

原材料·配方

钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶在胎面胶中的应用

陈名行¹, 赵天琪¹, 陈少梅², 屈兆麒¹, 孙宗学¹, 周志峰¹, 张新军¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

摘要: 研究钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明,与溶聚丁苯橡胶(SSBR)胶料、SSBR/天然橡胶并用胶和SSBR/顺丁橡胶并用胶相比,SSBR/HVBR(用量为20份)并用胶具有较佳的动态力学性能,兼顾高抗湿滑性能和低滚动阻力特性。

关键词: 高乙烯基聚丁二烯橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 胎面胶; 抗湿滑性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ333.2; TQ336.1⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)10-0749-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0749



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

1,2-结构(乙烯基)质量分数高于70%的聚丁二烯橡胶一般被认为是高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR),HVBR的1,2-结构为无定型结构,呈现不规则分布,存在较多小的侧乙烯基^[1-4],且分子主链基本饱和。与顺丁橡胶(BR)相比,HVBR具有低的生热性能、优良的抗湿滑性能和耐热氧化性能^[1,4-5]。采用钼系催化剂制备聚1,2-丁二烯的传统方法,所制得的聚丁二烯橡胶相对分子质量大、相对分子质量分布窄,并存在粘度高和不易加工的问题。青岛科技大学与中国石化齐鲁分公司橡胶厂合作,改性钼系催化体系,成功催化合成了含有支链结构的新型HVBR,并使其生产可行。之后,齐鲁分公司橡胶厂成功中试出钼系支化充油HVBR^[1,6]。

钼系HVBR的乙烯基质量分数超过80%,就拥有与高乙烯基溶聚丁苯橡胶(SSBR)较为接近的动态力学性能,例如较高的抗湿滑性能和较低的滚动阻力^[7-11]。本工作研究钼系HVBR在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与SSBR、SSBR/天然橡胶(NR)并用胶、SSBR/BR并用胶进行比较。

1 实验

1.1 主要原材料

HVBR,中国石化巴陵分公司样品。SSBR,牌号2636,结合苯乙烯质量分数为25%,乙烯基质量分数为63%,充油37.5份,门尼粘度[ML(1+4) 100℃]为62;BR,牌号9000,中国石化燕山石化分公司产品。NR,SMR20,马来西亚产品。白炭黑,牌号165MP,确成硅化学股份有限公司产品。炭黑N330,青岛德固赛化学有限公司产品。偶联剂Si69,南京曙光化工集团有限公司产品。处理芳烃油(TDAE),中海沥青股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L密炼机,美国法雷尔公司产品;XK-160型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;框式平板硫化机,湖州和孚橡胶机械厂产品;M200E型橡胶门尼粘度仪和C2000E型橡胶无转子硫化仪,北京市友深电子仪器有限公司产品;邵氏硬度计,上海六菱仪器厂产品;Instron 3211型电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;Q800型动态热机械分

作者简介: 陈名行(1983—),男,湖南新化人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡胶配方的研究工作。

E-mail: 114065331@163.com

引用本文: 陈名行,赵天琪,陈少梅,等.钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶在胎面胶中的应用[J].橡胶工业,2022,69(10):749-753.

Citation: CHEN Mingxing, ZHAO Tianqi, CHEN Shaomei, et al. Application of molybdenum-catalyzed HVBR in tread compound[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 749-753.

表1 试验配方
Tab.1 Experimental formulas

| 组分 | 配方编号 | | | | | | |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| SSBR | 137.5 | 110 | 110 | 124 | 110 | 103 | 96 |
| HVBR | 0 | 0 | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 |
| NR | 0 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BR | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| TDAE | 0 | 8 | 8 | 4 | 8 | 10 | 12 |

注:配方其他组分及用量为白炭黑 71,炭黑 5,偶联剂Si69 7.1,氧化锌 3,硬脂酸 1,防老剂 4,加工助剂 4,硫黄和促进剂 5。

析仪(DMA),德国TA公司产品;QLH-225型换气式老化箱,北京雅士林实验设备有限公司产品。

1.4 试样制备

采用3段炼胶工艺混炼胶料。

一、二段混炼在1.57 L密炼机中进行,密炼室初始温度为80 °C,转子转速为80 r·min⁻¹。一段混炼工艺为:生胶塑炼0.5 min,加入氧化锌、硬脂酸、50%白炭黑混炼2 min,加入剩余50%白炭黑、炭黑、偶联剂Si69、加工助剂混炼2 min(至130 °C),提压砣,清扫密炼机入口和压砣顶部,混炼2 min,加入TDAE,在135~145 °C下混炼3 min,145

°C左右排胶,混炼胶停放4~24 h。二段混炼工艺为:一段混炼胶塑炼0.5 min,加入防老剂混炼3 min,145 °C左右排胶。

三段混炼在XK-160型两辊开炼机上进行,辊温为(50±5) °C,混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫黄、促进剂,每边做3/4割刀3次,薄通6次,下片。

混炼胶停放16 h后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为160 °C×t₉₀。

1.5 性能测试

DMA测试条件为:采用温度扫描,温度范围-100~100 °C,频率 10 Hz,静应变 1%,动应变 0.25%,升温速率 3 °C·min⁻¹。其他性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼性能

一段混炼胶排胶结团情况和压出胶片表面状态分别如图1和2所示。

从胶料混炼过程来看,随着HVBR用量的增大,一段SSBR/HVBR并用胶的结团性有变差的趋

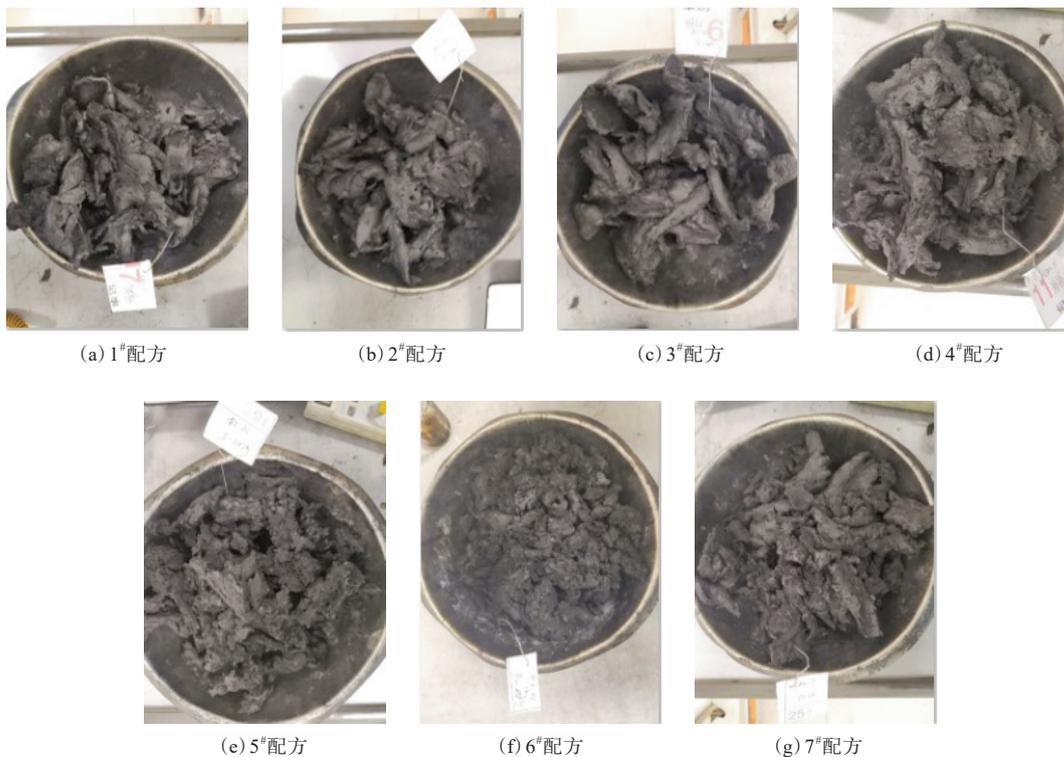


图1 一段混炼胶排胶结团情况

Fig.1 Coagulation states of first stage mixing compounds during discharging

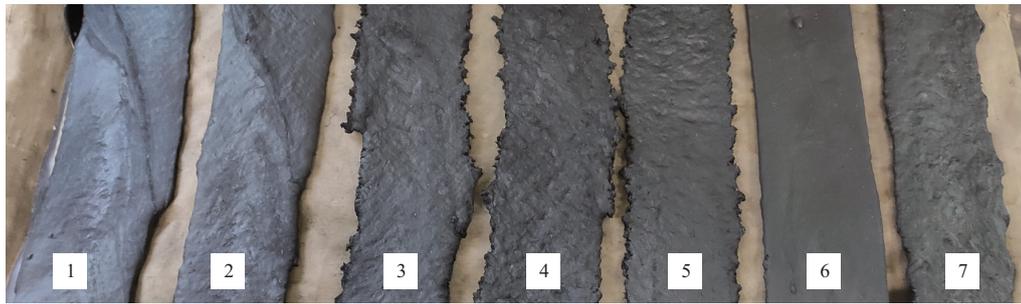
1—1[#]配方; 2—2[#]配方; 3—3[#]配方; 4—4[#]配方; 5—5[#]配方; 6—6[#]配方; 7—7[#]配方。

图2 一段混炼胶压出胶片表面状态

Fig. 2 Surface states of extruded sheets of first stage mixing compounds

势,但总体而言各配方终炼胶的结团性和包辊情况良好,压出胶片表面平整,各胶料的混炼性能可以满足工艺要求。

2.2 门尼粘度和门尼松弛参数

混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数如表2所示。从表2可见,采用20份HVBR的5[#]配方SSBR/HVBR并用胶的门尼粘度明显高于采用20份NR的2[#]配方SSBR/HVBR并用胶或采用20份BR的3[#]配方SSBR/HVBR并用胶,门尼松弛面积的大小也印证了这一点。

2.3 门尼焦烧时间和硫化特性

硫化特性能够直观地表现胶料的整个硫化历程。混炼胶的门尼焦烧时间和硫化特性参数如表3所示,硫化曲线如图1所示。

从表3可以看出,添加HVBR的SSBR/HVBR并用胶有门尼焦烧时间缩短的趋势,但其 t_{s1} 稍有延长, t_{90} 与SSBR胶料(1[#]配方胶料)和SSBR/BR并用胶(3[#]配方胶料)相近。

2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

表2 混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数

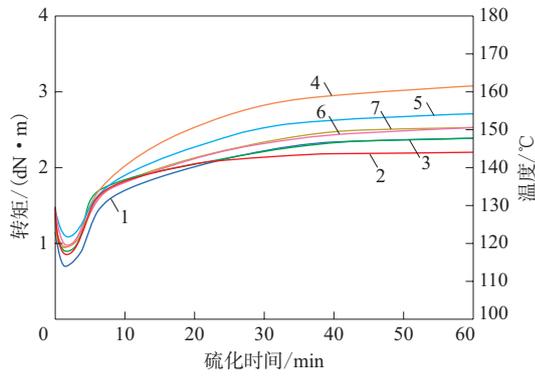
Tab. 2 Mooney viscosities and Mooney relaxation parameters of compounds

| 项 目 | 配方编号 | | | | | | |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| 门尼粘度[ML(1+4)100℃] | 72 | 68 | 68 | 93 | 94 | 82 | 84 |
| 门尼松弛参数(100℃×120s) | | | | | | | |
| t_{70}/min | 6 | 6 | 6 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| t_{80}/min | 9 | 9 | 9 | 6 | 6 | 7 | 7 |
| 截距 | 67.5 | 64.9 | 64.6 | 87.6 | 88.7 | 78.2 | 79.1 |
| 斜率 | -0.479 2 | -0.413 8 | -0.341 5 | -0.196 0 | -0.202 3 | -0.272 5 | -0.253 5 |
| 面积 | 1 439 | 1 722 | 2 197 | 5 007 | 4 955 | 3 392 | 3 672 |

表3 混炼胶的门尼焦烧时间和硫化特性参数

Tab. 3 Mooney scorch time and vulcanization characteristic parameters of compounds

| 项 目 | 配方编号 | | | | | | |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| 门尼焦烧时间(120℃)/min | | | | | | | |
| t_5 | 31.5 | 22.3 | 23.6 | 15.1 | 14.1 | 11.2 | 10.8 |
| t_{35} | 48.6 | 37.8 | 40.1 | 38.2 | 37.2 | 37.3 | 36.6 |
| Δt_{30} | 17.1 | 15.5 | 16.5 | 23.1 | 23.1 | 26.1 | 25.8 |
| 硫化仪数据(160℃) | | | | | | | |
| $F_L/(N \cdot m)$ | 0.720 | 0.870 | 0.910 | 0.970 | 1.105 | 0.980 | 0.970 |
| $F_{max}/(N \cdot m)$ | 2.390 | 2.195 | 2.370 | 3.075 | 2.710 | 2.510 | 2.525 |
| t_{s1}/min | 2.9 | 2.7 | 3.0 | 2.8 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| t_{10}/min | 3.5 | 2.9 | 3.2 | 3.5 | 3.7 | 3.6 | 3.6 |
| t_{50}/min | 7.1 | 4.7 | 5.2 | 9.5 | 9.6 | 7.6 | 7.7 |
| t_{90}/min | 29.5 | 19.9 | 30.1 | 31.2 | 30.5 | 31.5 | 30.9 |



配方编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]; 6—6[#]; 7—7[#]。

图3 混炼胶的硫化曲线

Fig. 3 Vulcanization curves of compounds

从表4可以看出:HVBR与SSBR并用后对硫化胶的硬度影响不大;随着HVBR用量的增大,SSBR/HVBR并用胶的100%定伸应力和拉伸强度均呈现先增大后减小的趋势,且定伸应力高于SSBR硫化胶、SSBR/NR并用胶、SSBR/BR并用胶;HVBR会降低并用胶的拉断伸长率,这主要与其生胶门尼粘度较高有关,门尼粘度高的HVBR与SSBR混合的相容性受到一定影响,该影响可以通过添加增塑剂和改变混炼工艺解决;SSBR/HVBR并用胶的回弹值较小,这与HVBR乙烯基含量较高有关;HVBR能够降低并用胶的生热。

表4 硫化胶的物理性能
Tab. 4 Physical properties of vulcanizates

| 项 目 | 配方编号 | | | | | | |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| 邵尔A型硬度/度 | 66 | 67 | 65 | 63 | 65 | 65 | 66 |
| 100%定伸应力/MPa | 2.47 | 2.13 | 2.25 | 3.15 | 3.56 | 3.09 | 3.24 |
| 300%定伸应力/MPa | 13.2 | 15.0 | 14.5 | — | — | 17.4 | 18.0 |
| 拉伸强度/MPa | 17.0 | 18.2 | 18.9 | 15.6 | 19.7 | 18.4 | 18.5 |
| 拉断伸长率/% | 374 | 353 | 365 | 266 | 297 | 317 | 305 |
| 拉断永久变形/% | 7 | 11 | 10 | 8 | 6 | 8 | 10 |
| 回弹值/% | 16 | 18 | 25 | 14 | 14 | 15 | 15 |
| 阿克隆磨耗量/cm ³ | 0.130 | 0.128 | 0.093 | 0.114 | 0.172 | 0.146 | 0.104 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 36 | 36 | 36 | 29 | 30 | 30 | 29 |
| 1万次裂口增长量/mm | 12.5 | 15.1 | 19.4 | 21.0 | 22.3 | 21.0 | 21.3 |
| 压缩疲劳温升/°C | 26.6 | 25.8 | 25.9 | 25.2 | 24.8 | 25.6 | 24.6 |
| 160 °C × 60 min老化后 | | | | | | | |
| 邵尔A型硬度/度 | 67 | 68 | 65 | 65 | 65 | 66 | 66 |
| 100%定伸应力/MPa | 2.17 | 2.00 | 2.22 | 3.45 | 3.73 | 3.29 | 3.29 |
| 300%定伸应力/MPa | 14.0 | 14.3 | 15.8 | 16.1 | — | 17.6 | — |
| 拉伸强度/MPa | 15.8 | 15.5 | 16.9 | 19.5 | 18.3 | 17.8 | 16.9 |
| 拉断伸长率/% | 329 | 302 | 329 | 301 | 278 | 306 | 285 |
| 拉断永久变形/% | 8 | 5 | 9 | 5 | 7 | 9 | 10 |

2.5 动态力学性能

轮胎工业中,用0 °C时的损耗因子(tanδ)表征轮胎的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;用60 °C的tanδ表征轮胎的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越小^[12-15]。硫化胶不同温度下的tanδ如表5所示。

表5 不同温度下硫化胶的tanδ
Tab. 5 The tanδ of vulcanizates at different temperatures

| 温度/°C | 配方编号 | | | | | | |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
| 0 | 1.145 | 1.009 | 0.813 | 1.171 | 1.179 | 1.084 | 1.140 |
| 25 | 0.419 | 0.349 | 0.276 | 0.431 | 0.377 | 0.425 | 0.371 |
| 60 | 0.174 | 0.167 | 0.121 | 0.112 | 0.106 | 0.135 | 0.129 |

从表5可以看出,SSBR与适量HVBR并用,SSBR/HVBR并用胶的动态力学性能较好,当HVBR用量为20份时,并用胶具有最大的0 °C时的tanδ,最小的60 °C时的tanδ,说明其具有最佳的动态力学性能,兼顾高抗湿滑性能和低滚动阻力特性。

3 结论

在胎面胶配方中,采用10~30份HVBR替代SSBR,SSBR/HVBR并用胶的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,定伸应力提高,拉断伸长率降低,动态力学性能改善。当HVBR用量为20份时并用

胶具有大的0 °C时的 $\tan\delta$ 和小的60 °C时的 $\tan\delta$,即兼顾高抗湿滑性能和低滚动阻力特性。

HVBR用于胎面胶还需针对加工性能和拉伸伸长率等方面进行配方和工艺微调优化,以展现其在胎面胶中的应用优势。

参考文献:

- [1] 张新军.高乙烯基聚丁二烯橡胶的发展现状[C].“万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集.苏州:《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》编辑部,2018:42-45.
- [2] 张新军.高乙烯基聚丁二烯橡胶/天然橡胶并用胶在胎面胶中的应用[C].“万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集.苏州:《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》编辑部,2018:202-204.
- [3] 刘凯,吕情情,赵焯,等.高乙烯基聚丁二烯橡胶在高性能半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2018,38(8):475-479.
LIU K, LYU Q Q, ZHAO X, et al.Application of HVBR on tread compound of high-performance steel-belted radial tire[J].Tire Industry, 2018, 38(8):475-479.
- [4] 刘凯,赵焯,赵相帅,等.钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶部分替代溶聚丁苯橡胶胎面胶性能的研究[J].橡胶科技,2018,16(7):12-15.
LIU K, ZHAO X, ZHAO X S, et al.Properties of tread compound with SSBR partially replaced by HVBR[J]. Rubber Science and Technology, 2018, 16(7):12-15.
- [5] 邓志峰,郭丽云,徐玲,等.钼系支化高乙烯基聚丁二烯橡胶动态力学性能的研究[J].橡胶工业,2011,58(8):466-470.
DENG Z F, GUO L Y, XU L, et al.Study on dynamic properties of molybdenum-catalyzed branched HVPBR[J].China Rubber Industry, 2011, 58(8):466-470.
- [6] 焦胜成,华静,李培培.钼系催化体系制备高乙烯基含量丁苯共聚物的研究[J].橡胶工业,2021,68(1):31-37.
JIAO S C, HUA J, LI P P.Study on preparation of Bd-St copolymer with high vinyl content by molybdenum catalytic system[J].China Rubber Industry, 2021, 68(1):31-37.
- [7] 华静,武歧,刘凯.钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶用于半钢轮胎胎面的研究[J].当代化工,2017,46(10):2042-2046,2049.
HUA J, WU Q, LIU K. Research on application of high vinyl butadiene rubber in semi-steel tire tread[J].Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(10):2042-2046, 2049.
- [8] 邱思宇.星形多臂高乙烯基溶聚丁苯橡胶的合成[D].大连:大连理工大学,2016.
- [9] 王世朝.高乙烯基溶聚丁苯橡胶技术开发及应用性能研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [10] 朱生高.高乙烯基溶聚丁苯橡胶结构、性能及应用研究[D].南京:南京理工大学,2004.
- [11] 褚凤民,宗成中.钼系催化剂催化合成1,2-聚丁二烯的研究进展[J].青岛化工学院学报(自然科学版),2002,23(4):34-39.
CHU F M, ZONG C Z.Researches of 1, 2-polybutadiene rubber synthesized with molybdenum catalyst system[J].Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2002, 23(4):34-39.
- [12] HALASA A F, GROSS B B, HSU W L.Multiple glass transition terpolymers of isoprene, butadiene and styrene[J].Rubber Chemistry & Technology, 2010, 83(4):380-390.
- [13] CHOI I C, LEE W K, CHAN Y P. Heat build-up, gas permeability property, thermal property and dynamic mechanical property of natural rubber and bromo butyl rubber blends [J].Polymer Korea, 2019, 43(2):218-223.
- [14] 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.
- [15] 刘琦,孙学红,李文东,等.低滚动阻力胎面胶配方优化设计[J].轮胎工业,2017,37(8):471-475.
LIU Q, SUN X H, LI W D, et al.Formulation optimization for low rolling resistance tread compound[J].Tire Industry, 2017, 37(8):471-475.

收稿日期:2022-05-16

Application of Molybdenum-catalyzed HVBR in Tread Compound

CHEN Mingxing¹, ZHAO Tianqi¹, CHEN Shaomei², QU Zhaoqi¹, SUN Zongxue¹, ZHOU Zhifeng¹, ZHANG Xinjun¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The application of molybdenum-catalyzed high vinyl polybutadiene rubber (HVBR) in the tread compound of PCR tire was investigated. The results showed that, compared with solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) compound, SSBR/natural rubber blend and SSBR/butadiene rubber blend, SSBR/HVBR (20 phr) blend had better dynamic mechanical properties with high wet skid resistance and low rolling resistance.

Key words: HVBR; SSBR; tread compound; wet skid resistance; rolling resistance