

低相对分子质量树脂对胎面胶复合材料性能的影响

邵海城¹, 陈加平², 米彦青³, 吴友平^{1,4*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 新疆独山子天利实业总公司, 新疆克拉玛依 833600; 3. 山东玲珑轮胎股份有限公司 北京技术中心, 北京 101102; 4. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 研究低相对分子质量树脂对天然橡胶/顺丁橡胶/乳聚丁苯橡胶复合材料加工性能、物理性能和动态粘弹性的影响。结果表明: 加入低相对分子质量树脂可使胶料的门尼粘度下降, 且其降幅与树脂的相对分子质量有密切关系; 填充树脂后胶料的强伸性能稍有下降, 硬度和拉伸永久变形基本不变; 动态压缩升温改善, 耐磨性能变化不大; TL-L1100树脂、TL-1000树脂以及C₅石油树脂加入到橡胶中改善了胶料的抗湿滑性能和抗冰滑性能。

关键词: 低相对分子质量树脂; 胎面胶; 门尼粘度; 动态粘弹性; 抗湿滑性能

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)12-0720-05

低相对分子质量树脂通常指相对分子质量在几百到1万之间、具有较高玻璃化温度的小分子物质。这类树脂通常可以分为两大类: 天然系列的松香和萜烯类树脂, 以及人工合成脂肪族类的C₅石油树脂和芳香烃类的C₉石油树脂^[1]。传统的低相对分子质量树脂广泛应用于橡胶工业的阻尼材料以及增粘剂中。研究表明^[2], 在溴化丁基橡胶(BIIR)/顺丁橡胶(BR)复合材料中加入C₅石油树脂, 随着树脂用量的增大, 损耗因子(tan δ)峰值向更高的温度方向偏移, 且会对复合材料的硫化性能、交联密度和物理性能产生影响。F.S.Zhang等^[3]对比研究了C₅石油树脂和C₉石油树脂在BIIR复合材料中的相容性, 以及对阻尼性能的影响, 结果表明C₅树脂可以显著提高tan δ 的峰值和峰宽, 而C₉石油树脂对其影响较小。N. Vleugels等^[4]的研究表明, 橡胶材料中加入适量的低相对分子质量萜烯类和乙烯基芳烃类树脂可以改善填料的分散效果并提高抗湿滑性能和抗冰滑性能。

本工作采用机械共混法, 研究低相对分子质量的人工合成间戊二烯类树脂TL-L1100树脂和TL-1000树脂以及C₅石油树脂对天然橡胶(NR)/

BR/乳聚丁苯橡胶(ESBR)复合材料加工性能、物理性能、耐磨性能和动态粘弹性能等的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 中国云南标准胶; ESBR, 牌号1502, 中石化股份有限公司吉林分公司产品; BR, 牌号9000, 中石化股份有限公司北京燕山分公司产品; 白炭黑VN3, 青岛德固赛化学有限公司产品; C₅石油树脂, 濮阳市瑞森石油树脂有限公司产品; TL-L1100树脂和TL-1000树脂, 新疆独山子天利实业总公司产品。树脂的具体技术指标参数见表1。

表1 3种树脂技术指标

项 目	TL-L1100	TL-1000	C ₅ 石油树脂
软化点/℃	100	103	94~102
玻璃化温度(T _g)/℃	49	56	47
相对分子质量	2 700	2 400~2 500	1 016

1.2 试验配方

NR/BR/ESBR 100, 白炭黑VN3 60, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2.5, 硅烷偶联剂Si69 4.8, 树脂(变种类) 4, 防老剂 4, 硫黄 1.4, 促进剂 3.7。

为方便表述, 未添加树脂的胶料简称为空白, TL-L1100, TL-1000和C₅石油树脂胶料组分分别简称为TL-L1100, TL-1000和C₅。

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(51333004)

作者简介: 邵海城(1990—), 男, 山东济宁人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶复合材料研究。

*通信联系人

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm型开炼机, 广东湛江机械厂产品; P3555B2型盘式硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; 25 t电热平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; VA3000型动态力学分析(DMA)仪, 法国01dB-Metravib公司产品; RPA2000型橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; MZ-4061型磨耗试验机, 江都市明珠试验机械厂产品; LAT-100磨耗试验机, 荷兰VMI公司产品。

1.4 试样制备

胎面胶混炼工艺如下: 先将NR在常温开炼机上薄通塑炼3次, 然后与ESBR和BR进行塑炼, 同时加入白炭黑和偶联剂Si69、树脂, 再在高温热辊(150 ℃)上热处理7 min, 待胶料冷却后, 最后加入氧化锌、硬脂酸等配合剂, 在两辊开炼机上混炼均匀, 下片。

复合材料停放12 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150 ℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 动态力学性能

采用RPA仪进行测试, 混炼胶测试条件为: 频率 1 Hz, 温度 100 ℃, 应变范围 0.28%~400%; 硫化胶测试条件为: 频率 10 Hz, 温度 60 ℃, 应变范围 0.28%~40%。

1.5.2 动态粘弹性能

采用DMA仪对硫化胶进行温度扫描, 测试条件为: 拉伸模式, 应变 0.3%, 频率 10 Hz, 温度范围 -80~+80 ℃, 升温速率 3 ℃·min⁻¹。

1.5.3 抗湿滑性能

采用LAT-100磨耗试验机进行测试, 测试条件为: 温度 2 ℃, 速度 1.5 km·h⁻¹, 负荷 75 N, 滑移角 15°, 测试轮 Al₂O₃砂盘。

硫化胶物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

空白、TL-L1100、TL-1000和C₅树脂胶料的门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]分别为65, 57, 56和54。可以看出, 与未填充树脂的混炼胶相比, 填充树脂后混炼胶的门尼粘度均下降, 说明树脂的加入改善了胶料的流动性能。一般认为纯胶的门尼粘度

与橡胶的相对分子质量有关, 而混炼胶的门尼粘度还与胶料中的填料种类和结构以及增塑剂的性质和用量有关。3种树脂的相对分子质量不同, 导致了不同树脂填充混炼胶的门尼粘度出现差异, C₅石油树脂相对分子质量为1 016, 在3种树脂中最低, 混炼胶的门尼粘度也最低, 胶料的流动性较好。

2.2 物理性能

树脂种类对胶料物理性能的影响见表2。

表2 树脂种类对胶料物理性能的影响

项 目	空白	TL-L1100	TL-1000	C ₅
邵尔A型硬度/度	64	64	63	64
100%定伸应力/MPa	3.3	2.6	2.7	2.8
300%定伸应力/MPa	15.7	13.3	13.3	14.2
拉伸强度/MPa	23.8	22.3	22.8	22.5
拉断伸长率/%	424	426	420	394
拉断永久变形/%	20	20	20	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58	56	56	54

从表2可以看出, 与未添加树脂的胶料相比, 填充树脂后, 胶料的拉伸强度和撕裂强度稍有下降, 100%和300%定伸应力下降, 拉断伸长率变化较小, 硬度基本保持一致。由于大部分树脂并不参与交联反应, 树脂加入橡胶后隔离并降低了橡胶分子链与白炭黑粒子间的作用, 同时树脂中存在的双键也消耗了部分硫黄和促进剂, 导致其与橡胶大分子中的双键不能充分交联, 硫化胶的交联密度和拉伸强度下降。

2.3 动态力学性能

2.3.1 混炼胶

各混炼胶的储能模量(G')-应变(ϵ)曲线如图1

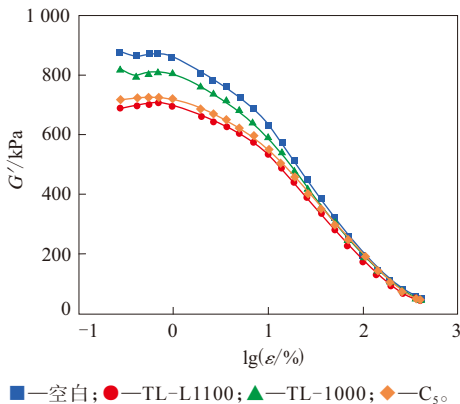


图1 各混炼胶的 G' -lg ϵ 曲线

所示。由图1可以看出,在小应变下,与未添加树脂的混炼胶相比,添加树脂混炼胶的 G' 下降,混炼胶的佩恩效应下降。这主要是由于树脂对橡胶具有软化作用,增加分子链的柔性,降低了混炼胶的模量。

2.3.2 硫化胶

各硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)- $\lg\varepsilon$ 曲线见图2。

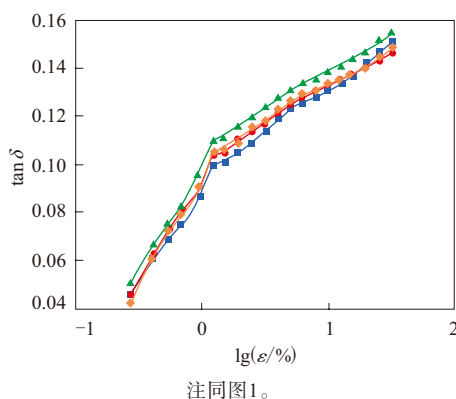


图2 各硫化胶的 $\tan\delta$ - $\lg\varepsilon$ 曲线

轮胎在正常行驶时的滚动速率下,频率在10~100 Hz范围内,其内部温升可以达到50~80℃,因此通常选择10 Hz以及60℃条件下硫化胶 $\tan\delta$ 评价胎面胶滞后损耗,滞后损耗高代表着轮胎行驶中的能量耗散高^[5]。从图2可以看出,与未添加树脂胶料相比,添加树脂后胶料的 $\tan\delta$ 略有升高,TL-1000树脂胶料最高,说明TL-1000树脂对胶料的滞后损失影响较大。

2.4 压缩生热和耐磨性能

不同种类树脂对胶料的压缩生热和耐磨性能的影响如表3所示。从表3可以看出,与未添加树脂的胶料相比,填充树脂后胶料的耐磨性能不变,动态压缩温升下降,TL-1000和 C_5 硫化胶下降最明显。树脂起到了物理增塑的作用,树脂进入橡胶分子后,增大了橡胶分子间的距离,减弱了大分子之间的作用力,使大分子链较易滑动,宏观上提高了胶料的柔软性和流动性,减少了橡胶分子链之间的摩擦以及填料与橡胶分子链之间

表3 不同种类树脂对胶料压缩生热和耐磨性能的影响

项 目	空白	TL-L1100	TL-1000	C_5
磨耗体积/ cm^3	0.15	0.15	0.15	0.15
温升/℃	27.9	26.5	25.4	25.4

的摩擦作用,橡胶的内部生热降低,动态压缩温升降低。

2.5 动态粘弹性能

各硫化胶的DMA曲线如图3所示,0和60℃下的 $\tan\delta$ 见表4。

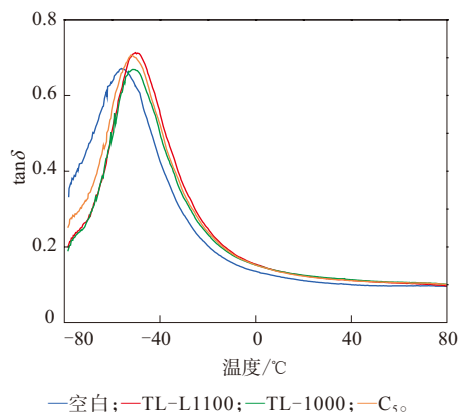


图3 各硫化胶的DMA曲线

表4 各胶料在0和60℃下的 $\tan\delta$

温度/℃	空白	TL-L1100	TL-1000	C_5
0	0.13	0.15	0.15	0.15
60	0.097	0.101	0.107	0.106

从图3可以看出,各硫化胶只有一个损耗峰,表明树脂与NR/BR/ESBR复合材料具有很好的相容性,加入树脂后硫化胶的 T_g 向高温方向偏移,且硫化胶的损耗峰峰值发生变化,但是变化的幅度不同。出现这些现象的原因有两方面,一是树脂的 T_g 高于橡胶基体,导致添加树脂后,NR/BR/ESBR硫化胶的 T_g 向高温方向偏移;二是添加的树脂对填料分散效果产生不同影响,导致它们在整个复合材料中所释放的橡胶分子不同,释放的橡胶分子会附着在填料的粒子聚集体的空隙处,提高橡胶在整个复合材料中的有效体积分数^[4],相对于不具有弹性的填料所做出的贡献而言,提高了整个复合材料中橡胶的弹性性能,对材料的滞后性能产生影响,因此损耗峰峰值会发生变化。

由表4可以看出:TL-L1100,TL-1000和 C_5 胶料在0℃下的 $\tan\delta$ 相同且均高于未添加树脂的胶料;TL-L1100胶料60℃下的 $\tan\delta$ 与未添加树脂胶料相近,而TL-1000和 C_5 胶料略有升高,说明在橡胶中加入TL-L1100树脂可以在维持滚动阻力不变

的情况下,改善橡胶的抗湿滑性能。

不同硫化胶的损耗柔量(J'')-温度曲线如图4所示。

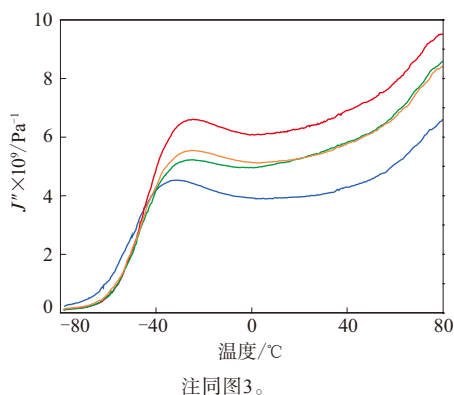


图4 各硫化胶的 J'' -温度曲线

胶料在一定温度范围内的柔量可以表征橡胶对冰面的抓着力,一般情况下柔量越高,轮胎对冰面的抓着力越大,抗冰滑性能越好^[6-7]。由图4可以看出:各硫化胶的 J'' 随着温度的变化会有一个峰值出现,加入树脂后,硫化胶 J'' 的峰值以及 J'' 曲线一直在未添加树脂胶料的上方,说明在相当宽的温度范围内,尤其是在 J'' 峰值对应的温度范围内,树脂填充胶料具有很好的柔软度,可以保证轮胎材料在冰雪面上所需的柔软性能,有利于保持轮胎对地面的抓着力;其中TL-L1100胶料的 J'' 峰值以及 J'' 曲线最高,表明TL-L1100树脂提高胶料抗冰滑性能的效果较好。

2.6 抗湿滑性能

一般情况下橡胶的侧向力系数越大,抗湿滑性能越好,各组分胶料的侧向力系数以及相对侧向力系数指数见表5。

表5 各组分胶料的侧向力系数以及相对侧向力系数比值

项 目	空白	TL-L1100	TL-1000	C ₅
侧向力系数	0.945	0.967	0.960	0.964
相对侧向力系数指数	100	102.3	101.6	102.0

从表5可以看出,与未添加树脂的胶料相比,加入树脂后,胶料的侧向力系数增大,TL-L1100, TL-1000和C₅胶料的抗湿滑性能分别提高了2.3%,1.6%和2.0%,表明不同树脂改善抗湿滑性能的能力不同,而动态粘弹性结果表明3种树脂提

高抗湿滑性能的程度是一样的,可见动态粘弹性测量结果与LAT-100测量的直观抗湿滑性能结果有差异,这主要是因为在实际应用中,抗湿滑性能受到外界温度、速度以及硫化胶硬度等共同作用的结果^[8],在表征橡胶的抗湿滑性能时仅采用动态粘弹性是不够完善的。

3 结论

(1)加入低相对分子质量树脂后,胶料的门尼粘度下降,其变化的大小与树脂的相对分子质量有密切关系;

(2)与未填充树脂胶料相比,填充树脂后胶料的强伸性能略有下降,硬度和拉断永久变形基本不变,动态压缩温升改善,耐磨性能变化不大;

(3)TL-L1100树脂、TL-1000树脂和C₅石油树脂的加入改善了胶料的抗湿滑性能和抗冰滑性能。

参考文献:

- [1] Kim S W, Lee G H, Heo G S. Identification of Tackifying Resins and Reinforcing Resins in Cured Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72(1): 181-198.
- [2] Liang J Y, Chang S Q, Feng N. Effect of C₅ Petroleum Resin Content on Damping Behavior, Morphology and Mechanical Properties of BIIR/BR Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(1): 510-515.
- [3] Zhang F S, He G S, Xu K M, et al. Damping Mechanism and Different Modes of Molecular Motion through the Glass Transition of Chlorinated Butyl Rubber and Petroleum Resin Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(13): 1-8.
- [4] Vleugels N, Wolf W P, Dierkes W K, et al. Understanding the Influence of Oligomeric Resins on Traction and Rolling Resistance of Silica-Reinforced Tire Treads[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2015, 88(1): 65-79.
- [5] Taikum O, Luginsland H D. Silane-Rubber Coupling in Sulfur, Peroxide and Metal Oxide Curing Systems[J]. Rubber World, 2004, 230(5): 30-39.
- [6] Futamura S. Analysis of Ice and Snow Traction of Tread Material[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(4): 648-653.
- [7] Cochet P. 冬季轮胎胎面用高性能沉淀法白炭黑[J]. 轮胎工业, 2004, 24(9): 547-551.
- [8] 王元霞, 吴友平, 赵素合. SSBR胎面胶抗湿滑性能研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56(7): 412-416.

Influence of Low Molecular Weight Resins on Properties of Tread Compound

SHAO Haicheng¹, CHEN Jiaping², MI Yanqing³, WU Youping¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Xinjiang Dushanzi Tianli Industrial Company, Karamay 833600, China; 3. Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Beijing R&D Center, Beijing 101102, China)

Abstract: The influence of low molecular weight resins on the processing properties, physical properties and dynamic viscoelastic properties of natural rubber/butadiene rubber/emulsion polymerized styrene butadiene rubber composites was studied. The results showed that, with the addition of low molecular weight resins, the Mooney viscosity of the compound decreased and the extent of decrease highly depended on the molecular weight of resins. The tensile properties of the resin filled vulcanizate decreased a little, the hardness, permanent tensile set and abrasion resistance changed little, and dynamic compression heat build-up was reduced. By using TL-L1100 resin, TL-1000 resin and C₅ petroleum resin, the wet skid resistance and ice skid resistance of the compound were improved.

Key words: low molecular weight resin; tread compound; Mooney viscosity; dynamic viscoelastic property; wet skid resistance

玲珑中亚轮胎试验场试运营

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2016年10月18日,玲珑集团投资11.33亿元建设的大型室外轮胎试验场——中亚轮胎试验场开业试运营。这是由专业试验检测设计公司西班牙Applus+IDIADA设计并指导建设的专业轮胎试验场,填补了我国轮胎综合专用试验场的空白。

中亚轮胎试验场占地150 hm²,总计16条跑道,总长度17.8 km,摊铺面积37万m²。试验场中相互独立的道路,分别针对轮胎的高速性能、噪声、刹车制动、NVH[噪声(Noise)、振动(Vibration)、声振粗糙度(Harshness)]和舒适性、干/湿地操控性、耐久性以及一般性能等40多项性能指标进行实地监测和室内实验。试验场年可试验轮胎2 847车次项目,试验里程690万km。

高速环道总长5.29 km,其中直线长度达1 500 m,为4车道,宽度达18 m。弯道半径275 m,摊铺了最高达45°的斜坡曲线路面。

试验场噪声试验路面符合ISO 10844:1994和ISO 10844:2011中的相关要求,具有卡车和公交

汽车的测试能力,多个区域可以调头。

试验道路设施的建设,为轮胎行业更安全(干/湿地制动性能、干/湿地操控性能)、更环保(轮胎通过噪声测试)、更节能(轮胎滚动阻力、路试油耗、轮胎磨耗测试)、更舒适(轮胎NVH性能测试)等性能测试提供了世界一流的设施和条件。

同时,试验场还兼有汽车道路测试的条件,但不能全面考核汽车各项性能指标,而且对产品的改进和新产品的设计开发具有重要意义,以推动我国汽车工业尽早达到国际先进水平。

除了试验道路外,中亚轮胎试验场还建设了办公楼、餐厅、客户车间、汽车检修车间、加油站和轮胎仓库等辅助建筑及设施。

玲珑集团与IDIADA于2014年7月1日签署战略合作协议,在试验场运营、轮胎及整车性能测试及试验认证等方面展开全面合作。

试验场建成后将由西班牙IDIADA负责运营管理,该试验场将具备全球认可的对外试验检测资质,能够承接国家轮胎质量检测试验并具有承接外单位委托试验的能力。

(摘自《中国化工报》,2016-10-20)