

高乙烯基聚丁二烯橡胶在高性能半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

刘 凯,吕情情,赵 焯,李培培,华 静*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)等量部分替代溶聚丁苯橡胶(SSBR)或天然橡胶(NR)在高性能半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:HVBR等量部分替代NR用于轮胎胎面胶,其拉伸强度、撕裂强度、拉伸伸长率、弹性和耐压缩疲劳性能均得以改善,但其耐磨性能、动态生热性能及滚动阻力性能均变差;HVBR等量部分替代SSBR用于轮胎胎面胶,可在保证高抗湿滑性能的同时,提高胶料的力学强度、硬度、耐压缩疲劳性能和耐磨性能,并降低动态生热、滚动阻力和密度,满足“绿色轮胎”的节能和高性能轮胎的性能要求。成品轮胎测试结果表明:相比于生产配方轮胎,采用HVBR等量部分替代SSBR胎面胶的轮胎耐磨性能略好,动力性能较好,滚动阻力、高速和耐久性能、干地操控性能和经济性相当。

关键词:高乙烯基聚丁二烯橡胶;半钢子午线轮胎;胎面胶;耐磨性能;动力性能

中图分类号:U463.341;TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-06

钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)是以钼系催化剂催化,采用配位聚合方式合成的一种聚丁二烯橡胶。HVBR分子侧链含有丰富的乙烯基侧基(质量分数高达0.8),且1,2-结构呈现无规分布^[1-5]。因此,HVBR不仅具有优异的耐老化性能、与丁苯橡胶相媲美的高抗湿滑性能,又具有类似于顺丁橡胶的优异低动态生热性能。HVBR在高抗湿滑性、低生热性和耐磨性方面具有较好的平衡,能够等量部分替代溶聚丁苯橡胶(SSBR)^[5-6],达到“绿色轮胎”要求并降低轮胎使用成本,符合当今倡导的“低碳经济环保”发展理念。HVBR在高性能轮胎中的应用逐渐受到重视,其与SSBR并用对高性能轮胎胎面胶的影响研究具有重要意义。

本工作采用HVBR等量部分替代天然橡胶(NR)或SSBR,研究HVBR用于高性能半钢子午线轮胎时的硫化特性、物理性能、动态力学性能和工艺性能,并进行HVBR成品轮胎的综合性能评价。

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR 2016EMM03)

作者简介:刘凯(1991—),男,山东滨州人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事高分子材料的合成、结构与性能的研究。

*通信联系人(huajing72@qust.edu.cn)

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号2550,韩国LG化学公司产品;HVBR,1,2-结构质量分数大于0.8,中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂产品;NR,马来西亚产品;白炭黑,牌号ZEOSIL 165MPJ,青岛罗地亚公司产品;偶联剂Si69,南京曙光硅烷化工有限公司产品;芳烃油,芳烃质量分数约为0.67,中国石油化工股份有限公司济南分公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方				份
组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
SSBR	75	75	60	
NR	45	30	45	
HVBR	0	15	15	

注:配方其余组分及用量为白炭黑 70,偶联剂Si69 6,炭黑N330 5,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,芳烃油 6,微晶蜡111 2,防老剂4020 2,防老剂RD 2,硫黄 1.8,促进剂NS 1.9,促进剂D 1.8。

1.3 性能测试

各项性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 胶料性能

2.1.1 硫化特性

HVBR等量部分替代NR或SSBR对胶料硫化特性和门尼粘度的影响如表2所示。

表2 HVBR等量部分替代NR或SSBR对胶料硫化特性和门尼粘度的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
t_{10}/min	5.1	6.3	5.0
t_{90}/min	12.3	13.7	11.9
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.2	11.6	13.5
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.5	2.4	2.2
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.7	9.2	11.3
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	61	78	78

从表2可以看出:采用HVBR等量部分替代NR的2[#]配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 略微延长,这是由于HVBR主链上的双键比较少,而侧链上的双键较难成为交联点的缘故;而采用HVBR等量部分替代SSBR的3[#]配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 相差不大。混炼胶的转矩反映硫化过程中分子链之间相互作用力的大小。一般而言,交联密度越大,转矩值越高。从表2分析可知,相比1[#]配方胶料而言,2[#]配方胶料的 $F_{\max} - F_L$ 降低,这是因为HVBR分子链上存在质量分数为0.8以上的侧乙烯基,导致交联点数量减少,分子链交联度降低;而3[#]配方胶料的 $F_{\max} - F_L$ 升高,这是因为硫化过程中HVBR比SSBR更易发生分子交联反应。

通过对3种胶料门尼粘度分析可知,无论HVBR等量部分替代NR还是SSBR,胶料的门尼粘度均增大,这可能与HVBR相对分子质量大有关,进一步说明HVBR加工性能略差,难以单独用于胎面胶,一般与其他胶料并用。

2.1.2 物理性能

HVBR等量部分替代NR或SSBR对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,与未加入HVBR的1[#]配方硫化胶相比,采用HVBR等量部分替代NR或SSBR的2[#]或3[#]配方硫化胶硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和压缩疲劳性能均提高,其中3[#]配方硫化胶的性能提升幅度更大,同时密度降低,符合“绿色轮胎”的节能要求。分析3种胶料的耐

表3 HVBR等量部分替代NR或SSBR对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.175	1.163	1.169
邵尔A型硬度/度	65	66	67
100%定伸应力/MPa	1.98	2.16	2.36
300%定伸应力/MPa	9.11	9.70	11.30
拉伸强度/MPa	17.8	18.9	20.2
拉断伸长率/%	490	497	535
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	38	46	49
回弹值/%	22	24	27
湿摩擦系数/%	76	82	74
压缩疲劳性能 ¹⁾			
温升/℃	11.6	10.5	9.7
永久变形/%	2.6	2.2	2.0
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.267	0.282	0.231
DIN磨耗量/ cm^3	0.132	0.143	0.095

注:1)试验温度 55℃,负荷 1MPa,冲程 4.45mm,压缩频率 30Hz。

压缩疲劳性能可知,相比1[#]配方硫化胶,2[#]和3[#]配方硫化胶的压缩疲劳温升和永久变形均减小,说明无论HVBR等量部分替代NR或者SSBR,耐压缩疲劳性能均提高,其中3[#]配方硫化胶提高更为明显。分析3种胶料的抗湿滑性能可知,2[#]配方硫化胶的抗湿滑性能提高,而3[#]配方硫化胶的抗湿滑性能降低,这是因为苯环对抗湿滑性能的贡献高于侧乙烯基,而侧乙烯基的抗湿滑性能高于主链双键^[7]。分析3种胶料的耐磨性能可知,相比1[#]配方硫化胶,2[#]配方硫化胶的阿克隆磨耗量和DIN磨耗量增大,耐磨性能降低;而3[#]配方硫化胶的阿克隆磨耗量和DIN磨耗量减小,耐磨性能提高。

2.1.3 动态力学性能

研究表明,损耗因子($\tan\delta$)可以用来表示相对滚动阻力,高温下 $\tan\delta$ 低表明滚动阻力和动态生热较小,低温下 $\tan\delta$ 较高表明轮胎有较好的湿摩擦系数和抓着性能。

本研究使用动态力学分析仪对硫化胶试样进行温度扫描,曲线如图1所示,动态粘弹性能参数如表4所示。0℃的 $\tan\delta$ 值反映材料的抗湿滑性能,其值越大越好;30℃的 $\tan\delta$ 值反映材料的抗干滑性能,其值越大越好;60~80℃的 $\tan\delta$ 值反映材料的滚动阻力、生热及高速性能,其值越小越好;曲线峰值可以在一定程度上表示材料的玻璃化温度(T_g),表征胎面胶寿命。

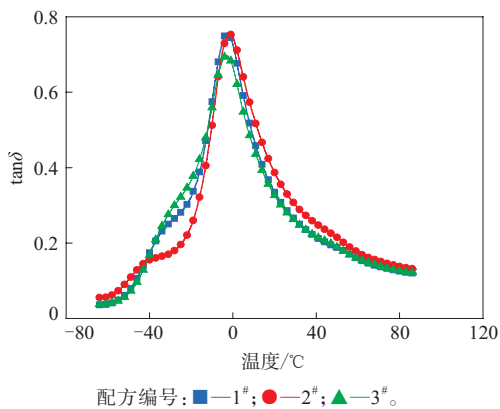


图1 HVBR等量部分替代NR或SSBR对硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

表4 HVBR等量部分替代NR或SSBR对硫化胶动态粘弹性能参数的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$T_g/^\circ\text{C}$	-2.5	-1.5	-3.0
$\tan\delta$			
峰值	0.756	0.754	0.697
0 $^\circ\text{C}$	0.723	0.744	0.696
30 $^\circ\text{C}$	0.260	0.301	0.254
60 $^\circ\text{C}$	0.158	0.175	0.151
80 $^\circ\text{C}$	0.126	0.138	0.119

分析图1可知:在温度较低时,橡胶处于玻璃态,链段运动困难,因此能量损耗较小, $\tan\delta$ 值较小;当温度升高,橡胶分子链开始运动,弹性模量降低,能量损耗增大,因此 $\tan\delta$ 值也开始增大。当温度达到橡胶的 T_g 时, $\tan\delta$ 值最大。也可以用 $\tan\delta$ -温度曲线中的 α 转变峰出现的位置来表征 T_g ,其表征与储能模量-温度曲线的表征方法有一定差别,但均可在一定程度上反映橡胶的玻璃化转变过程。

从表4可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]或3[#]配方胶料的 T_g 变化不大,说明HVBR的加入对胶料的 T_g 影响不大;2[#]配方胶料不同温度下的 $\tan\delta$ 值有所增大,说明HVBR等量部分替代NR有利于提高胶料的抗湿滑性能和抗干滑性能,但也增大了胶料的动态生热和滚动阻力,进一步说明侧乙烯基对抗湿滑性能和抗干滑性能的贡献大于主链双键,而在动态交变应力作用下,侧乙烯基的存在使得分子链的柔顺性降低,分子链间滑移和移动消耗更多能量,因此动态生热增大;3[#]配方胶料不同

温度下的 $\tan\delta$ 值略有降低,说明HVBR部分替代SSBR降低了胶料的抗湿滑性能和抗干滑性能,但有利于降低胶料的动态生热和滚动阻力,这是由于相比苯基而言,侧乙烯基的体积较小,对抗湿滑能力贡献减小,但在交变应力作用下,带有侧乙烯基分子链的滑移和移动消耗的能量也减小,与表3结果一致。

2.2 加工性能

2.2.1 挤出性能

轮胎胎面胶半成品多用挤出机挤出,优点是胎面胶质量高,更换胎面尺寸规格比较容易,劳动生产效率高。胎面胶挤出性能的好坏决定着轮胎性能的优劣。胎面胶挤出过程是在温度较高的条件下进行,挤出胎面胶后需充分冷却才能进行下一道工序,冷却过程中会发生收缩,收缩率的大小决定着胎面胶挤出性能的好坏。3种半钢子午线轮胎胎面胶挤出性能如表5所示。

表5 3种胎面胶挤出性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
胎面宽度/mm			
冷却前	207	207	207
冷却后	200	203	201
收缩率/%	3.3	1.9	2.9

从表5可以看出,2[#]配方胶料的收缩率最小,其次为3[#]配方胶料。说明HVBR等量部分替代NR或SSBR能够降低胎面胶挤出后冷却收缩率。

2.2.2 接头性能

3种半钢子午线轮胎胎面胶接头情况如图2所示。

从图2可以看出,3种配方胶料均能较好地完成接头,接头缝隙相近,表面贴合性较好。

2.3 成品性能

2.3.1 胎面胶刚度

3种半钢子午线轮胎胎面胶刚度性能如表6所示。

从表6可以看出,3种配方胎面胶不同方向上的刚度表现不同。2[#]和3[#]配方胶料的径向刚度总体大于1[#]配方胶料;2[#]和3[#]配方胶料的横向和纵向刚度总体小于1[#]配方胶料,但差别很小,均在试验误差范围内,符合轮胎胎面胶要求。

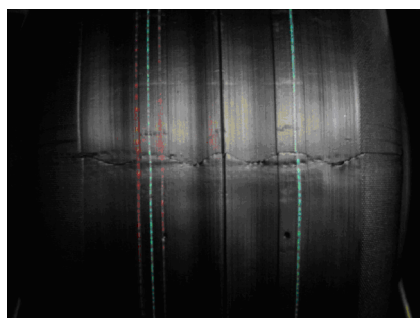
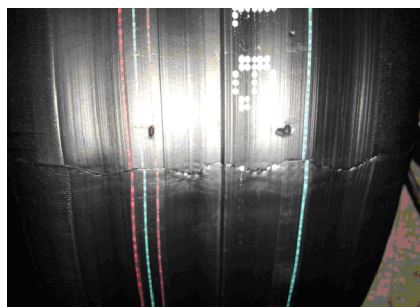
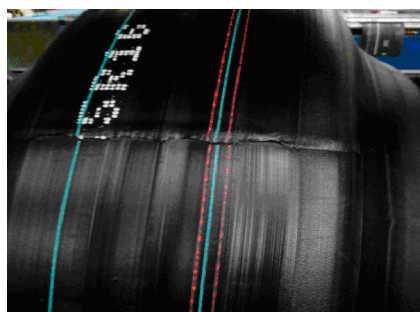
(a) 1[#]配方(b) 2[#]配方(c) 3[#]配方

图2 3种胎面胶接头情况

表6 3种胎面胶刚度 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
径向刚度			
径向负荷2 799 N	192.14	191.70	196.64
径向负荷4 665 N	201.36	203.70	203.70
径向负荷6 531 N	214.12	216.97	215.77
横向刚度			
径向负荷2 799 N	93.02	87.72	90.50
径向负荷4 665 N	94.79	86.58	93.90
径向负荷6 531 N	87.34	87.34	88.89
纵向刚度			
径向负荷2 799 N	181.82	168.07	165.29
径向负荷4 665 N	175.44	190.48	173.91
径向负荷6 531 N	210.53	202.02	210.53

2.3.2 耐磨性能

采用HVBR胎面胶的轮胎耐磨性能测试安装位置如图3所示,各轮胎耐磨性能如表7所示。

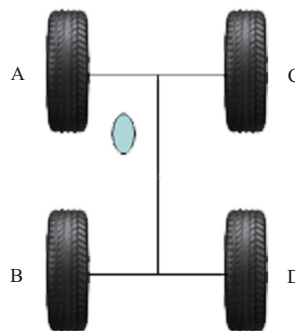
A和B—标准轮胎;C和D—采用3[#]配方胎面胶的轮胎。

图3 轮胎位置示意

表7 各轮胎耐磨性能

项 目	轮胎编号			
	A	B	C	D
预跑后花纹深度/mm	6.89	6.96	6.93	6.91
花纹剩余深度/mm	4.57	5.39	5.02	5.50
实际损失率 ¹⁾ /万km	0.5	0.8	0.6	0.9
磨耗里程预测/万km	2.7	4.3	3.4	4.8
平均行驶里程 ²⁾ /万km	3.5		4.1	

注:1) 每毫米磨耗行驶里程;2) 磨损到磨耗标志。

从表7可以看出,含HVBR的测试轮胎耐磨性能比标准轮胎提高约20%,说明HVBR与SSBR并用于轮胎胎面胶能够有效地提高耐磨性能。

2.3.3 滚动阻力

轿车和轻型载重汽车燃料的3.4%~6.6%用于克服轮胎的滚动阻力,而装用载重子午线轮胎的汽车为克服滚动阻力所消耗的燃料更多。降低轮胎滚动阻力可以节约能源、减少车辆尾气排放量、保护环境和延长轮胎使用寿命。因此降低轮胎滚动阻力、改善轮胎动力性能具有重要的经济和社会意义^[8]。

3种胎面胶的轮胎滚动阻力性能如表8所示。

从表8可以看出,采用2[#]配方胶料的轮胎滚动

表8 轮胎滚动阻力性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
滚动阻力系数/($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	8.95	9.20	8.95
测试相对偏差/%	± 0.15	± 0.10	± 0.15

阻力系数略大于生产配方(1[#]配方)轮胎,采用3[#]配方胶料的轮胎滚动阻力系数与生产配方轮胎相同。说明HVBR等量部分替代胎面胶中的NR或SSBR对降低轮胎滚动阻力作用较小。

2.3.4 干湿地制动性能

3种胎面胶的轮胎干湿地制动性能如表9所示。

表9 轮胎干湿地制动性能			
项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
干地制动距离/m	21.33	21.27	21.86
湿地制动距离/m	26.63	26.38	26.97
测试相对偏差/%	±0.66	±0.38	±0.30
变异系数/%	2.50	1.45	1.13

注:初速度为80 km·h⁻¹

从表9可以看出:与生产配方轮胎相比,采用3[#]配方胎面胶的轮胎干地和湿地刹车距离略长,抗干滑和湿滑性能较差;采用2[#]配方胎面胶的轮胎制动性能略好,但数据差别均在测试误差范围内。此外,采用含HVBR胶料的轮胎干湿地制动性能变异系数小,性能稳定性佳。

2.3.5 高速和耐久性能

3种胎面胶的轮胎高速和耐久性能如表10所示。

表10 轮胎高速和耐久性能			
项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
耐久性能 ¹⁾			
行驶时间/h	60.5	60.5	60.5
测试结果	通过	通过	通过
高速性能 ²⁾			
行驶时间/min	11	10	11
测试结果	通过	通过	通过

注:1)行驶速度 120 km·h⁻¹,标准要求行驶时间 >51.5 h;2)行驶速度 230 km·h⁻¹,标准要求行驶时间 10 min。

从表10可以看出,采用3种不同胎面胶的轮胎均通过了高速和耐久性能测试,说明含HVBR胶料用于轮胎可行。

2.3.6 动力性能、燃油经济性和噪声性能

3种胎面胶的轮胎动力性能、燃油经济性和噪声性能如表11所示。

从表11可以看出,采用3[#]配方胶料的轮胎加速时间最短,动力性能最优,总体而言,三者差别不

表11 轮胎的动力性能、燃油经济性和噪声性能			
项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
动力性能			
0~100 km·h ⁻¹ 起步加速时间/s	10.52	10.49	10.35
初速50 km·h ⁻¹ 滑行距离/m	701.2	698.1	699.2
燃油经济性			
V档40 km·h ⁻¹ 等速行驶100 km			
燃料消耗量/L	4.25	4.30	4.31
V档80 km·h ⁻¹ 等速行驶100 km			
燃料消耗量/L	5.51	5.56	5.54
噪声/[dB(A)]	70.4	70.8	70.9

大。初速50 km·h⁻¹滑行距离由近及远排列为采用2[#],3[#],1[#]配方胶料的轮胎。从等速行驶燃料消耗量可以看出,生产配方轮胎燃油消耗量最小,总体而言三者相差不大。从轮胎噪声分析可得,采用含HVBR胎面胶的轮胎噪声略大,但与生产配方轮胎差距不大。

综上所述,采用含HVBR胎面胶的轮胎动力性能较好,经济性能略差,噪声变化不大,且数据差值均在测试误差范围内。

3 结 论

相比生产配方胶料,HVBR等量部分替代NR时,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、拉断伸长率、弹性及耐压缩疲劳性能均提高,但耐磨性能、动态生热性能及滚动阻力性能均变差;HVBR等量部分替代SSBR的胶料在保证高抗湿滑性的同时,力学强度、硬度、耐压缩疲劳性能和耐磨性能提高,动态生热、滚动阻力和密度降低,符合“绿色轮胎”的节能和高性能轮胎的性能要求。

成品轮胎测试结果表明:分别采用15份HVBR等量部分替代NR或SSBR用于半钢子午线轮胎胎面胶,工艺性能均可通过,胎面接头满足成型要求;试制的轮胎通过高速和耐久性测试。相对于生产配方轮胎,采用HVBR等量部分替代SSBR胎面胶的轮胎乘坐舒适度和噪声性能略好。含HVBR轮胎的动力性能较好,干地操控性和经济性略差,但均在测试误差范围内。

参考文献:

[1] Liu K,Lv Q Q,Hua J. Study on Damping Properties of HVBR/EVM Blends Prepared by In Situ Polymerization[J]. Polymer Testing, 2017,60:321-325.

- [2] 华静,郭丽云,田王敏,等. 丁苯接枝的高乙烯基聚丁二烯橡胶合成及其与丁苯橡胶的相容性研究[J]. 高分子学报,2011(5):461-466.
- [3] Yang H D, Geng J T, Hua J. Damping Properties of Mo-based High Vinyl Polybutadiene/Ethylene-vinyl Acetate Blends Prepared by In-situ Method[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2016, 39(5):423.
- [4] 何晓峰,孙佳琪,葛铁军,等. 高乙烯基聚丁二烯的加工流动行为[J]. 合成橡胶工业,2016,39(4):276-279.
- [5] 丛悦鑫,李迎,华静. 钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶硫化配方研究[J]. 齐鲁石油化工,2014,42(1):9-12.
- [6] 邓志峰,郭丽云,徐玲,等. 钼系支化高乙烯基聚丁二烯橡胶动态力学性能的研究[J]. 橡胶工业,2011,58(8):466-470.
- [7] Hua J, Liu K, Wang Z, et al. Effect of vinyl and phenyl group content on the physical and dynamic mechanical properties of HVBR and SSBR[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(12):45975.
- [8] 薛风先,王泽鹏,朱由锋. 轮胎滚动阻力(因数)测定和数值计算方法[J]. 橡胶工业,2006,53(3):174-178.

收稿日期:2017-05-17

Application of HVBR on Tread Compound of High-performance Steel-belted Radial Tire

LIU Kai, LYU Qingqing, ZHAO Xuan, LI Peipei HUA Jing

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of high vinyl polybutadiene rubber (HVBR) partly replacing solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) or natural rubber (NR) by equal weight in tread compound of high-performance steel-belted radial tire were investigated. The results showed that by using HVBR partly replacing NR by equal weight in tread compound, the tensile strength, tear strength, elongation at break, resilience and fatigue resistance were slightly enhanced, but the wear resistance, dynamic heat build-up and rolling resistance got poorer, however, using HVBR partly replacing SSBR by equal weight in tread compound could not only ensure the high wet resistance, but also improve the tensile strength, hardness, fatigue resistance and wear resistance, and the dynamic heat build-up, rolling resistance and density were reduced, which could meet the property requirements of “green tire” and high-performance tire. The finished tire test results showed that in comparison to the normal productive formula tire, the tire tread with HVBR partly replacing SSBR by equal weight was provided with slightly better wear resistance, the power performance was better, and the rolling resistance, high-speed performance, endurance, dry handling performance and economical efficiency were comparable to the normal productive formula tire.

Key words: high vinyl polybutadiene rubber; steel-belted radial tire; tread compound; wear resistance; power performance