

不同聚丁二烯橡胶在半钢子午线轮胎胎圈胶中的应用

任夫云,张世鑫,赵光芳,梁志成
(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究几种聚丁二烯橡胶(BR)在半钢子午线轮胎胎圈胶中的应用。结果表明:BR-B胶料兼顾补强性能和滞后损失,综合性能优异;CB24和BR-A胶料的滞后损失小,有利于降低生热,改善胎圈部位的使用性能;VCR412的补强性能最佳,在不考虑生热的情况下是胎圈胶配方较佳的选择;CB60在对比的几种BR中生热最高。

关键词:聚丁二烯橡胶;半钢子午线轮胎;胎圈胶;补强性能;生热

中图分类号:TQ333.2;U463.341⁺.4/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2019)12-0728-03

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.12.0728



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎胎圈胶直接与轮辋接触,因此要求胎圈胶具备足够大的硬度,以抵抗轮胎行驶过程中胎圈部位所产生的变形;同时胎圈胶与轮辋间的摩擦力很大,这就要求胶料足够耐磨,并且胶料需要具有较大的门尼粘度,使胶料在硫化过程中的流动性降低,以保持一定形状^[1]。填料一般选择高耐磨炭黑,且填充量大,以致胎圈胶生热很高。生胶体系一般选用天然橡胶(NR)/聚丁二烯橡胶(BR)并用体系,NR含量过小,会引起操作性不好,硫化胶的龟裂生长速率增大^[2];BR含量过小,则会导致胎圈胶的耐磨性能不佳。BR品种的选择及含量非常重要,选择合适的BR既能保持较高的硬度和良好的补强性能,同时也能保持较低的生热和较小的滞后损失^[3]。

本工作主要研究不同BR在半钢子午线轮胎胎圈胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品。炭黑N375,山东贝斯特化工有限公司产品。BR,牌号CB24,高顺式1,4-聚丁二烯,Nd催化剂,顺式1,4-聚丁二烯

质量分数为0.96,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为44;牌号CB60,低顺式1,4-聚丁二烯,Li催化剂,顺式1,4-聚丁二烯质量分数为0.38,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为60,均为德国朗盛公司产品;牌号VCR412,高顺式1,4-聚丁二烯与间同1,2-聚丁二烯树脂的混合物,Ni或Co催化剂,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为45,日本UBE公司产品;牌号BR-A,低顺式1,4-聚丁二烯,Li催化剂,顺式1,4-聚丁二烯质量分数为0.38,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为48,意大利A公司产品;牌号BR-B,低顺式1,4-聚丁二烯,Li催化剂,顺式1,4-聚丁二烯质量分数为0.43,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为96,韩国B公司产品。

1.2 试验配方

NR 45,BR(变品种) 55,炭黑N375 70,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂RD 1,防老剂4020 2,防护蜡 1.5,其他 8.7。

采用CB24,VCR412,CB60,BR-A和BR-B的胶料对应的配方编号分别为1[#],2[#],3[#],4[#]和5[#]。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L密炼机,德国克虏伯公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械股份有限公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;动态力学分析(DMA)仪,美国

作者简介:任夫云(1990—),女,山东临沂人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail:renfuyun@triangle.com.cn

TA公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺,均在1.5 L密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→压压砣(30 s)→提压砣→2/3炭黑、小料→压压砣(50 s)→提压砣→剩余炭黑→压压砣(3 min)→排胶;二段混炼转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣(2 min)→排胶,胶料在开炼机上薄通5次,下片。

1.5 测试分析

动力学性能。采用DMA仪进行应变扫描测试,测试条件为:动态应变范围 0.1%~5.0%,静态应变 10%,频率 10 Hz。

其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同BR对胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 不同BR对胶料硫化特性的影响					
项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	59	54	59	64	70
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	22.0	20.1	20.2	18.7	16.5
硫化仪数据(150 ℃)					
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.77	2.93	3.10	2.95	2.98
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	22.39	23.64	20.05	21.50	23.35
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.62	20.71	16.95	18.55	20.37
t_{52}/min	5.38	4.88	5.16	4.76	4.13
t_{10}/min	5.36	4.92	5.00	4.68	4.15
t_{25}/min	6.15	5.60	5.81	5.47	4.77
t_{50}/min	6.95	6.37	6.81	6.39	5.56
t_{90}/min	10.64	9.78	11.05	10.38	9.85

从表1可以看出:低顺式1,4-聚丁二烯中,BR-A和BR-B胶料的门尼粘度较大,焦烧时间较短,两种胶料的加工性能较差,挤出胶片的外观略粗糙,但是足够大的门尼粘度有利于使胎圈胶在轮胎硫化过程中不会有过多的流动,以保持良好的形状;CB60虽然也是低顺式1,4-聚丁二烯,但是胶料的门尼粘度与CB24和VCR412胶料相当,挤出胶片的外观平滑。

从表1还可以看出:与CB24胶料相比,其余4种BR胶料的前期硫化速率较快, t_{25} 较短, t_{90} 相当;

CB60胶料的 $F_{\text{max}}-F_L$ 偏小,即交联密度偏小,这是由于其顺式1,4-聚丁二烯结构含量较小,表观交联密度较小,其余配方胶料的交联密度相当。

2.2 物理性能

不同BR对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	66	71	66	65	68
100%定伸应力/MPa	2.8	3.8	2.7	2.8	3.1
300%定伸应力/MPa	13.8	16.2	12.7	13.6	15.1
拉伸强度/MPa	20.5	18.4	18.1	18.0	19.1
拉断伸长率/%	418	337	403	376	366
拉断永久变形/%	12	10	12	10	8
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	60	51	54	53	55
回弹值/%					
23 ℃	54	46	48	51	52
100 ℃	64	60	59	62	64

注:硫化条件为150 ℃×18 min。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]—5[#]配方胶料的拉伸强度略低;1[#]配方胶料的撕裂强度最大,这主要是由于CB24为全高顺式1,4-聚丁二烯,应力诱导结晶性强,其余4种胶料的撕裂强度相当。

从表2还可以看出:2[#]配方胶料的硬度最大,补强性能最佳,这主要是由于VCR412含有间同1,2-聚丁二烯树脂成分,但同时也带来生热高的问题,胶料100 ℃时的回弹值为60%,与1[#]配方胶料相比,生热较高;5[#]配方胶料的硬度为68度,同时其100 ℃时的回弹值与1[#]配方胶料相同,因此5[#]配方胶料的综合性能,即补强性能和生热的平衡性最佳;4[#]配方胶料的补强性能与其他几种胶料相比较差,100 ℃时的回弹值比较优异,即生热较低;3[#]配方胶料的硬度与1[#]配方胶料相同,但其100 ℃时的回弹值最小,即生热最高。

2.3 耐热氧老化性能

不同BR对硫化胶耐热氧老化性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,经过热氧老化后,各胶料的硬度和定伸应力均增大,耐热氧老化性能优异。一般情况下,由于低顺式BR中重金属离子含量非常小,因此其耐热氧老化性能优于高顺式BR。

表3 不同BR硫化胶老化后性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	70	73	69	70	71
100%定伸应力/MPa	3.5	4.9	3.7	3.4	3.9
300%定伸应力/MPa	15.8		15.9	16.4	18.0
拉伸强度/MPa	18.5	18.5	17.5	18.3	18.2
拉断伸长率/%	346	290	332	330	304
拉伸性能保持率 ¹⁾ /%	75	87	80	89	79

注:1)拉伸性能保持率=(老化后拉伸强度×老化后拉断伸长率)/(老化前拉伸强度×老化前拉断伸长率)×100%;老化条件为70℃×96 h。

3[#]—5[#]配方(低顺式BR)胶料的拉伸性能保持率大于1[#]配方(CB24)胶料(由于2[#]配方中VCR412为混合物,影响老化的因素较多,因此不参与对比)。

2.4 动态力学性能

不同BR对硫化胶动态力学性能的影响如表4所示,其中tanδ为损耗因子,E'为储能模量,ΔE'为应变0.1%与应变5.0%的E'之差。

从表4可以看出,DMA结果与回弹值一致。当应变变为3.1%时,1[#]配方胶料的tanδ为0.144,tanδ最小,与5[#]配方胶料相当;2[#]和4[#]配方胶料的tanδ相当,3[#]和4[#]配方中BR的顺式1,4-聚丁二烯含量相同,但是3[#]配方胶料的tanδ较大,生热较高,这主要是由于4[#]配方中BR-A的分子链经过化学改性,减小了滞后损失。

3 结论

(1)BR-B胶料兼顾补强性能和滞后损失,综合性能优异,在要求低滞后损失的轮胎配方中可

表4 不同BR对硫化胶动态力学性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
应变0.1%					
tanδ	0.081	0.090	0.107	0.095	0.085
E'/MPa	11.31	14.50	11.81	11.29	12.40
应变0.6%					
tanδ	0.116	0.130	0.146	0.129	0.119
E'/MPa	8.96	11.39	9.30	9.17	10.10
应变3.1%					
tanδ	0.144	0.157	0.177	0.155	0.145
E'/MPa	6.33	7.82	6.43	6.63	7.32
应变5.0%					
tanδ	0.142	0.154	0.175	0.153	0.143
E'/MPa	5.71	6.98	5.77	6.03	6.66
ΔE'/MPa	5.60	7.53	6.03	5.26	5.74

以使用BR-B。

(2)CB24和BR-A胶料的滞后损失小,即有利于降低生热,改善胎圈部位的使用性能。

(3)VCR412胶料的硬度最大,补强性能最佳,在不考虑生热的情况下,VCR412是胎圈胶配方较佳的选择。

(4)CB60在对比的几种BR中生热最高。

参考文献:

- [1] 李汉堂. 聚丁二烯橡胶的发展[J]. 现代橡胶技术, 2005, 8(6): 50-53.
- [2] 仇国贤. 顺丁胶生产技术与应用开发并重[J]. 中国石油和化工, 2013, 20(11): 60-62.
- [3] 魏鹏, 孟晓宇, 周琼, 等. 高乙烯基聚丁二烯交联四丙氟橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 37-41.

收稿日期: 2019-06-15

Application of Polybutadiene Rubber in Bead Compound of Steel-belted Radial Tire

REN Fuyun, ZHANG Shixin, ZHAO Guangfang, LIANG Zhicheng

(Triangle Tyre Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of different polybutadiene rubber in the bead compound of steel-belted radial tire was investigated. The results showed that, BR-B compound had excellent overall properties with good balance of reinforcing performance and hysteresis loss. CB24 and BR-A compound had a small hysteresis loss, which was beneficial to reduce heat build-up and improve the service performance of bead. VCR412 had the best reinforcing performance, and was the better choice for bead compound formula if the property of heat build-up was not critical. CB60 compound had the highest heat build-up among all of the studied BR compounds.

Key words: polybutadiene rubber; steel-belted radial tire; bead compound; reinforcing performance; heat build-up