

TPI/HVBR 共混物用于胎面胶的研究

黄宝琛¹, 张文禹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: 在传统的胎面胶配方 NR/SBR1500(并用比为 60/40)和 SBR1712/SBR1500(并用比为 60/40)的基础上, 采用高反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)和/或高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)取代或部分取代 SBR1500, 研究共混物的物理性能和动态粘弹性。结果表明, 添加了 TPI 和 HVBR 的胎面胶, 其力学性能可满足使用要求, 定伸应力和抗屈挠疲劳性有较大提高, 滚动阻力和动态生热明显降低, 而抗湿滑性仍有较高的保持率, 达到了滚动阻力和抗湿滑性能的良好兼备。相对而言, NR/TPI/HVBR 并用胎面胶具有更小的滚动阻力和生热, 而 SBR/TPI/HVBR 并用胎面胶具有更好的抗湿滑性、抗屈挠疲劳性和耐磨性。

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

中图分类号: TQ333.2; TQ333.3; TQ336.1⁺⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)03-0133-05

我国目前生产轮胎所用的胎面胶多采用 NR 和 SBR 或充油 SBR(SBR1712 等)配合, 这种配合的优点是综合力学性能好、抗湿滑性突出, 但存在滚动阻力和动态生热大的缺点。这与当今汽车高速行驶时对轮胎的安全性及节能和保护环境方面的要求是不相适应的。众所周知, 轮胎胶料的滚动阻力和抗湿滑性是一对难以调和的矛盾, 这也是高性能轮胎或绿色轮胎发展缓慢的症结所在。一种高反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)合成新方法^[1]的开发成功, 为研制高性能绿色轮胎提供了一种优质新橡胶。在目前轮胎使用的各种橡胶中, TPI 硫化胶的滚动阻力和动态生热是最低的, 而且与任何一种橡胶并用均可不同程度地降低胶料的滚动阻力, 但胶料的抗湿滑性有一定损失, 特别是对 SBR 和 NR 来说这种损失更为明显。因此, 如何提高 TPI 的抗湿滑性是将 TPI 应用于绿色轮胎的关键。以前的工作^[2~4]表明, 采用抗湿滑性优良的高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)与 TPI 或 NR/TPI, SBR/TPI 并用, 不仅保持了其原有的滚动阻力和生热低的特点, 而且其抗湿滑性显著提高, 滚动阻力和抗湿滑性达到较好的平

衡。本试验针对轮胎实际生产情况, 选用了 NR/SBR 和 SBR1712/SBR1500 两个典型配方, 通过并用 TPI/HVBR, 对共混物的力学性能和动态性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 马来西亚产品; SBR, 牌号 SBR1500, 韩国产品; 充油 SBR, 牌号 SBR1712, 中国石化齐鲁石化公司产品; 其它原材料同文献[2]。

1.2 基本配方和硫化条件

基本配方: 橡胶 100; 炭黑 N220 50; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 硫黄 2.5; 促进剂 CZ 1; 防老剂 4010NA 1.5; 防老剂 RD 1; 芳烃油 5。

硫化条件: 150℃×(t₉₀+5) min

1.3 试样制备

使用 Φ150 mm 双辊炼胶机混炼, 辊温控制在 70~80℃, 先将 TPI 塑化, 再依次加入 HVBR, NR(或 SBR)混炼均匀后, 再依次加入小料、炭黑、操作油和硫黄, 薄通下片。

1.4 性能测试

硫化胶的性能按相应有关国家标准进行测试。

70℃时的回弹值测定同文献[2]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5967304); 国家“八六三”计划资助项目(863-715-007-0040)

作者简介: 黄宝琛(1944-), 男, 广东信宜人, 青岛化工学院教授, 主要从事 SR 的研究。

动态粘弹性测试:采用 DMA242 型动态粘弹谱仪(德国 Netzsch 公司产品)进行测定,试验条件:试样尺寸 10 mm×4 mm×2 mm,频率 10 Hz,振幅 60 μm ,温度 $-100 \sim +100$ $^{\circ}\text{C}$,升温速度 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 NR 体系胎面胶

NR/SBR1500 并用是比较传统的胎面胶配方(1号配方),采用 TPI 取代其中的 SBR(2号配方)或 TPI/HVBR 取代 SBR(3号配方),共混物的物理性能见表 1,其动态粘弹谱见图 1。

表 1 以 NR 为主的胎面胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1	2	3
橡胶用量/份			
NR	60	60	60
SBR1500	40	20	0
HVBR	0	0	20
TPI	0	20	20
硫化胶性能			
100%定伸应力/MPa	2.08	2.24	2.18
300%定伸应力/MPa	10.54	12.91	12.96
拉伸强度/MPa	21.45	21.09	17.01
扯断伸长率/%	460	440	390
扯断永久变形/%	18	18	12
邵尔 A 型硬度/度	58	61	58
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	43.43	45.19	40.09
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.126 0	0.124 5	0.127 2
回弹值/%			
23 $^{\circ}\text{C}$	35.5	36.0	37.0
70 $^{\circ}\text{C}$	48.5	51.5	53.5
屈挠次数 $\times 10^{-4}$			
1 级裂口	3.6	6.3	7.2
6 级裂口	5.4	11.7	8.1
$\tan \delta$ 值			
0 $^{\circ}\text{C}$	0.491	0.372	0.474
60 $^{\circ}\text{C}$	0.224	0.195	0.173
80 $^{\circ}\text{C}$	0.232	0.201	0.162

从表 1 可见,与 1 号配方胶料比较,2 号配方胶料的拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度、阿克隆磨耗量等性能基本不变,而表征轮胎相对形变和滚动阻力的 100%定伸应力和 300%定伸应力及表征动态生热的 70 $^{\circ}\text{C}$ 时的回弹值均有一定程度的提高,胶料的抗屈挠疲劳性也有明显改善;3 号配方胶料除了拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率和

6 级裂口的屈挠次数有所降低,其它性能均与 2 号配方胶料相近,其中 70 $^{\circ}\text{C}$ 时的回弹值和 1 级裂口的屈挠次数有进一步改善。

从图 1 和表 1 可见,对于表征胶料滚动阻力的 60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值和表征胶料动态生热的 80 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值,2 号配方与 1 号配方比较分别减小了 12.9%和 3.4%,但对于表征胶料抗湿滑性的 0 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值,2 号配方比 1 号配方减小了 24.2%,损失较大。3 号配方胶料的 $\tan \delta$ 损耗峰高温侧几乎与 1 号配方重叠,且 0 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值仅比 1 号配方减小 3.5%,而比 2 号配方胶料增大了 27.4%,即大大改善了 2 号配方胶料的抗湿滑性。有趣的是 3 号配方胶料的 $\tan \delta$ -温度曲线正好在 26 $^{\circ}\text{C}$ 左右与 2 号配方胶料的曲线相交,钻到了后者的下面,因此 3 号配方胶料的 60 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值与 2 号配方比较分别减小了 11.3%和 19.4%,与 1 号配方胶料比较,分别减小了 22.8%和 30.2%。由此说明, NR/TPI/HVBR 并用胎面胶可实现减小滚动阻力和提高抗湿滑性兼备。

2.2 SBR 体系胎面胶

SBR1712/SBR1500 是轿车子午线轮胎胎面胶的一个典型配合,其最大特点是抗湿滑性(牵引力)优异,耐磨性、耐热性及综合力学性能也较好,然而,其滚动阻力和生热大也是其最大的缺憾。以前的研究采用 20 份 TPI 替代其中的 SBR1500 即 SBR1712/SBR1500/TPI 并用(并用比为 60/20/20)作为胎面胶配方,试制了少量的 175/70 RT13 轿车半钢子午线轮胎,高速性能试验(速度为 190 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$)和耐久性能试验(时间为 120 h)合格,里程试验超过 10 万 km,节油率达到 2.23%,取得了一定的效果。然而如何在保持抗湿滑性的前提下进一步降低滚动阻力和生热,仍然是需要深入研究解决的问题。根据前文^[4]的研究结果,采用 HVBR 替代 SBR1500(6 号配方)制备胎面胶,研究其力学性能及动态粘弹性,试验结果见表 2 和图 2。

由表 2 和图 2 可见,4 号配方胶料的综合物理性能较好,特别是高抗湿滑性(0 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值为 0.766)和良好的耐磨性和抗屈挠疲劳性,但其滚动阻力和生热较大,其 60 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$

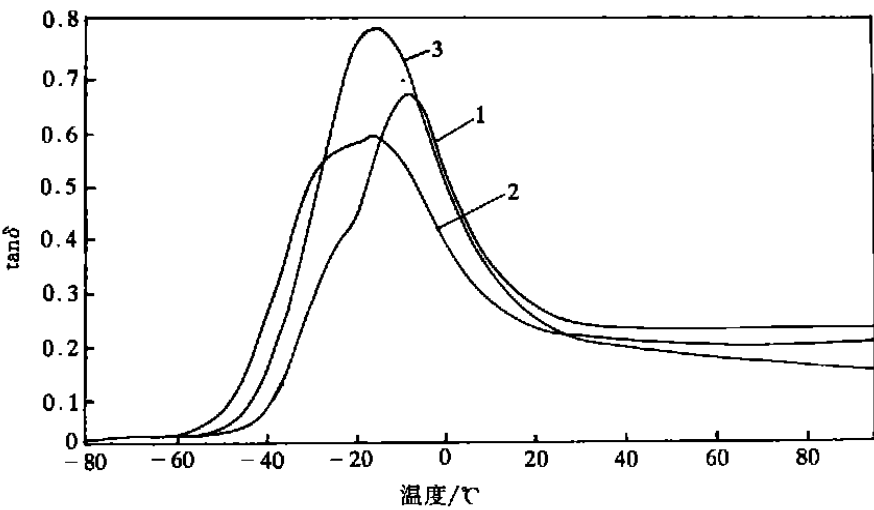


图 1 NR 体系胎面胶的 $\tan \delta$ 温度曲线
1—1 号配方; 2—2 号配方; 3—3 号配方

值分别达到 0.273 和 0.269。与 4 号配方比较, 5 号配方胶料的各项物理性能无明显变化, 抗屈挠疲劳性有所提高, 滚动阻力和生热得到一定程度的改善, 60 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值分别降低了 6.6% 和 10.0%, 然而表征胶料抗湿滑性的 0 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值也降低了 20%; 6 号配方胶料的滚动阻力和生热又有进一步减小, 与 5 号配方比较, 分别降低 5.5% 和 6.6%, 与 4 号配方比较, 降低了 11.7% 和 16.0%。从 0 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$ 值分析, 6 号配方比 5 号配方小, HVBR 并未起到提高抗湿滑性的作用, 然而仔细分析图 2 的 $\tan \delta$ 温度曲线可以发现, 6 号与 5 号配方曲线在 4 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 有两个交点, 在 4~40 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 6 号配方曲线处于 5 号配方曲线的上方并保持一定距离, 因此, 从 0~30 $^{\circ}\text{C}$ 之间的 $\tan \delta$ 值的平均值分析, 6 号配方明显高于 5 号配方, 说明实际上 HVBR 起到了改善 SBR/TPI 并用胶抗湿滑性的作用。从抗屈挠耐疲劳性分析, 6 号配方也明显优于 4 号和 5 号配方。虽然从数据分析, 6 号配方胶料的阿克隆磨耗量大于 4 号和 5 号配方, 但仍属于耐磨性好的范围(小于 0.1 cm^3)。

以上研究表明, 3 号和 6 号配方胶料均可获得滚动阻力与抗湿滑性的良好兼备, 对发展高速节能轮胎或绿色环保型轮胎是有很重要价值的。相比较而言, 3 号配方胶料具有更低的滚动阻力与动态生热(3 号配方胶料 60 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan \delta$

值分别为 0.173 和 0.162, 而 6 号配方胶料分别为 0.241 和 0.226, 分别减小 28.2% 和 28.3%), 即更为节能; 而 6 号配方胶料在抗湿滑性、抗屈挠疲劳性、耐磨性和耐热性等方面均优于 3 号配方。

表 2 以 SBR 为主胎面胶的物理性能

项 目	配方编号		
	4	5	6
橡胶用量/份			
SBR 1712	60	60	60
SBR 1500	40	20	0
HVBR	0	0	20
TPI	0	20	20
100%定伸应力/MPa	2.12	2.18	2.14
300%定伸应力/MPa	9.88	11.76	11.31
拉伸强度/MPa	21.98	20.26	18.16
扯断伸长率/%	500	450	430
扯断永久变形/%	20	22	24
邵尔 A 型硬度/度	68	70	71
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	45.00	47.18	40.20
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.061 1	0.069 0	0.088 2
回弹值/%			
23 $^{\circ}\text{C}$	30	29	26
70 $^{\circ}\text{C}$	41.5	42.0	40.0
屈挠次数 $\times 10^{-4}$			
1 级裂口	16.2	25.2	36.0
6 级裂口	18.0	28.8	38.8
$\tan \delta$ 值			
0 $^{\circ}\text{C}$	0.766	0.613	0.572
60 $^{\circ}\text{C}$	0.273	0.255	0.241
80 $^{\circ}\text{C}$	0.269	0.242	0.226

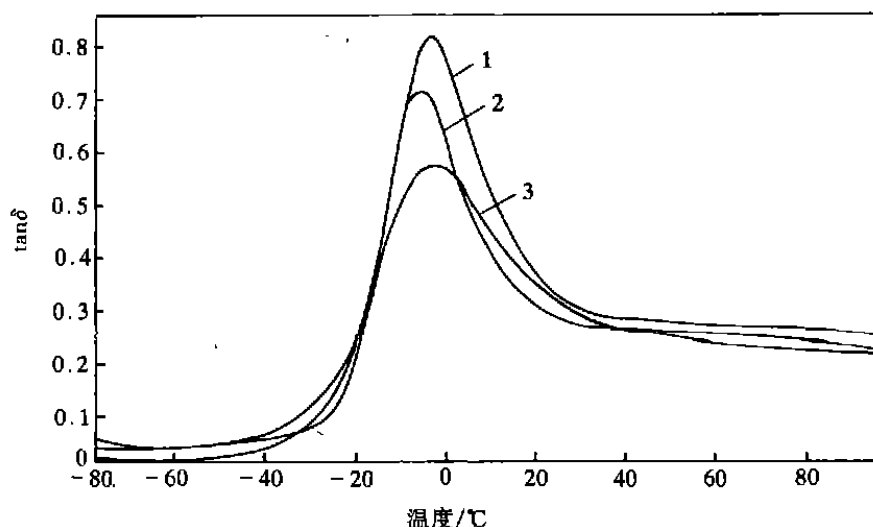


图2 SBR体系胎面胶的 $\tan \delta$ 温度曲线

1—4号配方; 2—5号配方; 3—6号配方

从尽量提高SR使用比例、减小NR用量方面考虑, 6号配方更具实际意义, 研究重点应放在进一步降低其滚动阻力和生热, 这方面潜力也还是有的, 如改变TPI/HVBR的用量和比例, 改变补强和填充体系, 改进工艺条件以及采用滚动阻力较小的S-SBR等。可以预期, 通过不断深入研究, 这种新型胎面胶配合会实现其应用价值。

3 结论

(1) NR/TPI/HVBR(并用比为60/20/20)胎面胶配方, 与NR/SBR1500(并用比为60/40)传统配方比较, 其滚动阻力降低22.8%, 动态生热减小30.2%, 而抗湿滑性可基本得到保持; 与NR/SBR1500/TPI(并用比为60/20/20)低滚动阻力配方比较, 可以完全弥补因使用TPI引起的抗湿滑性损失, 同时还可进一步降低滚动阻力和生热。

(2) SBR1712/TPI/HVBR(并用比为60/20/20, 其中SBR1712以干胶计)胎面胶配方, 与

SBR1712/SBR1500(并用比为60/40)胎面胶比较, 其滚动阻力可减小11.7%, 动态生热降低16.0%, 抗湿滑性也有较高的保持率, 是对TPI应用于SBR体系胎面胶(SBR1712/SBR1500/TPI并用比为60/20/20)的进一步改良。

(3) NR/TPI/HVBR并用胎面胶与SBR/TPI/HVBR比较, 前者具有更低的滚动阻力和生热, 而后者具有更好的抗湿滑性和抗屈挠疲劳性、耐磨性及耐热性, 都是低滚动阻力和抗湿滑性良好兼备的胎面胶新材料。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR共混物的性能[J]. 橡胶工业, 2001, 48(12): 709-712.
- [3] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/NR共混物的性能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(1): 5-8.
- [4] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/SBR共混物的性能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(2): 69-72.

收稿日期: 2001-09-20

Application of TPI/HVBR blend to tread

HUANG Bao-chen¹, ZHANG Wen-yu¹, 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: TPI and/or HVBR were used to replace or partly replace SBR1500 in the traditional NR/

SBR1500 (60/40) and SBR1712/SBR1500 (60/40) tread compounds. The physical properties and dynamic viscoelasticity of various blend compounds were investigated. The results showed that the test tread compounds with TPI and/or HVBR possessed satisfactory mechanical properties, increased modulus and flex fatigue property, significantly reduced rolling resistance and dynamic heat build-up, and better wet traction, and by comparison, NR/TPI/HVBR tread compound had lower rolling resistance and heat build-up, and SBR/TPI/HVBR tread compound had better wet traction, flex fatigue property and wear resistance.

Keywords: TPI; HVBR; NR; SBR; tread

高级别阻燃整芯输送带覆盖胶
中图分类号: TQ336.2 文献标识码: B

我国煤矿井下用低级别输送带主要采用整芯带,高级别(1400S 以上)则主要采用钢丝绳芯带。随着整芯带技术水平的提高,高级别阻燃整芯输送带也越来越普遍地被采用。本工作研制了适用于高级别阻燃整芯输送带的覆盖胶。

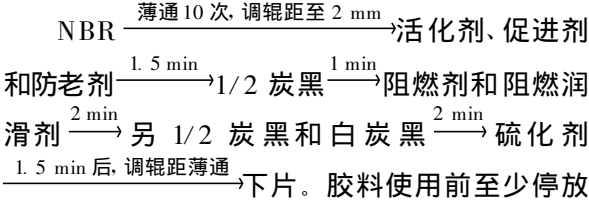
1 胶料配方

覆盖胶配方设计中要注意以下几点:

- (1)胶料中的阻燃剂对胶料物性有较大损害。在保证输送带安全性能的基础上,应尽量减小阻燃剂用量。
- (2)采用可产生协同效应的多种阻燃剂并用。
- (3)加入少量阻燃润滑剂可以改善阻燃剂在胶料中的分散效果,从而减小阻燃剂总用量。但阻燃润滑剂会减小胶料表面摩擦系数,因此其用量一般为 1~2 份。
- (4)中超耐磨炭黑粒径小,补强效果好,但分散性较差,用量过多时,酒精喷灯燃烧结果较差;白炭黑对 NBR 的补强效果也不错,但不及中超耐磨炭黑。将两者并用应可获得较好的效果。

综合考虑后,确定覆盖胶配方为: NBR 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;促进剂 CBS 1~1.5;促进剂 DM 0.8~1.5;防老剂 RD 2;炭黑 N220 30;超细氢氧化铝 20~25;氯化石蜡 70 10~15;十溴二苯醚 5~10;阻燃剂 TCEP 10;氧化锑 5;硼酸锌 10~15;阻燃润滑剂 WB-16 1~2;白炭黑 20;硫黄 1.5~2.5。

2 胶料开炼机制作工艺



4 h。

3 胶料和成品性能

覆盖胶胶料和输送带成品性能测试结果如表 1~3 所示。表中指标均为 MT 147—95 之规定值。

表 1 覆盖胶胶料物理性能

性 能	实测	指标
邵尔 A 型硬度/度	61	60±5
300%定伸应力/MPa	8.57	—
拉伸强度/MPa	15.14	—
扯断伸长率/%	415	—
阿克隆磨耗量/cm ³	0.46	<0.7

注: 硫化条件为 150℃×30 min。

表 2 覆盖胶与带芯粘合强度 kN·m⁻¹

覆盖胶片厚度/mm	实测	指标
1	剥不开	≥3.15
2	7.96	≥4.00
3	8.28	≥4.00

注: 采用 1800S 整体带芯(棉纱线和低收缩合成纤维并股成线后编织为整体带芯,并经特殊浸胶工艺处理)。

表 3 成品输送带安全性能

性 能	实测	指标
覆盖胶酒精喷灯燃烧试验火星持续时间/s		
最大值	0.3	—
平均值	0.1	—
输送带酒精喷灯燃烧试验火星持续时间/s		
最大值	1.5	<10
平均值	0.5	<3
表面电阻/Ω	2.8×10 ⁵	≤3.0×10 ⁸
辊筒摩擦试验表面温度/℃	187(无火星)	≤325(无火星)

注: 采用 1800S 整体带芯,上下覆盖胶厚度分别为 3 和 2 mm。

(安徽天地人集团 潘 登供稿)