

充环烷油溶聚丁苯橡胶在胎面胶配方中的应用

孙学红¹, 刘从伟², 赵树高¹

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 青岛中化新材料实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究充环烷油溶聚丁苯橡胶(SSBR)在胎面胶配方中的应用。结果表明:与天然橡胶(NR)硫化胶相比,SSBR硫化胶0℃下的损耗因子($\tan\delta$)较大,60℃下的 $\tan\delta$ 较小,用于胎面胶中可赋予轮胎较高的抗湿滑性能和较低的滚动阻力;SSBR与NR具有良好的相容性,当SSBR/NR并用比为20/80时,硫化胶综合物理性能良好;SSBR用于胎面胶中可提高轮胎的抗湿滑性能、干路面和冰路面的抓着力,降低滚动阻力,适用于高性能轮胎。

关键词:充环烷油溶聚丁苯橡胶;天然橡胶;胎面胶;动态性能

中图分类号:TQ332.6;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)04-0227-05

近年来,随着高速公路的迅速发展以及节约能源和降低环境污染的呼声日益高涨,人们对轮胎性能的要求也越来越高。为适应高性能轮胎发展的需求,国外一些大的橡胶公司相继推出了高速、安全、节能型轮胎胎面胶用新胶种,如溶聚丁苯橡胶(SSBR),高、中乙烯基聚丁二烯橡胶,低顺式聚丁二烯橡胶等^[1-3]。其中SSBR采用阴离子活性聚合,分子链结构、相对分子质量及其分布可进行任意控制,与白炭黑配合具有抗湿滑性能好、滚动阻力和生热低等优点,目前美国、西欧、日本等国家和地区已将其广泛应用于超、高速轿车轮胎胎面胶中^[4-6]。而在我国,SSBR还处于开拓市场阶段,由于合成技术和汽车轮胎行驶条件的局限,目前主要用于制鞋业,在轮胎中应用较少。

欧盟2005/69/EC指令对用于制造轮胎的填充油中多环芳烃(PAHs)含量的规定限制了普通芳烃油的使用,环烷油有类似芳烃油的环烷结构,与SBR有良好的相容性且其PAHs含量符合欧盟环保指标要求,因此目前许多企业都在尝试使用对环境友好的环烷油作为轮胎用橡胶填充油^[7]。本工作以国产充环烷油SSBR为主要对象,将其与天然橡胶(NR)并用于典型轿车轮胎胎面胶性能评价用配方中,研究并用胶的性能,以期为其在高性能轮胎中的应用提供参考。

作者简介:孙学红(1972—),女,山东招远人,青岛科技大学讲师,博士,主要从事高分子材料的结构、性能和加工应用研究。

1 实验

1.1 主要原材料

充油SSBR,牌号2335,充37.5份环烷油,苯乙烯质量分数为0.154,乙烯基质量分数为0.334,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司中试产品;NR,牌号SMR20,马来西亚产品;白炭黑,牌号Z125Gr,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR/NR 100(以干胶计,变并用比),氧化锌 1.5,硬脂酸 1,白炭黑 50,偶联剂Si69 4,防老剂6PPD 2,硫黄 1.5,促进剂CZ 1.25,促进剂DPG 1.25。

1.3 主要设备和仪器

160 mm×320 mm两辊开炼机,上海机械技术研究所产品;XIB型16 MPa电热平板硫化机,青岛亚东橡塑机械有限公司产品;HS100T-FT-MO-907型快速轨道开模热压成型机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000M型电子拉力试验机、GT-7011-D型屈挠试验机和GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HD-10型橡胶厚度计和CJ-6型冲击弹性试验机,上海化工机械四厂产品;邵尔A型硬度计,上海险峰电影机械厂产品;EKT-2002GF型压缩生热试验机,中国台湾晔中科技有限公司产品;DMA

242 型动态热力学分析仪(DMA),德国耐驰公司产品;MR-CDS3500 型交联密度仪,德国 Innovative Imaging 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼

胶料按常规工艺混炼,加料顺序为 SSBR/NR→硬脂酸和防老剂→1/2 白炭黑→偶联剂 Si69→剩余白炭黑→小料→硫黄。

1.4.2 硫化

采用无转子硫化仪测定胶料的 t_{90} ,在电热平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 145 ℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

- (1)物理性能。参照相关国家标准进行测试。
- (2)DMA 分析。采用双悬臂梁形变模式,频率 10 Hz,温度范围 -100~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,最大动态负荷 2 N,最大振幅 120 μm。
- (3)交联密度。从模压的 2 mm 厚试样上直接裁取长约 8 mm、宽约 5 mm 的试样置于玻璃管顶端,插入磁场中稳定 2~3 min,设定测试参数并进行测试。测试条件:磁感应强度 0.35 T,共振频率 15 MHz,测试温度 80 ℃。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表 1 所示。

从表 1 可以看出,SSBR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 较 NR 胶料长,这与 SSBR 分子结构中不饱和双键含量比 NR 低、引发及硫化速度较慢有关。随着 SSBR/NR 并用胶中 NR 用量的增大,胶料的硫化速度明显加快, t_{10} 明显缩短。硫化过程中试样

的 M_H 与 M_L 的差值可以间接表征形成化学交联网络的多少。随着 SSBR/NR 并用胶中 NR 用量的增大,胶料转矩差值逐渐增大,表明胶料的交联密度逐渐增大。

采用交联密度仪测试了 NR、并用比为 20/80 的 SSBR/NR 并用胶和 SSBR 三种硫化胶试样的交联密度,分别为 6.11×10^{-5} , 8.64×10^{-5} 和 $7.66 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。在 3 种硫化胶试样中,并用硫化胶的交联密度最大,高于 NR 和 SSBR 硫化胶。该方法测得的交联密度中既包含化学交联,也包含大分子之间的缠结及大分子与填料间的物理交联。从表 1 可以看出,虽然并用比为 20/80 的 SSBR/NR 并用胶的 M_H 稍小于 NR 胶料,但其 M_L 最大,说明其中形成的大分子缠结、物理交联网络及与白炭黑形成的结合橡胶数量较多,因此交联密度最大。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,SSBR 硫化胶的基本物理性能大部分低于 NR 硫化胶,这与其分子结构中苯乙烯含量较低且充油量较高有关。随着 NR 用量的增大,除了回弹值和拉断永久变形外,SSBR/NR 并用硫化胶的其他基本物理性能总体而言均得到改善。这说明 SSBR 与 NR 并用的效果符合一般规律,同时也间接说明二者具有较好的相容性。

此外,SSBR/NR 并用硫化胶的阿克隆磨耗量随 SSBR/NR 并用比的改变呈现波浪状变化趋势,当 SSBR/NR 并用比为 20/80 时,SSBR/NR 并用硫化胶的阿克隆磨耗量最小,硫化胶耐磨性能最好。

从表 2 还可以看出,SSBR 硫化胶的压缩疲劳温升较 NR 硫化胶低,这主要是由于 SSBR 中填充了大量的环烷油,充油后橡胶大分子自由运动的能力更强,动态滞后低,因此压缩疲劳温升减小。随着 NR 用量的增大,硫化胶压缩疲劳温升逐渐增大。

2.3 动态力学性能

为了分析 SSBR 与 NR 的相容性,分别对 NR、并用比为 20/80 的 SSBR/NR 并用胶和 SSBR 三种硫化胶进行 DMA 温度扫描,所得损耗因子(tanδ)-温度曲线如图 1 所示。

表 1 胶料的硫化特性(145 ℃)

项 目	SSBR/NR 并用比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
t_{10}/min	9.22	7.75	6.70	5.75	4.83	4.35
t_{90}/min	59.40	49.13	38.80	26.58	18.85	14.35
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.14	0.18	0.24	0.28	0.29	0.25
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.25	1.53	1.71	1.94	2.08	2.14
$M_H - M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.11	1.35	1.47	1.66	1.79	1.89

表 2 硫化胶的物理性能

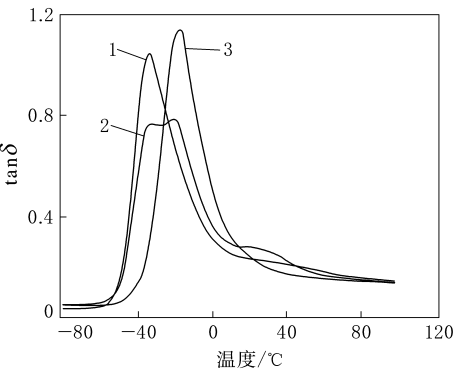
项 目	SSBR/NR 并用比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
邵尔 A 型硬度/度	52	58	61	63	63	67
300%定伸应力/MPa	4.55	4.86	4.69	5.19	5.32	5.49
拉伸强度/MPa	10.17	10.70	11.74	14.07	16.67	18.37
拉断伸长率/%	565	544	586	603	653	616
拉断永久变形/%	15	20	25	30	30	35
回弹值/%	54	51	51	49	48	47
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	28	28	45	56	88
5 万次屈挠切口长度/mm	15.75	15.50	14.50	11.26	9.50	9.16
阿克隆磨耗量/cm ³	0.761 1	0.845 7	0.738 9	0.523 9	0.483 2	0.681 1
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	10.4	10.6	11.0	12.9	13.2	14.8

注:1)负荷 (1.00±0.03) MPa;冲程 (5.71±0.03) mm;温度 (55±1) ℃。

于总交联密度高,分子运动能力受限,因此损耗小。

2.4 SSBR/NR 并用胎面胶性能

相关研究表明,轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能和干湿路面的操纵性能等使用性能与胎面胶的动态损耗特性密切相关,影响滚动阻力的温度和频率与影响抗湿滑性能的温度和频率不同,滚动阻力通常产生于低频(小于 120 Hz),而抗湿滑性能则与高频(50~100 MHz)形变有关,因此,要获得低滚动阻力和良好的抗湿滑性能,胎面胶在低频下应有较小的 tanδ,在高频下应有较大的 tanδ^[8-11]。根据时温等效原理推算,滚动阻力对应着频率 1~110 Hz、温度 50~70 ℃ 下的 tanδ,而抗湿滑性能则对应着相同频率-20~+20 ℃ 下的 tanδ。本试验分别采用频率为 10 Hz、0 ℃ 下的 tanδ 值表征胶料的抗湿滑性能,60 ℃ 下的 tanδ 值表征胶料的滚动阻力,以此分析 SSBR 在高性能轮胎胎面胶中的应用前景,NR、并用比为 20/80 的 SSBR/NR 并用胶和 SSBR 三种硫化胶 0 和 60 ℃ 下的 tanδ 如表 3 所示。



1—NR;2—SSBR/NR 并用胶;3—SSBR。

图 1 3 种硫化胶的 tanδ-温度曲线

从图 1 可以看出,与 SSBR 硫化胶相比,NR 硫化胶的玻璃化温度(T_g)低,且损耗峰值较小;在 NR 中并用 20 份 SSBR 后,并用硫化胶的 tanδ-温度曲线虽然出现了 2 个峰,但峰形较宽,且 2 个峰所对应的温度介于 NR 和 SSBR 的 T_g 之间,说明二者相容性较好,同时其损耗峰值明显下降,这可能与交联密度有关。

一般而言,硫化胶在玻璃化转变区的损耗主要由基体胶提供,因此,凡能加强分子链间相互作用的因素,如硫化胶中填料-橡胶作用力的增大和交联密度的提高等都能使其损耗峰值减小。3 种试样中,SSBR/NR 并用硫化胶的交联密度最大,NR 硫化胶的交联密度最小,SSBR 硫化胶居中。就 NR 硫化胶而言,由于 NR 大分子链本身柔顺性好,且交联密度低,链段具有较强的运动能力,因此其 T_g 低,损耗较小;相反,SSBR 本身的大分子链运动位阻大,且交联密度高,导致其 T_g 高且损耗大;并用比为 20/80 的 SSBR/NR 并用胶料,由

表 3 3 种硫化胶 0 和 60 ℃ 下的 tanδ

温度/℃	NR	SSBR/NR 并用胶	SSBR
0	0.312	0.357	0.501
60	0.170	0.158	0.149

从表 3 可以看出,SSBR 硫化胶 0 ℃ 下的 tanδ 值较高,60 ℃ 下的 tanδ 值较低,应用于胎面胶中可以降低轮胎滚动阻力,提高抗湿滑性能。在 NR 中并用 SSBR 后,硫化胶 0 ℃ 下 tanδ 值较 NR 硫化胶提高了 14.42%,60 ℃ 下 tanδ 值较 NR 硫化胶降低了 7.06%,即并用 SSBR 既提高

了 NR 硫化胶的抗湿滑性能,又降低了滚动阻力,且改善幅度较大。

在冬季,欧洲的司机会换上冬季轮胎,而我国及其他国家和地区的司机则喜欢一年四季使用全天候轮胎,这就要求全天候轮胎兼具良好的冰路面抓着性能和干路面抓着性能。工业上常用 60℃下的动态复数模量(E^*)衡量轮胎的转弯系数,用 0℃下的 $1/E^*$ 来表征冰路面抓着性能,损耗模量(E'')/ $1.8E^*$ 表征干路面抓着性能,以此评价胎面胶的操纵安全性^[12]。NR、并用比为 20/80 的 SSBR/NR 并用胶和 SSBR 三种硫化胶的 E^* , $1/E^*$ 和 $E''/1.8E^*$ 如表 4 所示。

表 4 3 种硫化胶的 E^* , $1/E^*$ 和 $E''/1.8E^*$

项 目	NR	SSBR/NR 并用胶	SSBR
E^*	6.394 8	6.980 5	7.716 9
$1/E^*$	0.129 6	0.184 5	0.206 5
$E''/1.8E^*$	0.058	0.087	0.127

从表 4 可以看出,NR 硫化胶 60℃下的 E^* 值比 SSBR 低,说明 NR 胎面胶的转弯安全性能高,在 NR 中并用 20 份 SSBR 后,硫化胶 60℃下的 E^* 值提高了 9.16%,使其转弯时的操纵难度有所增加。此外,在 NR 中并用 SSBR 后,硫化胶 0℃下的 $1/E^*$ 值提高了 42.36%, $E''/1.8E^*$ 值提高了 50%,说明并用 SSBR 后硫化胶的冰路面和干路面抓着力都有较大幅度的提高。

3 结论

- (1)SSBR 胶料硫化速度较慢,常规物理性能略逊于 NR,但其动态力学损耗特性更符合轮胎胶料的使用要求。
- (2)SSBR 与 NR 并用性良好,在 NR 中并用 SSBR 可提高硫化胶的交联密度,降低压缩疲劳

温升,但 SSBR 用量以不超过 20 份为宜。

(3)当 SSBR/NR 并用比为 20/80 时,两种胶的相容性良好,相应胶料既具有较高的物理性能,又具有良好的动态力学性能,作为胎面胶可提高轮胎抗湿滑性能以及干路面和冰路面的抓着力并降低滚动阻力,适用于高性能轮胎。

参考文献:

[1] Halasa A, Gross B. SIBR for High Performance Tires[J]. Eur. Rubb. J.,1990,172(6):35-40.

[2] 鲍爱华. 21 世纪世界合成橡胶发展趋势与建议[J]. 石油化工动态,1998,6(5):6-12.

[3] 高敏惠. 国内外合成橡胶工业现状及展望[J]. 现代化工,1999,19(3):48-53.

[4] John T. Fillers for Balancing Passenger Tire Tread Properties [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 75(3): 527-547.

[5] Waddell W H, Evans L R. Use of Nonblack Fillers in Tire Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(3):377-423.

[6] 李花婷. SSBR 在轮胎中的应用技术进展[J]. 轮胎工业, 2005,25(5):259-263.

[7] 辛秀婷,熊春珠,周勇,等. 克拉玛依石化公司环保型橡胶填充油[J]. 橡胶科技市场,2009,7(17):20-23.

[8] 佚名. 按胎面胶动态试验确定充气轮胎的滚动阻力和抓着性能[J]. 毕莲英,编译. 世界橡胶工业,2001,28(1):44-49.

[9] Graves D F. 增强填料-聚合物相互作用降低轮胎滚动阻力 [J]. 涂学忠,摘译. 轮胎工业,2005,25(1):8-12.

[10] 李花婷,颜晋钧,陈宏,等. 轮胎滚动阻力测试方法研究[J]. 轮胎工业,2007,27(3):180-183.

[11] John T. Fillers for Balancing Passenger Tire Tread Properties[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 75(3): 527-547.

[12] Futamura S. Analysis of Ice and Snow Traction of Tread Material[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(4):648-653.

收稿日期:2011-10-03

Application of Naphthenic Oil-extended SSBR in Tread Compounds

SUN Xue-hong¹, LIU Cong-wei², ZHAO Shu-gao¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Zhonghua Laboratory for Advanced Materials, Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of naphthenic oil-extended SSBR in tread compounds was investigated. The results showed that, the tanδ of SSBR vulcanizate was higher at 0℃ and lower at 60℃ compared

with those of NR vulcanizate, respectively. Therefore, application of SSBR in tread compounds could give the tire higher wet skid resistance and lower rolling resistance. Furthermore, SSBR had good compatibility with NR, and the comprehensive physical properties of SSBR/NR vulcanizate were good when SSBR/NR blending ratio was 20/80. With the addition of SSBR in tread compounds, the wet skid resistance, dry and ice grip of tire would be improved, and the rolling resistance would be reduced. It was recommended to use SSBR in high performance tire.

Key words: naphthenic oil-extended SSBR; NR; tread; dynamic property

环保开道,世界轮胎角逐中国市场

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

面对我国不断增长的轮胎需求及日益高涨的环保意识,世界轮胎巨头在我国不断加强环保工作。他们将先进轮胎技术和环保理念植于其在中国工厂,推出环保型轮胎,开展系列环保活动,以环保概念和产品角逐市场,将蕴含最新环保技术的轮胎产品更加直接推向我国用户,以进一步扩大市场占有率。

(1)发起社会性环保活动。2012年2月8日,普利司通发布了《2011普利司通(中国)环境报告书》,为2012年以及中长期的企业环境目标作出了详尽规划。该公司已启动以生物多样性保护为宗旨的青海生态保护项目,继续推广以“绿色驾驶”为主题的面向一般车主的环境启蒙活动。米其林在我国发起的“必比登挑战赛”的与众不同之处在于不以速度论英雄,而是通过检测汽车在比赛过程中的尾气排放、噪声水平和能源利用率来评选优胜者。在2011年9月举办的第4届中国国际卡车节油大赛上,米其林凭借其创新的省油轮胎技术,一举荣获“杰出贡献奖”,成为大赛上唯一获奖的轮胎企业。玛吉斯轮胎致力于汽车降低耗油量、提升使用效率、降低排放量等,充分显示了玛吉斯对公益事业的关注与热忱。玛吉斯相继成功举办了为广大车友免费检测胎压、免费充气等年度环保行动,活动范围遍及全国1000多家专卖店。

(2)推出众多环保型产品。2012年2月7日,耐克森轮胎宣布在中国主推环保舒适型轮胎NBlue。该新产品在节油环保方面通过胎体结构优化设计技术、低噪声设计技术、环保型材料应用等高科技技术,可有效降低轮胎的滚动阻力,节省燃油消耗,最终减少二氧化碳和其他温室气体的

排放。普利司通乘用车用商品体系旗下的四大主力品牌均已落地我国。其中 ECOPIA 绿歌伴轮胎搭载了将安全性能和环保性能融为一体的尖端技术。韩泰轮胎推出迎福然轮胎,通过结构设计、制造设备和含白炭黑技术等新技术的大量运用降低轮胎滚动阻力,提高燃料使用效率,达到了减少二氧化碳排放的目的。东洋橡胶工业公司推出名为 PROXESNe 的环保型轮胎。与传统轮胎相比,缩短了湿路面制动距离,降低了滚动阻力。横滨橡胶推出了采用橘油配方的两款轮胎,从橘皮中提取原材料并与天然橡胶合成配方,再制造出轮胎产品。邓禄普主推一种节油环保型的轮胎,使用97%的非石油天然资源,从制造、使用、废弃三方面大大降低了二氧化碳的排放。

(3)强化生产流通过程环保。普利司通在轮胎制造领域方面强化 ISO 管理,积极开展能源改善活动。其在中国4家工厂2011年合计单位碳排放量比2005年减少20%。其面向乘用车市场的兼具安全、环保、便利性能的可缺气行驶轮胎正式实现国产化;面向载重汽车的无内胎轮胎的销售比例至2011年年底提升至40%以上,并首次将高性能、低油耗的宽基子午线轮胎引入中国;轮胎翻新事业规模进一步扩大。此外,横滨橡胶公司在国内外的生产基地推进使废弃物填埋处理量达到零的目标;玛吉斯公司旗下主打的绿色环保轮胎注重原材料选择,严格控制了石油产品的比例,让轮胎制造过程中的二氧化碳排放量大幅下降;固特异计划在2012年年底将轿车轮胎的生产从大连沙河口区全部迁至普兰店新工厂,并在2013年年初开始进行商用轮胎的生产,新厂采用顶尖的载重轮胎工艺建造载重子午线轮胎生产线,同时还扩充高性能轿车和轻型载重轮胎的生产。

(摘自《中国化工报》,2012-02-24)