

溶聚丁苯橡胶2557TH和2557S的性能对比

李波,燕鹏华,何连成,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:对两种填充不同油品而牌号相似的溶聚丁苯橡胶(SSBR)2557TH和SSBR2557S的性能进行对比研究。结果表明:SSBR2557TH填充的环保芳烃油芳碳率和烷基碳率较大,SSBR2557S填充的环烷油环烷碳率较大;炭黑与白炭黑补强两种SSBR胶料的硫化特性分别相近,其中炭黑与白炭黑补强SSBR2557TH胶料的物理性能均略差;炭黑补强SSBR2557TH胶料在0,20,60和80℃时的损耗因子($\tan\delta$)均小于SSBR2557S胶料,白炭黑补强SSBR2557TH与SSBR2557S胶料在0,20,60和80℃时的 $\tan\delta$ 基本相当;与SSBR2557S相比,SSBR2557TH生胶和白炭黑补强混炼胶的玻璃化温度(T_g)略高,炭黑补强混炼胶的 T_g 略低。

关键词:溶聚丁苯橡胶;填充油;硫化特性;损耗因子;玻璃化温度

中图分类号:TQ333.1;TQ330.7⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)08-11-06

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。目前,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/白炭黑复合体系及其加工技术在绿色轮胎中的应用是研究重点^[5-7],我国轮胎企业正进一步加强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2557TH,2557S,2564S,71612S,1550S和3840S等牌号环保型高性能绿色轮胎用SSBR。

本工作对两种填充不同油品而牌号相似的SSBR性能进行对比研究,为其在轮胎胶料中的应用提供参考。

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

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号为2557TH和2557S,线性结构充油型产品(充油量为37.5份),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,比利时索尔维集团公司产品;偶联剂Si69,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;环保芳烃油(TDAE),宁波汉圣化工有限公司产品;环烷油,中国石油克拉玛依石化公司产品。

1.2 配方

(1) 炭黑补强胶料配方:SSBR 137.5,炭黑 68.5,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75。

(2) 白炭黑补强胶料配方:SSBR 137.5,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。

1.3 主要设备与仪器

Haake PolyLab OS型多功能转矩流变仪(本伯里转子),赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品;SK-160型开炼机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;GT-M2000A型无转子硫化仪、GT-7104型电加热平板硫化机、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型动态力学分析(DMA)仪,瑞士梅特勒-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其分布。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 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,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,温度范围为 $-70 \sim +100^\circ\text{C}$,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TDAE,而SSBR2557S填充环烷油,填充油的基本性质如表1所示。

从表1可以看出,与SSBR2557S的填充油环烷油相比,SSBR2557TH的填充油TDAE的运动粘度较小, T_g 较低, C_A 和 C_p 较大, C_N 较小。填充油品对橡胶性能会产生一定影响。

2.2 生胶相对分子质量及其分布

SSBR生胶的相对分子质量及其分布见表2。

从表2可以看出,与SSBR2557S相比,SSBR2557TH生胶的 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 较小,相对分子质量分布略宽,这可能是由于环烷油的油效应比TDAE大,可通过调整生胶的相对分子质量分布以控制胶料门尼粘度。

表1 填充油性质

项 目	SSBR2557TH 填充油	SSBR2557S 填充油
油品	TDAE	环烷油
40°C 运动粘度/ $(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	643.7	727.5
倾点/ $^\circ\text{C}$	+33	-8
苯胺点/ $^\circ\text{C}$	72.6	95.1
闪点/ $^\circ\text{C}$	260	242
15°C 密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.947	0.933
折光率 n_D^{20}	1.5274	1.5062
硫质量分数 $\times 10^2$	1.140	0.027
烃类相对分子质量	474	420
$T_g/^\circ\text{C}$	-48	-42
热分解温度/ $^\circ\text{C}$	262	274
碳型分析		
芳碳率(C_A) $\times 10^2$	24.46	8.45
环烷碳率(C_N) $\times 10^2$	24.84	51.41
烷基碳率(C_p) $\times 10^2$	50.70	40.14

表2 SSBR生胶的相对分子质量及其分布

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

注: $\overline{M}_w$ 为重均相对分子质量, $\overline{M}_n$ 为数均相对分子质量。

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SSBR2557S胶料相比,炭黑补强SSBR2557TH胶料的 $F_{\max} - F_L$ 较低,交联密度较小,硫化速度略快,但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	SSBR2557TH	SSBR2557S
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.15	4.49
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	22.90	26.35
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.75	21.86
t_{10}/min	5.82	6.93
t_{90}/min	26.58	28.12
$t_{90} - t_{10}/\text{min}$	20.76	21.19

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SSBR2557S胶料相比,炭黑补强SSBR2557TH胶料的硬度较大,300%定伸应力和拉伸强度均较低,拉断伸长率相当,可能是SSBR2557TH相对分子质量较小

表4 炭黑补强胶料的物理性能

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

注:硫化条件为145℃×35 min。

的缘故。

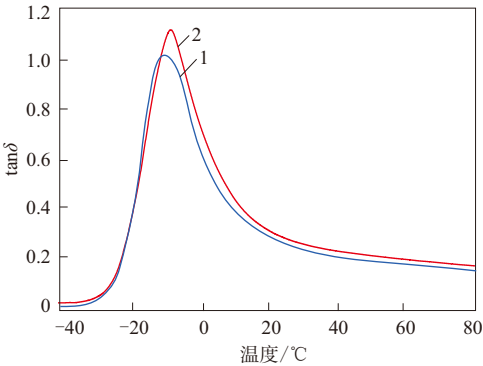
2.3.3 动态力学性能

0℃时的损耗因子(tanδ)表征胶料的抗湿滑性能,20℃时的tanδ表征行驶操控性能,60℃时的tanδ表征滚动阻力,80℃时的tanδ表征生热。

炭黑补强胶料的tanδ与温度关系见图1和表5,弹性模量(G′)和损耗模量(G″)-温度曲线见图2。

从图1和表5可以看出,与炭黑补强SSBR2557S胶料相比,炭黑补强SSBR2557TH胶料的T_g略低,在0,20,60,80℃时的tanδ均略小,说明SSBR2557TH胶料的抗湿滑性能和行驶操控性能略差,滚动阻力和生热略低,这与SSBR的填充油品密切相关。SSBR2557TH填充油TDAE的C_A和C_P都较大,这可能是导致SSBR2557TH胶料生热低的原因,而C_A较大,这可能是导致SSBR2557TH胶料抗湿滑性能和行驶操控性能差的原因。

从图2可以看出,炭黑补强的SSBR2557TH与SSBR2557S胶料的G′和G″基本相当。

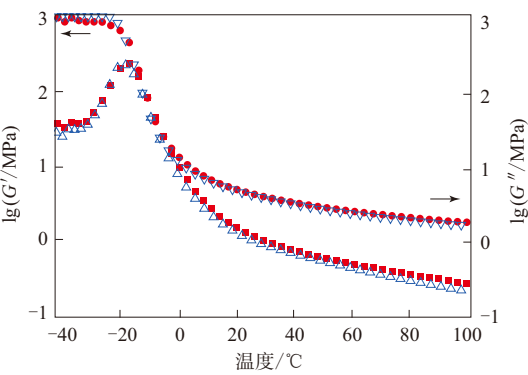


SSBR牌号:1—2557TH;2—2557S。

图1 炭黑补强胶料的tanδ-温度曲线

表5 炭黑补强胶料在不同温度下的tanδ

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



SSBR牌号:蓝色—2557TH;红色—2557S。

图2 炭黑补强胶料的G′和G″-温度曲线

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,白炭黑补强SSBR2557TH胶料的F_L,F_{max}和F_{max}-F_L较高,交联密度较大,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	SSBR2557TH	SSBR2557S
F _L /(dN·m)	10.56	9.65
F _{max} /(dN·m)	31.93	29.28
F _{max} -F _L /(dN·m)	21.37	19.63
t ₁₀ /min	2.20	2.07
t ₉₀ /min	23.90	24.73
t ₉₀ -t ₁₀ /min	21.70	22.66

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

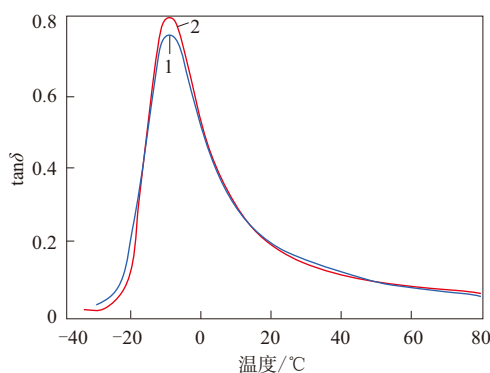
项 目	SSBR2557TH	SSBR2557S
邵尔A型硬度/度	75	71
300%定伸应力/MPa	—	13.9
拉伸强度/MPa	14.3	15.2
拉断伸长率/%	268	302

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,白炭黑补强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SSBR2557TH的相对分子质量较小所致。

2.4.3 动态力学性能

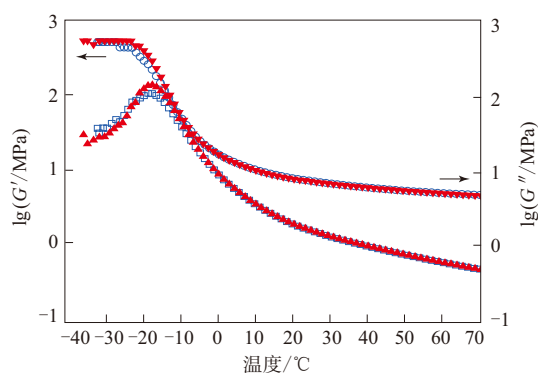
白炭黑补强胶料的动态力学性能见图3、表8和图4。



注同图1。

图3 白炭黑补强胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线表8 白炭黑补强胶料在不同温度下的 $\tan\delta$

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



注同图2。

图4 白炭黑补强胶料的 G' 和 G'' -温度曲线

从图3和表8可以看出,与白炭黑补强SSBR2557S胶料相比,白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 T_g 基本相同,在20℃时的 $\tan\delta$ 略小,60和80℃时的 $\tan\delta$ 相同,这说明SSBR2557TH胶料的行驶操控性能略差,而两种胶料的生热和滚动阻力基本相当。

从图4可以看出,白炭黑补强SSBR2557TH与SSBR2557S胶料的 G' 和 G'' 相当。

2.5 白炭黑与炭黑对胶料动态力学性能的影响

2.5.1 SSBR2557TH胶料

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

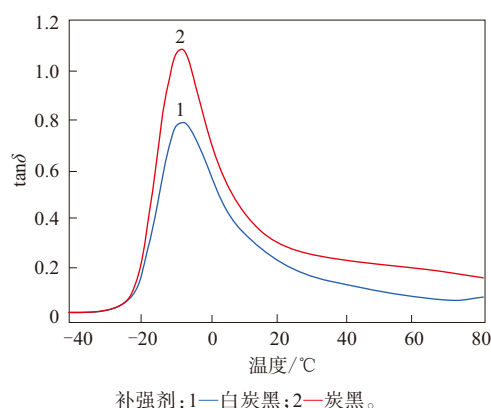
从图5可以看出,两种补强剂补强SSBR2557TH胶料的 T_g 基本相同, $\tan\delta$ 不同。与炭黑补强SSBR2557TH胶料相比,白炭黑补强SSBR2557TH胶料的 $\tan\delta$ 较小,生热和滚动阻力较低,但抗湿滑性能和行驶操纵性能较差。

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-10℃以上的 G'' 略高;随着温度进一步升高,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' ,可见白炭黑补强的SSBR2557TH胶料生热降低。

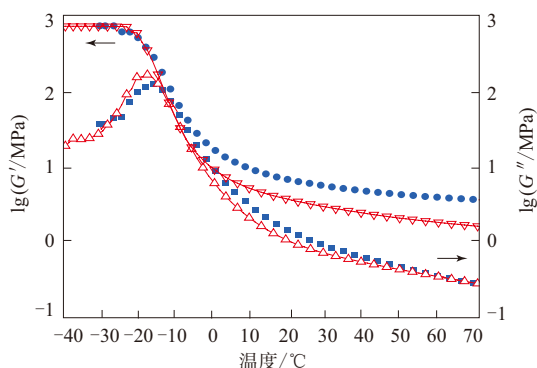
2.5.2 SSBR2557S胶料

白炭黑与炭黑补强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 略高, $\tan\delta$

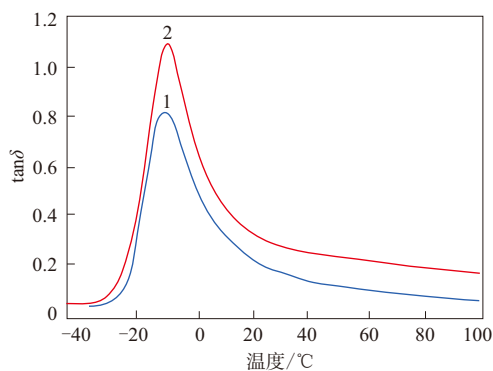


补强剂:1—白炭黑;2—炭黑。

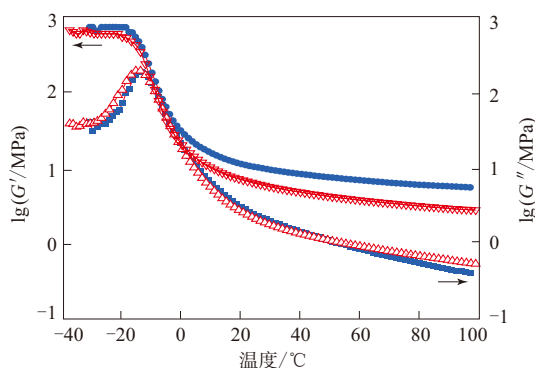
图5 白炭黑与炭黑补强SSBR2557TH胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

补强剂:蓝色—白炭黑;红色—炭黑。

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



注同图5。

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

注同图6。

图8 白炭黑与炭黑补强SSBR2557S胶料的 G' 和 G'' -温度曲线

略小,两种补强剂对SSBR2557S胶料性能的影响与对SSBR2557TH胶料性能的影响相似。

从图8可以看出:在温度 $-10 \sim +43$ °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SSBR2557TH胶料不同;白炭黑补强SSBR2557TH胶料 G'' 低于炭黑补强SSBR2557TH胶料的温度约为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仪测试生胶的 T_g ,用DMA仪确定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生胶和白炭黑补强混炼胶的 T_g 分别高于SSBR2557S生胶和白炭黑补强混炼胶,SSBR2557TH炭黑补强混炼胶的 T_g

表9 SSBR生胶和混炼胶的 T_g °C

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

低于SSBR2557S炭黑补强混炼胶。

3 结论

(1) SSBR2557TH填充的TDAE的 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) 炭黑与白炭黑补强两种SSBR胶料的硫化特性分别相近,其中炭黑与白炭黑补强SSBR2557TH胶料的物理性能均略差。

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

(4) 与SSBR2557S相比,SSBR2557TH生胶和白炭黑补强混炼胶 T_g 略高,炭黑补强混炼胶的 T_g 略低。

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,青岛:2014:55-58.
- [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 SSBR2557TH and SSBR2557S

LI Bo, YAN Penghua, HE Liancheng, WU Yu, ZHAO Hongguo, HU Haihua

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

Abstract: Two kinds of similar grade solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) 2557TH and SSBR2557S filled with different oils were studied and compared. The results showed that the environment-friendly aromatic oil filled SSBR2557TH had higher aromatic carbon ratio and alky carbon ratio, and the naphthenic oil filled SSBR2557S had higher naphthenic carbon ratio. The vulcanization characteristics of the two kinds of SSBR compounds reinforced by carbon black or silica were similar, but the physical properties of SSBR2557TH compound were slightly worse. The loss factors of SSBR2557TH compound filled with carbon black were lower than those of SSBR2557S compound at the temperature of 0, 20, 60 and 80 °C, respectively, while the loss factors of the two kinds of SSBR compounds filled with silica were equivalent. Compared with SSBR2557S raw rubber and compound, the glass transition temperatures of SSBR2557TH raw rubber and compound filled with silica were slightly higher, respectively, and the glass transition temperature of SSBR2557TH compound filled with carbon black was slightly lower.

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

伊士曼高性能产品亮相轮胎技术论坛

中图分类号: TQ330.38⁺5/⁺7 文献标志码: D

在中国橡胶工业协会举办的第5届全球轮胎技术论坛上,伊士曼轮胎添加剂业务技术服务及应用开发经理朱连超博士全面介绍了伊士曼新一代Crystex Cure Pro不溶性硫黄的卓越性能。

Crystex Cure Pro不溶性硫黄是专为轮胎开发的创新型产品,具有优异的热稳定性、杰出的分散性能以及显著提高的流动性能,有助于轮胎制造商缩短密炼时间,改进物料操作流程,减小报废物料量,从而降低运营成本,提高生产效率。

在论坛期间,伊士曼还举办了Eastman ImperaTM高性能树脂研讨会,探讨了轮胎市场发展趋势及当前的迫切需求,重点介绍了Impera高性能树脂助力轮胎制造商获得更佳的性能平衡解决方案。

伊士曼轮胎添加剂业务中国区销售经理梅国桥表示:“对于轮胎制造商和汽车制造商来说,轮胎的性能平衡与安全是一项始终面临的挑战。Impera高性能树脂可以使轮胎胎面胶在不牺牲滚动阻力和耐磨性能的情况下显著提高湿地抓着

力,从而获得各项性能的平衡。”

(陈佳燕)

赢创扩大土耳其工厂沉淀法白炭黑产能

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标志码: D

为了应对轮胎行业对白炭黑高涨的需求,赢创工业公司宣布将其位于土耳其阿达巴扎工厂的沉淀法白炭黑年产能扩大4万t,投资额控制在5 000万欧元以下。

新装置计划于2020年投产,主要用于生产ULTRASIL[®]绿色轮胎用高分散性白炭黑,以满足欧洲东南部和中东地区客户对沉淀法白炭黑日益增长的需求。

赢创董事会成员Johannes Ohmer博士说:“作为轮胎行业的合作伙伴和世界主要白炭黑生产商之一,我们凭借产能扩张来应对巨大的市场需求,加强与轮胎制造商的业务合作。”

赢创炭黑业务线总监Andreas Fischer表示,“这是对为区域客户提供可靠创新产品和定制解决方案的回应。”

(清风)