

高顺式聚丁二烯复合橡胶与反式聚辛烯橡胶在低滚动阻力轮胎胎面胶中的应用

姜建华, 陈生*, 王丹灵, 任福君

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:研究高顺式聚丁二烯复合橡胶(HCBR)与反式聚辛烯橡胶(TOR)在低滚动阻力轮胎胎面胶中的应用。结果表明:HCBR和TOR可以显著提高胶料的100%定伸应力,在保证硬度相同的条件下可以减小补强填料用量;通过调整配方的补强体系,采用HCBR和TOR可以保证胶料的物理性能,同时60℃时的 $\tan\delta$ 减小;采用HCBR和TOR的成品轮胎耐久性能和高速性能满足标准要求,同时滚动阻力减小。

关键词:轮胎;胎面胶;高顺式聚丁二烯复合橡胶;反式聚辛烯橡胶;低滚动阻力

中图分类号:TQ336.1⁺1;TQ330.6⁺1

文章编号:1006-8171(2019)09-0542-06

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.09.0542

随着全球能源供应的日益紧张和环境的恶化,汽车节能减排已经迫在眉睫。据测算,如果轮胎滚动阻力降低20%,那么每公里二氧化碳排放量可以减小4 g,每辆车每年可以节省燃油23 L,以全国机动车保有量3.19亿辆计算(截至2018年6月),每年可节省燃油540.74万t^[1]。

作为轮胎的重要性能指标,滚动阻力和耐磨性能、抗湿滑性能存在着“魔鬼三角”的关系:在通常情况下,这3种性能往往此消彼长,调整三者中任何一项都会导致另外两项的变化^[1-2]。例如,为了提升轮胎的耐磨性能,轮胎中会加入补强材料如炭黑和白炭黑等,而补强材料的增加又会使轮胎的滚动阻力上升。

高顺式聚丁二烯复合橡胶(HCBR)为含有间同立构物1,2-结构的聚丁二烯橡胶,在相同补强填料的条件下,能显著提高胶料的定伸应力和硬度等性能^[3],因此橡胶复合体系使用HCBR可以减小填料用量而达到目标模量。当填料用量减小时,胶料的滞后损失(对应轮胎的滚动阻力)会降低,而且胶料整体耐热老化和耐屈挠性能也会得到提高。

反式聚辛烯橡胶(TOR)是一种部分结晶的低相对分子质量橡胶(聚合物中含有闭环和开环两种结构)。由于部分结晶,TOR表现出多重特性,在加工过程中具有增塑剂和加工助剂的作用,可以明显提高胶料的工艺性能,从而提高挤出和压延等半成品的工艺性能,而交联反应后体现的就是橡胶的性能。研究表明,TOR可使胶料的硫化速率和交联密度发生改变,能够显著提高胶料的硬度和定伸应力^[4]。因此,TOR的引入同样可以减小填料用量而降低胶料的滞后损失。

鉴于此,本工作研究HCBR与TOR并用对低滚动阻力轮胎胎面胶性能的影响,以期对开发低滚动阻力轮胎产品提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SVR 3L,越南进口产品;溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号NS560和HPR850,分别为日本瑞翁株式会社和JSR株式会社产品;HCBR,牌号VCR 412,1,2-间同立构聚丁二烯质量分数为0.12,日本宇部工业株式会社产品;TOR,牌号VESTENAMER 8012,赢创特种化学有限公司产品;炭黑N330和N134,美国卡博特公司产品;白炭黑,牌号Zeosil 1165MP和Zeosil

作者简介:姜建华(1963—),男,浙江杭州人,中策橡胶集团有限公司工程师,学士,主要从事橡胶工艺管理工作。

*通信联系人(zhejunsheng@126.com)

200MP, 索尔维化工有限公司产品; 硅烷偶联剂 TESPT 和 Si747, 分别为景德镇宏柏化学科技有限公司和江苏麒祥化工有限公司产品; 环保操作油 V700, 宁波汉圣化工有限公司产品; 抗湿滑树脂 SYLVATRAXX 4401, 科腾化学有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

PHM-2.2 型 1.8 L 密炼机, 璧宏机械工业股份有限公司产品; GK320-E550 型串联型密炼机, 德国 HF 股份有限公司产品; F270 型密炼机, 大连橡胶塑料机械股份有限公司产品; SK-160 型开炼机和 25 t 平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; M200E 型门尼粘度仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; GT-2000 A 型无转子流变仪, 上海诺甲仪器仪表有限公司产品; RPA2000 橡胶加工分析仪 (RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; XY-1 型橡胶硬度计, 北京化工机修厂产品; TS-2000M 型拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MZ-4061 型阿克隆磨耗试验机, 江苏明珠试验机械有限公司产品; VR-7120 型动态热机械分析 (DMA) 仪, 日本 UESHIMA 公司产品。

1.3 试验配方

小配合试验配方中所用硅烷偶联剂 TESPT 的用量 (S) 随着白炭黑用量 (B) 进行调整^[5], 调整公式为

$$S=B_{1165\text{MP}}\times 8\%=B_{200\text{MP}}\times 10\%$$
 (1)

小配合试验配方如表 1 所示。

表1 小配合试验配方 份					
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
NR	40	25	30	15	15
SSBR (NS560)	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
HCBR	0	15	0	15	15
TOR	0	0	10	10	10
炭黑N330	5	5	5	5	0
炭黑N134	0	0	0	0	5
白炭黑 (1165MP)	70	60	60	50	0
白炭黑 (200MP)	0	0	0	0	50
硅烷偶联剂 TESPT	5.6	4.8	4.8	4	5
其他	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3
合计	215.4	204.6	204.6	193.8	194.8

大配合试验配方如表 2 所示。

1.4 试样制备

(1) 小配合试验胶料混炼分三段进行, 其中一

表2 大配合试验配方 份		
组 分	配方编号	
	6 [#]	7 [#]
NR	40	30
SSBR (HPR850)	10	10
SSBR (NS560)	62.50	56.25
HCBR	0	7
TOR	0	8
炭黑N134	5	5
白炭黑 (200MP)	60	50
硅烷偶联剂 Si747	6	5
操作油	0	1.25
抗湿滑树脂	6	6
其他	16.39	16.39
合计	205.89	194.89

段、二段在 1.8 L 啮合型密炼机中进行, 三段在开炼机上进行。各段的混炼工艺如下。

一段混炼转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 转子温控水温度设定为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 胶料填充因数为 0.7。当密炼室温度达到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始混炼, 混炼工艺步骤为: 橡胶 (30 s) $\rightarrow$ 2/3 白炭黑和小料 (60 s) $\rightarrow$ 剩余白炭黑 (95 $^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow$ 操作油 ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow$ 压砣升降一次, 清扫 (145 $^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow$ 硅烷化反应 (通过调节转子转速保持 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 80 s) $\rightarrow$ 排胶。

二段混炼转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 初始温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 填充因数为 0.7。混炼工艺步骤为: 一段混炼胶 $\rightarrow$ 降压砣 (60 s) $\rightarrow$ 压砣升降 1 次 (60 s) $\rightarrow$ 排胶。

三段混炼在开炼机上将二段混炼胶混炼均匀后加硫黄、促进剂, 左右切割各 3 次, 手动交替打卷和三角包各 5 次后出片, 在室温下停放至少 24 h。

(2) 大配合试验胶料采用 GK320-E550 型串联密炼机并联开炼机进行混炼, 一段就可以使胶料分散得很好, 直接用于加硫黄, 因此采用两段混炼工艺。

一段混炼工艺较复杂, 具体工艺步骤如表 3 和 4 所示。

二段加硫黄工艺采用 F270 型密炼机, 转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 混炼工艺步骤为: 一段混炼胶、硫黄、促进剂 $\rightarrow$ 压砣保持 20 s $\rightarrow$ 提压砣保持 1 s $\rightarrow$ 压砣保持 25 s $\rightarrow$ 提压砣保持 1 s $\rightarrow$ 压砣升温至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。

采用无转子流变仪测定胶料的硫化曲线, 温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。胶料在 25 t 平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times(t_{90}+2\text{ min})$ 。

表3 大配合试验胶料一段串联密炼机混炼工艺步骤

控制条件	时间/s	温度/℃	动作	压力/MPa	转子转速/(r • min ⁻¹)
上位机					
距离控制	15	138	加橡胶、小料	0	50
			压压砣混炼	40	50
			升压砣,加2/3白炭黑	0	30
	50		压压砣混炼	40	40
			升压砣,加油、1/3白炭黑	0	30
温度控制	140	143	压压砣混炼	55	40
			恒温混炼	55	变速
			排胶	35	50
下位机					
温度控制	15	138	进料		25
			混炼升温		40
	200	143	恒温混炼		变速
	16		排胶		25

表4 大配合试验胶料一段并联开炼机混炼工艺步骤

动 作	时间/s	冷却鼓速度/ (m·min ⁻¹)	开炼机速度/ (m·min ⁻¹)	辊距/ mm
进料	1	45	45	6.0
成环	3	45	45	4.5
冷却	30	60	60	3.0
冷却+摆胶	70	60	60	3.5
冷却	10	60	60	3.0
混炼+摆胶	160	60	60	4.0
混炼	100	60	60	4.0
拉断	15	40	1	4.0
排胶	50	38	38	6.0

为了提高重现性,对每个配方重复进行3次试验,所有检测数据都取3次试验的平均值。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

各项性能均按相应国家或企业标准测试,其中撕裂强度试样采用新月形。

1.5.2 动态力学性能

(1) Payne效应。采用RPA对胶料的Payne效应进行测试。胶料的硫化条件为160℃×15 min。从低应变(0.28%)到高应变(100%)对胶料进行应变扫描,测试温度为60℃,测试频率为1.67 Hz。

进行两次扫描测试。混炼完成后胶料中的白炭黑粒子就开始了吸附聚集过程。不同试样从混炼完成到测试期间的历程不同,所以白炭黑粒子之间的吸附聚集情况也不尽相同,从而导致胶料模量变化不同,这对其后测量胶料模量有极大影响。因此,为了消除存放时间和温度等差异对胶

料的影响,测试前对试样进行应变扫描,以消除从混炼完成到测试前白炭黑聚集对测试结果产生的影响。

胶料的Payne效应是由第2次扫描所得到的剪切模量(G')计算得到的,计算公式为

$$\Delta G' = G'_{0.28\%} - G'_{42\%} \tag{2}$$

(2) DMA测试。采用DMA仪对试样从低温(-50℃)到高温(80℃)进行温度扫描,选用拉伸模式,测试频率为12 Hz,初始静态应变为7%,动态应变为±0.25%,温升速率为2℃·min⁻¹。

1.5.3 成品性能

根据相应国家标准进行轮胎室内成品试验。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

门尼粘度反映橡胶的加工性能和相对分子质量及其分布。门尼粘度大的胶料不易混炼,加工工艺性能差。橡胶行业一般采用门尼焦烧时间 t_5 来表征胶料的加工安全性, t_5 越长,胶料的加工安全性越高。小配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表5所示。

表5 小配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	80	95	84	86	91
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	15.28	12.12	14.05	14.00	13.18

从表5可以看出,不论使用HCBR还是TOR都会使胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,胶料的整体加工性能变差。当配方中的补强材料为补强性能更优异的白炭黑200MP和炭黑N134时,胶料的加工性能进一步恶化。

2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表6所示。

表6 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	69	70	69	69	70
100%定伸应力/ MPa	3.09	3.94	3.92	4.37	3.88
300%定伸应力/ MPa	12.51	14.26	13.77	15.10	12.29
拉伸强度/MPa	18.74	18.93	17.43	15.88	17.91
拉伸伸长率/%	402	385	374	361	410
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	45	42	38	39	44
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.109 5	0.114 8	0.112 1	0.119 6	0.100 1

从表6可以看出,使用HCBR或(和)TOR并减小白炭黑用量后,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能都变差,硫化胶的整体物理性能下降。可见HCBR和TOR虽然可以提高硫化胶的定伸应力,但是却不能弥补由于补强填料用量减小而引起的物理性能下降。

当配方中的补强材料变为补强性能更优异的白炭黑200MP和炭黑N134后,硫化胶的物理性能得到保证。

2.1.3 动态力学性能

填料网络结构随着应变增大而破坏重组,并引起胶料模量急剧下降的现象称为Payne效应。Payne效应广泛用于表征填料的网络结构程度^[6]。

小配合试验1[#]—5[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 分别为1 811.77, 1 697.04, 1 483.13, 1 515.29 和 1 626.98 kPa。

由此可以看出,使用HCBR或(和)TOR并减小白炭黑用量后,胶料的Payne效应有所下降。这是由于配方中填料用量减小所致。当配方中的补强材料变为补强性能更优异的白炭黑200MP和炭黑N134后,胶料的Payne效应有所上升。这是由于白炭黑200MP和炭黑N134的比表面积更大,表面能

更高,填料粒子之间作用更强,形成的网络结构更难破坏,因此Payne效应更高。

在橡胶行业中,通常采用60℃时损耗因子($\tan\delta$)来评估轮胎的滚动阻力。60℃时 $\tan\delta$ 越小,表明胶料的滚动阻力越低。小配合试验1[#]—5[#]配方胶料60℃时的 $\tan\delta$ 分别为0.089, 0.064, 0.058, 0.062, 0.067。

由此可以看出,使用HCBR或(和)TOR并减小白炭黑用量后,胶料60℃时的 $\tan\delta$ 有所减小,这是由于配方中填料用量减小,填料之间、填料与橡胶分子之间的作用减弱导致的。

当配方中的补强材料变为补强性能更优异的白炭黑200MP和炭黑N134后,胶料60℃时的 $\tan\delta$ 有所增大。这主要是由于相对白炭黑1165MP,白炭黑200MP的比表面积更大,表面能更高,填料粒子之间作用更强而导致更难分散造成的。

2.2 大配合试验

2.2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

大配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表7所示。

表7 大配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	配方编号	
	6 [#]	7 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	71	74
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	14.77	15.28

从表7可以看出,采用HCBR和TOR后,胶料的门尼粘度上升,门尼焦烧时间稍微延长,胶料的整体加工性能变差,与小配合试验结果基本相符。

2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表8所示。

从表8可以看出,采用HCBR和TOR并减小白炭黑用量后,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨

表8 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号	
	6 [#]	7 [#]
邵尔A型硬度/度	64	63
100%定伸应力/MPa	2.13	2.20
300%定伸应力/MPa	7.94	7.55
拉伸强度/MPa	21.45	18.73
拉伸伸长率/%	597	572
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	71	65
阿克隆磨耗量/cm ³	0.215 5	0.238 2

性能都变差,硫化胶的整体物理性能下降,但在可接受范围内。这与小配合试验结果相符。

2.2.3 动态力学性能

大配合试验胶料采用RPA测试的 G' -应变曲线如图1所示。

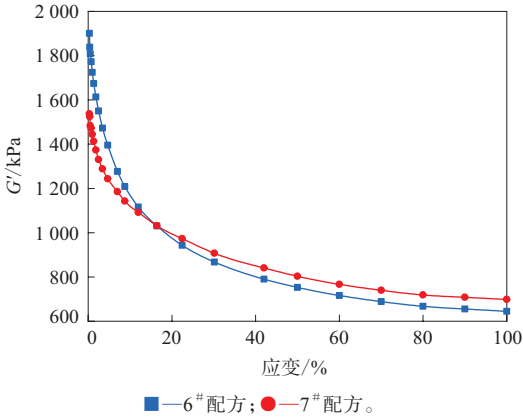


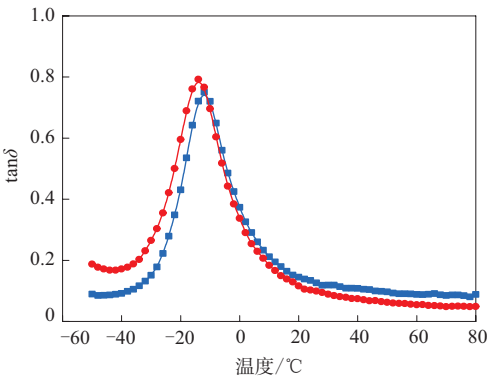
图1 大配合试验胶料的 G' -应变曲线

从图1可以看出,采用HCBR和TOR并减小白炭黑用量后,胶料小应变下的模量有所下降,但大应变下的模量有所上升。这是由于RPA测试小应变下表征的是填料之间的作用,而大应变下表征的是橡胶分子链之间的交联作用。填料用量小,填料之间的作用弱,因此胶料小应变下的模量有所下降。而大应变下胶料模量有所上升是由于采用HCBR和TOR改变了交联形式和数量。

大配合试验胶料采用DMA测试的 $\tan\delta$ -温度曲线如图2所示。

从图2可以看出,采用HCBR和TOR并减小白炭黑用量后,胶料60℃时的 $\tan\delta$ 有所减小,滚动阻力下降。这是由于填料用量减小,填料之间、填料与橡胶分子之间的作用减弱。

从图2还可以发现,采用HCBR和TOR并减小白炭黑用量后,胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线峰值有所上



注同图1。

图2 大配合试验胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

升,说明胶料分散性更好,这一方面是由于填料用量减小,另一方面是由于TOR在加工过程中具有增塑剂和加工助剂的作用,可以促进填料分散。

2.2.4 成品性能

分别采用6[#]和7[#]配方胶料试制一批195/60R16 93H轮胎,进行轮胎室内成品试验,试验结果如表9—11所示。

表9 轮胎滚动阻力对比

项 目	配方编号	
	6 [#]	7 [#]
检测速度/(km·h ⁻¹)	80	80
轮胎动半径/m	0.294 4	0.294 0
轮胎质量/kg	8.76	8.78
滚动阻力系数(25℃)/ (N·kN ⁻¹)	7.207 9	6.639 6

表10 轮胎耐久性能对比

项 目	试验阶段							
	1	2	3	4	5	6	7	8
负荷率/%	85	90	100	110	120	130	140	150
行驶时间/h								
6 [#] 配方	4	6	24	10	10	10	10	46
7 [#] 配方	4	6	24	10	10	10	10	46

注:标准负荷 650 kg,标准充气压力 290 kPa,行驶速度 120 km·h⁻¹。耐久性能的要求为累计行驶时间不短于34 h。

表11 轮胎高速性能对比

项 目	试验阶段													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
行驶速度/(km·h ⁻¹)	42.5	85	127.5	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270
行驶时间/min														
6 [#] 配方	3	3	3	11	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
7 [#] 配方	3	3	3	11	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

注:标准负荷 650 kg,标准充气压力 290 kPa。高速性能要求为在速度210 km·h⁻¹下行駛10 min以上。

从表9可以看出,采用HCBR和TOR并减小白炭黑用量后,轮胎的实际滚动阻力下降约7.9%。

从表10可以看出,2个试验配方轮胎累计行驶时间相同,均达到120 h,达到耐久性能要求。

从表11可以看出,2个配方轮胎高速性能均通过 $210\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 速度检测要求,且至 $270\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 试验结束时轮胎皆外观良好,无破损。

综上所述,采用HCBR和TOR并减小白炭黑用量后,成品轮胎通过了测试要求,能够满足轮胎正常使用要求,且能降低滚动阻力。

3 结论

(1) HCBR和TOR可以显著提高硫化胶的100%定伸应力,在保证硬度相同的条件下可以减小补强填料用量,但是由此带来的耐磨性能等物理性能下降不可接受。

(2) 选用补强效果更好的白炭黑200MP替代白炭黑1165MP和使用粒径更小、结构度更高的炭黑N134,硫化胶的物理性能得到了保证。同时,胶

料 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 减小,这为低滚动阻力轮胎胎面胶配方开发提供了一种非常好的方案。

(3) 采用HCBR和TOR的成品轮胎耐久性能和高速性能满足标准要求,同时滚动阻力减小。

参考文献:

- [1] 宋聪雨,张晓艳,赵艳. 提高轮胎“魔鬼三角”性能技术的专利分析[J]. 中国橡胶,2013,29(6):11-14.
- [2] 郭明明,谢红杰,张钊,等. 低生热高导热橡胶复合材料的工程化研究[J]. 橡胶工业,2018,65(3):279-283.
- [3] 刘冬. 不同结构聚丁二烯橡胶性能及应用研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2008.
- [4] 陈翔,肖凤亮,杨晨. 反式聚辛烯橡胶/丁腈橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2015,62(6):330-334.
- [5] 南京曙光化工集团有限公司. 硅烷偶联剂在绿色轮胎中应用[A]. 第十二届全国橡胶工业新材料技术论坛[C]. 北京:中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会,2012:65-68.
- [6] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,6(21):57-63.

收稿日期:2019-05-14

Application of High Cis-polybutadiene Rubber and Trans-polyoctene Rubber in Tread Compound of Low Rolling Resistance Tire

JIANG Jianhua, CHEN Sheng, WANG Danling, REN Fujun

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

Abstract: The application of high cis-polybutadiene rubber (HCBR) and trans-polyoctene rubber (TOR) in the tread compound of low rolling resistance tire was investigated. The results showed that HCBR and TOR could significantly improve the modulus at 100% elongation of the compound, and thus the amount of reinforcing filler could be reduced under the condition of same hardness. By adjusting the reinforcing system of the formula, use of HCBR and TOR could ensure the physical properties of the compound, meanwhile decrease $\tan\delta$ at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The endurance and high speed performance of the finished tire using HCBR and TOR met the requirements of corresponding standard, and the rolling resistance was reduced.

Key words: tire; tread compound; high cis-polybutadiene rubber; trans-polyoctene rubber; low rolling resistance

启事 《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》不向作者收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。有任何疑问请及时与编辑部联系。《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》投稿渠道为官方网站<http://www.rubbertire.com.cn>与<http://www.rubbertire.cn>,任何其他网上投稿渠道均为假冒。