

溶聚丁苯橡胶2557TH和2557S的性能对比

李波, 燕鹏华, 何连成, 周雷, 吴宇, 赵洪国, 胡海华

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 合成橡胶工程研究中心 甘肃省合成橡胶工程技术研究中心, 甘肃兰州 730060)

摘要:研究两种充不同填充油的溶聚丁苯橡胶(SSBR)在轮胎胶料中的应用。结果表明:SSBR2557TH填充的环保芳烃油芳碳率和直链碳率较大,SSBR2557S填充的环烷油环碳率较大;炭黑和白炭黑补强两种SSBR胶料的硫化特性相近,其中SSBR2557TH胶料的物理性能略差;炭黑补强SSBR2557TH胶料在0, 20, 60和80℃的损耗因子($\tan\delta$)均低于SSBR2557S胶料,白炭黑补强SSBR2557TH和SSBR2557S胶料在0, 20, 60和80℃的 $\tan\delta$ 基本相当;与SSBR2557S生胶和炭黑补强混炼胶相比,SSBR2557TH生胶和炭黑补强混炼胶的玻璃化温度较高。

关键词:溶聚丁苯橡胶;填充油;损耗因子;动态力学性能;玻璃化温度

中图分类号:TQ332.1;TQ330.7⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)00-00-06

我国很早就开始研究溶聚丁苯橡胶(SSBR)在轮胎中的应用,SSBR制备的轮胎滚动阻力小、抗湿滑性能和弹性好^[1]。2010年以来我国SSBR真正进入轮胎工业,逐步用于制备高性能轮胎。我国高校、研究单位和轮胎企业纷纷对SSBR进行基础研究,已将第4代官能化SSBR用于高性能轮胎中。端基改性与官能化SSBR在高性能轿车子午线轮胎胎面胶中的应用研究较多^[2-4]。SSBR、白炭黑复合体系和加工技术在绿色轮胎领域中的应用是研究重点^[5-7],我国轮胎企业也在逐步加强SSBR在绿色轮胎胎面胶中的应用研究^[8-9]。

中国石油独山子石化分公司是我国大型SSBR生产商,近年来开发了2557S, 2557TH, 71612S, 2564S, 1550S和3840S等牌号环保型高性能绿色轮胎用SSBR。

本工作主要对两种充不同填充油的相似牌号SSBR进行研究,考察其在轮胎胶料中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号为2557TH和2557S, 线性结构充

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0307100)

作者简介:李波(1985—),男,甘肃庆阳人,中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院工程师,硕士,主要从事合成橡胶加工技术及胎面胶性能研究。

E-mail:libo11@petrochina.com.cn

油型产品(充油量为37.5份),数均相对分子质量($\overline{M}_n$)为27 000,相对分子质量分布为3.1,工业级,中国石油独山子石化分公司产品;8#标准参比炭黑,美国大陆公司产品;白炭黑Zeosil 1165MP,工业级,比利时索尔维集团公司产品;偶联剂Si69,工业级,南京道宁化工有限公司产品;氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂TBBS,兰州石化翔鑫有限公司产品。

1.2 配方

(1) 白炭黑补强。SSBR(干胶) 100, 白炭黑 68.5, 偶联剂Si69 6, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75, 促进剂TBBS 1。

(2) 炭黑补强。SSBR(干胶) 100, 炭黑 68.5, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75。

1.3 主要仪器与设备

Haake PolyLab OS型多功能哈克转矩流变仪(本伯里转子),赛默飞世尔科技公司产品;SK-160型开炼机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;GT-7104型电加热平板硫化机、GT-M2000A型无转子硫化仪、GT-7080-S2型门尼粘度计、LX-A型邵氏硬度计和AI-7000S型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;PL-GPC-220型凝胶渗透色谱(GPC)仪,安捷伦科技(中国)有限公司产品;Q20型差示扫描量热(DSC)仪,美国TA仪器公司产品;861型动态热机械分析(DMA)仪,梅特勒-托

利多公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在转矩流变仪中进行,转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,最高混炼温度为 110°C ,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 小料 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 部分硫黄 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 下片。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 剩余硫黄和促进剂 $\rightarrow$ 薄通5次 $\rightarrow$ 下片。

混炼胶停放24 h以上后进行硫化。

1.5 测试分析

(1) 生胶相对分子质量及分布。采用GPC仪进行测试,标准样品为聚苯乙烯,流动相为四氢呋喃,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测器温度为 30°C 。

(2) 生胶玻璃化温度(T_g)。采用DSC仪进行测试,升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛。

(3) 动态力学性能。采用DMA仪进行测试,在剪切模式下进行温度扫描,温度为 $-70 \sim 100^\circ\text{C}$,升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率为5 Hz。

(4) 胶料其他性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 填充油性质

SSBR2557TH和2557S生胶结构相同,填充油类型不同。其中SSBR2557TH填充环保芳烃油(TDAE),而SSBR2557S填充环烷油,填充油的基本性质如表1所示。

表1 填充油性质

项 目	SSBR2557S 填充油	SSBR2557TH 填充油
油品类型	环烷油	TDAE
40°C 运动粘度/ $(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	727.5	643.7
倾点/ $^\circ\text{C}$	-8	+33
苯胺点/ $^\circ\text{C}$	95.1	72.6
闪点/ $^\circ\text{C}$	242	260
15°C 密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.933	0.947
20°C 折光率	1.5062	1.5274
硫质量分数 $\times 10^2$	0.027	1.14
烃类相对分子质量分布	420	474
$T_g/^\circ\text{C}$	-42	-48
热分解温度/ $^\circ\text{C}$	274	262
碳型分析		
芳碳率(C_A) $\times 10^2$	8.45	24.46
环碳率(C_N) $\times 10^2$	51.41	24.84
直链碳率(C_P) $\times 10^2$	40.14	50.70

从表1可以看出,与SSBR2557TH的填充油TDAE相比,SSBR2557S的填充油环烷油的运动粘度较大, T_g 较高, C_A 和 C_P 较小, C_N 较大。填充油类型会对橡胶性能会产生一定影响。

2.2 生胶相对分子质量及分布

SSBR生胶的相对分子质量及分布见表2。

从表2可以看出,与SSBR2557S相比,SSBR2557TH生胶的重均相对分子质量($\overline{M}_w$)和 $\overline{M}_n$ 较小,相对分子质量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)略宽。这可能是由于环烷油比TDAE的油效应大,可通过提高生胶的相对分子质量分布以控制胶料的门尼粘度。

表2 SSBR生胶的相对分子质量及分布

项 目	SSBR2557S	SSBR2557TH
$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	123.3	101.8
$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	52.5	40.2
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.35	2.53

2.3 炭黑补强胶料

2.3.1 硫化特性

炭黑补强胶料的硫化特性见表3。

从表3可以看出,与炭黑补强的SSBR2557S胶料相比,SSBR2557TH胶料的 $F_{\max} - F_L$ 较低,交联密度较大,硫化速度略快,两种胶料的硫化特性总体差别不大。

表3 炭黑补强胶料的硫化特性(170°C)

项 目	SSBR2557S	SSBR2557TH
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.49	4.15
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26.35	22.90
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.86	18.75
t_{10}/min	6.93	5.82
t_{90}/min	28.12	26.58
$t_{90} - t_{10}/\text{min}$	21.19	20.76

2.3.2 物理性能

炭黑补强胶料的物理性能见表4。

从表4可以看出,与炭黑补强的SSBR2557S胶料相比,SSBR2557TH胶料的硬度较大,300%定伸

表4 炭黑补强胶料的物理性能

项 目	SSBR2557S	SSBR2557TH
邵尔A型硬度/度	58	61
300%定伸应力/MPa	14.4	13.1
拉伸强度/MPa	18.2	14.6
拉伸伸长率/%	411	414

注:硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times 35 \text{ min}$ 。

应力和拉伸强度均较低,拉断伸长率相当,可能是由于SSBR2557TH相对分子质量较小的原因。

2.3.3 动态力学性能

炭黑补强胶料的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线见图1,弹性模量(G')和损耗模量(G'')-温度曲线见图2。

从图1和2可以看出:与炭黑补强SSBR2557S胶料相比,SSBR2557TH胶料的 T_g 略低,0和20℃的 $\tan\delta$ 略小,说明炭黑胎面胶的干地和湿地操控性能略差,60℃以上的 $\tan\delta$ 基本相当;SSBR2557S的 G' 和 G'' 略高于SSBR2557TH,两种胶料的 G' 和 G'' 基本相当。

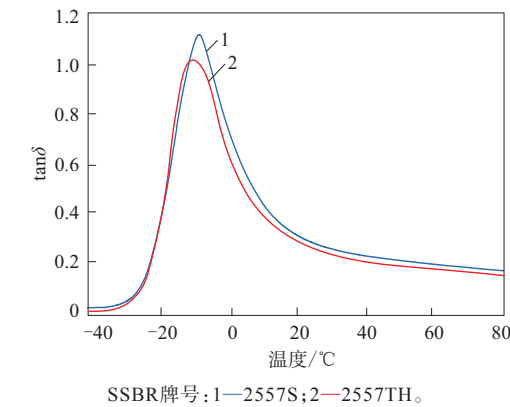
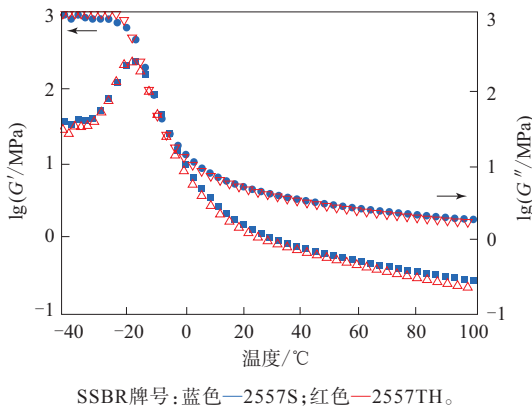


图1 炭黑补强胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线



SSBR牌号:蓝色—2557S;红色—2557TH。

图2 炭黑补强胶料的 G' 和 G'' -温度曲线

表5 炭黑补强胶料在不同温度下的 $\tan\delta$

温度/℃	SSBR2557S	SSBR2557TH
0	0.82	0.69
20	0.35	0.29
60	0.21	0.20
80	0.19	0.18

炭黑补强胶料在不同温度下的 $\tan\delta$ 见表5。0℃的 $\tan\delta$ 表征胶料的抗湿滑性能,20℃的 $\tan\delta$ 表征行驶操控性能,60℃的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力,80℃的 $\tan\delta$ 表征生热。

从表5可以看出,与炭黑补强SSBR2557S胶料相比,SSBR2557TH胶料各温度下的 $\tan\delta$ 均较小,说明行驶操控性能低,滚动阻力和生热略小,这与填充油的组成密切相关。SSBR2557TH填充油TDAE的 C_A 和 C_p 都较大,可能是导致SSBR2557TH胶料生热低的原因, C_A 大可能是导致操控性能差的原因。

2.4 白炭黑补强胶料

2.4.1 硫化特性

白炭黑补强胶料的硫化特性见表6。

从表6可以看出,与白炭黑补强SSBR2557S胶料相比,SSBR2557TH胶料的 F_L , F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 较高,硫化速度较快,但差别不大。

表6 白炭黑补强胶料的硫化特性(170℃)

项 目	SSBR2557S	SSBR2557TH
$F_L/(dN\cdot m)$	9.65	10.56
$F_{max}/(dN\cdot m)$	29.28	31.93
$F_{max}-F_L/(dN\cdot m)$	19.63	21.37
t_{10}/min	2.07	2.20
t_{90}/min	24.73	23.90
$t_{90}-t_{10}/min$	22.66	21.70

2.4.2 物理性能

白炭黑补强胶料的物理性能见表7。

表7 白炭黑补强胶料的物理性能

项 目	SSBR2557S	SSBR2557TH
邵尔A型硬度/度	71	75
300%定伸应力/MPa	13.9	—
拉伸强度/MPa	15.2	14.3
拉断伸长率/%	302	268

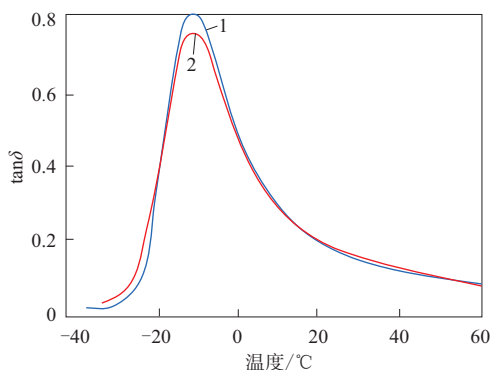
注:硫化条件为168℃×25 min。

从表7可以看出,与白炭黑补强SSBR2557S胶料相比,SSBR2557TH胶料的硬度较大,300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率较低,这可能是由于其生胶的相对分子质量分布较窄所致。

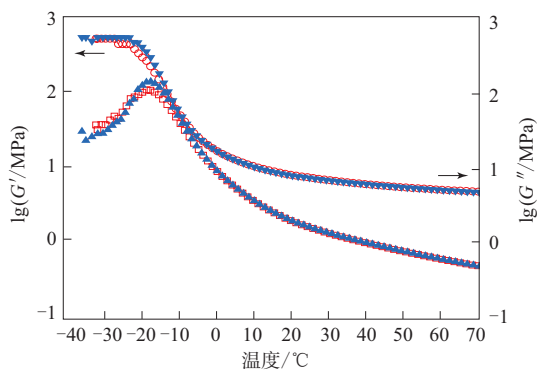
2.4.3 动态力学性能

白炭黑补强胶料的动态力学性能见图3和4。

从图3和4可以看出:与SSBR2557S相比,SSBR2557TH的 T_g 基本相同,0~40℃的 $\tan\delta$ 略小,



注同图1。

图3 白炭黑补强胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

注同图2。

图4 白炭黑补强胶料的 G' 和 G'' -温度曲线表8 白炭黑补强胶料在不同温度下的 $\tan\delta$

温度/℃	SSBR2557S	SSBR2557TH
0	0.57	0.57
20	0.24	0.22
60	0.10	0.10
80	0.07	0.07

G' 和 G'' 也略低。

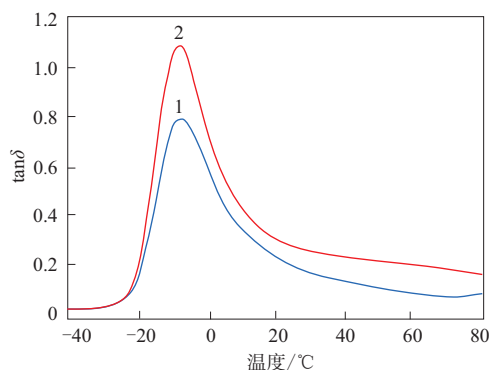
白炭黑补强胶料在不同温度下的 $\tan\delta$ 见表8。

从表8可以看出,与白炭黑补强SSBR2557S相比,SSBR2557TH在20℃的 $\tan\delta$ 略低,反映出其作为胎面胶操控性能略有不同,这可能是由于 C_A 大,胶料的刚性大,干湿地操控性能降低,同时 $\tan\delta$ 峰值和60℃的 $\tan\delta$ 基本相当,这说明两种胶料的生热和滚动阻力基本相当。

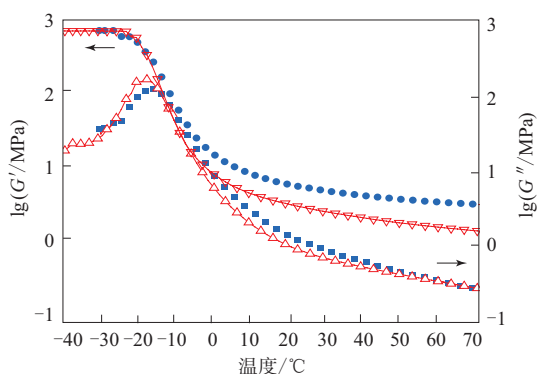
2.5 白炭黑和炭黑对动态力学性能的影响

2.5.1 SSBR2557TH胶料

白炭黑和炭黑补强SSBR2557TH胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线见图5, G' 和 G'' -温度曲线见图6。



补强体系:1—白炭黑;2—炭黑。

图5 炭黑和白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

补强体系:蓝色—白炭黑;红色—炭黑。

图6 炭黑和白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 G' 和 G'' -温度曲线

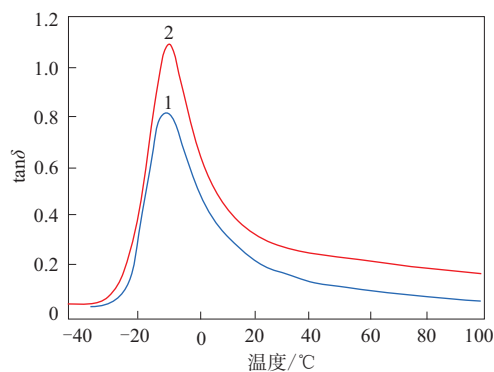
从图5可以看出:两种补强体系SSBR2557TH胶料的 T_g 基本相同, $\tan\delta$ 不同。与炭黑补强SSBR2557TH胶料相比,白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 $\tan\delta$ 较低,生热和滚动阻力性能较低,但干地、湿地操控性能和耐磨性能较差。

从图6可以看出:与炭黑补强SSBR2557TH胶料相比,白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 G'' 略高;随着温度升高,白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 G'' 逐渐接近炭黑补强胶料的 G'' ,但 G' 却高于炭黑补强胶料的 G' ,可见白炭黑补强胶料的对生热的控制较好。

2.5.2 SSBR2557S胶料

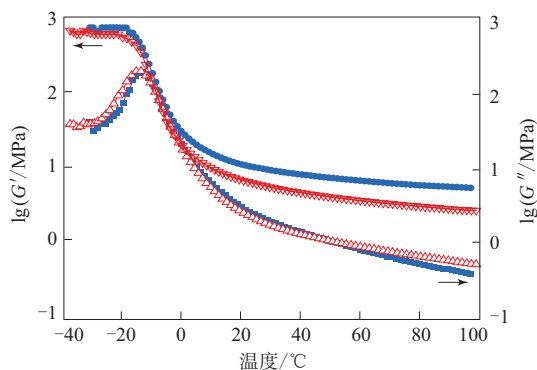
白炭黑和炭黑补强SSBR2557S胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线见图7, G' 和 G'' -温度曲线见图8。

从图7可以看出:与炭黑补强SSBR2557S胶料相比,白炭黑补强SSBR2557S胶料的 T_g 和 $\tan\delta$ 略低,两种补强体系对SSBR2557S胶料性能的影响



注同图5。

图7 炭黑和白炭黑补强SSBR2557S胶料的
 $\tan \delta$ -温度曲线



注同图6。

图8 炭黑和白炭黑补强SSBR2557S胶料的
 G' 和 G'' -温度曲线
与SSBR2557TH相似。

从图8可以看出:在温度 $-20 \sim 43$ °C之间,白炭黑补强SSBR2557S胶料的 G'' 略高于炭黑补强胶料,超过 43 °C时, G'' 低于炭黑补强胶料, G' 远高于炭黑补强胶料,这与SSBR25572557TH不同,SSBR2557TH的 T_g 约为 60 °C,这是由于环烷油降低了SSBR2557S胶料的生热。

2.5.3 T_g

用DSC分析生胶的 T_g ,用DMA分析炭黑和白炭黑补强混炼胶的 T_g ,结果见表9。

从表9可以看出,SSBR2557TH生胶和炭黑混炼胶的 T_g 低于SSBR2557S,白炭黑补强SSBR2557TH的 T_g 略高于SSBR2557S。炭黑和白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 T_g 相同,而白炭黑补

表9 SSBR生胶和混炼胶的 T_g °C

项 目	SSBR2557S	SSBR2557TH
生胶	-26.41	-23.78
白炭黑混炼胶	-7.30	-8.37
炭黑混炼胶	-8.64	-8.37

强SSBR2557S胶料的 T_g 较高。

3 结论

(1)SSBR2557TH填充的TDAE C_A 和 C_p 较大,SSBR2557S填充的环烷油 C_N 较大,填充油不同使胶料性能不同。

(2)炭黑和白炭黑补强体系中,两种胶料的硫化特性相近,其中SSBR2557TH的物理性能略差。

(3)炭黑补强SSBR2557TH胶料在 $0, 20, 60$ 和 80 °C的 $\tan \delta$ 均低于SSBR2557S胶料;白炭黑补强SSBR2557TH和SSBR2557S胶料在 $0, 20, 60$ 和 80 °C的 $\tan \delta$ 基本相当。

(4)与SSBR255S生胶和炭黑补强混炼胶相比,SSBR2557TH生胶和炭黑补强混炼胶的 T_g 较高。

参考文献:

- [1] 林裔珍,陈鼎希,李书琴. 溶聚丁苯橡胶在轮胎中的应用研究[J]. 轮胎工业,1998,18(9):535-538.
- [2] 蔡尚脉,陈名行,周志峰,等. 端基改性溶聚丁苯橡胶在高性能轿车子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2015,35(7):406-413.
- [3] 姚居峰,王文芳,董栋. 官能化溶聚丁苯橡胶在低滚动阻力轮胎中的力学性能评价[J]. 中国橡胶,2015,31(7):46-48.
- [4] 蔡尚脉,李花婷,陈名行,等. 官能化溶聚丁苯橡胶SSBR2466性能研究[A]. 2014中国橡胶年会会议论文集[C]. 2014.
- [5] 梁爱民. 绿色轮胎用溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系的研究技术进展[J]. 轮胎工业,2016,36(5):267-272.
- [6] 宁朝晖,张建国,张新军. 充油溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的性能研究[J]. 轮胎工业,2016,36(6):340-344.
- [7] 时青云,赵瑞青,陈建军. 国产溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2016,36(6):335-339.
- [8] 王丽丽,卢咏来,解希铭. 不同结构溶聚丁苯橡胶的加工性能考察[J]. 橡胶工业,2017,64(9):550-555.
- [9] 孙学红,崔宝平,董凌波,等. 溶聚丁苯橡胶耐疲劳性能与微观结构的相关性分析[J]. 橡胶工业,2016,63(5):266-270.

收稿日期:2018-03-16

Performance Comparison of Solution Polymerized Styrene Butadiene Rubber 2557TH and 2557S

LI Bo, YAN Penghua, He Liancheng, ZHOU Lei, Wu Yu, ZHAO Hongguo, HU Haihua

(Petrochemical Research Institute, Petrochina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The application of two kinds of solution polymerized butadiene styrene rubber (SSBR) filled with different oils in tire compound was studied. The results showed that the environment-friendly aromatic oil filled SSBR2557TH had higher aromatic carbon ratio and straight chain carbon ratio, and the naphthenic oil filled SSBR2557S had higher naphthene carbon ratio. The vulcanization characteristics of the two kinds of SSBR compounds reinforced by carbon black and silica were similarly, but the physical properties of SSBR2557TH compound were slightly worse than SSBR2557S compound. The loss factor ($\tan\delta$) of SSBR2557TH compound filled with carbon black was lower than that of SSBR2557S compound at the temperature of 0, 20, 60 and 80 °C, while $\tan\delta$ of the two compounds filled with silica were equivalent. The glass transition temperature of SSBR2557TH raw rubber and compound filled with carbon black was higher than SSBR2557S raw rubber and compound.

Key words: solution polymerized styrene butadiene rubber; filling oil; loss factor; dynamic property; glass transition temperature