

TPI/HVBR 共混物的性能

张文禹¹, 黄宝琛¹, 杜爱华¹, 姚 薇¹, 杨少英¹, 王名东²

(1. 青岛化工学院 高分子材料工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 研究了高反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)/高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)共混物的性能,特别是其滚动阻力、生热和抗湿滑性的平衡问题。试验结果表明,通过并用 HVBR,可以大大改善 TPI 的抗湿滑性。与 TPI 比较,TPI/HVBR 并用比为 60/40 时,0℃时的 $\tan \delta$ 值增大了近 3 倍,并用比为 40/60 时,0℃时的 $\tan \delta$ 值增大了 7 倍。TPI/HVBR 在 60 和 80℃时的 $\tan \delta$ 值低于 TPI,较好地解决了 TPI 使用过程中滚动阻力、生热和抗湿滑性的平衡问题。并用比适当的 TPI/HVBR 共混物具有较好的综合性能。适当配合的 TPI/HVBR 共混物在物理性能上还具有一定的互补作用。

关键词: 高反式-1,4-聚异戊二烯;高乙烯基聚丁二烯橡胶;共混物;物理性能;动态粘弹性

中图分类号: T Q332.2; T Q332.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)12-0709-04

随着我国公路网络的完善和人们环保意识的增强,对于具有良好使用性能和环保功能轮胎的需求必然大增加,然而我国在高性能“绿色轮胎”的研究和生产上与国外轮胎公司相比依然存在巨大差距^[1]。生产绿色轮胎的关键技术之一就是使用低滚动阻力型 SR。目前以溶聚丁苯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、中乙烯基聚丁二烯橡胶和高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)为代表的“绿色轮胎”胶种在国外已得到大量应用,但国内轮胎行业依然以 NR、BR 和乳聚丁苯橡胶三大胶种为支柱,低滚动阻力型 SR 的生产尚处于起步阶段。

高反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)本体沉淀聚合的开发成功^[2,3],为我国轮胎工业提供了一种新型的低滚动阻力胶种。目前轮胎用橡胶中,TPI 的滚动阻力和生热最低,但抗湿滑性略显不足,对其在高速轮胎中的应用有不利影响,因此提高 TPI 的抗湿滑性显得尤为重要。HVBR 具有优异的抗湿滑性和较低的滚动阻力^[4],但其抗破坏性较差,从而制约了其在“绿

色轮胎”中的应用。根据 TPI 和 HVBR 各自的性能优势,可以通过并用形成一种既具有较低滚动阻力和生热,又具有较高抗湿滑性的新型胎面胶材料。

1 实验

1.1 原材料

TPI,采用负载钛催化异戊二烯本体沉淀聚合工艺,在 100 L 聚合釜装置中合成,反式-1,4 结构的质量分数不小于 0.98,门尼粘度 [ML(1+4)100℃] 为 55.8,结晶度约为 30%,实验室自制;HVBR,采用钼体系催化溶液聚合法,1,2-结构的质量分数为 0.82,门尼粘度 [ML(1+4)100℃] 为 60.5,锦州石油六厂中试产品;其它添加剂均为橡胶常用配合剂。

1.2 基本配方及硫化条件

基本配方:TPI/HVBR(并用比不同) 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;炭黑 N220 50;芳烃油 8;硫磺 2.5;促进剂 CZ 1;防老剂 4010NA 1。

硫化条件为 150℃×(t₉₀+5)min。

1.3 试样制备和性能测试

使用 Φ150 mm 双辊炼胶机混炼,辊温控制在 70~80℃,先将 TPI 塑化,再加入 HVBR 混炼均匀,依次加入小料、炭黑、操作油和硫磺,薄通下片。

胶料的物理性能按相应国家标准进行测试

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5967304);国家“863”计划资助项目(863-715-007-0040)

作者简介:张文禹(1973-)男,辽宁海城人,现为安徽宁国市中鼎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶配方研究工作。

试。70℃回弹性:烘箱内预热2h,取出后立即按国家标准进行测试。动态粘弹性:采用DM-TA-IV型动态粘弹谱仪(美国 Rheometric Scientific 公司产品),试验条件为:试样尺寸 15 mm×8 mm×2 mm,频率 11 Hz,应变 2%,温度 -150~+150℃,升温速度 3℃·min⁻¹。

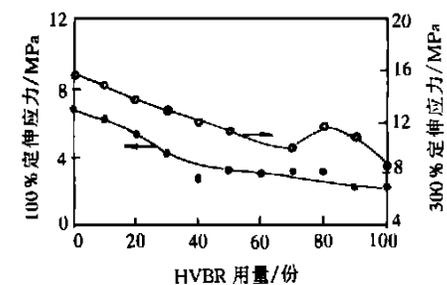
2 结果与讨论

2.1 物理性能

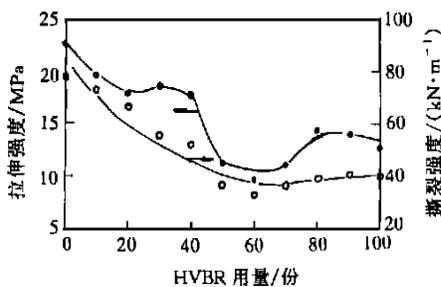
TPI/HVBR 共混物的并用比对其硫化胶

性能的影响见图1。

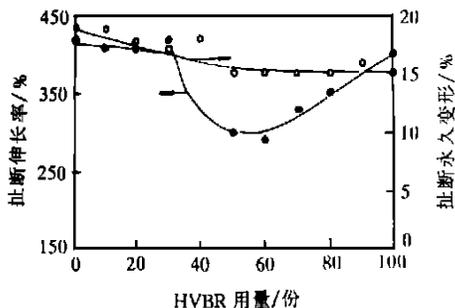
从图1(a)~(d)可以看出,TPI的常规力学性能明显优于HVBR,TPI/HVBR共混物的性能基本处于两者之间,且随着HVBR用量的增大,共混物的力学性能基本表现为逐渐降低。在HVBR用量为50~70份时,拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率出现低谷,阿克隆磨耗量增大,这可能是由于TPI和HVBR的相容性较差,在用量相近时,两相分散不均匀造成的。如何通过工艺和配方的调整,改善TPI和HVBR的相容性和分散性,是解决这些问题的关键。



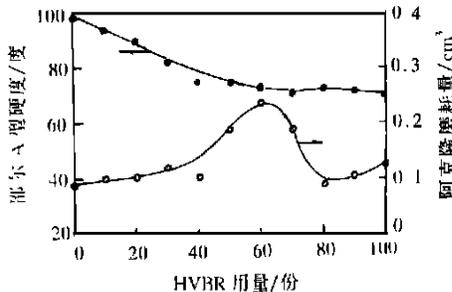
(a)定伸应力



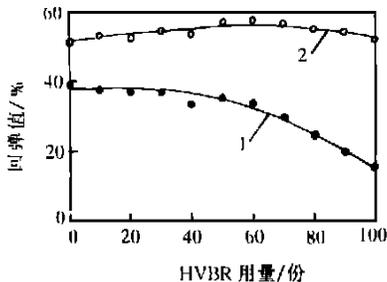
(b)拉伸强度和撕裂强度



(c)扯断伸长率和压缩永久变形

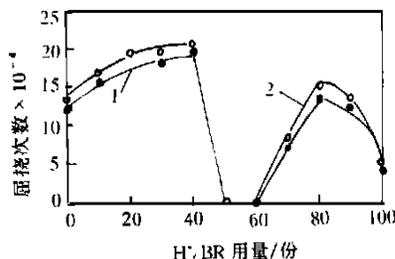


(d)邵尔 A 型硬度和阿克隆磨耗量



(e)回弹性

温度:1—23℃;2—70℃



(f)屈挠次数

等级:1—1级;2—6级

图1 TPI/HVBR共混物的物理力学性能

由图 1(e)可以看出,随着 HVBR 用量的增大,23 °C 时的回弹性逐渐减小,表明胶料的抗湿滑性增强,而 70 °C 时的回弹性有所提高,表明胶料的动态生热降低,有利于 TPI 应用于胎面胶。图 1(f)比较特别,当 TPI/HVBR 的并用比小于 60/40 或大于 70/30 时,共混物硫化胶的耐屈挠疲劳性能明显提高,但 TPI 和 HVBR 的用量相近时,耐屈挠疲劳性能很差。造成这种现象的原因还不十分清楚,可能与 TPI 和 HVBR 相容性差(无连续相)有关,也可能与加工条件掌握有关,有待进一步研究。

2.2 动态粘弹性性能

绿色轮胎胶料的两个主要指标是抗湿滑性和滚动阻力,其对轮胎的安全性能和环保功能具有决定性影响。因此,对这两项性能的预测显得尤为重要。目前,国内外的轮胎配方设计者多用 0 °C 时的 $\tan \delta$ 值表征抗湿滑性, $\tan \delta$ 值越高,抗湿滑性能越好,并要求在 0~30 °C 的温度范围内均有较高的 $\tan \delta$ 值;用 60 °C 时的 $\tan \delta$ 值表征滚动阻力;用 80 °C 时的 $\tan \delta$ 值表征胶料的生热,后两项 $\tan \delta$ 值越低,胶料的滚动阻力和生热越小。

图 2 示出了 TPI/HVBR 共混物的 $\tan \delta$ 温度曲线。从图 2 可以看出, HVBR 和 TPI 的玻璃化温度 (T_g) 分别为 7.16 和 -36.50 °C。随着 HVBR 用量的增大,共混物的玻璃化转变峰向高温区移动(见图 3),正是这种转变峰的移动,使 0 °C 时的 $\tan \delta$ 值增大。图 4 示出了 HVBR 用量对不同温度下 $\tan \delta$ 值的影响。从图 4 可以看出, HVBR 用量对共混物 0 °C 时的 $\tan \delta$ 值有非常显著的影响。HVBR 用量从 0 份增大到 40 份时,0 °C 时的 $\tan \delta$ 值从 0.061 6 增大到 0.220 7,增大了近 3 倍;用量 60 份时, $\tan \delta$ 值达到 0.493 0,增大了近 7 倍。因此, TPI/HVBR 并用后,共混物的抗湿滑性有较大的改善,达到了预期的效果。

从图 2 和 4 可以看出, HVBR 的滚动阻力和动态生热,即 60 和 80 °C 时的 $\tan \delta$ 值比 TPI 大,但当 TPI 与 HVBR 并用后,共混物的 $\tan \delta$ 值均有不同程度的降低,甚至低于纯 TPI。HVBR 用量为 60 份时,可获得最低值:60 °C 时

的 $\tan \delta$ 值为 0.089 6,80 °C 时的 $\tan \delta$ 值为 0.087 3,分别比纯 TPI 60 °C 时的 $\tan \delta$ 值

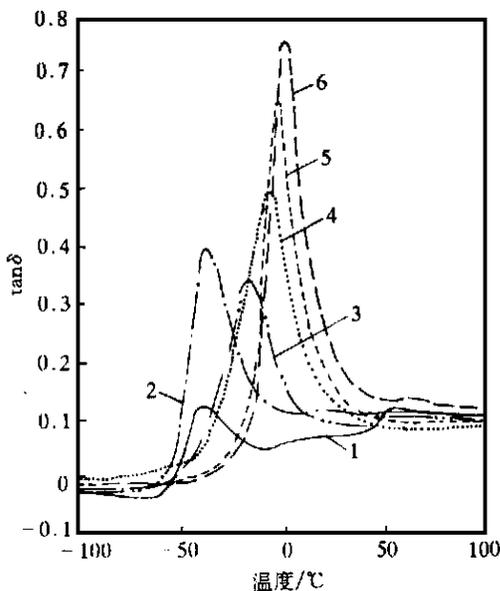


图 2 TPI/HVBR 共混物的 $\tan \delta$ 温度曲线
TPI/HVBR 的并用比: 1—100/0; 2—80/20; 3—60/40; 4—40/60; 5—20/80; 6—0/100

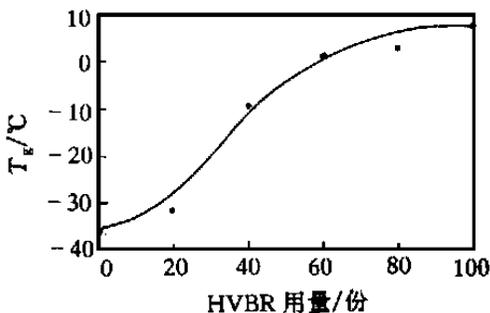


图 3 HVBR 用量对 T_g 的影响

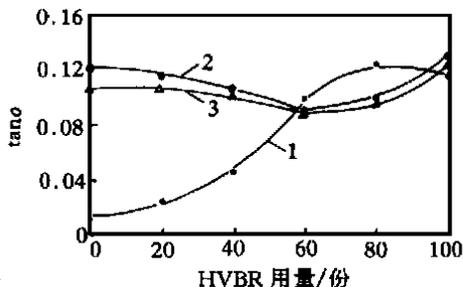


图 4 HVBR 用量对不同温度下 $\tan \delta$ 值的影响
温度: 1—0 °C; 2—60 °C; 3—80 °C

(0.1199)和 80 °C 时的 $\tan \delta$ 值(0.1083)降低了 25.3%和 19.4%。产生如此效果的原因,一方面是 TPI 掺入 HVBR 中,降低了 HVBR 的滚动阻力;另一方面, HVBR 掺入 TPI 中,进一步破坏了 TPI 的结晶倾向,使其 60 °C 左右的结晶峰值降低。因此,达到了进一步降低滚动阻力和动态生热的目的。

从图 2 还可以看出, TPI 的玻璃化转变峰对应的 $\tan \delta$ 值较低,这是因为 TPI 链结构规整、较易结晶的缘故。加入 HVBR 后,不仅玻璃化转变峰向高温方向移动,而且峰值也有了很大提高,这对于改善 TPI 的耐低温性能和抗冰雪滑性能也是有利的。

综上所述, TPI 和 HVBR 并用,可以充分发挥 TPI 滚动阻力小和 HVBR 抗湿滑性优异的特点。适当配比的 TPI/HVBR 硫化胶不仅保持了 TPI 滚动阻力小、生热低(30 °C 以上的 $\tan \delta$ 值低)的特点,而且抗湿滑性(0~30 °C 时的 $\tan \delta$ 值高)有较大提高,很好地解决了滚动阻力和抗湿滑性之间的矛盾,达到了两者的兼容平衡。这对于开发 TPI 在高速节能轮胎或者绿色轮胎中的应用具有重要价值。

3 结论

(1)通过 TPI 与 HVBR 并用,能够有效提

高 TPI 的抗湿滑性,同时,保持了 TPI 滚动阻力和生热低的特性。TPI/HVBR 并用比为 60/40 时,表征轮胎抗湿滑性的 0 °C 时的 $\tan \delta$ 值增大了近 3 倍,并用比为 40/60 时,0 °C 时的 $\tan \delta$ 值增大了近 7 倍。TPI 中加入 HVBR 后,表征滚动阻力的 60 °C 时的 $\tan \delta$ 值和表征生热的 80 °C 时的 $\tan \delta$ 值均降低。

(2)TPI 的力学性能优于 HVBR,其共混物的性能基本处于两者之间,但当 HVBR 用量为 50~70 份时,某些性能劣化,需注意避免。TPI 中少量添加 HVBR 或 HVBR 中少量添加 TPI,则共混物的耐屈挠疲劳性能得到明显改善。

(3)并用比适当的 TPI/HVBR 共混物具有较好的综合性能,并可达到滚动阻力和抗湿滑性较好的平衡。

参考文献:

- [1] 黎扬善. 21 世纪中国橡胶工业展望[N]. 中国化工报, 2000-2-16(5).
- [2] 黄宝琛, 宋景社, 姚 薇, 等. 高反式-1,4-聚异戊二烯的新合成方法[P]. 中国: ZL 95110352.0, 1995-02-17.
- [3] 黄宝琛, 宋景社, 姚 薇, 等. 反式聚异戊二烯的研究进展[J]. 中国化工, 1998(7): 39.
- [4] 龚怀耀, 张淑珍, 刘润琪, 等. 1,2-聚丁二烯橡胶的基本性能[J]. 合成橡胶工业, 1987, 10(2): 113-117.

收稿日期: 2001-06-20

Properties of TPI/HVBR blends

ZHANG Wen-yu¹, HUANG Bao-chen¹, DU Ai-hua¹, YAO Wei¹, YANG Shao-ying¹, WANG Ming-dong²

(1. Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China)

Abstract: The properties of trans-1,4-polyisoprene (TPI)/high vinyl polybutadiene (HVBR) blends especially the balance among rolling resistance, heat build-up and wet traction were investigated. The results showed that the wet traction of TPI improved greatly by blending with HVBR; $\tan \delta$ at 0 °C of TPI/HVBR with blending ratio of 60/40 increased nearly by three times when compared to that of TPI alone; and $\tan \delta$ at 0 °C increased by seven times when TPI/HVBR with blending ratio of 40/60 was used. The $\tan \delta$ values at 60 and 80 °C of TPI/HVBR were lower than those of TPI respectively, thus the balance among rolling resistance, heat build-up and wet traction were obtained.

Keywords: trans-1,4-polyisoprene; high vinyl polybutadiene; blend; dynamic visco-elasticity; physical property