

炭黑改性低顺式聚丁二烯橡胶在缺氧保用轮胎支撑胶中的应用

任福君, 承齐明, 王丹灵, 黄大业
(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究炭黑改性低顺式聚丁二烯橡胶 (LCBR) 在缺氧保用轮胎支撑胶中的应用。结果表明: 采用炭黑改性 LCBR 替代顺丁橡胶, 胶料的硫化特性变化不大, 焦烧时间延长, 加工性能略有下降; 定伸应力有所提高, 拉伸强度和拉伸伸长率变化不大; 生热大幅降低; 采用炭黑改性 LCBR 制备的缺氧保用轮胎的零气压耐久性能更好。

关键词: 低顺式聚丁二烯橡胶; 炭黑; 改性; 缺氧保用轮胎; 支撑胶; 生热; 零气压耐久性能

中图分类号: TQ333.2; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2018)10-0000-04

安全、舒适、环保是当前轿车轮胎的发展方向, 缺氧保用轮胎是一款侧重安全性能的新型轮胎, 目前市场上缺氧保用轮胎的主要形式是自体支撑型^[1]。自体支撑型缺氧保用轮胎外观与普通轮胎相同, 特点是在胎侧部位额外加入支撑胶, 使轮胎在零气压状态下, 依靠支撑胶的高模量支撑车辆继续行驶, 不仅可以防止轮胎因突然失压而失衡, 造成交通事故, 还可省去备用轮胎, 减小汽车质量, 减少油耗。根据 GB/T 30196—2013《自体支撑型缺氧保用轮胎》要求, 自体支撑型缺氧保用轮胎在零气压状态下, 仍能以 $80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度行驶 80 km 以上, 这就要求支撑胶必须满足高模量、低生热。高模量是为了保证轮胎在失压状态下的下沉量小, 不影响行驶; 低生热可以防止轮胎在失压状态下行驶时, 支撑胶因升温过快而迅速损坏。

低顺式聚丁二烯橡胶 (LCBR) 是一种以锂系催化剂制备的顺式-1,4-结构质量分数为 0.35~0.40, 反式-1,4-结构质量分数为 0.50~0.55, 且顺反异构体呈无规分布的聚丁二烯橡胶^[2-3]。其硫化胶具有较高的硬度和弹性, 生热更低, 目前 LCBR 已大量应用于子午线轮胎胎圈护胶和三角胶, 在胎面中应用也有报道^[4-7]。

作者简介: 任福君 (1969—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 中策橡胶集团有限公司高级工程师, 学士, 主要从事半钢子午线轮胎配方设计及管理工

E-mail: rfj428@126.com

本工作研究炭黑改性 LCBR 在缺氧保用轮胎支撑胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶 (NR), 牌号 SVR3L, 越南进口产品; 镍系聚丁二烯橡胶 (NiBR), 牌号 BR9000, 中国石油大庆石化分公司产品; 高顺式聚丁二烯复合橡胶, 牌号 VCR412, 日本宇部兴产株式会社产品; 炭黑改性 LCBR, 牌号 BR500, 日本合成橡胶株式会社产品; 炭黑 N660, 卡博特公司产品; 环烷油, 中国石化润滑油荆门分公司产品。

1.2 试验配方

支撑胶试验配方如表 1 所示。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160 型开炼机, 上海市拓林轻化机械

表 1 支撑胶试验配方 份

组 分	配方编号	
	1 ^{#1)}	2 ^{#2)}
NR	50	35
NiBR	0	50
高顺式聚丁二烯复合橡胶	0	15
炭黑改性 LCBR	50	0

注: 配方其余组分和用量为炭黑 N660 60, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 环烷油 1, 硫化剂 10.25, 其他 3.25。1) 本工作设计研发的缺氧保用轮胎支撑胶配方; 2) 本公司自主研发的缺氧保用轮胎支撑胶配方, 已投入使用。

厂产品;F370型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;M200E型门尼粘度仪和Y3000E型压缩生热试验机,北京市友深电子仪器有限公司产品;GT-2000A型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;TS-2000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7120型动态热机械分析仪,日本Ueshima公司产品。

1.4 试样制备

胶料分三段在F370型密炼机中进行混炼。一段混炼填充因数为0.7,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为橡胶→炭黑、氧化锌和硬脂酸等小料→环烷油→ 155°C 排胶。一段混炼胶放置4 h后进行二段混炼,条件同一段混炼。二段混炼胶静置4 h后进行终炼,填充因数为0.65,转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为二段混炼胶→硫化剂→ 100°C 排胶。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

硫化胶的动态力学性能(DMA)采用VR-7120型动态热机械分析仪进行测试,测试条件:应变 $(5 \pm 0.5)\%$,温度 $0 \sim 100^\circ\text{C}$,温升速率 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 20 Hz 。

硫化胶的压缩疲劳性能采用Y3000E型压缩生热试验机进行测试,测试条件:预应力 1 MPa ,冲程 4.45 mm ,压缩频率 30 Hz ,试验时间 25 min 。

硫化胶其余性能均按照相应国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

炭黑改性LCBR和NiBR理化性质如表2所示。

从表2可以看出,炭黑改性LCBR的顺式-1,4-结构质量分数约为0.3,乙烯基含量较高, T_g 也较高。此外,炭黑改性LCBR为末端炭黑改性,与炭黑有更好的结合能力,具有降低胶料生热和提高耐磨性能等优点。但炭黑改性LCBR生胶门尼粘度高,对加工性能不利。

2.2 加工性能和物理性能

胶料的加工性能和物理性能如表3所示。

表2 炭黑改性LCBR和NiBR的理化性质

项 目	炭黑改性LCBR	NiBR
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0.31	0.16
门尼粘度[ML(1+4) 100°C]	59	46
顺式-1,4-结构质量分数	0.298	0.969
反式-1,4-结构质量分数	0.525	0.012
乙烯基质量分数	0.167	0.019
玻璃化温度(T_g)/ $^\circ\text{C}$	-87.6	-104.2
改性方式	末端炭黑改性	无

表3 胶料的加工性能和物理性能

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100°C]	80.5	77.2
门尼焦烧时间 t_5 (127°C)/min	25.5	20.4
硫化仪数据($160^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$)		
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	1.42	2.30
$F_{\max}$ /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	38.15	38.22
t_{10} /min	2.7	2.8
t_{90} /min	5.0	5.0
物理性能($160^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$)		
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.150	1.154
邵尔A型硬度/度	77	77
50%定伸应力/MPa	3.87	3.68
100%定伸应力/MPa	8.85	8.28
拉伸强度/MPa	12.80	12.98
拉断伸长率/%	140	130
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	15	15
$100^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	82	83
50%定伸应力/MPa	6.35	5.84
拉伸强度/MPa	12.95	11.65
拉断伸长率/%	99	87
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	12	11

从表3可以看出:与2[#]配方胶料相比,1[#]配方胶料的加工性能略差,应该是生胶门尼粘度更高的缘故;门尼焦烧时间延长,硫化特性差别不大。

从表3还可以看出,与2[#]配方硫化胶相比,1[#]配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率等无明显变化,但50%和100%定伸应力均有所提高,更能满足支撑胶的要求。

2.3 动态力学性能和压缩疲劳性能

轮胎行业通常用 60°C 的损耗因子($\tan\delta$)表征硫化胶的动态生热性^[6]。两种配方支撑胶的DMA曲线和压缩疲劳性能分别如图1和表4所示。

从图1可以看出,1[#]配方胶料 60°C 的 $\tan\delta$ 远低于2[#]配方胶料,表明其生热更低。表4数据也表明1[#]配方胶料的生热更低。这是因为炭黑改性LCBR与炭黑结合能力更强,减弱了橡胶链末端的自由

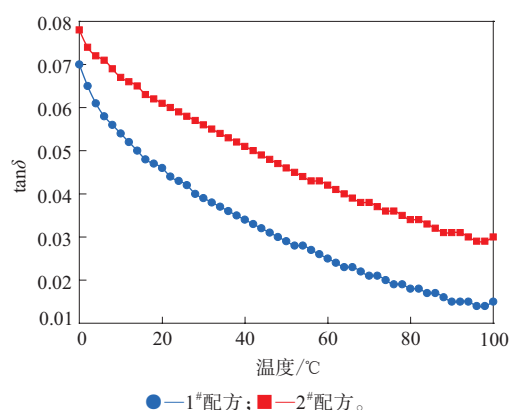


图1 两种配方支撑胶的DMA曲线

表4 两种配方支撑胶的压缩疲劳性能

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
温升/℃	18.0	22.3
永久变形/%	-0.6	-1.0

活动能力,生热降低。

2.4 成品性能

采用1[#]和2[#]配方分别挤出支撑胶,试制255/55 ZR18 109V轮胎,进行零气压耐久性能测试。试验分两组进行:一组按照GB/T 30196—2013要求,测试65 min即停止;一组按照本公司企业标准,测试至轮胎损坏(测试速度仍为80 km·h⁻¹)。零气压耐久性能测试结果如表5所示。

从表5可以看出,采用2[#]支撑胶配方制备的

表5 轮胎零气压耐久时间

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
GB/T 30196—2013		
测试轮胎1	65	55
测试轮胎2	65	64
企业标准		
测试轮胎1	98	62
测试轮胎2	85	62

255/55ZR18 109V轮胎无法通过国家标准认证,零气压耐久时间仅为60 min左右。采用1[#]支撑胶配方制备的轮胎不仅满足国家标准要求,还可以保证轮胎在零气压状态下仍然能够以80 km·h⁻¹的速度继续行驶100 km以上,极大地提高了轮胎的安全性和使用性。

3 结论

(1)在缺气保用轮胎支撑胶配方中,采用炭黑改性LCBR替代NiBR,胶料的硫化特性变化不大,焦烧时间延长,加工性能略有下降;定伸应力有所提高,拉伸强度和拉伸伸长率变化不大;生热大幅降低,更加满足支撑胶性能要求。

(2)成品性能测试结果表明,采用炭黑改性LCBR支撑胶配方试制的缺气保用轮胎的零气压耐久时间更长。

参考文献:

- [1] Nakazawa, Kazuma. Run-flat Tire Support Member Manufacturing Method[P]. USA:USP 2007284538,2006-10-19.
- [2] 赵敏. 低顺式聚丁二烯橡胶及其制备方法与应用[J]. 橡胶工业, 2018,65(3):303.
- [3] 于鹏. 低顺式聚丁二烯橡胶的生产技术及应用[J]. 齐鲁石油化工, 2006,34(2):204-206.
- [4] 杨艳平,冯耀岭,杨辉林. LCBR在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中的应用[J]. 轮胎工业,2003,23(6):343-346.
- [5] 赵艳青,郭辉,郭鹏鑫. 国产低顺式BR在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中的应用[J]. 轮胎工业,2007,27(3):165-167.
- [6] Lucas D, Thise G A L. Tire Having Silica Reinforced Tread[P]. USA: USP 5681874,1997-10-28.
- [7] 王清才,陈瑞军,周志峰,等. 低顺式聚丁二烯橡胶在轿车子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业,2012,32(4):219-221.
- [8] Futamura S. Deformation Index-Concept for Hysteretic Energy-Loss Process[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(1): 57-64.

收稿日期:2018-07-19

Application of Carbon Black Modified Low Cis-polybutadiene Rubber in Side Insert Compound of Run-flat Tire

REN Fujun, CHENG Qiming, WANG Danling, HUANG Daye

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of carbon black modified low cis-polybutadiene rubber (LCBR) in side

insert compound of run-flat tire was studied. The results showed that using carbon black modified LCBR instead of butadiene rubber, the curing characteristics of the compound changed a little, the scorch time was prolonged, the processing properties was slightly decreased, the modulus was improved, the tensile strength and elongation at break changed a little, the heat build-up was greatly reduced. The zero-pressure endurance of the run-flat tire built by carbon black modified LCBR was better.

Key words: low cis-polybutadiene rubber; carbon black; modify; run-flat tire; side insert compound; heat build-up; zero-pressure endurance