

抗湿滑轮胎胎面胶配方的研究

张玲艳

(双钱集团股份有限公司 轮胎研究所, 上海 200245)

摘要:研究羧基改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)、丁腈橡胶(NBR)和高性能橡胶助剂 Nanoprene 在抗湿滑轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶配方中,以 SSBR 等量替代 ESBR,胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 延长,硫化胶的 300% 定伸应力和撕裂强度增大,湿抓着力提高,压缩生热降低,耐磨性能变化不大;加入 20 份 Nanoprene,胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 延长,硫化胶的 300% 定伸应力增大,湿抓着力提高,压缩生热降低,耐磨性能下降;加入 5 份 NBR,胶料的硫化特性、硫化胶的物理性能和压缩生热变化不大,湿抓着力提高,耐磨性能下降。

关键词:羧基改性溶聚丁苯橡胶;丁腈橡胶;轮胎;胎面胶;抗湿滑性能;压缩生热;耐磨性能

中图分类号:TQ333.1;TQ333.7;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)09-0543-05

自欧盟轮胎标签法规颁布以来,如何在增大滚动阻力的基础上提高轮胎胎面胶的湿抓着力已成为高性能轮胎设计的重要问题。单从配方角度来看,橡胶基体对轮胎的湿抓着力和滚动阻力起着重要的作用。通常胶料的玻璃化温度(T_g)越高,其湿抓着力越好,但同时滚动阻力也越大。为了使胶料兼具优异的湿抓着力和较低的滚动阻力,可通过胶料分子结构设计及改性来实现,如锡偶联溶聚丁苯橡胶、环氧化天然橡胶^[1]等。另外,大量研究表明,通过在传统橡胶中并用少量极性橡胶,如丁腈橡胶(NBR)^[2-4]、氯丁橡胶^[5]等,可改善胶料的湿抓着力并保持较低的滚动阻力。

本工作研究羧基改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)、NBR 和高性能橡胶助剂 Nanoprene 在抗湿滑轮胎胎面胶配方中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品。ESBR,牌号 1500,中国石化齐鲁石油化工有限公司产品。SSBR,牌号 PBR4088,乙烯基质量分数为 0.394,苯乙烯质量分数为 0.261,环保填充油 TDAE 质量分数为 0.289,羧基含量为 50 mmol · kg⁻¹;NBR,牌号 BAYMOD N34.52,丙烯腈质量分数

为 0.33;高性能橡胶助剂 Nanoprene,牌号 M15OH,羟基(KOH)含量为 25.2 mg · g⁻¹,朗盛化学公司产品。

1.2 试验配方

配方 A:NR/ESBR 50/50,白炭黑 165GR 50,炭黑 N220 3,氧化锌 3,硬脂酸 2,偶联剂 Si69 5,防老剂 4020、RD 和石蜡 2.5,硫黄和促进剂 NS 3.5。

配方 B:以 50 份 SSBR 等量替代 ESBR,其余组分及用量均同配方 A。

配方 C:NR 100,白炭黑 165GR 45,炭黑 N220 3,氧化锌 3,硬脂酸 2,偶联剂 Si69 4.5,防老剂 4020、RD 和石蜡 3,硫黄和促进剂 NS 2.5。

配方 D:在配方 C 中加入 20 份 Nanoprene。

配方 E:在配方 C 中加入 5 份 NBR。

1.3 主要设备和仪器

Φ229 mm 开炼机,上海橡胶机械一厂产品;QLB-D 型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MDR2000 型硫化仪和 MV2000E 型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;H10 KS 型电子拉力机,英国 Hounsfield 公司产品;GT-RH2000 型压缩生热仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;LX-A 型硬度计,上海化工机械四厂产品;LAT100 型磨耗机,荷兰 VMI 公司产品;动态力学分析仪,美国 PerkinElmer 公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,辊温控制在 50 ℃ 左右,辊筒速比为 1∶1.35,依次加入生胶、白炭黑、偶联剂 Si69、炭黑和其他小料,薄通几次后加入硫黄和促进剂。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃×30 min。

1.5 性能测试

动态力学性能测试:采用压缩模式,试样直径 9 mm,高度 2 mm,应变 2%,频率 10 Hz,温度范围 -30~+30 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹。

其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SSBR 对胶料性能的影响

SSBR 对胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响分别如表 1 和 2 所示。

表 1 SSBR 对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号	
	A	B
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52.8	50.7
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	14.7	20.5
硫化仪数据(150 ℃×60 min)		
M_L /(dN·m)	4.5	4.5
M_H /(dN·m)	33.0	34.6
t_{10} /min	3.9	5.1
t_{50} /min	5.8	7.9
t_{90} /min	10.9	21.2

表 2 SSBR 对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号	
	A	B
邵尔 A 型硬度/度	74	75
300%定伸应力/MPa	17.1	18.3
拉伸强度/MPa	23.1	22.3
拉断伸长率/%	378	356
拉断永久变形/%	16	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	72
100 ℃×24 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	80	79
100%定伸应力/MPa	5.5	6.4
拉伸强度/MPa	20.5	19.1
拉断伸长率/%	293	279
拉断永久变形/%	10	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	48

从表 1 可以看出,采用 SSBR 等量替代 ESBR 后,胶料的门尼粘度、 M_L 和 M_H 变化不大,而门尼焦烧时间延长,硫化速度减慢。这是由于 SSBR 中含有羧基,因此延迟了胶料的硫化。

从表 2 可以看出,与配方 A 相比,配方 B 硫化胶的 300%定伸应力、拉断永久变形和撕裂强度增大,而拉伸强度和拉断伸长率略有减小。分析认为,位于 SSBR 分子链上的羧基基团与白炭黑表面的硅醇基团相互作用,从而增强了白炭黑与橡胶之间的界面结合,因此配方 B 硫化胶的 300%定伸应力增大。

湿抓着性是胎面胶最重要的性能之一。1~100 Hz 范围内 0 ℃ 下的损耗因子(tanδ)可用于表征胶料的湿抓着性,其值越大,湿抓着性越好。SSBR 对胶料 tanδ 值的影响如图 1 所示。

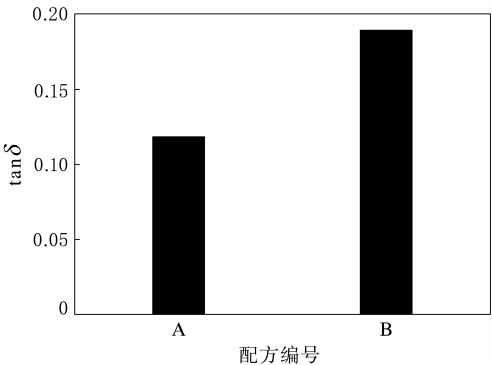
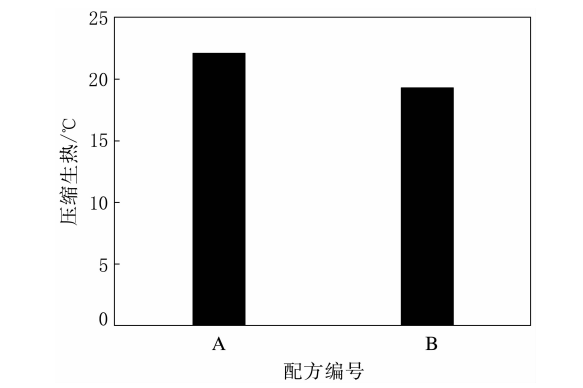


图 1 SSBR 对胶料 tanδ 值(0 ℃)的影响

从图 1 可以看出,与配方 A 相比,配方 B 胶料的 tanδ 值增大 60%,表明 SSBR 等量替代 ESBR 后,胶料的湿抓着性显著提高,这是由于 SSBR 的 T_g (-20 ℃)远高于 SBR(-52.3 ℃)的缘故。

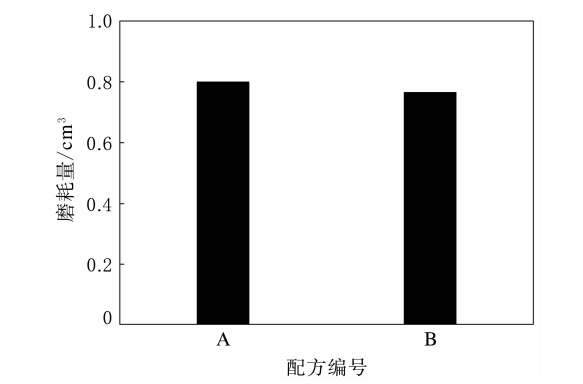
为了制备高性能轮胎,往往在提高胎面胶湿抓着性的同时希望滚动阻力和磨耗损失降至最小。SSBR 对胶料压缩生热和耐磨性能的影响分别如图 2 和 3 所示。

从图 2 可以看出,配方 B 胶料的压缩生热比配方 A 胶料降低 12%,说明 SSBR 等量替代 ESBR 不仅可以提高胶料的湿抓着性,还能降低胶料的滚动阻力。分析认为,SSBR 上的羧基基团与白炭黑间的相互作用减弱了白炭黑聚集能力,改善了白炭黑在胶料中的分散,从而使胶料的滚动阻力降低。



试验条件为:冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃。

图 2 SSBR 对胶料压缩生热的影响



试验条件为:倾角 7°,速度 10 km·h⁻¹。

图 3 SSBR 对胶料耐磨性能的影响

从图 3 可以看出,SSBR 等量替代 ESBR 后,胶料的耐磨性能变化不大。

2.2 Nanoprene 和 NBR 对胶料性能的影响

Nanoprene 和 NBR 对胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响分别如表 3 和 4 所示。

从表 3 可以看出,与配方 C 相比,加入 Nanoprene 的配方 D 胶料的门尼粘度和 M_L 增大,门尼焦烧时间延长,硫化速度减慢,而加入 NBR 的

表 3 Nanoprene 和 NBR 对胶料硫化特性的影响				
项 目	配方编号			
	C	D	E	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	59.5	69.9	56.3	
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	28.1	34.9	26.1	
硫化仪数据(150 ℃×60 min)				
M_L /(dN·m)	4.8	6.4	4.6	
M_H /(dN·m)	25.7	25.9	25.0	
t_{10} /min	4.4	6.1	4.4	
t_{50} /min	8.4	10.0	7.4	
t_{90} /min	15.7	20.5	15.5	

表 4 Noprene 和 NBR 对硫化胶物理性能的影响			
项 目	配方编号		
	C	D	E
邵尔 A 型硬度/度	69	65	70
300%定伸应力/MPa	9.7	10.6	9.4
拉伸强度/MPa	25.0	23.7	25.2
拉断伸长率/%	576	564	604
拉断永久变形/%	40	34	40
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	100	107	94
100℃×24 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	74	71	74
300%定伸应力/MPa	12.5	15.5	12.8
拉伸强度/MPa	25.0	22.8	25.5
拉断伸长率/%	532	528	544
拉断永久变形/%	36	20	40
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	74	72	94

配方 E 胶料的门尼粘度和硫化特性变化不大。分析认为,由于 Nanoprene 是由直径为 50 nm 高度交联的苯乙烯聚合物球状颗粒组成,不仅增大了胶料的门尼粘度,还对 NR 的交联起到一定的阻碍作用。

从表 4 可以看出:与配方 C 相比,配方 D 硫化胶的 300%定伸应力增大,硬度和拉伸强度有所减小,这与 Nanoprene 的加入量较大及其高度交联的粒状结构有关;配方 E 硫化胶的物理性能变化不大,说明加入 5 份 NBR 对硫化胶的物理性能影响不大。

Nanoprene 的 T_g 为 -15 ℃,本身具有较好的湿抓着性。Nanoprene 和 NBR 对胶料 $\tan\delta$ 值的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,与配方 C 相比,配方 D 胶料的 $\tan\delta$ 值增大 20%,表明加入 Nanoprene 可以改善胶料的湿抓着性。

Nanoprene 和 NBR 对胶料压缩生热和耐磨性能的影响分别如图 5 和 6 所示。

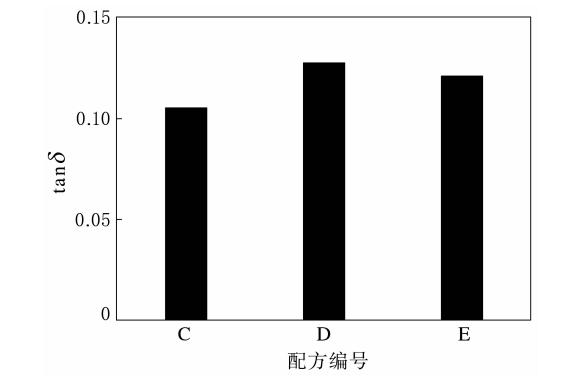
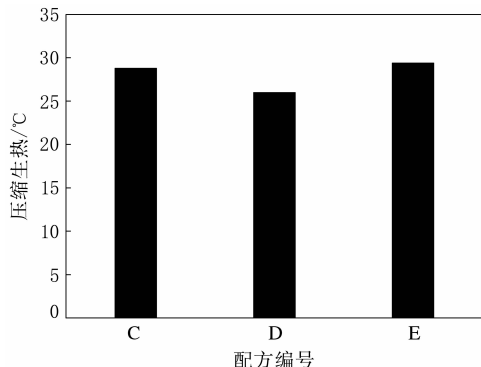
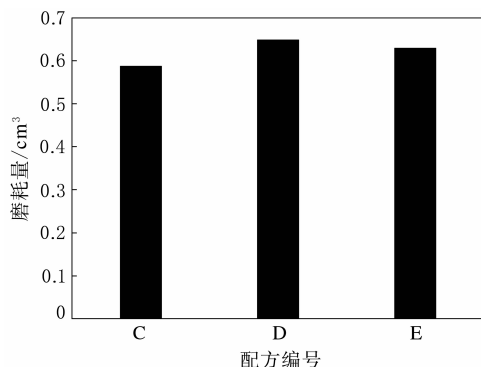


图 4 Nanoprene 和 NBR 对胶料 $\tan\delta$ 值(0 ℃)的影响



注同图2。

图5 Nanoprene 和 NBR 对胶料压缩生热的影响



注同图3。

图6 Nanoprene 和 NBR 对胶料耐磨性能的影响

从图5可以看出,与配方C相比,配方D胶料的压缩生热降低。这是由于 Nanoprene 表面含有大量的羟基基团,可以与白炭黑表面的硅醇基团发生反应,从而减弱了白炭黑间的聚集。研究表明^[2-4];加入少量的 NBR 可以改善胶料的湿抓着性,并且由于 NBR 上的氰基与白炭黑相互作用,使白炭黑分散均匀,NBR 的加入对胶料的生热影响较小。从图4和5可以看出,加入5份NBR后,胶料的 $\tan\delta$ 值增大15%,压缩生热基本

保持不变,这与 S. Choi^[2]的研究结果相一致。

从图6可以看出,与配方C相比,配方D和E胶料的磨耗量增大,表明加入 Nanoprene 或 NBR 后,胶料的耐磨性能略有下降。

3 结论

(1)胎面胶配方中以 SSBR 等量替代 ESB,胶料门尼焦烧时间延长,硫化速度减慢,硫化胶300%定伸应力和撕裂强度增大,拉伸强度减小,湿抓着性提高,压缩生热降低,耐磨性能变化不大。

(2)胎面胶配方中加入20份 Nanoprene,胶料门尼焦烧时间延长,硫化速度减慢,硫化胶300%定伸应力和撕裂强度增大,拉伸强度减小,湿抓着性提高,压缩生热降低,耐磨性能下降;加入5份 NBR,胶料硫化特性、硫化胶物理性能和压缩生热变化不大,湿抓着性提高,耐磨性能下降。

参考文献:

- [1] Cataldo F. Preparation of Silica-based Rubber Compounds without the Use of a Silane Coupling Agent through the Use of Epoxidized Natural Rubber[J]. Macromolecular Material and Engineering, 2002, 287(5): 348-352.
- [2] Choi S. Improvement of Properties of Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds Using Acrylonitrile-Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(6): 1127-1133.
- [3] 颜和祥. 白炭黑/天然橡胶之间相互作用及其对力学性能影响的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2004.
- [4] 王林, 贾德民, 王小萍. NBR 丙烯腈含量对 NR/BR/NBR 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51(11): 656-659.
- [5] Choi S. Improvement of Properties of Silica-filled Natural Rubber Compound Using Polychloroprene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(12): 2609-2616.

收稿日期: 2013-03-26

Study on Tread Compound Formulation of Wet Skid Resistance Tire

ZHANG Ling-yan

(Double Coin Holdings Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The application of carboxyl solution styrene-butadiene rubber (SSBR), nitrile-butadiene rubber (NBR) and high-performance rubber additive Nanoprene in the tread compound of wet skid resistance tire was investigated. The results showed that, by using SSBR to replace equal weight of emulsion styrene-butadiene rubber in the tread compound, the Mooney scorch time and t_{90} of the com-

pound extended, the tensile stress at 300% strain and tear strength of the vulcanizates increased, the wet grip performance was improved, the heat build-up decreased, and the wear resistance was kept unchanged. By adding 20 phr Nanoprene, the Mooney scorch time and t_{90} of the compound extended, the tensile stress at 300% strain of the vulcanizates increased, the wet grip performance was improved, the heat build up was reduced, and the wear resistance decreased. By adding 5 phr NBR, the curing behavior of the compound, and the physical properties and heat build-up of the vulcanizates changed little, the wet grip performance was improved, and the wear resistance decreased.

Key words: carboxyl solution styrene-butadiene rubber; nitrile-butadiene rubber; tire; tread compound; wet skid resistance; heat build-up; wear resistance

爱科续约农业轮胎合作伙伴特瑞堡

中图分类号:F27;TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013年6月21日报道:

2011年6月,特瑞堡在中国投资1个新工厂。不久后,特瑞堡在常州的工厂被爱科公司批准为拖拉机轮胎主要供应商。特瑞堡农业轮胎如图1所示。



图1 特瑞堡农业轮胎

瑞典特瑞堡集团是特瑞堡车轮系统美洲公司的母公司,已和爱科公司续签长期协议,共同发展和创新农用轮胎。

“随着特瑞堡在2012年9月被誉为欧洲、非洲和中东最佳供应商,公司和爱科的这项新协议对双方牢固的业务关系是一个重要认可”,特瑞堡农业和林业用轮胎分部原配胎总监Stefano Bettinelli说,“这为我们未来共同目标的实现打下了坚实基础”。

自2000年起特瑞堡和爱科之间的合作在不断加强,这应该归功于两公司成功的项目和倡议,以及市场对两品牌的逐步认可。

“这项新协议完全符合爱科的策略,注重质量,可持续发展,创新和用户满意度”。爱科车轴

及轮胎全球商品经理 Bertrand Blampey 说。

(孙斯文摘译 田军涛校)

Countrywide 推出多种全地形车辆轮胎

中图分类号:U463.341 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013年6月20日报道:

Countrywide 将从7月起推出多种新轮胎。Countrywide 全地形车辆轮胎如图1所示。



图1 Countrywide 全地形轮胎

Countrywide 橡胶和轮胎公司报告称将在2013年7月开始提供12个全新品牌的91种规格全地形车辆轮胎。

“这在目前全地形车辆轮胎分销领域是一个空白”,Countrywide 总裁 Chad Isaacs 称,“这种扩张能够将我们的服务纳入最大的全地形轮胎选择之一”。

该公司指出,新轮胎可配备在全地形车辆上用于泥泞道路、拖拽、轨道和街道上,并将由公司提供终身保修。

(孙斯文摘译 田军涛校)