

含反式-1,4-聚异戊二烯的轮胎胶料的加工和使用性能^{*}

宋景社 范汝良 黄宝琛 冯 敏 田 斌
(青岛化工学院高分子材料系 266042)
王名东
(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 对掺用反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)的胎面和胎侧胶料进行了试验。试验结果表明,含 TPI 的胶料具有良好的包辊性和毛细管流变性;硫化诱导期和焦烧时间稍有延长,这更有利于安全加工。因此,用少量(如 20 份) TPI 替代 NR 制备胎面和胎侧胶从加工工艺角度考虑是可行的,无需改变现行轮胎生产设备和工艺配方。掺用 TPI 的胶料较不用者定伸应力提高,滚动阻力和压缩生热降低,耐疲劳性能优异,磨损和干湿路面摩擦因数保持较高水平,即轮胎三大行驶性能间有较好的综合平衡。

关键词 反式-1,4-聚异戊二烯,胎面胶,胎侧胶,加工性能

高性能轮胎,即低滚动阻力、高牵引性能和高耐磨性能兼具的轮胎,是目前国际上轮胎工业研究的热点。研究目的是为了提高轮胎的高速行驶安全性、耐磨性和乘坐舒适性,也是为了降低燃油用量,节省能源。解决这一问题的关键措施之一就是通过新型橡胶的合成和加工来研制能够满足高性能轮胎要求的胎面材料。为此,国外一些著名轮胎公司和合成橡胶公司纷纷推出新型橡胶材料,这些新型橡胶材料的共同特征是定伸应力高、弹性和耐磨性好,动态生热低。目前,国内除 NR、低温乳聚 SBR 和 BR 三大通用胶种之外,尚缺乏适用于轮胎,特别是高性能轮胎生产的更多的橡胶材料,因此开发能够用于高性能轮胎生产的橡胶材料已成为我国合成橡胶工业面临的紧迫任务。

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)俗称人工合成“古塔波”橡胶或杜仲橡胶。其优异的常温结晶性能使之具有很高的定伸应力和机械强度;同时由于其分子主链具有与 NR 相类似的双键结构特征,可与硫黄进行硫化反应制成橡胶弹性体^[1];而且它还可与 NR、SBR 或 BR 共混制备低动态生热和高动态疲劳性能的材料^[2],从而

为 TPI 作为高性能轮胎材料奠定了基础。我们参照传统轮胎胶料配方,用 TPI 部分替代 NR、SBR 或 BR 来探讨 TPI 用于轮胎胶料的可行性。本文对 TPI 用于轮胎胶料加工性能和主要使用性能的研究做一介绍。

1 实验

1.1 主要原材料

TPI,反式-1,4-结构质量分数大于 0.98,本试验采用负载钛催化异戊二烯本体沉淀聚合方法在 100 L 聚合釜中聚合制备的产品;NR,1[#]烟胶片,海南省产品;BR9000,顺式-1,4-结构质量分数大于 0.96,门尼粘度[ML(1+4)100]为 45,齐鲁石化公司橡胶厂产品;SBR1500,结合苯乙烯质量分数为 0.235,门尼粘度[ML(1+4)100]为 58,齐鲁石化公司橡胶厂产品;炭黑 N339,N539 和 N234,青岛炭黑厂产品;芳烃油,芳烃质量分数为 0.376,济南炼油厂产品。

1.2 基本配方

TPI 应用于传统轮胎胎面和胎侧胶的配方如表 1 所示,其特征是用 TPI 部分替代 NR,形成三元或四元并用体系,并对 TPI 全部替代 NR 的情况进行了比较。

1.3 主要设备和仪器

SX-160 型开炼机;150 t 电热平板硫化机;XL Y 型毛细管流变仪和 L H 型硫化仪,国

^{*}国家自然科学基金及国家“863”计划资助项目。

作者简介 宋景社,男,1968 年出生。讲师。1995 年青岛化工学院高分子材料专业硕士研究生毕业。已发表论文 8 篇,申请专利 3 项。

表 1 TPI 应用于传统轮胎胎面和胎侧胶的配方份

组 分	胎面胶					胎侧胶		纯胶	
	1 [#] *	2 [#]	3 [#] *	4 [#]	5 [#]	6 [#] *	7 [#]	8 [#]	9 [#]
NR	70	50	70	50	50	50	40	100	0
SBR	30	30	0	0	15	0	0	0	0
BR	0	0	30	30	15	50	40	0	0
TPI	0	20	0	20	20	0	20	0	100
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5
胶易素 T-78	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 4010NA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 4020	1	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂 RD	1	1	1	1	1	1	1	1	1
微晶蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1
炭黑 N234	25	25	25	25	25	0	0	25	25
炭黑 N339	25	25	25	25	25	25	25	25	25
炭黑 N539	0	0	0	0	0	25	25	0	0
芳烃油	7	7	7	7	7	7	7	7	7
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2
促进剂 CZ	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

注：* 传统轮胎胎面胶和胎侧胶配方。

产;PL E-331 型塑化仪,德国 Brabender 公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用 SX-160 型开炼机进行混炼,辊温控制在 80 左右。混炼工艺如下:TPI(塑炼后)——NR(已塑炼)——SBR(混炼均匀)——BR(混炼均匀)——氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂、加工助剂、微晶蜡——1/2 炭黑、芳烃油——1/2 炭黑——硫黄,薄通 6 次——厚度至 2 mm 下片停放。

试样采用 150 t 电热平板硫化机在 150 和 1.23 MPa 压力下硫化,硫化时间按 LH-型硫化仪在 150 下测定的正硫化时间控制。

1.5 性能测试

毛细管流变行为在 XL Y- 型毛细管流变

仪上测定,流变仪孔径 1 mm,入口角 180°,长径比 L/D 为 20,系统压力为 196~4 903 N。

挤出性能在 PL E-331 型塑化仪上分析,螺杆转速 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,机身温度 85 ,机头温度 85 ,长径比 L/D 为 5,采用 Garvey 口型。

硫化特性按 GB 9869—88 在 LH- 型硫化仪上测定。

物理性能按有关国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 TPI 用于胎面和胎侧胶的开炼机混炼性能

不同配方胶料开炼机混炼性能见表 2。

从表 2 可以看出,胶料的开炼机混炼性能相当良好,添加少量 TPI 对并用胶的开炼机混

表 2 TPI 用于传统轮胎胎面和胎侧胶的开炼机混炼性能

项 目	胎面胶					胎侧胶		纯胶	
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
包辊性	良	良	良	良	良	良	良	良	良
停放挺性	差	良	差	良	良	差	良	差	良
喷霜情况	无	有	无	有	轻度	无	有	无	有

炼性能影响不大。

综合起来看,含 TPI 的混炼胶停放冷却时挺性较好,有利于保持稳定的半成品尺寸,但不足之处是硬度较高,手感粘性不足,在实际应用时可能会给后续成型工艺带来一定困难,但这

可通过调整工艺如适当烘胶予以克服。

2.2 TPI 用于胎面和胎侧胶的毛细管流变性能

2.2.1 剪切速率对胶料流动性的影响

90 下各种胶料的流变曲线如图 1 和 2

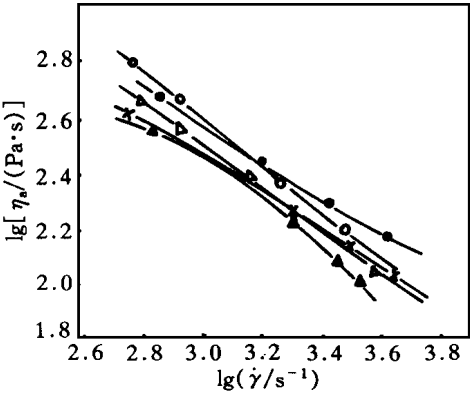


图 1 胎面胶和胎侧胶的 η_a - $\dot{\gamma}$ 曲线
▲—1# 胶料；—2# 胶料；×—3# 胶料；●—4# 胶料；○—6# 胶料

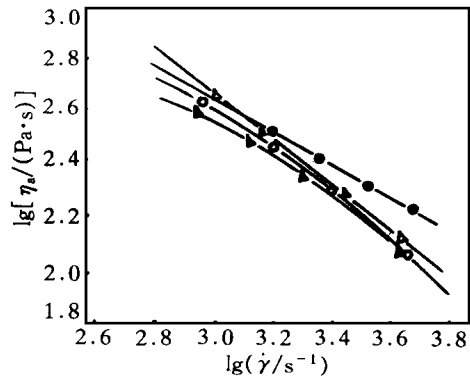


图 2 胎面胶、胎侧胶和纯胶的 η_a - $\dot{\gamma}$ 曲线
—5# 胶料；○—7# 胶料；▲—8# 胶料；●—9# 胶料

所示。

从图 1 和 2 看出,随着剪切速率 $\dot{\gamma}$ 增大,表观粘度 η_a 减小,表明各种胶料属假塑性流体。在 $\dot{\gamma}$ 相同的情况下,含 TPI 胶料的 η_a 稍大些,但仍处于可加工流动粘度范围。

2.2.2 温度对胶料流动性的影响

不同温度下几种典型混炼胶料的 η_a 变化规律如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着温度 θ 升高, η_a 均呈下降趋势,因为 θ 升高,分子间距离增大,分子无规则热运动加剧,链段更容易活动。

在 90 以上,TPI 粘温敏感性降低,表明在 90 左右加工 TPI 时,即使温度有所变化,材料流动性也变化不大,此时材料易于控制操作,加工质量能得到保证。通过 1# 和 2# 及 6# 和 7# 两组胶料的比较可以看出,温度高于 90

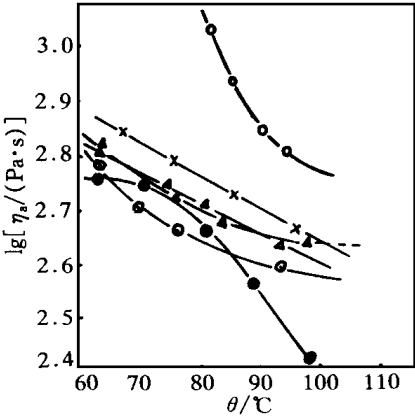


图 3 几种典型混炼胶料的 η_a - θ 曲线
●—1# 胶料；▲—2# 胶料；—6# 胶料；×—7# 胶料；●—8# 胶料；○—9# 胶料

时,含 TPI 胶料的加工性能更好。

2.3 TPI 用于胎面和胎侧胶的 Brabender 挤出性能

2.3.1 挤出速率

用 PL E-331 型塑化仪对各种胶料进行挤出试验,发现含 TPI 胶料的挤出速率较快。这可能是由于在剪切流场中受剪切力作用,TPI 的规整链易于被取向,使胶料与管壁之间产生滑移的结果。

2.3.2 挤出胀大现象

1# ~ 9# 胶料的挤出胀大比依次为 1.089, 1.119, 1.272, 1.303, 1.320, 1.538, 1.297, 1.070 和 1.246。从以上数据可以看出,除 BR 用量较高的 6# 和 7# 胶料外,含 TPI 胶料的挤出胀大现象均较为严重,这可能是由于它们具有较快的挤出速率和较大的结晶收缩率所致。但是,含 TPI 的胶料挤出物表面光亮,没有异常现象。总的来看,含 TPI 胶料的挤出性能良好,虽然它们的挤出胀大比略高,但仍处于生产要求范围之内,并不会对挤出工艺产生影响。

2.4 TPI 用于胎面和胎侧胶的硫化特性

用国产 LH 型硫化仪对轮胎胎面和胎侧胶的硫化特性进行试验,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,添加 TPI 胶料的焦烧时间有延长的趋势,从而保证了加工安全性;同时胶料的工艺正硫化时间有所延长而硫化速度减慢。这种变化可能是由于混炼胶的微观不均匀相区中存在的 TPI 微晶相区阻碍了硫化诱导阶段可交联键的生成速度所致,但这种变化使

表 3 胎面和胎侧胶硫化特性
试验(150)结果

项目	胎面胶					胎侧胶	
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #
t ₁₀	6.72	6.97	6.60	6.33	6.63	6.88	6.88
t ₉₀	15.10	16.15	12.58	13.02	13.82	12.87	13.47
t ₉₀ - t ₁₀	8.38	9.18	5.98	6.68	7.18	5.98	6.58

总的硫化时间延长不足 1 min ,而整体轮胎硫化时间要比工艺正硫化时间长许多 ,因此不致影响整个轮胎的硫化过程。

2.5 TPI 用于传统轮胎胎面和胎侧胶的主要性能比较

以 20 份 TPI 替代 NR 用于轮胎胎面和胎侧胶的部分测试结果如表 4 所示。

表 4 TPI 用于轮胎胎面和胎侧胶的主要性能比较

项 目	胎面胶					胎侧胶	
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #
物理性能(22)							
拉伸强度/ MPa	26.7	24.0	26.2	22.0	23.5	21.6	17.3
100 %定伸应力/ MPa	2.3	2.6	2.0	2.4	2.8	2.1	2.4
300 %定伸应力/ MPa	11.4	13.0	9.2	11.9	13.2	10.6	11.7
扯断伸长率/ %	571	481	600	494	472	525	421
扯断永久变形/ %	21	12	17	12	12	11	8
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	57.1	52.2	62.0	52.3	52.3	51.7	49.6
邵尔 A 型硬度/ 度	65	65	62	64	64	61	62
回弹值/ %							
22	34	38	46	45	42	52	51
70	46	49	55	53	49	59	58
100	50	53	57	55	54	60	59
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.156	0.168	0.090	0.070	0.110	—	—
耐屈挠龟裂次数							
一级裂口	6 万	36 万	22 万	225 万	36 万	> 225 万	> 225 万
六级裂口	36 万	75 万	95 万	> 225 万	75 万	> 225 万	> 225 万
登录普旋转功率损耗							
滚动损失(相对数)	2.75	2.35	2.10	1.95	2.25	1.70	1.65
动态变形/ mm	0.952 5	0.914 4	1.028 7	0.901 7	0.927 1	0.914 4	0.876 3
温升/	18	14	12	10	10	8	8
摩擦因数(22)							
干柏油路	0.763	0.755	0.785	0.815	0.789	—	—
湿柏油路	0.346	0.336	0.320	0.326	0.324	—	—

从表 4 可以看出 ,掺用 TPI 的胶料定伸应力较不用者提高 ,滚动阻力和压缩生热降低 ,耐疲劳性能优异 ,磨耗和干湿路面摩擦因数保持较高水平 ,即轮胎三大行驶性能间取得了较好的综合平衡。

3 结 论

(1) 含 TPI 的胶料用开炼机混炼时具有良好的包辊性 ,混炼胶外观质量较好 ,由于停放时 TPI 结晶 ,使混炼胶挺性增加 ,有利于保持稳定的半成品尺寸。

(2) 添加 TPI 的胎面和胎侧胶具有良好的毛细管流变性能。Brabender 挤出试验表明 ,添加 TPI 的胶料的挤出速度较快 ,挤出物表面光滑细腻 ,外观质量较好 ,因此在不改变胎面和胎

侧挤出工艺的前提下 ,可得到质量优良的挤出半成品。

(3) 含 TPI 的胎面和胎侧胶的硫化诱导期和焦烧时间稍有延长 ,对安全加工有利。胶料硫化速度虽稍有减慢 ,但工艺正硫化时间只约延长 1 min ,因此对整体轮胎的硫化工艺并不会产生影响。

(4) 从加工工艺角度考虑 ,用少量 (如 20 份) TPI 替代 NR 制备胎面和胎侧胶是可行的 ,无需改变现行轮胎生产设备和工艺配方。

(5) 掺用 TPI 的胶料定伸应力比不用者提高 ,滚动阻力和压缩生热降低 ,耐疲劳性能优异 ,磨耗和干湿路面摩擦因数保持较高水平 ,即轮胎三大行驶性能间有较好的综合平衡。

(6) TPI 部分替代 NR 用于胎面和胎侧胶

是可行的,有利于提高轮胎的行驶性能。

参考文献

1 姚 薇,宋景社,贺爱华,等 . 合成反式-1,4-聚异戊二烯的硫化与性能 . 弹性体,1995,5(4):1~7

2 宋景社,黄宝琛,范汝良,等 . 反式-1,4-聚异戊二烯硫化胶及其共混硫化胶的研究 . 橡胶工业,1997,44(4):209~213

3 黄宝琛,贺继东,宋景社,等 . 高反式-1,4-聚异戊二烯的新合成方法 . 中国发明专利公告 95110352.0,1996

收稿日期 1998-08-13

Processibility and Physical Properties of Trans-1,4-polyisoprene-containing Tire Compound

Song Jingshe, Fan Ruliang, Huang Baoshen, Feng Min and Tian Bin
(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)
Wang Mingdong
(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The trans-1,4-polyisoprene (TPI)-containing tread and sidewall compounds were tested. The results showed that the TPI-containing compound featured the good banding characteristics and capillary rheology, and the extended curing induction period and scorch time which were beneficial to safe process; from the view of processibility, it was practical to use small amount (e. g. 20 parts) of TPI instead of NR for preparing tread and sidewall compounds without changing existent tire manufacturing equipment, technology and formula; the TPI-containing compound possessed higher modulus, lower rolling resistance and compression heat build-up, better fatigue properties, and higher wear resistance and friction coefficient both on dry and wet roads when compared with the conventional compound.

Keywords trans-1,4-polyisoprene, tread compound, sidewall compound, processibility