

# 超细全硫化粉末橡胶改性丁苯橡胶性能研究

王清才<sup>1</sup>, 李波<sup>2</sup>, 李花婷<sup>1</sup>, 纪瑞华<sup>1</sup>, 乔金梁<sup>3</sup>, 张晓红<sup>3</sup>, 高建明<sup>3</sup>

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 中国石油锦州石化分公司, 辽宁 锦州 121001; 3. 中国石化北京化工研究院, 北京 100013)

**摘要:** 研究超细全硫化粉末橡胶(UFPR)改性丁苯橡胶(SBR)(UFPR-SBR)胶料的性能。结果表明:与SBR胶料相比,UFPR-SBR胶料门尼粘度提高,硫化速率加快,硬度和300%定伸应力提高,其他物理性能总体变化不大,耐磨性能、抗湿滑性能和滚动阻力平衡更好,UFPR-SBR(UFPR主要成分为结合苯乙烯含量为30%的SBR和结合丙烯腈含量为31%的丁腈橡胶)的耐磨性能和抗湿滑性能较好。

**关键词:** 超细全硫化粉末橡胶; 丁苯橡胶; 耐磨性能; 抗湿滑性能; 滚动阻力

**中图分类号:** TQ333.1/.99 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

随着人们环保意识日益增强和石油资源日趋紧张,降低汽车燃油消耗变得越来越重要。汽车燃油消耗除了受汽车自身设计因素影响外,轮胎滚动阻力也是重要影响因素之一。轮胎滚动阻力造成的燃油消耗占汽车燃油消耗的14%~17%,轮胎滚动阻力每降低10%,汽车燃油消耗通常可降低1%~2%。轮胎标签法规除了对轮胎滚动阻力有严格限制外,还对耐磨性能、抗湿滑性能和噪声提出了要求<sup>[1-6]</sup>。

超细全硫化粉末橡胶(UFPR)是近年来开发的新材料<sup>[7-15]</sup>。世界几大橡胶与轮胎公司用丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、顺丁橡胶、氯丁橡胶制备的UFPR改性轮胎胎面胶,可以改善抗湿滑性能和耐磨性能,并降低滚动阻力<sup>[8-30]</sup>。中国石化北京化工研究院采用放射性同位素( $^{60}\text{Co}$ γ射线)或电子射线使胶乳交联,再喷雾干燥制得UFPR,用其改性的胶料综合性能良好<sup>[31-32]</sup>。

为进一步提高UFPR对SBR的改性效果,中国石化北京化工研究院将胶乳交联后未喷雾干燥的UFPR直接与SBR胶乳混合,再共沉淀制成UFPR改性SBR(UFPR-SBR)。UFPR-SBR具有UFPR交联度高(交联度大于90%)、粒径小(粒径为50~200 nm)、与SBR基体作用强等优点。

**作者简介:** 王清才(1963—),男,河南固始人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶等化工原材料开发和应用研究工作。

本工作研究UFPR-SBR胶料的性能,并与未改性的SBR胶料进行对比,为高性能轮胎用原材料的开发和应用提供指导。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

SBR,牌号1502(结合苯乙烯含量为23.5%),中国石化齐鲁石化公司产品;13种UFPR-SBR(组成如表1所示),中国石化北京化工研究院提供;3<sup>#</sup>标准参比炭黑,中橡集团炭黑工业研究设计院产品。

表1 UFPR-SBR的组成

UFPR-SBR编号	SBR1502质量分数	UFPR质量分数	UFPR成分
1 <sup>#</sup>	0.95	0.05	SBR(结合苯乙烯含量为30%)
2 <sup>#</sup>	0.90	0.10	SBR(结合苯乙烯含量为30%)
3 <sup>#</sup>	0.88	0.12	SBR(结合苯乙烯含量为30%)
4 <sup>#</sup>	0.97	0.03	SBR(结合苯乙烯含量为50%)
5 <sup>#</sup>	0.95	0.05	SBR(结合苯乙烯含量为30%)
6 <sup>#</sup>	0.97	0.03	羧基SBR
7 <sup>#</sup>	0.95	0.05	羧基SBR
8 <sup>#</sup>	0.92	0.08	羧基SBR
9 <sup>#</sup>	0.97	0.03	NBR(结合丙烯腈含量为31%)
10 <sup>#</sup>	0.95	0.05	NBR(结合丙烯腈含量为31%)
11 <sup>#</sup>	0.92	0.08	NBR(结合丙烯腈含量为31%)
12 <sup>#</sup>	0.97	0.03	NBR(结合丙烯腈含量为26%)/蒙脱土(质量比为8/2)
13 <sup>#</sup>	0.95	0.05	NBR(结合丙烯腈含量为26%)/蒙脱土(质量比为8/2)

## 1.2 试验配方

SBR1502/UFPR-SBR 100, 炭黑 50, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75, 促进剂TBBS 1, 合计 156.75。

## 1.3 主要设备与仪器

1. 57 L本伯里密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; M200E型门尼粘度计、C200E型无转子硫化仪、T2000E型电子拉力机、V3000E压缩生热试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品; WML-76型阿克隆磨耗试验机, 江都试验机械厂产品; DMTA IV型动态机械热分析仪(DMA), 美国Rheometric Scientific公司产品; 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。

## 1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行, 密炼室初始温度为60 °C, 转子转速为80 r·min<sup>-1</sup>, 加料顺序为: 生胶→炭黑→氧化锌和硬脂酸→排胶。二段混炼在开炼机上进行, 辊温为(50±5) °C, 加料顺序为: 一段混炼胶→包辊→硫黄和促进剂→薄通6次→下片。

终炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160 °C×20 min。

## 1.5 性能测试

(1) 动态力学性能用DMA测试。测试条件为: 频率 10 Hz, 应变 0.5%, 升温速率 2 °C·min<sup>-1</sup>。

(2) 滚动阻力用橡胶滚动阻力试验机测试。测试条件为: 负荷 15 MPa, 转速 400 r·min<sup>-1</sup>, 时间 30 min。

(3) 胶料其他性能按照相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混炼胶性能

SBR和UFPR-SBR混炼胶性能如表2所示。

从表2可以看出: 与SBR混炼胶相比, UFPR-SBR混炼胶的门尼粘度较高; 随着UFPR质量分数增大, UFPR-SBR混炼胶的门尼粘度提高。这是由于高度交联的UFPR具有一定的模量, UFPR既具有填料作用又与SBR基体作用力较强。此外, UFPR高度交联的粒子形态阻碍了炭黑对UFPR的浸润和渗透, 相当于增大了炭黑的有效体积, 使UFPR-SBR混炼胶门尼粘度提高。

从表2还可以看出: 与SBR混炼胶相比, 除4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup> UFPR-SBR (UFPR主要成分为结合苯乙烯含量为50%的SBR) 混炼胶门尼焦烧时间 $t_5$ 缩短外, 其他UFPR-SBR混炼胶的门尼焦烧时间接近或延长。

从表2还可以看出: 与SBR混炼胶相比, UFPR-SBR混炼胶的 $F_L$ 提高,  $F_{max}$ 接近或提高; 1<sup>#</sup>—8<sup>#</sup> UFPR-SBR (UFPR主要成分为SBR和羧基SBR) 混炼胶的 $F_{max}-F_L$ 降低, 9<sup>#</sup>—13<sup>#</sup> UFPR-SBR混炼胶 (UFPR主要成分为NBR) 的 $F_{max}-F_L$ 接近或提高; 硫化速率指数( $V_c$ ) 总体增大, 硫化速率

表2 SBR和UFPR-SBR混炼胶性能

项 目	SBR1502	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	69	75	77	78	76	81	78	81	83	75	77	79	81	77
门尼焦烧时间 $t_5$ (120 °C)/min	62	65	67	68	51	48	62	65	67	65	62	58	56	60
硫化仪数据(160 °C)														
$F_L/(N \cdot m)$	0.83	1.01	1.00	1.06	1.01	1.09	1.00	0.70	1.14	0.95	1.00	1.13	1.33	1.03
$F_{max}/(N \cdot m)$	2.65	2.68	2.62	2.71	2.70	2.79	2.63	1.92	2.74	2.73	2.92	3.17	3.55	2.87
$F_{max}-F_L/(N \cdot m)$	1.82	1.67	1.62	1.65	1.69	1.70	1.63	1.22	1.60	1.78	1.92	2.04	2.22	1.84
$t_{52}/min$	4.78	5.53	5.75	5.70	4.72	4.37	5.28	6.47	6.65	5.68	4.92	4.02	4.48	5.08
$t_{90}/min$	13.18	12.3	12.37	12.27	11.45	10.63	12.5	13.65	15.38	12.65	11.92	10.75	13.95	11.88
$V_c^{(1)}/min^{-1}$	11.90	14.77	15.10	15.22	14.86	15.95	13.85	13.93	11.45	14.35	14.28	14.86	10.56	14.70

注: 1)  $V_c=100/(t_{90}-t_{52})$ 。

较快。

## 2.2 硫化胶性能

SBR和UFPR-SBR硫化胶性能如表3所示。

从表3可以看出:与SBR硫化胶相比,UFPR-SBR硫化胶的硬度和300%定伸应力提高,拉伸强度和拉断伸长率有不同程度降低,撕裂强度接近或提高,压缩疲劳温升变化不大,UFPR质量分数为0.05~0.10的UFPR-SBR硫化胶的物理性能变化较小。

硫化胶的拉伸性能取决于填料用量、比表面积和结构,橡胶的交联密度,橡胶-填料的相互作

用。由于UFPR以粒子形式分散在SBR基体中,在拉伸变形下,UFPR表现出填料作用,但模量比炭黑低得多,且变形能力不如SBR;UFPR也有利于提高SBR-炭黑的相互作用,使更多SBR分子链固定在炭黑上。因此UFPR-SBR硫化胶的硬度和300%定伸应力提高,拉伸强度和拉断伸长率降低。

## 2.3 动态力学性能

SBR和UFPR-SBR胶料的动态力学性能指数如表4所示。阿克隆磨耗量指数越大,表示耐磨性能越差;0℃时的 $\tan\delta$ 指数越大,表示抗湿滑性越

表3 SBR和UFPR-SBR硫化胶性能

项 目	SBR1502	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度/度	66	68	68	69	67	67	67	67	70	67	69	69	69	68
300%定伸应力/MPa	17.7	19.7	19.7	20.6	19.5	20.9	18.9	19.7	21.0	19.5	21.4	21.6	21.5	19.8
拉伸强度/MPa	27.6	26.8	25.3	24.8	21.5	23.5	22.5	25.3	24.9	20.0	22.9	26.4	24.5	24.2
拉断伸长率/%	439	394	373	354	327	332	351	370	352	308	320	359	338	356
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	54	60	56	58	60	57	58	57	58	59	55	53	54	56
压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /℃	37.9	38.5	38.5	38.5	36.3	35.6	36.2	37.9	38.8	37.4	37.7	36.7	38.7	38.3

注:1)硫化条件为160℃×25 min,冲程 4.45 mm,预应力 1 MPa,温度 55℃。

表4 SBR和UFPR-SBR胶料的动态力学性能指数

项 目	SBR1502	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>
阿克隆磨耗量指数	100.0	61.6	95.9	86.3	79.4	82.2	83.6	72.6	101.0	100.0	93.2	93.2	61.6	82.2
0℃时的 $\tan\delta$ 指数	100.0	128.0	121.0	127.0	104.0	109.0	102.0	98.9	98.5	120.0	129.0	128.0	111.0	105.0
滚动阻力指数	100.0	99.3	101.0	104.0	101.0	101.0	99.3	102.0	107.0	97.8	97.1	98.6	97.1	94.9

好;滚动阻力指数越大,表示滚动阻力越高。

从表4可以看出:与SBR胶料相比,UFPR-SBR胶料的耐磨性能总体提高;UFPR质量分数为0.03~0.05的UFPR-SBR胶料耐磨性能较好。UFPR对胶料耐磨性能的改善主要得益于SBR-UFPR的相互作用、SBR-炭黑的相互作用和UFPR在SBR基体中的均匀分散。

从表4还可以看出:与SBR胶料相比,1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>UFPR-SBR(UFPR主要成分为结合苯乙烯含量为30%的SBR)胶料和9<sup>#</sup>—11<sup>#</sup>UFPR-SBR(UFPR主要成分为结合丙烯腈含量为31%的NBR)胶料的抗湿滑性能明显提高;6<sup>#</sup>—8<sup>#</sup>UFPR-SBR(UFPR主要成分为羧基SBR)胶料的抗湿滑性能没有明显改

善。这是由于极性、高交联的UFPR提高了SBR分子链的刚性,有助于提高胶料抗湿滑性能。

从表4可以看出:与SBR胶料相比,1<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>UFPR-SBR(UFPR主要成分为SBR)胶料的滚动阻力变化不大;6<sup>#</sup>—8<sup>#</sup>UFPR-SBR(UFPR主要成分为羧基SBR)胶料的滚动阻力随UFPR质量分数增大而提高;9<sup>#</sup>—13<sup>#</sup>UFPR-SBR(UFPR主要成分为NBR)胶料的滚动阻力降低,特别是13<sup>#</sup>UFPR-SBR胶料滚动阻力降幅最大。

## 3 结论

(1)与SBR混炼胶相比,UFPR-SBR混炼胶门尼粘度提高,硫化速率加快。

(2)与SBR硫化胶相比,UFPR-SBR硫化胶硬度和300%定伸应力提高,其他物理性能总体变化不大。

(3)与SBR胶料相比,UFPR-SBR胶料的耐磨性能和抗湿滑性能有所提高,滚动阻力变化不大,能较好地平衡胶料的“魔三角”性能。

(5)UFPR-SBR(UFPR主要成分为结合苯乙烯含量为30%的SBR和结合丙烯腈含量为31%的NBR)耐磨性能和抗湿滑性能好;UFPR-SBR(UFPR主要成分为结合丙烯腈含量为26%的NBR)耐磨性能好和滚动阻力低。

#### 参考文献:

- [1] 张莉,王虹,翟军,等.白炭黑/丁苯吡橡胶/顺丁橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2016,63(3):133-137.
- [2] 周宏斌,王宝山,张元洪,等.低滚动阻力载重子午线轮胎配方的开发[J].橡胶工业,2017,64(2):99-103.
- [3] 孙举涛,孙连文,赵树高.丁腈橡胶改性白炭黑对全钢载重子午胎胎面胶性能的影响[J].橡胶工业,2015,62(10):597-600.
- [4] 刘琦,孙学红,李文东,等.低滚动阻力胎面胶配方优化设计[J].轮胎工业,2017,37(8):471-475.
- [5] 董凌波,崔晓,刘恩冉,等.抗湿滑树脂对全钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J].橡胶科技,2017,15(2):29-32.
- [6] 延威,杨文真,等.白炭黑轮胎胎面胶动态力学性能的研究[J].橡胶科技,2015,13(6):19-22.
- [7] 周志峰,王清才,李花婷,等.超细粉末橡胶对不同橡胶性能的影响[J].轮胎工业,2015,35(6):343-348.
- [8] Wang X R, Hall J E, Warren S, et al. Synthesis, Characterization and Application of Novel Polymeric Nanoparticles[J]. Macromolecules, 2007, 40(3):499-508.
- [9] W Obrecht, T Scholl, U Eisele, et al. Rubber Mixtures Containing Surface-modified Cross-linked Rubber Gels[P]. USA: USP 6184296, 2001-02-06.
- [10] Obrecht, Werner, Jeske, et al. Microgel Containing Rubber Mixtures with Masked Bifunctional Mercaptans and Vulcanization Products Produced Therefrom[P]. USA: USP 6372857, 2002-04-16.
- [11] Obrecht, Werner, Jeske, et al. Microgel-containing Rubber Compounds Which Comprise Sulfur-containing Organosilicon Compounds[P]. USA: USP 6399706, 2002-06-04.
- [12] Obrecht, Werner, Mezger, et al. Isocyanatosilane and Gel-containing Rubber Mixtures[P]. USA: USP 6632888, 2003-10-14.
- [13] Obrecht, Werner, Mezger, et al. Rubber Mixtures Based on Uncross-linked Rubbers and Crosslinked Rubber Particles and Multifunctional Isocyanates Based on Polyuret[P]. USA: USP 6649696, 2003-11-18.
- [14] Obrecht, Werner, Sumner, et al. Rubber Gels and Rubber Compounds Containing Phenolic Resin Adducts[P]. USA: USP 6737478, 2004-05-18.
- [15] Obrecht, Werner, Sumner, et al. Rubber Mixtures Containing Silica, Carbon Black and Rubber Gel[P]. USA: USP 6809146, 2004-10-26.
- [16] Werner, Obrecht, Sumner, et al. Gel-containing Rubber Compounds for Tire Components Subjected to Dynamic Stress[P]. USA: USP 0051685, 2001-12-13.
- [17] Obrecht, Werner, Scholl, et al. Rubber Mixtures Which Contain SBR Rubber Gels[P]. USA: USP 6127488, 2000-10-03.
- [18] Eric Sean Castner, Lei Zheng, Feng Anne Xie, et al. Modified Gel Particles and Rubber Composition[P]. USA: USP 0178476, 2006-08-10.
- [19] U·E·弗兰克, C·坎兹. 充气轮胎[P]. 中国: CN 101157786A, 2008-04-09.
- [20] J P Kleckner, W J O' Briskie. Rubber Composition Containing a Polymer Nanoparticle[P]. USA: USP 0149238, 2008-06-26.
- [21] Xiaorong Wang, James E Hall, Sandra Warren, et al. Synthesis, Characterization, and Application of Novel Polymeric Nanoparticles. [J]. Macromolecules, 2007, 40(3):499-508.
- [22] Naoya Amino, Misao Hiza, Takashi Shirokawa, et al. Rubber Composition and Pneumatic Tire Using the Same[P]. USA: USP 0167555, 2007-06-19.
- [23] Amino, Naoya, Nakamura, et al. Rubber Composition and Crosslinked Rubber[P]. USA: USP 6642315, 2003-11-04.
- [24] Naoya Amino, Akitomo Sato. Rubber Composition for Tire Tread[P]. USA: USP 0161479, 2008-07-03.
- [25] Obrecht, Werner, Scholl, et al. Rubber Composition, Method of Formulating the Composition and Vehicle Tire Made from the Composition[P]. USA: USP 6133364, 2000-10-17.
- [26] Obrecht, Werner, Scholl, et al. Rubber Composition, Method of Adding and Blending the Composition and Vehicle Tire Made from the Composition[P]. USA: USP 6207757, 2001-03-27.
- [27] Obrecht, Werner, Scholl, et al. Rubber Composition, Method of Formulating and Blending the Same and Article and Tires Made therefrom[P]. USA: USP 6242534, 2001-06-05.
- [28] Konno, Tomohisa, Tadaki, et al. Crosslinked Rubber Particles and Rubber Compositions[P]. USA: USP 6747095, 2004-06-08.
- [29] Akema, Hiroshi, Tadaki, et al. Rubber Composition[P]. USA: USP 6699935, 2004-03-02.
- [30] Nishigami Takeshi, Narita Hiroaki. Rubber Composition for Pneumatic Tire[P]. JPN: JP 213803, 2006-08-17.
- [31] Qiao Jinliang, Wei Genshuan, Zhang Xiaohong, et al. Fully Vulcanized Powdery Rubber Having a Controllable Particle Size. Preparation and Use[P]. USA: USP 6423760, 2000-10-30.
- [32] 张师军, 乔金梁. 纳米级橡胶新材料的制备及其应用[J]. 化工新型材料, 2005, 3(2):46-51.

收稿日期: 2017-11-03

## Study on Properties of Styrene–Butadiene Rubber Modified with Ultra–fine Full–vulcanized Powdered Rubber

*WANG Qingcai*<sup>1</sup>, *LI Bo*<sup>2</sup>, *LI Huating*<sup>1</sup>, *JI Ruihua*<sup>1</sup>, *QIAO Jinliang*<sup>3</sup>, *ZHANG Xiaohong*<sup>3</sup>, *GAO Jianming*<sup>3</sup>  
(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. CNPC Jinzhou Petrochemical Co., Ltd, Jinzhou 121001, China; 3. Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The properties of styrene–butadiene rubber (SBR) modified with ultra–fine full–vulcanized powdered rubber (UFPR) were investigated. The results showed that compared with SBR compound, the Mooney viscosity of UFPR–SBR compounds were increased, curing rate was slightly fasted, hardness and modulus at 300% elongation were improved, other physical properties were essentially unchanged, and abrasion resistance, wet skid resistance and rolling resistance were balanced well. Abrasion resistance and wet skid resistance of UFPR–SBR compounds (UFPR with 30% bound styrene or 31% bound acrylonitrile) were better.

**Key words:** ultra–fine full–vulcanized powdered rubber; styrene–butadiene rubber; abrasion resistance; wet skid resistance; rolling resistance