实用性评价方法探讨[J]. 轮胎工业，2022，42(9)：536-541.

[7] 陈健，邵长城，张宁，等. 溶聚丁苯胶差异性对轮胎配方性能的影

响[J]. 橡塑技术与装备,2023,49(2):36-40.
[8] 谢上盛. 炭黑在天然橡胶中的分散规律及其对胶料性能的影响研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
[9] 李旭. 天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2018.
[10] 王岚. 溶聚丁苯橡胶分子的结构特征及苯乙烯含量对胎面使用性能的影响[J]. 世界橡胶工业,2017,44(6):23-26.

收稿日期:2023-10-17

Application of Different SSBR in Tread Compound of All-steel Radial Tire

LI Chao, MIAO Chengcheng, CONG Minghui, DONG Lingbo, CUI Xiao
(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of four solution polymerized styrene butadiene rubbers (product grade 2466, F2743, F2150A and HPR850) with similar relative molecular weight and glass transition temperature in the tread compound of all-steel radial tire was studied. The results showed that the Mooney viscosity, vulcanization characteristics and filler dispersion of SSBR compounds were basically equivalent. The modulus stress and tensile strength of F2743 vulcanizate were slightly lower, while the room temperature rebound value of 2150A vulcanizate was the maximum. HPR850 vulcanizate with a homogenizer had a smaller rebound value and worse wear resistance. The compatibility of 2466 and natural rubber was the best, the heat build-up of 2466 vulcanizate was the lowest, and the wet-skid resistances of F2743 and HPR850 vulcanizates were better, but the heat build-up significantly increased.

Key words: SSBR; all-steel radial tire; tread compound; dynamic mechanical property

益阳橡机新型智能密炼机下线

日前,益阳橡胶塑料机械集团有限公司首次采用高压交流永磁半直驱、全伺服液压驱动技术(静音式驱动技术)以及人工智能诊断和智能炼胶系统新技术的GE580/GE1000T超大型串联密炼机下线,顺利通过客户现场试车验收。

据介绍,该大型串联密炼机全伺服液压系统的升级,使液压系统控制更加简单可靠、精度高、速度快、节能降噪,将为客户带来更加高效节能、绿色环保的全新生产体验;智能诊断和智能炼胶系统的上线,可实现胶料混炼过程的可靠稳定、自适应控制、高重复性,提升炼胶品质的稳定性和均一性。

(摘自《中国化工报》,2023-12-27)

国产巨型工程机械子午线轮胎成型机创新升级

日前,中国中化控股有限责任公司所属桂林橡胶机械有限公司(简称桂林橡机)自主研发的智能化1 447.8 mm(57英寸)巨型工程机械子午线轮胎成型机完成创新升级,最大可生产直径超过3.6 m的巨型工程机械子午线轮胎。

据了解,该巨型工程机械子午线轮胎成型机长度为45 m,宽度为32 m,高度为6.8 m,拥有36项专利技术,是巨型工程机械子午线轮胎生产的核心装备。

巨型工程机械子午线轮胎制造难度大,制造技术和品质要求高,一旦出现废轮胎,将造成极大资源浪费和成本损失。桂林橡机对该巨型工程机械子午线轮胎成型机的胎坯成型的质量控制进行了重点攻关,通过优化升级自动指型正反包装置、胎体层胶料纠偏装置和新型卸胎装置等,在提高自动化水平的同时还提高了胎坯的品质。

桂林橡机副总经理雷激介绍说:“经过多轮实地考察,该巨型工程机械子午线轮胎成型机不仅占地面积比同规格机型减少30%,还能直接接入生产制造执行系统进行数字化生产管理,满足客户实现100%绿色制造的要求。”

(摘自《中国化工报》,2024-01-09)