

丁腈橡胶改性白炭黑对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响

孙举涛, 孙连文, 赵树高

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究丁腈橡胶(NBR)改性白炭黑对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响。结果表明:随着 NBR1846 用量的增大,胶料的门尼粘度增大, t_{s1} 和 t_{90} 缩短;采用先混炼 NBR 和白炭黑再加天然橡胶的工艺,且 NBR1846 用量为 8 份时,硫化胶的物理性能较好,阿克隆磨耗量较小,压缩生热较低,抗湿滑性能较高,滚动阻力较低;NBR3305 的改性效果优于 NBR1846。

关键词:丁腈橡胶;白炭黑;改性;载重子午线轮胎;胎面胶;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)10-0597-04

目前白炭黑-硅烷偶联剂体系已经在半钢子午线轮胎中得到了广泛的应用,但是该体系在提高胶料抗湿滑性能、降低滚动阻力的同时,却使胶料的耐磨性能尤其是长期耐磨性能下降。耐磨性能对于全钢载重子午线轮胎非常重要,因此白炭黑-硅烷偶联剂体系在全钢载重子午线轮胎中的应用受到了很大限制。

近年来开发新型白炭黑表面改性体系已受到广泛的关注。许体文等^[1]以环氧化天然橡胶(ENR)为改性剂制备了白炭黑/丁苯橡胶(SBR)复合材料,研究表明,加入适量的 ENR 可改善填料在橡胶基体中的分散性,提高复合材料的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能,在降低动态疲劳生热的同时可明显改善抗湿滑性能。宁凯军等^[2-3]在天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)的炭黑胶料中加入丁腈橡胶(NBR),试验结果表明,NBR 的加入对并用胶的物理性能影响不大,但可提高胶料的抗湿滑性能,降低滚动阻力。S. S. Choi 等^[4-6]研究了丙烯腈改性 SBR 和 NBR 改性 SBR/白炭黑,结果表明,适量极性橡胶可以加快硫化速率,增大结合橡胶含量,改善填料分散

性以及提高耐磨性能等。

本工作以 NBR 作为白炭黑的表面改性剂,利用 NBR 的氰基与白炭黑表面羟基的强相互作用来改性白炭黑,并通过 NBR 与 NR 共硫化作用,提高白炭黑与 NR 的相互作用,从而在大分子尺度下构建白炭黑与 NR 界面,为开发新型价廉的白炭黑改性剂提供理论和实践依据。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,3[#]烟胶片,马来西亚产品;NBR,牌号 1846 和 3305,丙烯腈质量分数分别为 0.18 和 0.33,德国朗盛公司产品;白炭黑,牌号 1165MP,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

以全钢载重子午线轮胎胎面胶配方为基础,用 NBR 部分替代 NR,白炭黑全部替代炭黑。

试验配方为:NR/NBR 100,白炭黑 55,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,偶联剂 Si69 4.4,分散剂 GE3082 1,防老剂 3,防焦剂 CTP 0.3,硫黄 1.2,促进剂 NS 1.5,促进剂 D 1。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175BC 型两辊开炼机,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;EKT-2001M 型门

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372128);绿色轮胎与橡胶协同创新中心开放课题(2014GTR0004)

作者简介:孙举涛(1977—),男,山东即墨人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡胶加工和橡胶材料高性能化方面的研究。

尼粘度仪,中国台湾晔中科技股份有限公司产品; LX-A 型橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂产品; GT-AI-7000S 型电子拉力机、GT-RH-2000 型压缩生热试验机、GT-7012-A 型阿克隆磨耗机和 GT-7012-D 型 DIN 磨耗机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; JC-1007 型橡胶冲击弹性试验机,精诚测试仪器(上海)有限公司产品; DMTS 动态力学分析仪(DMA),德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

试验采用两种混炼工艺。工艺 I:混炼初始温度为 90 ℃,加料顺序为 NR 和 NBR $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 白炭黑和分散剂 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 小料和促进剂 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 排胶。工艺 II:混炼初始温度为 110 ℃,加料顺序为 NBR 和 1/2 白炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 将温度调至 90 ℃ $\rightarrow$ NR $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 1/2 白炭黑和分散剂 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 小料和促进剂 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 排胶。

胶料在密炼机中混炼后在开炼机上加入硫黄(吃完料后左右各割 3 刀),薄通打 6 次三角包,排气下片。混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 160 ℃ $\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

硫化特性、物理性能和耐磨性能等均按相应的国家标准进行测试。其中,压缩生热性能采用压缩生热试验机进行测试,测试条件为:冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,压缩频率 30 Hz,温度 55 ℃。动态力学性能采用动态力学分析仪对硫化胶进行测试,测试条件为:频率 10 Hz,温度范围 -60~+90 ℃,升温速率 3 ℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

混炼工艺对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 混炼工艺对胶料门尼粘度和硫化特性的影响						
项 目	工艺 I			工艺 II		
NBR1846 用量/份	4	8	12	4	8	12
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	45.8	47.1	48.7	53.6	58.1	61.0
硫化仪数据(160 ℃)						
t_{s1}/s	178	162	140	120	116	112
t_{90}/s	522	518	460	376	337	331

从表 1 还可以看出:随着 NBR1846 用量的增大,两种混炼工艺胶料的门尼粘度均有所增大,且工艺 II 胶料的门尼粘度明显大于工艺 I 胶料。胶料门尼粘度增大,说明白炭黑与橡胶的相互作用增强,因此采用工艺 II 可以更有效地提高白炭黑与橡胶的相互作用。

从表 1 还可以看出:随着 NBR1846 用量的增大,胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 稍有缩短;混炼工艺对胶料硫化特性的影响较大,工艺 II 胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 明显低于工艺 I 胶料。这是因为采用工艺 I 时,NBR 改性白炭黑是通过在混炼过程中 NBR 迁移到白炭黑表面并产生作用,而 NBR 的迁移需要时间,且受到基体橡胶的阻碍;而采用工艺 II 时,将 NBR 与白炭黑先在高温下共混,可以有效提高 NBR 与白炭黑的相互作用,白炭黑表面包覆的 NBR 量大,可以减少白炭黑对促进剂的吸附,因此可有效提高混炼胶的硫化速度、缩短硫化时间。

2.2 物理性能

混炼工艺对硫化胶物理性能的影响见表 2。

表 2 混炼工艺对硫化胶物理性能的影响						
项 目	工艺 I			工艺 II		
NBR1846 用量/份	4	8	12	4	8	12
邵尔 A 型硬度/度	65	67	68	69	69	67
300%定伸应力/MPa	6.6	12.3	12.4	12.4	12.6	12.2
拉伸强度/MPa	22.2	26.9	26.1	24.2	27.2	24.6
拉断伸长率/%	608	572	544	512	534	506
撕裂强度/(kN $\cdot\text{m}^{-1}$)	43	43	37	48	48	50
回弹值/%	41	39	37	46	44	41

从表 2 可以看出:随着 NBR1846 用量的增大,工艺 I 硫化胶的硬度和 300%定伸应力增大,而回弹值减小;当 NBR1846 用量为 8 份时,两种混炼工艺硫化胶的物理性能均较好;工艺 II 硫化胶的物理性能优于工艺 I 硫化胶,说明采用工艺 II 有助于 NBR 与白炭黑的充分结合,从而减轻白炭黑的团聚,提高白炭黑与橡胶的相互作用。

2.3 耐磨性能和压缩生热性能

混炼工艺对硫化胶耐磨性能和压缩生热性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出:随着 NBR1846 用量的增大,硫化胶的耐磨性能总体下降,但相差不大;混炼工艺对耐磨性能的影响较大,工艺 II 硫化胶的

表 3 混炼工艺对硫化胶耐磨性能和压缩生热性能的影响

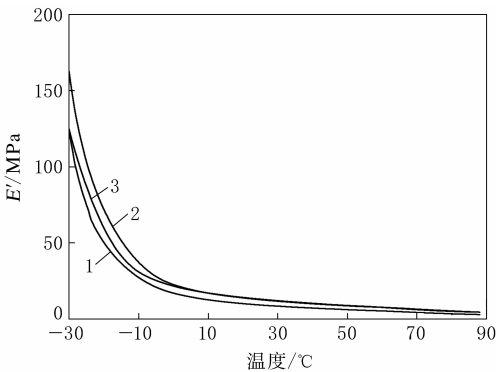
项 目	工艺 I			工艺 II		
NBR1846 用量/份	4	8	12	4	8	12
阿克隆磨耗量/cm ³	0.429	0.450	0.460	0.358	0.354	0.340
DIN 磨耗量/cm ³	0.095	0.091	0.134	0.083	0.096	0.094
压缩疲劳温升/℃	19.2	22.3	23.4	18.2	20.6	22.7

阿克隆磨耗量明显小于工艺 I 硫化胶,但 DIN 磨耗量相差不大(NBR1846 用量为 12 份时除外)。

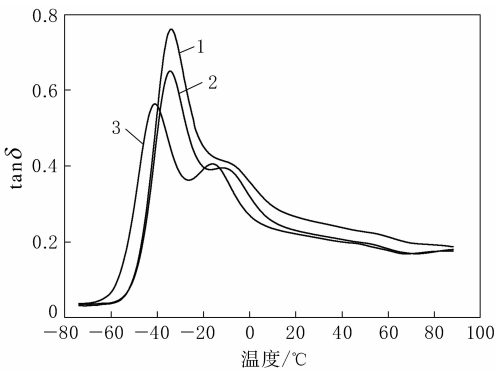
从表 3 还可以看出:随着 NBR1846 用量的增大,硫化胶的压缩温升提高,这是由于 NBR 极性较高使分子间的摩擦力较大的缘故;混炼工艺对压缩温升的影响较大,工艺 II 硫化胶的压缩温升低于工艺 I 硫化胶,这可能与采用工艺 II 时白炭黑分散较好有关。

2.4 动态力学性能

采用混炼工艺 II,NBR1846 用量对硫化胶储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)与温度关系曲线的影响如图 1 所示。



(a) E' -温度曲线



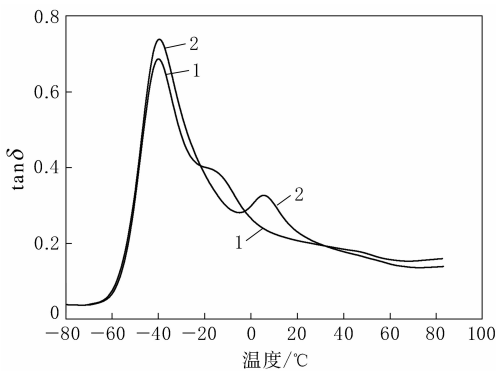
(b) $\tan\delta$ -温度曲线

NBR1846 用量/份:1—4;2—8;3—12。

图 1 NBR1846 用量对硫化胶 E' 和 $\tan\delta$ 与温度关系曲线的影响

从图 1(a)可以看出,当 NBR1846 用量为 8 份时,硫化胶在高弹态时的 E' 最大。硫化胶在高弹态下的 E' 越大,则轮胎的可操纵性越高。从图 1(b)可以看出,当 NBR1846 用量为 8 份时,硫化胶在 0℃ 下的 $\tan\delta$ 值较大,而在 60℃ 下的 $\tan\delta$ 值较小,说明在此 NBR 用量下胎面胶既具有较高的抗湿滑性能,又具有较低的滚动阻力。

从图 1 还可以看出,当以 NBR1846 为改性剂时,NBR1846 的 $\tan\delta$ 峰值所对应的温度略低于 0℃。选择丙烯腈含量稍高的 NBR3305 为改性剂,固定 NBR 用量为 8 份,采用工艺 II,NBR1846 和 NBR3305 对硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图 2 所示。



1—NBR1846;2—NBR3305。

图 2 两种 NBR 对硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

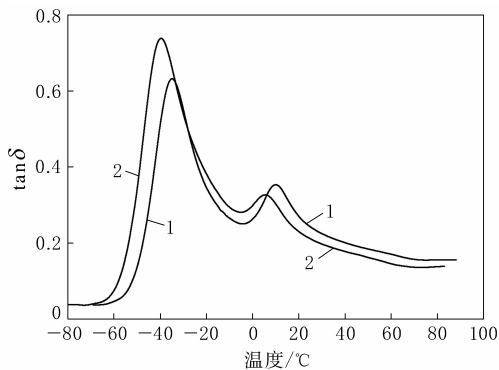
从图 2 可以看出,NBR3305 改性白炭黑的胶料在 0℃ 下的 $\tan\delta$ 值较高,而在 60℃ 下的 $\tan\delta$ 值较低,说明以 NBR3305 改性的白炭黑应用于胎面胶中具有更高的抗湿滑性能和更低的滚动阻力。

当 NBR3305 用量为 8 份时,两种混炼工艺对硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,与工艺 I 胶料相比,工艺 II 胶料在 0℃ 下的 $\tan\delta$ 值较高,而在 60℃ 下的 $\tan\delta$ 值较低,说明采用工艺 II 时胎面胶的动态力学性能更优。

3 结论

(1)随着 NBR1846 用量的增大,胶料的门尼粘度增大, t_{s1} 和 t_{90} 缩短;采用工艺 II,可以有效提高 NBR 与白炭黑的相互作用,减轻白炭黑对促



1—工艺 I; 2—工艺 II。

图 3 两种混炼工艺对 NBR3305 硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

进剂的吸附。

(2) NBR1846 用量为 8 份时, 硫化胶具有较好的物理性能; 工艺 II 硫化胶的物理性能优于工艺 I 硫化胶, 此时硫化胶的阿克隆磨耗量较小, 压缩生热较低。

(3) 采用工艺 II、NBR 用量为 8 份时, 硫化胶具有较高的抗湿滑性能以及较低的滚动阻力, 且 NBR3305 的改性效果优于 NBR1846; NBR3305 用量为 8 份时, 工艺 II 胶料的动态力学性能优于

工艺 I 胶料。

参考文献:

- [1] 许体文, 贾志欣, 贾德民, 等. 环氧化天然橡胶改性的丁苯橡胶/白炭黑复合材料的形态和性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(4): 291-295.
- [2] 宁凯军, 王小萍, 胡国栋, 等. NBR 在 NR/BR 并用胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2001, 48(11): 600-604.
- [3] 严志云, 宁凯军, 姜其斌, 等. NR/BR/NBR 并用胶的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2003, 50(7): 389-392.
- [4] Choi S S, Chung K H, Nah C. Improvement of Properties of Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Compounds Using Acrylonitrile-Styrene-Butadiene Rubber (NSBR) [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2003, 14(8): 557-564.
- [5] Choi S S. Improvement of Properties of Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds Using Acrylonitrile-Butadiene Rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 79(6): 1127-1133.
- [6] Mathew G, Huh M Y, Rhee J M, et al. Improvement of Properties of Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber Composites through Plasma Surface Modification of Silica [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15(7): 400-408.

收稿日期: 2015-04-26

Effect of NBR Modified Silica on Properties of Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

SUN Ju-tao, SUN Lian-wen, ZHAO Shu-gao

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

Abstract: The effect of NBR modified silica on the properties of the tread compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, as the addition level of NBR1846 increased, the Mooney viscosity of the tread compound increased, and t_{s1} and t_{90} were shortened. When NBR was mixed with silica first, and the addition level of NBR1846 was 8 phr, the vulcanizates showed better physical properties, lower Akron abrasion loss, lower heat build-up, higher wet skid resistance and lower rolling resistance. It was found that the modification effect of NBR3305 was better than that of NBR1846.

Key words: NBR; silica; modification; truck and bus radial tire; tread compound; dynamic mechanical property