

Sylvatraxx 4401树脂对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响

赵菲, 房师涛

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究Sylvatraxx 4401树脂对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响。结果表明:在胎面胶中加入Sylvatraxx 4401树脂,可以改善填料的分散性,提高硫化胶的耐磨性,降低压缩生热;随着Sylvatraxx 4401树脂用量的增大,白炭黑的分散效果改善,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 呈延长趋势, M_L 和 M_H 呈减小趋势,硫化胶的压缩生热降低,耐磨性和抗湿滑性提高,滚动阻力降低。

关键词:芳烃改性聚萘烯树脂;胎面胶;白炭黑;分散性;抗湿滑性;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)09-0540-05

2010年欧盟对REACH法规作了进一步的修订^[1],规定轮胎配方中禁止使用多环芳烃化合物,这直接导致普通芳烃油的使用受到极大的限制。为满足环保要求,轮胎配方工作者寻求采用以普通芳烃油经分离提纯得到的环保芳烃油,但是由于多元芳烃化合物对轮胎的动态性能有着重要的影响,因此有必要对配方进行重新调整。欧盟轮胎标签法对轮胎的抗湿滑性^[2-4]和滚动阻力^[5]提出了更严格的要求,应对这一挑战的主要方法是在轮胎胶料中采用白炭黑。白炭黑在胶料中分散困难,使用硅烷偶联剂^[6-9]可以很好地解决这一问题。另外一些加工助剂,如树脂的使用^[10-11]也为解决这一难题提供了可行的方案。

Sylvatraxx 4401树脂是荷兰Arizona Chemical公司生产的一种芳烃改性的聚萘烯树脂,其软化点为85℃,玻璃化温度为43℃。本工作研究Sylvatraxx 4401树脂用量对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响,以期为提高白炭黑补强轮胎胎面胶的性能提供一定的参考。

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2015CB654706);绿色轮胎与橡胶协同创新中心开放课题资助项目(2015GTR003)

作者简介:赵菲(1968—),女,山东莱西人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡胶材料的改性与成型加工方面的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号2564A;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油独山子石化公司产品。Sylvatraxx 4401树脂,荷兰Arizona Chemical公司产品。白炭黑,牌号1165MP,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。环保芳烃油,牌号Vivatec 500,德国汉圣集团产品。偶联剂Si69,德国德固赛公司产品。防老剂4020和RD,中国石化集团南京化学工业有限公司化工厂产品。

1.2 试验配方

SSBR 104.5, BR 24, 白炭黑 60, 炭黑 N339 25, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 环保芳烃油 4, 偶联剂Si69 4.8, 防老剂4020 2.5, 防老剂RD 1.5, 石蜡 1, 分散剂 3, 叔丁基苯酚甲醛树脂 2, 硫黄 2, 促进剂CZ 1.75, 促进剂DPG 1.5, Sylvatraxx 4401树脂 变量。

1.3 主要设备和仪器

BL-6157型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪、MV2000型门尼粘度测试仪和RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Z005型电子拉力机,德国Zwick公司产品;HS-100T-RTMO型平板

硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MH-74型阿克隆磨耗仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品; DMA242C型动态力学分析仪,德国耐驰公司产品; JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

胶料在密炼机中混炼,一段混炼初始温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,先加入SSBR和BR,混炼1 min,加小料和Sylvatraxe 4401树脂,混炼2 min,加一半白炭黑、炭黑、偶联剂和环保芳烃油,混炼3.5 min,加另一半白炭黑、炭黑、偶联剂和环保芳烃油,混炼5 min,清扫,当温度达到 $140\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时排胶;二段混炼初始温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加入一段混炼胶,当温度达到 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时保持3 min,排胶。混炼胶在开炼机上包辊后加促进剂和硫黄,左右割刀各5次,然后打三角包薄通6次,最后将辊距调为2 mm,排气下片,室温停放24 h待用。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1) 填料分散性:采用橡胶加工分析仪测试,应变扫描条件为温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0.28\%\sim 100\%$ 。

(2) SEM分析:硫化胶用液氮淬断,取断面制样,用SEM扫描断面。

(3) 硫化特性:采用硫化仪在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测定混炼胶的硫化特性,振荡角为 $\pm 1^{\circ}$ 。

(4) 物理性能:按相应的国家标准进行测试。

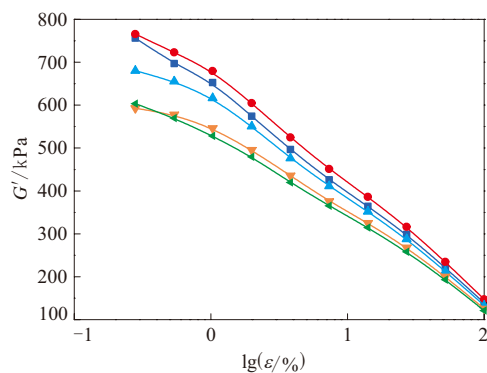
(5) 动态力学性能:采用动态力学分析仪测试,条件为:温度范围 $-80\sim +80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 10 Hz 。

2 结果与讨论

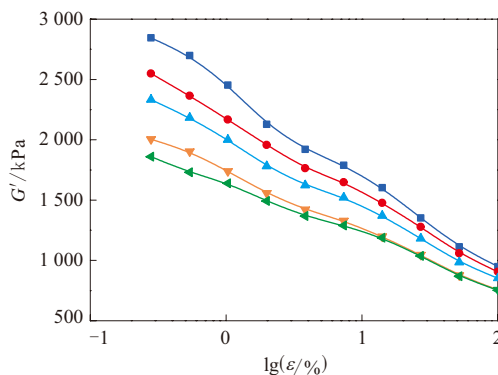
2.1 填料分散性

Sylvatraxe 4401树脂用量对混炼胶和硫化胶剪切储能模量(G')与应变(ϵ)关系曲线的影响如图1所示。Payne效应中低应变下的模量能反映橡胶基体中填料的分散状况。

由图1可以看出:在高应变(100%)下,随着



(a) 混炼胶



(b) 硫化胶

Sylvatraxe 4401树脂用量/份:—0;—5;—10;—15;—20。

图1 Sylvatraxe 4401树脂用量对混炼胶和硫化胶 G' - $\lg \epsilon$ 曲线的影响

Sylvatraxe 4401树脂用量的增大,硫化胶的 G' 略有减小,说明交联程度下降;在低应变下,随着Sylvatraxe 4401树脂用量的增大,硫化胶的 G' 明显减小,这是橡胶中因填料聚集而形成的填料网络减弱和交联密度降低共同引起的,因此Sylvatraxe 4401树脂的加入改善了填料的分散性。同时,Sylvatraxe 4401树脂为芳烃改性的聚萘烯树脂,其化学结构与基体橡胶有极好的相容性,因此形成的填料网络较弱。

添加不同用量Sylvatraxe 4401树脂的硫化胶低温淬断断面的SEM照片如图2所示。从图2可以看出,大部分白炭黑粒子在胶料中的分散较均匀,添加Sylvatraxe 4401树脂的胶料中,白炭黑的分散性明显增强,且分散效果随树脂用量的增大而改善。

2.2 硫化特性

Sylvatraxe 4401树脂用量对胶料硫化特性的

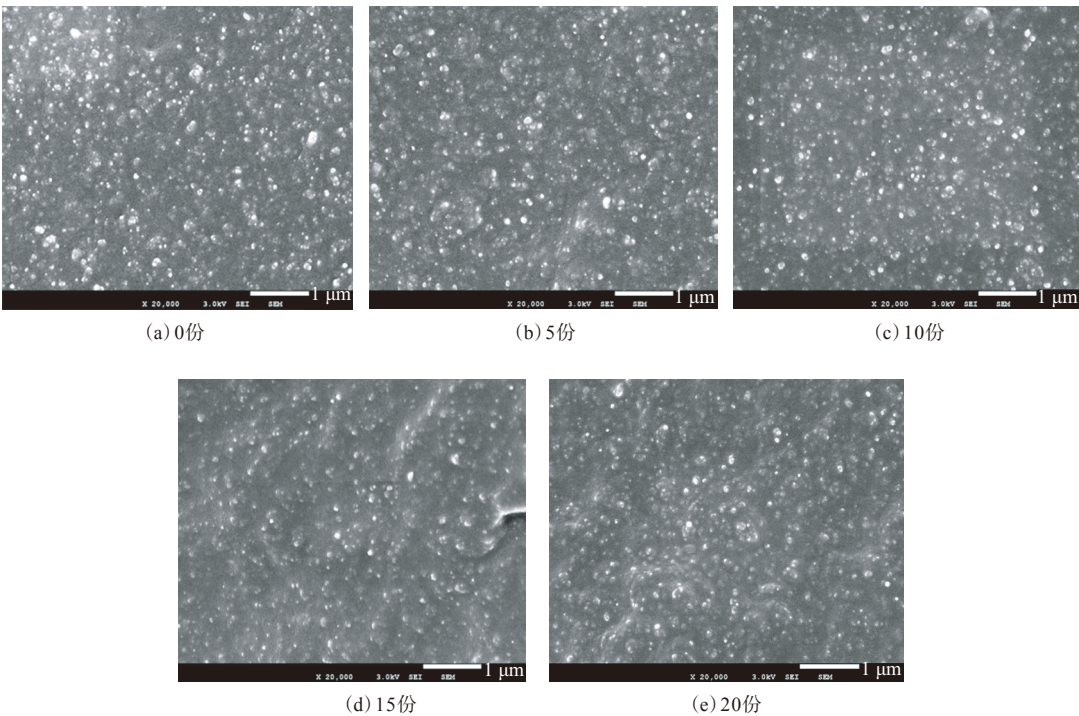


图2 添加不同用量Sylvatraxe 4401树脂的硫化胶淬断断面的SEM照片(放大2万倍)

影响如表1所示。

从表1可以看出:随着Sylvatraxe 4401树脂用量的增大,胶料的 t_{10} 略有延长,加工安全性没有受到影响; t_{90} 总体呈延长趋势,这是由于Sylvatraxe 4401树脂中含有双键,它的加入会影响硫化体系中的有效成分,从而使硫化速率降低,硫化时间延长。 M_L 反映了混炼胶的加工流动性,其值除与橡胶的相对分子质量有关外,还受填料-填料网络强度的影响,Sylvatraxe 4401树脂的加入能够起到软化橡胶的作用,从而使 M_L 减小; M_H 除与硫化胶的交联密度有关外,也与橡胶中的填料网络强度有关。由于Sylvatraxe 4401树脂用量的增大使得白炭黑的分散性改善,填料网络减弱,因此 M_H 减小。

项 目	Sylvatraxe 4401树脂用量/份				
	0	5	10	15	20
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	83	101	86	80	76
硫化仪数据(160 ℃)					
$M_L/(dN \cdot m)$	2.44	2.35	2.30	2.35	2.05
$M_H/(dN \cdot m)$	22.94	20.19	18.94	17.23	15.96
$\Delta M/(dN \cdot m)$	20.50	17.84	16.64	14.88	13.91
t_{10}/min	1.49	1.44	1.55	1.63	1.67
t_{90}/min	31.50	36.65	36.15	36.52	37.34

2.3 物理性能

Sylvatraxe 4401树脂用量对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

项 目	Sylvatraxe 4401树脂用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	74	71	70	67	66
200%定伸应力/MPa	11.58	11.47	11.05	9.03	8.88
拉伸强度/MPa	18.0	17.3	17.0	17.4	15.7
拉断伸长率/%	294	275	279	335	316
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	46	44	46	46
阿克隆磨耗量/cm ³	0.146	0.138	0.123	0.107	0.107
回弹值/%	22	20	18	17	16
压缩温升 ¹⁾ /℃	29.2	29.1	26.5	25.8	25.0

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 24.5 kg,压缩频率 30 Hz,温度 55 ℃。

由表2可以看出:随着Sylvatraxe 4401树脂用量的增大,硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈减小趋势;阿克隆磨耗量明显减小,说明Sylvatraxe 4401树脂的加入有利于提高胎面胶的耐磨性。此外,随着Sylvatraxe 4401树脂用量的增大,白炭黑和炭黑在橡胶中的分散性改善,硫化胶的压缩生热也明显降低。

2.4 动态力学性能

Sylvatraxe 4401树脂用量对硫化胶损耗因子

($\tan\delta$)-温度曲线的影响如图3所示。

由图3可以看出:Sylvatraxe 4401树脂的加入使硫化胶的玻璃化温度向高温方向移动,损耗峰的峰高明显增大,而且Sylvatraxe 4401树脂的用量越大,损耗峰越高,峰越移向高温区,使得硫化胶在0~20℃范围内的 $\tan\delta$ 明显增大,这对于提高胎面胶的抗湿滑性具有重要的意义。而在60~80℃范围内,添加Sylvatraxe 4401树脂的硫化胶的 $\tan\delta$ 则明显减小,这对于降低轮胎的滚动阻力和动态生热是极为有利的。这是因为Sylvatraxe 4401树脂具有较高的玻璃化温度,并且与橡胶基体具有良好的相容性,二者混合后无疑会提高0℃下的 $\tan\delta$,从而提高抗湿滑性;Sylvatraxe 4401树脂的粘度受温度影响明显,当温度高于其玻璃化温度时,树脂的粘度会迅速降低,从而可调节胎面胶的

粘弹性,减小动态滞后损失,降低滚动阻力。

3 结论

(1) Sylvatraxe 4401树脂能改善填料在橡胶中的分散性,降低Payne效应;但会使胶料的硫化速度减慢,模量降低。

(2) Sylvatraxe 4401树脂会使胎面胶的强度略有下降,但能使硫化胶的压缩生热降低、耐磨性提高。

(3) Sylvatraxe 4401树脂能明显提高胎面胶的抗湿滑性,并能降低滚动阻力和动态生热,是一种前景看好的高性能轮胎胎面胶用加工助剂。

参考文献:

- [1] 吕铁梅,刘思明,王建平. REACH法规修订和实施的最新进展[J]. 印染,2010,36(14):36-41.
- [2] Wang Y X, Wu Y P, Li W J, et al. Influence of Filler Type on Wet Skid Resistance of SSBR/BR Composites: Effects from Roughness and Micro-Hardness of Rubber Surface[J]. Applied Surface Science. 2011,257(6):2058-2065.
- [3] Wang Y X, Ma J H, Zhang L Q, et al. Revisiting the Correlations between Wet Skid Resistance and Viscoelasticity of Rubber Composites via Comparing Carbon Black and Silica Fillers[J]. Polymer Testing,2011,30(5):557-562.
- [4] 马建华,张立群,吴友平. 轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展[J]. 高分子通报,2014(5):1-9.
- [5] 顾培霜,郑昆,陈松. 低滚动阻力高抗湿滑轿车胎的开发[J]. 世界橡胶工业,2014,41(12):1-3.
- [6] 宋成芝,车永兴,张志广,等. 硅烷偶联剂对炭黑/白炭黑增强丁腈橡胶填料网络结构及动态性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2011,34(2):128-132.
- [7] Li Y, Han B, Wen S, et al. Effect of the Temperature on Surface Modification of Silica and Properties of Modified Silica Filled Rubber Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2014,62(17):52-59.
- [8] 沈梅,赵树高. 硅烷偶联剂对白炭黑Z1165MP填充SSBR/BR性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2012,33(6):13-18.
- [9] 彭华龙,刘岚,罗远芳,等. 含硫硅烷偶联剂对白炭黑填充天然橡胶填料网络结构及流变行为的影响[J]. 合成橡胶工业,2009,32(3):227-231.
- [10] Carvagno T R, van Bennekom A, Basu S K, et al. Performance Resins in Tire Compounding[J]. Rubber World,2014,249(5):27-32.
- [11] 曹亚君,伍社毛,赵秀英,等. 碳五石油树脂/三元乙丙橡胶复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业,2011,34(4):268-271.

收稿日期:2016-03-11

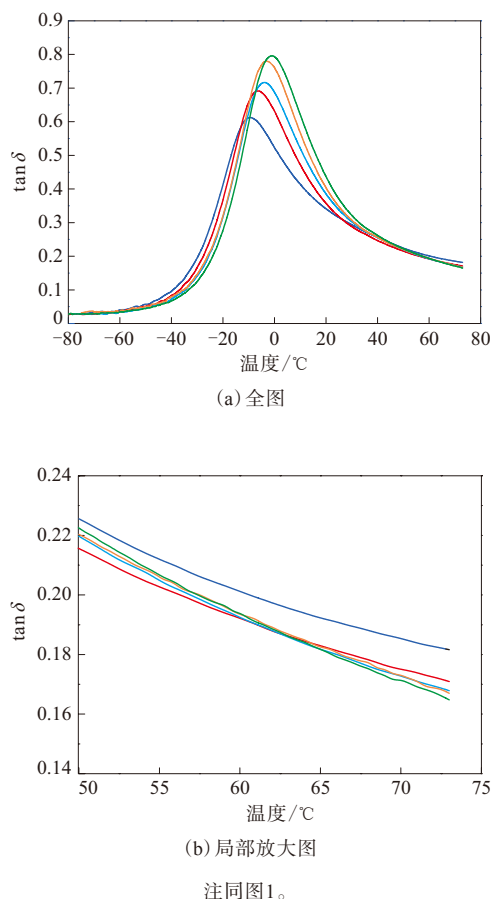


图3 Sylvatraxe 4401树脂用量对硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

Effect of Sylvatraxx 4401 Resin on Properties of Tread Compound of Steel Belted Radial Tire

ZHAO Fei, FANG Shitao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of Sylvatraxx 4401 resin on the properties of tread compound of steel belted radial tire was investigated. The results showed that, by adding Sylvatraxx 4401 resin in the tread compound, the dispersion of filler and the wear resistance of the vulcanizate were improved, and the compression temperature rise was decreased. As the addition level of Sylvatraxx 4401 resin increased, the dispersion of silica was improved, the t_{10} and t_{90} of the compound were extended, M_L and M_H decreased, the compression heat build-up of the vulcanizate was reduced, the wear resistance and wet skid resistance were improved, and the rolling resistance was reduced.

Key words: aromatic modified polyterprene resin; tread compound; silica; dispersion; wet skid resistance; rolling resistance

耐热耐候性阻燃橡胶绝缘电缆料

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由江苏亨通电力电缆有限公司申请的专利(公开号 CN 104761802A, 公开日期 2015-07-08)“耐热耐候性阻燃橡胶绝缘电缆料”, 涉及的绝缘电缆料配方为: 氯化聚乙烯橡胶 8~14, 乙烯-辛烯共聚物弹性体(辛烯单体的质量分数为0.2~0.3) 15~21, 气相法白炭黑 3~6, 氢氧化铝 15~19, 煅烧陶土 13~18, 钛白粉 0.5~1, 超细滑石粉 4~7, 氧化锌 1~2, 活性氧化镁 0.5~1, 800[#]石蜡基橡胶油 5~8, 微晶蜡 1~2, 环保稳定剂 0.3~0.6, 防老剂405 0.5~0.8, 硫化剂DCP 1~2, 促进剂TAC 1~1.5。该发明有利于无机粉体添加均匀, 连续硫化温度为190~210℃时绝缘电缆料仍能保持较高的拉断伸长率; 且增塑剂用量较小, 从而提高了绝缘电缆料的耐热和耐候性能。

(本刊编辑部 赵敏)

一种高力学性能减震橡胶材料及其制作方法

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由朱伟萍申请的专利(公开号 CN 104672517A, 公开日期 2015-06-03)“一种高力学性能减震橡胶材料及其制作方法”, 涉及的橡

胶材料配方为: 天然橡胶 30~55, 三元乙丙橡胶 10~20, 溴化丁基橡胶 10~20, 短纤维 3~5, 白炭黑 10~15, 纳米炭黑 10~15, 纳米碳酸钙 1~2, 氧化锌 3~5, 氧化镁 3~4, 硬脂酸 1~2, 石蜡 1~1.5, 凡士林 2~3, 防老剂 0.5~1, 偶联剂 0.5~1, 硅烷偶联剂Si-69 1~3, 硫黄 2~5, 促进剂 2~4。该发明提高了减震橡胶材料的力学强度、耐老化和耐油性, 延缓了霉菌腐蚀, 从而能够大大延长材料的使用寿命。采用该橡胶材料的制品损耗因子可达0.52~0.55, DIN磨耗量可达100~120 mm³, 具备高弹减震功能, 市场应用前景广阔。

(本刊编辑部 赵敏)

一种橡胶手套

中图分类号: TQ336.7 文献标志码: D

由天津鹏翔胶管有限公司申请的专利(公开号 CN 104738841A, 公开日期 2015-07-01)“一种橡胶手套”, 涉及的橡胶手套主体内部设有绒布层, 任意手指部位均设有若干防滑颗粒, 进口处设有拉绳收紧口, 拉绳收紧口上设有带拉绳扣的拉绳。该橡胶手套主体材料采用了丁腈橡胶, 耐磨性能好, 且结构简单, 使用简便, 同时具有良好的保暖效果。

(本刊编辑部 赵敏)