

不同结构顺丁橡胶在载重子午线轮胎胎侧胶中的应用

任夫云, 张世鑫, 孙宝余, 张玉芬

(三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200)

摘要: 研究3种不同结构顺丁橡胶(BR)在载重子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 加入钕系BR Nd22EZ胶料的拉伸强度和撕裂强度最大, 生热最低, 耐老化性能与BR9000胶料同水平; 加入锂系BR-A胶料的拉伸强度和撕裂强度与BR9000胶料同水平, 加工性能介于Nd22EZ胶料与BR9000胶料之间, 耐老化性能最佳; 加入BR9000胶料的加工性能最佳, 但生热最高; BR9000/BR-A并用胶的拉伸强度、撕裂强度和生热等性能介于BR9000胶料与BR-A胶料之间, 耐老化性能优于BR9000胶料。

关键词: 顺丁橡胶; 载重子午线轮胎; 胎侧胶; 耐老化性能; 生热

中图分类号: TQ333.2; U463.341⁺.3/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)11-0663-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.11.0663



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎行业的不断发展, 人们对轮胎性能的要求越来越高。子午线轮胎的胎侧胶相对较薄, 动态变形大, 胶料在动态变形及臭氧等作用下容易发生屈挠龟裂^[1], 因此要求胎侧胶具有良好的耐屈挠性能。载重子午线轮胎的胎体一般是由一层钢丝帘布组成, 胎体比较柔软, 同时胎侧较薄, 如果胎侧出现裂口, 水分、氧气等会渗入胎体, 引起钢丝帘线生锈, 导致轮胎性能失效, 因此胎侧胶要具有良好的抗撕裂性能、优异的耐老化性能、低滞后损失以及良好的半成品粘性^[2]。

胎侧胶一般采用天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用体系, BR具有弹性高、生热低、耐低温和耐屈挠等优异性能, 可提高胎侧胶的耐屈挠龟裂性能, 同时并用BR能有效改善胎侧顺向裂口的问题。不同结构的BR对胎侧胶性能的影响不同: 高顺式含量BR, 如钕系BR, 能提高胎侧胶的弹性, 降低生热; 低顺式含量BR, 如锂系BR, 能改善胎侧胶的混炼、挤出工艺性能等。但BR的撕裂强度低, 因此通常与NR并用, 以提高胶料的拉伸性能及抗撕

裂性能^[3-4]。

本工作主要研究3种不同结构BR在载重子午线轮胎胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; BR, 牌号9000, 中国石化齐鲁石油化工公司产品; 钕系BR, 牌号Nd22EZ, 德国朗盛化学公司产品; 锂系BR, 牌号BR-A, 1,4-顺式结构, 质量分数为0.43, 韩国A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

组 分	配方编号				份
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
NR	50	50	50	50	
BR9000	50	0	0	25	
Nd22EZ	0	50	0	0	
BR-A	0	0	50	25	

注: 配方其余组分及用量为炭黑N330 45, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 5.3, 增粘树脂 2, 硫黄和促进剂 2.5, 其他 5.2。

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

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;YH33-50型平板硫化机,萍乡九州精密压机有限公司产品;GT-7080S2型门尼粘度仪和DM-3000A型无转子硫化仪,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TA公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,均在1.5 L密炼机中进行。一段混炼初始转子转速为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、小料→压压砣(40 s)→3/4炭黑→压压砣(60 s)→剩余炭黑和油→调整转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压压砣(3 min)→排胶;二段混炼转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣(3.5 min)→排胶;终炼胶在开炼机上薄通6次,下片。

胶料在平板硫化机上硫化,1[#]和2[#]配方胶料的硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 11 \text{ min}$,3[#]和4[#]配方胶料的硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 13 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

各项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

3种BR胶料的硫化特性如表2所示。

表2 3种BR胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	49	61	57	54
门尼焦烧时间 t_5 (125 °C)/min	29.7	27.6	28.8	29.3
硫化仪数据(160 °C)				
F_L /(dN·m)	1.89	2.22	1.79	1.86
$F_{\max}$ /(dN·m)	9.46	11.96	11.41	10.66
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	7.57	9.74	9.62	8.80
t_{s2} /min	3.99	3.71	4.09	4.01
t_{10} /min	2.82	2.92	3.30	3.13
t_{25} /min	3.92	3.92	4.32	4.13
t_{50} /min	5.03	5.03	5.71	5.35
t_{90} /min	8.76	8.75	10.63	9.76

从表2可以看出:在4种配方胶料中,2[#]配方胶料的门尼粘度最大,即Nd22EZ与炭黑的反应最剧烈,胶料的加工性能最差;与1[#]配方胶料相比,3[#]和4[#]配方胶料的门尼粘度增大;对比3[#]和4[#]配方胶料,BR-A用量增大,胶料的门尼粘度增大,这是因为BR-A分子链经过化学改性,改善了其与填料之间的相互作用;4种配方胶料的门尼焦烧时间相当,均具有良好的焦烧安全性。

在4种配方胶料中,2[#]配方胶料的交联密度最大,说明Nd22EZ与填料的相互作用最大,其次是3[#]配方胶料,即含BR-A配方胶料,两种BR均经过化学改性,改善了橡胶与填料之间的相互作用。对比3[#]与4[#]配方胶料,BR-A用量增大,胶料的交联密度增大,橡胶与填料之间的相互作用增强。在4种配方胶料中,3[#]配方胶料的 t_{25} 和 t_{90} 最长,硫化速度最慢。与BR9000胶料相比,随着BR-A用量的增大,胶料的硫化速度逐渐减小,这主要是由于BR-A中的顺式结构含量较低所致。

2.2 物理性能

3种BR硫化胶的物理性能如表3所示,其中M300/M100表示300%定伸应力/100%定伸应力之比。

表3 3种BR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	52	54	54	52
100%定伸应力/MPa	1.3	1.5	1.5	1.4
300%定伸应力/MPa	5.0	6.4	5.9	5.4
M300/M100	3.8	4.3	3.9	3.9
拉伸强度/MPa	17.3	19.4	16.8	17.5
拉伸伸长率/%	649	603	552	578
拉伸永久变形/%	20	20	20	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	73	75	62	69
回弹值/%				
23 °C	50	56	58	55
100 °C	59	64	63	62

从表3可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的300%定伸应力增大28%,同时M300/M100达到4.3,说明Nd22EZ与填料的相互作用明显大于BR9000与填料的相互作用,且在3种BR中Nd22EZ与填料的相互作用最大。2[#]配方胶料的拉伸强度和撕裂强度在4种配方胶料中均最大,这主要是由

于Nd22EZ是钕系高顺式1,4-BR,分子结构中有大量长支链且分子链经过化学改性,分子结构中顺式含量高,在外力作用下容易产生应力诱导结晶,同时分子链柔顺性高,胶料的回弹值大、生热低。

与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的M300/M100略大,说明BR-A胶料中填料的分散性略优于BR9000胶料,但是3[#]配方胶料的拉伸强度和撕裂强度在4种配方胶料中均最小,这是由于BR-A为低顺式含量BR,应力诱导结晶效应差,自补强效果较差。BR-A分子链经过化学改性,填料分散性较好,因此即使BR-A中顺式含量较低,硫化胶的高温回弹值也只略低于含Nd22EZ的胶料。

与3[#]配方胶料相比,4[#]配方胶料的拉伸强度和撕裂强度增大,回弹值减小,这是由于BR-A分子链经过改性,改善了填料的分散效果。

2.3 耐热氧老化性能

3种BR硫化胶热氧老化后性能见表4。

表4 3种BR硫化胶热氧老化后性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	54	56	57	56
100%定伸应力/MPa	1.6	1.8	1.7	1.6
300%定伸应力/MPa	6.1	7.0	6.2	6.0
拉伸强度/MPa	17.2	18.6	16.7	17.4
拉断伸长率/%	605	566	543	570
拉伸性能保持率 ¹⁾ /%	93	90	99	98

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。

从表4可以看出,由于70℃×96 h的老化条件相对温和,4种胶料的拉伸性能保持率均不小于90%,耐老化性能均较好,其中3[#]配方胶料的耐老化性能最佳,这是由于钕系BR相比其他BR在生产过程中含有较少的过渡金属离子,因此BR-A胶料的拉伸性能保持率较大,耐老化性能较好。

2.4 动态力学性能

采用DMA仪对硫化胶进行应变扫描,测试条件为:静态应变 10%,动态应变范围 0.1%~5.0%,频率 10 Hz。3种BR硫化胶的动态力学性能如表5所示,其中tanδ为损耗因子,E'为

表5 3种BR硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
应变0.6%				
tanδ	0.171	0.138	0.154	0.161
E'/MPa	3.011	3.614	3.440	3.310
应变2.1%				
tanδ	0.196	0.162	0.171	0.180
E'/MPa	2.463	3.042	3.004	2.853
应变5.0%				
tanδ	0.206	0.168	0.173	0.188
E'/MPa	2.090	2.649	2.680	2.489

储能模量。

从表5可以看出,在4种配方胶料中,2[#]配方胶料的tanδ最小,即Nd22EZ胶料的生热最低。当应变为5.0%时,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的tanδ减小18.4%;3[#]配方胶料的tanδ比2[#]配方胶料增大约3%,说明BR-A胶料的生热略高于Nd22EZ胶料,1[#]配方胶料的tanδ最大,生热最高;4[#]配方胶料的生热性能介于1[#]与3[#]配方胶料之间。

3 结论

在载重子午线轮胎胎侧胶中,加入Nd22EZ胶料的拉伸强度和撕裂强度最大,生热最低,但加工性能较差,耐老化性能与BR9000胶料同水平;加入BR-A胶料的生热略高于Nd22EZ胶料,其拉伸强度和撕裂强度与BR9000胶料同水平,加工性能介于Nd22EZ胶料与BR9000胶料之间,耐老化性能最佳;加入BR9000胶料的生热最高,但加工性能最佳;BR9000/BR-A并用胶的拉伸强度、撕裂强度和生热等性能介于BR9000胶料与BR-A胶料之间,耐老化性能优于BR9000胶料。

参考文献:

- [1] 陈勇,邱立武,王宝江. 半钢子午胎胶料性能及特点[J]. 中国橡胶, 2004,20(22):21-23.
- [2] 李再琴,刘强,单振,等. 湿法混炼白炭黑母胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2020,67(1):39-44.
- [3] 王丽静,曲亮靓,解希铭,等. 顺丁橡胶的结构与性能研究[J]. 轮胎工业,2018,38(11):667-672.
- [4] 庞松,徐新建,陈家辉,等. 硫化体系加料方式对天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(2):135-141.

收稿日期:2020-05-23