

环氧化天然橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

张玲艳

(双钱集团股份有限公司轮胎研究所, 上海 200245)

摘要: 研究环氧化天然橡胶 (ENR) 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 用ENR部分取代天然橡胶 (NR), 胶料的门尼粘度增大, 焦烧时间延长, 强伸性能略有下降, 抗湿滑性能显著改善, 耐磨性能提高, 压缩生热略有升高。

关键词: 环氧化天然橡胶; 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶; 湿抓着性能; 耐磨性能

环氧化天然橡胶 (ENR) 是天然橡胶 (NR) 经环氧化改性而制得的特种橡胶。研究表明: 与NR相比, ENR具有较好的气密性能、耐油性能及抗湿滑性能, 是应用于轮胎胎面胶和气密层胶的一种理想材料。尽管目前ENR价格较NR高, 但由于欧盟标签法规的颁布, 开发低滚动阻力、高抗湿滑性能的高性能轮胎已成为各轮胎公司的主要研究方向, 因此ENR在轮胎中的应用研究也越来越受关注^[1-3]。本工作研究ENR在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR20, 泰国产品; ENR25, 环氧度为25%, Muang Mai Guthrie PCL公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

Φ229 mm开炼机, 上海橡胶机械一厂产品; QLB-D型平板硫化机, 湖州橡胶机械厂产品; MV2000E型门尼粘度仪和MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; LX-A型硬度计, 上海化工机械四厂产品; H10 KS型电子拉力机, 英国Hounsfield公司产品; 动态力学分析仪, Bose公司

表1 试验配方

组 分	A配方	B配方	C配方	D配方
NR	100	70	80	70
ENR	0	30	20	30
炭黑N234	20	20	20	20
白炭黑165GR	30	30	30	30
偶联剂Si69	3	3	0	0
硬脂酸	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3
防老剂	3	3	3	3
硫黄/促进剂	2.5	2.5	2.5	2.5

产品; GT-RH2000型压缩生热仪, 高铁检测仪器有限公司产品; LAT100型磨耗机, 荷兰VMI公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼, 辊温控制在50℃左右, 辊筒速比为1:1.35, 依次加入生胶 (NR经过塑炼)、白炭黑、偶联剂Si69、炭黑和其他小料, 薄通几次后加入硫黄和促进剂。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150℃×30 min。

1.5 性能测试

动态力学性能测试: 采用压缩模式, 应变为0.1%, 频率为10 Hz, 温度为-20~+30℃, 升温速度为2℃·min⁻¹。其他性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。可以看出, ENR部分取代NR, 胶料的门尼粘度和 M_L 增大, 并随着ENR含量增大而增大(分析C和D配方胶料试验数据), 这是由于NR在混炼前经过塑炼, 其门尼粘度低于ENR。另外, ENR部分取代NR后, 胶料的焦烧时间延长, 原因是ENR的硫化点较NR少。

表2 胶料的门尼粘度和硫化特性

项目	A配方	B配方	C配方	D配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	61.2	66.9	76.1	78.6
门尼焦烧时间 t_5 (MS, 125 °C) /min	19.3	23.1	27.2	27.6
硫化仪数据 (150 °C)				
M_L / (dN·m)	3.8	4.4	5.1	5.7
M_H / (dN·m)	29.7	29.8	29.8	29.6
t_{10} /min	4.7	5.1	5.0	5.4
t_{50} /min	6.6	7.1	7.9	8.1
t_{90} /min	10.9	11.2	9.4	9.6

分析B和D配方胶料试验数据可以得出, 偶联剂Si69对胶料的门尼粘度和硫化性能影响显著。含偶联剂Si69胶料的门尼粘度和 M_L 较小, 门尼焦烧时间较短, 硫化速度较慢。

2.2 物理性能

胶料的物理性能如表3所示。可以看出, 与A配方胶料相比, B配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度降低, 表明ENR部分代替NR导致胶料强伸性能损失, 原因是NR经环氧化改性后自补强能力降低, 并且硫化点减少。与C配方胶料相比, D配方胶料的ENR含量增大, 定伸应力提高, 这可能是由于ENR的环氧部分具有极性, 能够与白炭黑表面上的硅羟基形成氢键, 从而增强了ENR与白炭黑的界面结合。另外, 比较A和D配方胶料试验数据可以得出, 采用偶联剂Si69的胶料定伸应力较NR/ENR并用胶大, 说明偶联剂Si69增强了NR与白炭黑的界面结合, 这使NR与白炭黑的界面结合力较ENR高。

2.3 抗湿滑性能

抗湿滑性能是胎面胶的重要性能之一。当

表3 胶料的物理性能

项目	A配方	B配方	C配方	D配方
邵尔A型硬度/度	66	66	60	60
300%定伸应力/MPa	15.4	15.2	9.8	11
拉伸强度/MPa	29.1	28.3	26.2	25.1
拉断伸长率/%	504	464	584	560
拉断永久变形/%	16	20	18	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	74	66	64	64
100 °C × 24 h老化后				
邵尔A型硬度/度	69	71	66	67
300%定伸应力/MPa	17.5	19.4	12.9	14.3
拉伸强度/MPa	28.7	25.2	23.7	23.1
拉断伸长率/%	448	392	480	438
拉断永久变形/%	12	8	14	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	71	61	55	42

扫描频率为1~100 Hz时, 胶料0 °C时的损耗因子($\tan \delta$)可表征抗湿滑性能, 其值越大, 抗湿滑性能越好。

试验胶料0 °C时的 $\tan \delta$ 如图1所示。可以看出, 与A配方胶料相比, B配方胶料0 °C时的 $\tan \delta$ 增大250%, 表明ENR部分代替NR后, 胶料的抗湿滑性能显著提高, 原因是ENR的玻璃化温度远高于NR。另外, 随着ENR用量增大, 胶料的抗湿滑性能提高(分析C与D配方胶料试验数据)。

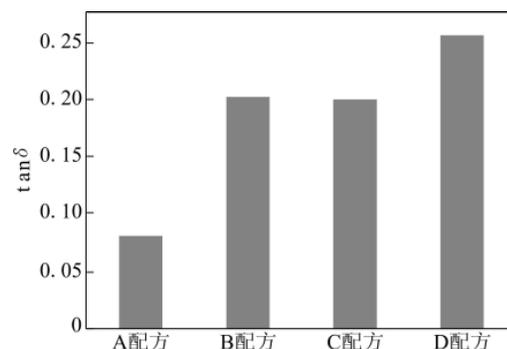


图1 胶料0 °C时的 $\tan \delta$

2.4 压缩生热和耐磨性能

为制备高性能轮胎, 必须在提高胎面胶抗湿滑性能的同时降低滚动阻力和提高耐磨性能。胶料的压缩生热性能和耐磨性能分别如图2和3所示。从图2可以看出, B配方胶料的压缩温升较A配方胶料略高, 说明ENR部分代替NR虽然可以显著提高胶料

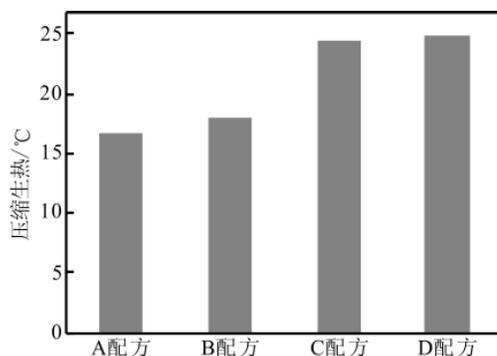


图2 胶料的压缩生热性能

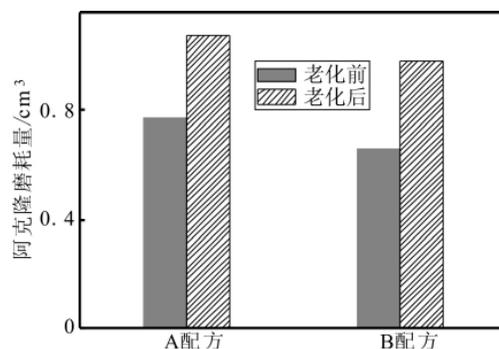


图3 胶料的耐磨性能

的抗湿滑性能,但会造成胶料滚动阻力略有增大。B配方胶料的压缩温升比D配方胶料低6.4 °C,说明偶联剂Si69对并用ENR胶料的滚动阻力影响显著,即对于填充白炭黑的胶料,如并用ENR来提高胎面胶的抗湿滑性能,需同时添加偶联剂Si69来降低胶料的滚动阻力。从图3可以看出,ENR部分代替NR后,胶料的耐磨性能提高。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎面胶中用ENR部分代替NR,胶料的门尼粘度增大,焦烧时间延长,硫化速度减慢,强伸性能略有下降,抗湿滑性能显著提高,耐磨性能改善,压缩温升略有升高。

参考文献:

- [1] 汪月琼,何灿忠,罗勇悦,等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/二氧化硅复合材料微观结构和性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2012,35(6):449-452.
- [2] Cataldo F. Preparation of Silica-based Rubber Compounds without the Use of a Silane Coupling Agent through the Use of Epoxidized Natural Rubber[J]. Macromolecular Material and Engineering, 2002, 287: 348-352.
- [3] Manna A K, De P P, Tripathy D K. Dynamic Mechanical Properties and Hysteresis Loss of Epoxidized Natural Rubber Chemically Bonded to the Silica Surface[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 2171-2177.

Application of Epoxidized Natural Rubber in the Tread Compound of All Steel TBR Tire

Zhang Lingyan

(Tire Institute, Double Coin Holdings Ltd., Shanghai 200245, China)

Abstract: The application of epoxidized natural rubber (ENR) in the tread compound of all-steel TBR tire was experimentally studied. By replacing part of NR with ENR, the Mooney viscosity of the compound increased, the scorch time was extended, the tensile properties decreased slightly, the wet skid resistance was significantly improved, the abrasion resistance was also improved, and the dynamic heat build-up increased slightly.

Keywords: epoxidized natural rubber; TBR tire; tread compound; wet grip performance; wear resistance