

高性能载重子午线轮胎天然橡胶/反式丁戊橡胶胎面胶的配方优化

王浩, 李兰阁, 王日国, 葛怀涛, 李太衬, 任学斌, 栾波

(山东华聚高分子材料有限公司, 山东 滨州 256500)

摘要:研究高性能载重子午线轮胎天然橡胶(NR)/反式丁戊橡胶(TBIR)(并用比90/10)胎面胶的配方优化。结果表明:相比炭黑补强NR/TBIR并用胶,炭黑/白炭黑(并用比40/15)补强NR/TBIR并用胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能略有降低,抗湿滑性能保持不变,滚动阻力降低20%,压缩温升下降17%;在该配方基础上增大10%的促进剂和硫黄用量,得到优化配方。相比炭黑补强NR胎面胶,优化配方NR/TBIR胎面胶具有优异的力学性能和动态性能,在拉伸强度和抗湿滑性能基本不变的前提下,滚动阻力降低26%,压缩温升下降20%,耐磨性能提高5%。本优化配方适用于低滚动阻力高性能载重子午线轮胎胎面胶。

关键词:天然橡胶;反式丁戊橡胶;载重子午线轮胎;胎面胶;高性能;配方优化;滚动阻力

中图分类号:TQ336.1;TQ332.6;TQ333.99

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)09-0696-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0696



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在高速公路上行驶的载重汽车因轮胎滚动阻力而产生的油耗约占整车油耗的1/3,因此降低轮胎的滚动阻力是降低卡车油耗、减少尾气排放的有效方式。胎面是轮胎与地面的接触部位,滚动阻力占载重子午线轮胎总阻力的50%左右^[1],同时决定着轮胎的耐磨性能和抗湿滑性能,因此对胎面胶进行配方优化是目前降低轮胎滚动阻力的主要方向。

载重子午线轮胎胎面胶常采用天然橡胶(NR)与少量顺丁橡胶(BR)并用,以改善胎面胶的耐磨性能和降低滚动阻力^[2];但是NR与BR的相容性^[3-4]和共硫化特性^[5]较差,填料易分散在BR相^[6],导致NR/BR胎面胶的抗撕裂性能和抗崩花掉块性能较差,其轮胎只能在优质路面上行驶^[7]。反式异戊橡胶(TPI)与NR具有优异的相容性,NR/TPI并用胶性能优异,但是TPI常温下较强的结晶性严重影响了其加工性能^[8]。从补强体系出发,炭黑补强硫化胶的力学性能和耐磨性能优异^[9],经硅

烷偶联剂改性的白炭黑补强硫化胶滚动阻力和生热较低^[10-11]。

本课题组前期研究了反式丁戊橡胶(TBIR)在高性能载重子午线轮胎胎面胶中的应用^[12],结果表明采用10~20份TBIR替代NR,在胎面胶的强度和抗湿滑性能保持不变的前提下,其滚动阻力和生热降低,耐磨性能和耐疲劳性能改善。本工作在此基础上,确定NR/TBIR并用比为90/10,优化NR/TBIR高性能载重子午线轮胎胎面胶配方,以期低滚动阻力载重轮胎开发提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR WF,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为80.6,海胶集团金星橡胶加工分公司产品;TBIR,丁二烯结构物质的量分数为0.205,门尼粘度[ML(3+4)100℃]为63.1,山东华聚高分子材料有限公司产品;炭黑N234,美国卡博特公司产品;白炭黑,牌号1165MP,索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

作者简介:王浩(1991—),男,山东菏泽人,山东华聚高分子材料有限公司工程师,硕士,主要从事高性能绿色轮胎及长寿命橡胶制品配方和工艺的研究工作。

E-mail:huajutech1@chambroad.com

表1 试验配方

组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
NR	90	90	90	90	100	90
TBIR	10	10	10	10	0	10
炭黑N234	55	40	20	0	55	40
白炭黑	0	15	35	55	0	15
偶联剂Si69	0	1.5	3.5	5.5	0	1.5
促进剂CBS-80	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.76
硫黄	1	1	1	1	1	1.1

注:配方其他组分和用量为氧化锌(ZnO-80) 4.4,硬脂酸 2,防老剂4020 2,防老剂RD 1.5,微晶蜡 1,增塑剂A 2,防焦剂CTP-80 0.25。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机和MM150×300VF型开炼机,美国Farrel公司产品;NP24-100T4CE型平板硫化机,美国RCM公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪和MDR Premier型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Digitest II型硬度计,德国Bareiss公司产品;Z005型电子拉力试验机,德国Zwick/Roell公司产品;RB 3000型回弹仪,德国Montech公司产品;GT-RH-2000型压缩生热试验机和GT-7012-D型邵坡尔磨损试验机,高铁科技股份有限公司产品;861e型动态力学分析(DMA)仪,瑞士Mettler公司产品。

1.4 试样制备

(1)混炼工艺。采用两段密炼和一段开炼的3段混炼工艺。一段混炼工艺为:生胶(1 min)→补强剂、氧化锌、硬脂酸、防老剂、微晶蜡和增塑剂(5 min)→排胶,一段混炼胶在(23±2)℃下停放4 h;二段混炼工艺为:一段混炼胶和促进剂、硫黄、防焦剂(1.5 min)→排胶;三段混炼工艺为:二段混炼胶在开炼机上混炼均匀后下片,得到终炼胶,终炼胶在(23±2)℃下停放48 h后硫化。

(2)硫化工艺。胶料硫化条件为150℃×($t_{90}+3$ min)/15 MPa。

1.5 测试分析

(1)混炼胶的Payne效应。采用RPA仪对混炼胶进行应变扫描,条件为:温度 100℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~100%。

(2)抗湿滑性能。采用DMA仪进行温度扫描,条件为:剪切模式,频率 10 Hz,应变 0.5%,升温速率 3℃·min⁻¹。0℃时的损耗因子(tanδ)

表征抗湿滑性能。

(3)滚动阻力。胶料硫化后迅速降温至60℃,采用RPA仪进行应变扫描,条件为:频率 10 Hz,应变范围 0.28%~40%。7%应变下的tanδ表征滚动阻力。

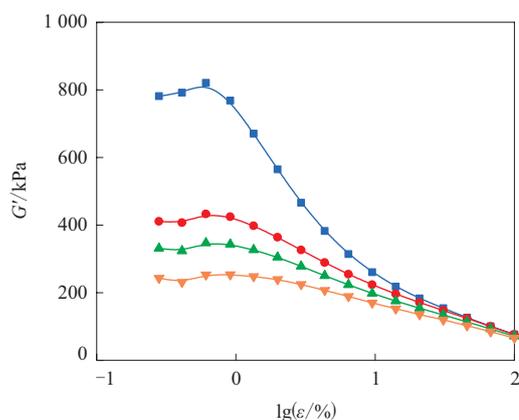
(4)其他性能均按照相应的国家标准进行测试,其中压缩升温测试条件为:温度 (55±1)℃,冲程 (4.45±0.03) mm,负荷 (1.00±0.03) MPa。

2 结果与讨论

首先采用1[#]—4[#]配方研究炭黑/白炭黑并用比对NR/TBIR(并用比90/10)并用胶性能的影响,优选出炭黑/白炭黑最佳并用比。然后以通用的载重子午线轮胎胎面胶(炭黑补强5[#]配方)为对比,研究本次开发的优化配方(6[#]配方)的性能。

2.1 Payne效应

胶料的储能动态模量(G')随着应变(ϵ)增大而急剧下降的现象称为Payne效应, G' 下降的幅度表征胶料中填料间的相互作用力^[13]。采用RPA仪分析炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶(混炼胶)的Payne效应,结果如图1所示。



炭黑/白炭黑并用比: ■—55/0(1[#]配方); ●—40/15(2[#]配方); ▲—20/35(3[#]配方); ▼—0/55(4[#]配方)。

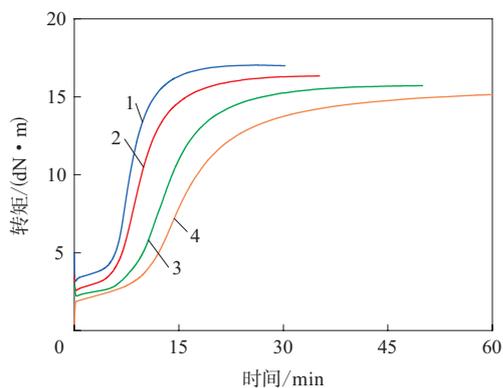
图1 炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶的 G' - ϵ 曲线

从图1可以看出:纯炭黑补强NR/TBIR并用胶的Payne效应非常强,表明并用胶中填料间的相互作用很强;随着白炭黑并用比例的增大,NR/TBIR并用胶的Payne效应明显减弱;并用15份白炭黑的NR/TBIR并用胶的Payne效应减弱幅度非常明显,

而超过15份后,Payne效应的减弱趋势变缓。

2.2 硫化特性

炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶的硫化曲线如图2所示。



炭黑/白炭黑并用比:1—55/0(1#配方);2—40/15(2#配方);3—20/35(3#配方);4—0/55(4#配方)。

图2 炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶的硫化曲线

从图2可以看出,随着白炭黑并用比例的增大,NR/TBIR并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 略有减小, t_{10} 和 t_{90} 明显延长,硫化速率变慢,这是因为白炭黑表面强烈吸附配合剂中的促进剂和硫黄,导致其在硫化阶段不能良好地发挥作用,因此并用胶产生了硫化延迟和交联密度降低的现象。

2.3 物理性能

炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶的物理性能如表2所示。

表2 炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶的物理性能

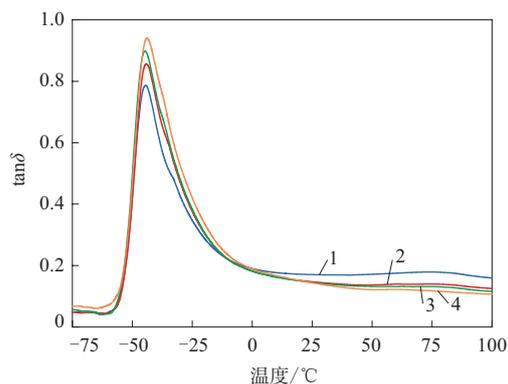
项 目	炭黑/白炭黑并用比			
	55/0	40/15	20/35	0/55
邵尔A型硬度/度	65	63	61	60
100%定伸应力/MPa	2.8	2.6	2.3	2.2
300%定伸应力/MPa	11.5	9.9	8.2	7.3
拉伸强度/MPa	26.3	25.7	24.8	24.3
拉断伸长率/%	617	635	657	695
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	110	108	102	97
回弹值/%	43	46	48	49
DIN磨损量/ cm^3	0.103	0.108	0.114	0.128
压缩温升/ $^{\circ}\text{C}$	30.7	25.5	23.2	21.9
压缩永久变形/%	8.3	7.2	6.6	5.9

从表2可以看出,随着白炭黑并用比例的增大,NR/TBIR并用胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能下降,这是由于白炭黑的补强效果相对炭黑补强较差所致。同时由于白炭黑

补强NR/TBIR并用胶的Payne效应较低,因此随着白炭黑并用比例的增大,NR/TBIR并用胶的压缩温升明显降低,压缩永久变形明显减小。

2.4 抗湿滑性能和滚动阻力

采用DMA对炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶进行温度扫描,结果如图3所示。



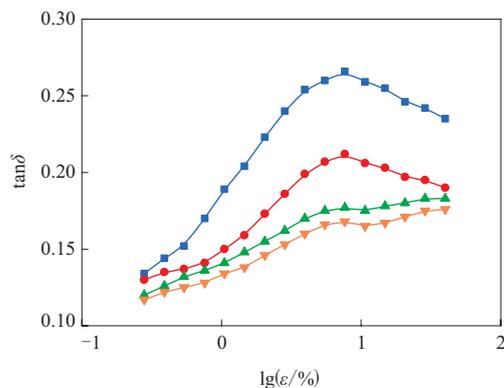
注同图2。

图3 炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

从图3可以看出,随着白炭黑并用比例的增大,硫化胶0 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 基本不变,表明NR/TBIR并用胶的抗湿滑性能不随着炭黑/白炭黑并用比的变化而变化。

60 $^{\circ}\text{C}$ 下采用RPA对炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶进行应变扫描,结果如图4所示。

从图4可以看出;由于白炭黑补强NR/TBIR并用胶填料间的相互作用较弱,因此随着白炭黑并用比例的增大,NR/TBIR并用胶的滚动阻力明显



注同图1。

图4 60 $^{\circ}\text{C}$ 下炭黑/白炭黑补强NR/TBIR并用胶的 $\tan \delta$ - ϵ 曲线

降低;与Payne效应相对应,并用15份白炭黑时并用胶滚动阻力大幅度降低。

2.5 优化配方

综上所述,相比55份炭黑补强NR/TBIR并用胶(1[#]配方),炭黑/白炭黑(并用比40/15)补强NR/TBIR并用胶(2[#]配方)的Payne效应显著降低,并用胶的滚动阻力降低20%,压缩温升下降17%,但因为白炭黑补强效果差以及迟延硫化导致的并用胶交联密度低的原因,并用胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能略有降低。

为了进一步优化NR/TBIR并用胶配方,选择炭黑/白炭黑并用比为40/15,并增大10%的促进剂和硫黄用量,得到优化配方(6[#]配方)。优化配方胎面胶的综合性能如图5所示。

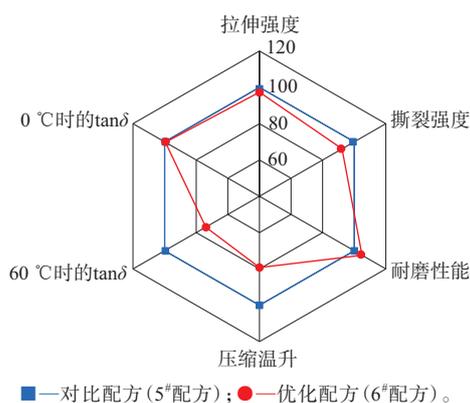


图5 优化配方胎面胶的综合性能对比

从图5可以看出,相比炭黑补强NR胎面胶,优化配方NR/TBIR胎面胶在拉伸强度和抗湿滑性能基本不变的前提下,滚动阻力降低26%,压缩温升下降20%,耐磨性能提高5%。本优化配方显著降低了载重子午线轮胎胎面胶的滚动阻力和压缩生热。

3 结论

(1)随着白炭黑并用比例的增大,NR/TBIR并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 明显延长,硫化速率变慢。

(2)炭黑/白炭黑并用比为40/15时,NR/TBIR并用胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能略有下降,滚动阻力降低20%,压缩温升下降17%。

(3)相比炭黑补强NR胎面胶,优化配方NR/TBIR(并用比90/10)胎面胶在拉伸强度和抗湿滑

性能基本不变的前提下,滚动阻力降低26%,压缩温升下降20%,耐磨性能提高5%。

本优化配方适用于低滚动阻力的高性能载重子午线轮胎胎面胶。

参考文献:

- [1] Liu X, Zhao S, Zhang X, et al. Preparation, Structure, and Properties of Solution-polymerized Styrene-Butadiene Rubber with Functionalized End-groups and Its Silica-filled Composites[J]. Polymer, 2014, 55 (8) : 1964-1976.
- [2] Kwag G, Kim P, Han S, et al. High Performance Elastomer Composites Containing Ultra High Cis Polybutadiene with High Abrasion and Low Rolling Resistances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 105 (2) : 477-485.
- [3] Sakurai S, Jinnai H, Hasegawa H, et al. Microstructure Effects on the Lower Critical Solution Temperature Phase Behavior of Deuterated Polybutadiene and Protonated Polyisoprene Blends Studied by Small-angle Neutron Scattering[J]. Macromolecules, 1991, 24 (17) : 4839-4843.
- [4] Jinnai H, Hasegawa H, Hashimoto T, et al. Time-resolved Small-angle Neutron Scattering in Intermediate- and Late-stage Spinodal Decomposition of Perdeuterated Polybutadiene-protonated Polyisoprene blends[J]. Macromolecules, 1991, 24 (1) : 282-289.
- [5] Chough S H, Chang D H. Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61 (3) : 449-454.
- [6] Kotani M, Dohi H, Kimura H, et al. Characterization of Carbon Filler Distribution Ratio in Polyisoprene/Polybutadiene Rubber Blends by High-resolution Solid-state ^{13}C -NMR[J]. Macromolecules, 2007, 40 (26) : 9451-9454.
- [7] 彭俊彪, 谢斌. 顺丁橡胶/天然胶并用胶在中长途轮胎胎面中的应用[J]. 轮胎工业, 2015, 35 (5) : 285-289.
- [8] Song J S, Huang B C, Yu D S. Progress of Synthesis and Application of Trans-1,4-polyisoprene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (1) : 81-89.
- [9] Bhadra S, De P P, Mondal N, et al. Regeneration of Carbon Black from Waste Automobile Tires[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 89 (2) : 465-473.
- [10] Yan H, Kang S, Yong Z, et al. Effects of Silane Coupling Agents on the Vulcanization Characteristics of Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 94 (4) : 1511-1518.
- [11] 张跃发, 邵华锋, 王日国, 等. 白炭黑补强天然橡胶/高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (4) : 270-274.
- [12] 王浩, 王日国, 贺爱华. 高性能载重轮胎胎面胶的配方及性能[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2017, 38 (S2) : 59-62.
- [13] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44 (2) : 440-478.

Formulation Optimization of NR/TBIR Tread Compound for High Performance Truck and Bus Radial Tire

WANG Hao, LI Lange, WANG Riguo, GE Huaitao, LI Taichen, REN Xuebin, LUAN Bo

(Shandong Huaju Polymer Materials Co., Ltd, Binzhou 256500, China)

Abstract: The formulation optimization of natural rubber (NR) /trans-1, 4-poly (butadiene-co-isoprene) rubber (TBIR) (blend ratio 90/10) tread compound for high performance truck and bus radial tire was studied. The results showed that, compared with carbon black reinforced NR/TBIR vulcanizates, the hardness, modulus at a given elongation, tensile strength, tear strength and abrasion resistance of carbon black/silica (blend ratio 40/15) reinforced NR/TBIR vulcanizates decreased little, the wet-skid resistance kept unchanged, and the rolling resistance and heat built-up decreased by 20% and 17%, respectively. The formulation was further optimized by increasing the addition level of accelerator and sulfur by 10%. Compared with carbon black reinforced NR tread compound, the optimized NR/TBIR tread compound showed excellent mechanical and dynamic properties. The tensile strength and wet-skid resistance were kept unchanged, rolling resistance and heat built-up decreased by 26% and 20%, respectively, and abrasion resistance was improved by 5%. This optimized formulation was suitable for the tread compound of high-performance truck and bus radial tire with low rolling resistance.

Key words: NR; TBIR; truck and bus radial tire; tread compound; high performance; formulation optimization; rolling resistance

东南亚丁苯橡胶需求将回升 随着东南亚一些经济体的重新开放,在供应紧张和原料成本上升的情况下,预计东南亚地区丁苯橡胶(SBR)需求将回升。

近几个月来,新冠疫情导致亚洲多家SBR生产厂供应趋紧。而随着需求慢慢回升,一些供应商近期提高了报价。非油级SBR1502日前报价为950~1 050美元·t⁻¹(CFR,东南亚)。安迅思(ICIS)数据显示,2020年6月24日,非油级SBR1502价格为880~950·t⁻¹(CFR,东南亚)。

一家主要SBR生产商表示:“我们的现货供应有限,马来西亚和越南的需求正在回升。”另外,苯乙烯单体成本也在上涨,这也是导致SBR价格上涨的因素之一。

ICIS数据显示,自4月下旬以来,苯乙烯单体价格上涨约15%,目前的价格为670~685美元·t⁻¹(CFR,中国)。中国工厂复工复产的利好数据提振了市场。据悉,疫情后中国企业活跃度继续增加,中国一般制造业采购经理人指数(PMI)从5月的

50.7升至6月的51.2。官方数据显示,6月份中国制造业官方PMI从5月份的50.6升至50.9,表明工厂活动扩张速度正在加快。

(摘自《中国化工报》,2020-07-13)

一种压缩应力松弛性能优良的硅橡胶及其制备方法 由南京工业大学申请的专利(公开号

CN 110294941A,公开日期 2019-10-01)“一种压缩应力松弛性能优良的硅橡胶及其制备方法”,涉及的硅橡胶配方为:甲基乙基硅橡胶 100,气相法白炭黑 20~40,纳米改性碳酸钙 5~20,羟基硅油 3~6,硬脂酸 0.5~1,甲基苯基硅树脂 1~3,硫化剂DCP 1。该硅橡胶的填充体系采用纳米改性碳酸钙和白炭黑并用,减小了白炭黑的用量,在改善硅橡胶压缩应力松弛性能的同时兼顾了其拉伸强度,且硅橡胶的生产成本降低;该配方硅橡胶可用于制备汽车尤其是新能源汽车的燃料电池所用密封垫片。

(本刊编辑部 赵敏)