

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

刘 凯,赵 焯,赵相帅,王逸文,华 静*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:对钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)部分替代轮胎胎面胶中两种结构的溶聚丁苯橡胶(SSBR2466和SSBR6270M)进行研究。结果表明:与以SSBR2466为主的胶料相比,以SSBR6270M为主的胶料的综合性能更好;采用HVBR部分替代SSBR6270M,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,硫化胶的压缩疲劳性能和耐磨性能提高,生热和滚动阻力明显降低,抗湿滑性能和耐老化性能相差不大。

关键词:高乙烯基聚丁二烯橡胶;溶聚丁苯橡胶;胎面胶;生热;滚动阻力

中图分类号:TQ333.1/2;U463.341 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)07-00-05

随着交通运输业和高速公路的发展,高性能轮胎的需求快速增长。滚动阻力、耐磨性能和抗湿滑性能是轮胎使用过程中重要的3项性能^[1-2],它们之间存在相互制约关系,难以同时改善^[3-4]。很多轮胎生产企业采用溶聚丁苯橡胶(SSBR)替代乳聚丁苯橡胶(ESBR)以降低轮胎滚动阻力并保证其物理性能^[5-10]。

钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)是采用钼系催化剂、以配位聚合方式合成的丁二烯橡胶。HVBR分子链上含有较多的侧乙烯基基(乙烯基质量分数在0.80以上),且1,2-结构为无规分布的无定型结构^[11-15],因此HVBR在滚动阻力、耐磨性能和抗湿滑性能方面具有较好的平衡,可以部分替代SSBR用于轮胎生产,使轮胎性能达到绿色环保要求并降低使用成本,这符合当今倡导的低碳经济发展理念。

本工作在轮胎胎面胶中采用HVBR部分替代SSBR,对胶料的加工性能、物理性能和动态力学性能进行研究,其中SSBR选用不同结构SSBR(SSBR6270M和SSBR2466)进行对比,以期得到具有最佳性能的轮胎胎面胶。

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2016EMM03)

作者简介:刘凯(1991—),男,山东青岛人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的改性、结构和性能研究。

*通信联系人(huajing72@qust.edu.cn)

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号SSBR2466,台橡股份有限公司产品;牌号SSBR6270M,充油量为37.5份,韩国锦湖石油化学公司产品。HVBR,中国石化齐鲁橡胶厂产品。天然橡胶(NR),SMR3,马来西亚产品。白炭黑Zeosil 165MPJ,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。偶联剂Si69,南京曙光硅烷化工有限公司产品。炭黑N330,青岛德国赛化学有限公司产品。氧化锌,天津博易橡胶药剂有限公司产品。环保芳烃油,芳烃质量分数为0.67,中国石化济南炼油厂产品。微晶蜡111和防老剂4020,青岛昂记橡胶科技有限公司产品。防老剂RD,青岛华恒助剂有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方					份
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
SSBR6270M(以干胶计)	55	40	0	0	
SSBR2466	0	0	55	40	
HVBR	0	15	0	15	
NR	45	45	45	45	

注:配方其余组分和用量为氧化锌 3.5,硬脂酸 2,白炭黑 70,偶联剂Si69 5.6,炭黑N330 4,环保芳烃油 15,防老剂4020 2,防老剂RD 2,微晶蜡111 2,硫黄 1.8,促进剂NS 1.9,促进剂D 1.8。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品; $\Phi 160 \times 320$ mm双辊开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;XLZ-25T型平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;Vertex70型红外光谱(IR)仪,德国Bruker公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-AT-7000M型电子拉力机、GT-7042-RE型弹性试验机、GT-7012-D型DIN磨耗试验机、GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机、GT-RH-2000N型橡胶压缩生热试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;BM-III型摆式摩擦系数测定仪,江苏省沐阳智能仪器仪表研究所产品;401A型老化试验箱,上海市实验一七四总厂产品;Q800型动态热力学分析仪(DMA),美国TA公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼工艺为:在密炼机内先加入HVBR和SSBR,再依次加入NR、白炭黑、炭黑及小料,混炼均匀后排胶,在开炼机上加促进剂和硫黄,混炼均匀,薄通6次,下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $145^\circ\text{C}/15\text{ MPa} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1) 微观结构。采用红外光谱仪在全反射模式下测试生胶的微观结构,其不同结构单元的摩尔分数计算公式如下^[16]:

$$C_1 = 17\,667D_{738}/A$$

$$C_2 = 4\,741.4D_{967}/A$$

$$C_3 = 3\,673.8D_{911}/A$$

$$A = 17\,667D_{738} + 4\,741.4D_{967} + 3\,673.8D_{911}$$

式中, C_1 、 C_2 、 C_3 分别为顺式-1,4-结构、反式-1,4-结构和1,2-结构的摩尔分数,17 667、4 741.4和3 673.8为吸收系数, D 为峰面积。

(2) 压缩疲劳性能。按照GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第2部分:压缩屈挠试验》测试硫化胶的压缩疲劳性能。采用高为25 mm、直径为18 mm的圆柱形试样,测试条件为试验温度 55°C ,负荷 1 MPa,冲程 4.45 mm,压缩频率 30 Hz,结果取3个试样的平均值。

(3) 动态力学性能。采用DMA仪测定硫化胶

的动态力学性能。测试条件为频率 10 Hz,升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,最大动态负荷 2 N,最大振幅 $15\text{ }\mu\text{m}$,温度范围 $-80 \sim +80^\circ\text{C}$,拉伸形变模式。

(4) 抗湿滑性能。按照JJG(交通)053—2009《摆式摩擦系数测定仪》,采用摆式摩擦系数测定仪测试硫化胶的抗湿滑性。测试条件为侧倾角 16° ,负荷 75 N。

(5) 胶料其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SSBR和HVBR生胶的微观结构

SSBR和HVBR生胶的红外光谱如图1所示。

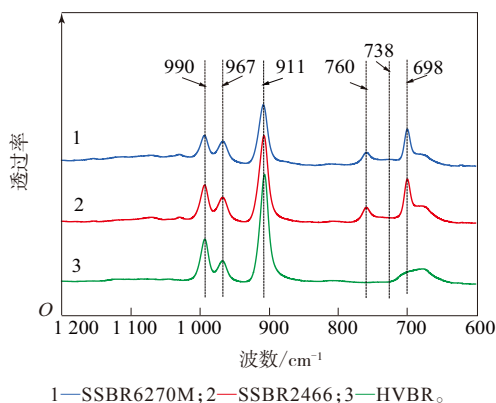


图1 SSBR和HVBR的红外光谱

从图1可以看出:对3种生胶来说,—CH=CH₂ (1,2-结构)上C—H键的面外弯曲振动峰出现在990和911 cm^{-1} 处;反式-1,4-结构双键上C—H键的面外弯曲振动峰出现在967 cm^{-1} 处;对SSBR6270M和SSBR2466来说,单取代苯环上氢的面外弯曲振动峰出现在760和698 cm^{-1} 处;顺式-1,4-结构双键上C—H键的面外弯曲振动峰出现在738 cm^{-1} 处,而顺式-1,4-结构的特征峰一般在738 cm^{-1} 处,特征峰位移主要是受橡胶大分子链无规结构的影响。

采用基线法^[16]计算各微观结构含量,结果如表2所示。

从表2可以看出:与SSBR6270M相比,SSBR2466生胶的结合苯乙烯摩尔分数较低,1,2-结构含量相对较高,且顺式-1,4-结构和反

表2 SSBR和HVBR的微观结构对比

项 目	SSBR6270M	SSBR2466	HVBR
充油量/份	37.5	0	0
结合苯乙烯摩尔分数	0.25	0.21	0
1,2-结构摩尔分数	0.630	0.680	0.858
顺式-1,4-结构摩尔分数	0.152	0.170	0
反式-1,4-结构摩尔分数	0.218	0.150	0.142

式-1,4-结构含量相差不大;SSBR6270M属于充油SSBR,且1,4-结构主要以反式结构为主;HVBR的1,2-结构质量分数较高,达0.858。

2.2 混炼胶性能

混炼胶的硫化特性如表3所示。

表3 混炼胶的硫化特性(145 °C)

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
t_{10}/min	2.53	0.53	0.48	0.39
t_{90}/min	21.60	20.40	11.20	9.50
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.8	9.1	9.2	7.9
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	23.0	24.2	26.4	24.9
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.2	15.1	17.2	17.0

从表3可以看出:与以SSBR6270M为主的1[#]配方混炼胶相比,以SSBR2466为主的3[#]配方混炼胶 t_{10} 和 t_{90} 明显较短, F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 较大;采用HVBR分别部分替代SSBR6270M和SSBR2466,混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 均缩短,说明加入HVBR缩短了混炼胶的焦烧时间,提高了混炼胶的硫化速度,这与HVBR分子链中含有大量的侧乙烯基有关;采用HVBR部分替代SSBR6270M,混炼胶的 F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 增大,说明胶料的交联程度增大;采用HVBR部分替代SSBR2466,混炼胶的 F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 减小,说明胶料加工过程中能量损耗小。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,与以SSBR6270M为主的1[#]配方硫化胶相比,以SSBR2466为主的3[#]配方硫化胶定伸应力、拉伸强度、撕裂强度较高,拉伸伸长率较大。采用HVBR部分替代SSBR的2[#]和4[#]配方硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度分别高于1[#]和3[#]配方硫化胶,说明并用HVBR的硫化胶有较高的强度和刚度;抗湿滑性能低于1[#]和3[#]配方硫化胶,这是因为侧乙烯基对抗湿滑性能的贡献比苯环小;压缩疲劳温升和永久变形、DIN磨耗量分别小

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	65	67	71	68
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.156	1.146	1.155	1.145
100%定伸应力/MPa	1.36	1.32	1.71	1.62
300%定伸应力/MPa	3.67	4.02	4.98	6.35
拉伸强度/MPa	12.3	15.6	18.9	20.1
拉伸伸长率/%	673	733	729	667
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	35	42	56	53
回弹值/%	32	34	31	33
压缩疲劳性能				
压缩疲劳温升/°C	49.2	35.8	37.9	35.5
永久变形/%	3.93	3.31	4.04	3.67
DIN磨耗量/ cm^3	0.255	0.207	0.144	0.143
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.36	0.27	0.22	0.25
抗湿滑性能指数/%	74	68	71	63

于1[#]和3[#]配方硫化胶,其中,采用HVBR部分替代SSBR2466的4[#]配方硫化胶的耐压缩疲劳性能和耐磨性能最佳,可以满足高性能轮胎低生热和高耐磨的要求,保证轮胎使用寿命。

2.3.2 耐热老化性能

硫化胶的耐热老化性能如表5所示。

表5 硫化胶的耐热老化(100 °C×48 h)性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
100%定伸应力变化率/%	+82.5	+81.9	+73.1	+73.5
300%定伸应力变化率/%	+100.3	+101.5	+97.4	+71.5
拉伸强度变化率/%	+4.1	-1.3	-11.1	-9.5
拉伸伸长率变化率/%	-24.8	-27.0	-34.3	-43.1

从表5可以看出:以SSBR6270M为主的1[#]配方硫化胶的耐热老化性能优于以SSBR2466为主的3[#]配方硫化胶,这是因为SSBR6270M分子链中的双键含量较小,而苯环含量较大;采用HVBR部分替代SSBR6270M的2[#]配方硫化胶与未加入HVBR的1[#]配方硫化胶的耐热老化性能相差不大。

2.3.3 动态力学性能

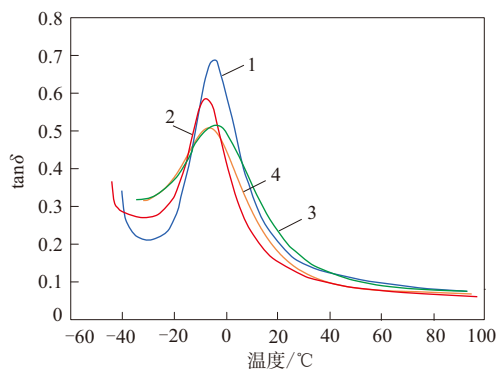
硫化胶的动态粘弹性能参数可以用于预测和分析轮胎的使用性能(如表6所示)。0和30 °C时的 $\tan\delta$ 可以用来分别表征轮胎的抗湿滑性能和抗干滑性能,其值越大越好。60 °C时的 $\tan\delta$ 可以用来表征轮胎的动态生热和滚动阻力,其值越小表明轮胎生热和滚动阻力越低。一般来说,硫化胶0 °C时的 $\tan\delta$ 受橡胶分子链结构的制约而难以调整,而通过调整配方中各组分的用量可使胶料60

℃时的 $\tan\delta$ 达到最小值。根据对国外高性能子午线轮胎的剖析研究,60℃时的 $\tan\delta$ 的最佳范围为0.15~0.20,较小的60℃时的 $\tan\delta$ 虽然有利于降低胶料滚动阻力,但要同时保证胶料较好的抗湿滑性能则有相当大的难度^[17]。

表6 轮胎使用性能与硫化胶动态粘弹性参数的关系

轮胎性能	动态粘弹性参数	参数期望值
湿牵引性能	0℃时的粘性模量(G'')或损耗因子($\tan\delta$)	大
湿操作性能	0℃时的 G'' 或 $\tan\delta$	大
干牵引性能	室温下的 $\tan\delta$	大
转弯系数	室温下的弹性模量(G')或 G''	大
乘坐舒适性	室温下的 G' 或 G''	小
滚动阻力	60℃时的 $\tan\delta$	小
生热和高速性能	60℃时的 $\tan\delta$	小
胎面寿命	聚合物的玻璃化温度(T_g)	低
	-32℃时的 G' 或 G''	小

硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图2所示,动态粘弹性性能如表7所示。



1—1[#]配方;2—2[#]配方;3—3[#]配方;4—4[#]配方。

图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图2和表7可以看出:以SSBR6270M为主的1[#]配方硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 大于以SSBR2466为主的3[#]配方硫化胶,说明以SSBR6270M为主的硫化胶具有较好的抗湿滑性能;采用HVBR部分替代SSBR的2[#]和4[#]配方硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 分别小于未采用HVBR的1[#]和3[#]配方硫化胶,这是由于HVBR分子链上有大量的侧乙烯基和双键,而SSBR分子链上有大量的刚性苯环,侧乙烯基对抗湿滑性能的贡献小于苯环。0℃时的 $\tan\delta$ 表征的抗湿滑性能与采用湿摩擦系数仪测定的抗湿滑性能结果一致。

从图2和表7还可以看出:2[#]和4[#]配方硫化胶

表7 硫化胶的动态粘弹性性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$T_g/^\circ\text{C}$	-4.7	-7.8	-4.2	-6.6
$\tan\delta_{\max}$	0.689	0.588	0.516	0.508
0℃时的 $\tan\delta$	0.596	0.416	0.497	0.447
30℃时的 $\tan\delta$	0.147	0.115	0.165	0.125
60℃时的 $\tan\delta$	0.098	0.076	0.097	0.090
80℃时的 $\tan\delta$	0.088	0.067	0.079	0.072

30℃时的 $\tan\delta$ 分别小于1[#]和3[#]配方硫化胶,说明采用HVBR部分替代SSBR的硫化胶的抗干滑性能下降;2[#]和4[#]配方硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 分别小于1[#]和3[#]配方硫化胶,说明采用HVBR部分替代SSBR的硫化胶的生热和滚动阻力降低,这是由于双键的存在使HVBR分子链柔顺性好,在运动中消耗的能量较少;2[#]配方硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 明显小于其他3个配方硫化胶,说明其生热和滚动阻力最低。

综上所述,采用15份HVBR等量替代部分SSBR6270M能够降低硫化胶的生热和滚动阻力,同时能保证硫化胶的抗湿滑性能和抗干滑性能,满足高性能轮胎对生热、滚动阻力和抗湿滑性能的要求。

3 结论

(1) 以SSBR6270M为主的混炼胶 t_{10} 和 t_{90} 较以SSBR2466为主的混炼胶长, $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 较小。采用HVBR部分替代SSBR可缩短混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 。

(2) 与以SSBR6270M为主的硫化胶相比,以SSBR2466为主的硫化胶硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度较高,拉断伸长率较大。采用HVBR部分替代SSBR,硫化胶的压缩疲劳温升和永久变形、DIN磨耗量减小,其中HVBR部分替代SSBR2466的硫化胶压缩疲劳性能和耐磨性能最佳。

(3) 以SSBR6270M为主的硫化胶的耐热老化性能优于以SSBR2466为主的硫化胶;采用HVBR部分替代SSBR6270M,对硫化胶耐热老化性能的影响不大。

(4) 以SSBR6270M为主的硫化胶抗湿滑性能优于以SSBR2466为主的硫化胶。采用HVBR部分替代SSBR,硫化胶的生热和滚动阻力降低。

参考文献:

- [1] Ma J H, Zhang L Q, Wu Y P. Properties of Tire Tread Composite and Their Mechanism[J]. Polymer Bulletin, 2014, 22 (5) : 380-381.
- [2] 陈益艺, 赵素合, 张兴英, 等. 新型高性能溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (3) : 268-273.
- [3] 赵平, 谢其诚, 李文东, 等. 采用高结合苯乙烯SBR改善胎面胶抗湿滑性能[J]. 轮胎工业, 2007, 27 (5) : 286-291.
- [4] 马建华, 张立群, 吴友平. 轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展[J]. 高分子通报, 2014 (5) : 1-7.
- [5] Tian Z Z, Gong G B, Dong J, et al. Relationship between Structure and Performance of Solution Styrene-Butadiene Rubber and Its Modification Methods[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44 (11) : 2638-2641.
- [6] 程锐. SSBR2530在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28 (8) : 481-483.
- [7] Wang L, Zhao S, Li A, et al. Study on the Structure and Properties of SSBR with Large-volume Functional Groups at the End of Chains[J]. Polymer, 2010, 51 (9) : 2084-2090.
- [8] 蒋化学, 何晓东. SSBR1534在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2009, 29 (9) : 546-549.
- [9] 王元霞, 吴友平, 赵素合. SSBR和ESBR胎面胶性能研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56 (8) : 468-471.
- [10] 张俊伟, 熊国华, 李冬, 等. 溶聚丁苯橡胶2564S在冬季轿车子午线轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 轮胎工业, 2016, 36 (10) : 592-595.
- [11] Tian N, Xue Z M, Fang X M, et al. Present Research Situation and Development Trend of the Polymer-based Damping Materials[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33 (6) : 1-6.
- [12] 黄宝琛, 张文禹, 杜爱华, 等. TPI/HVBR共混物用于胎面胶的研究[J]. 橡胶工业, 2002, 49 (3) : 133-137.
- [13] 丛悦鑫, 李迎, 华静. 钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶硫化配方研究[J]. 齐鲁石油化工, 2014, 42 (1) : 9-12.
- [14] Yang H D, Geng J T, Hua J. Damping Properties of Mo-based High Vinyl Polybutadiene/Ethylene-Vinyl Acetate Blends Prepared by in Situ Blend[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2016, 39 (5) : 423.
- [15] Liu K, LV Q, Hua J. Study on Damping Properties of HVBR/EVM Blends Prepared by in situ, Polymerization[J]. Polymer Testing, 2017, 60 (7) : 321-325.
- [16] Silas R S, Yates J, Thornton V. Determination of Unsaturation Distribution in Polybutadienes by Infrared Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1959, 31 (4) : 529-532.
- [17] 梅周麟. 溶聚丁苯橡胶并用体系的动态力学性能[J]. 轮胎工业, 2001, 21 (7) : 405-410.

收稿日期: 2017-09-16

Properties of Tread Compound with SSBR Partially Replaced by HVBR

LIU Kai, ZHAO Xuan, ZHAO Xiangshuai, WANG Yiwen, HUA Jing

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

Abstract: The molybdenum high vinyl butadiene rubber (HVBR) was used to partially instead two kinds of solution polymerization styrene butadiene rubber (SSBR2466 and SSBR6270M) in tire tread compound, and the properties of compounds were investigated. The results showed that, compared with the compounds based on SSBR2466, the comprehensive properties of the compounds based on SSBR6270M were better. With the use of HVBR partially instead of SSBR6270M, the t_{10} and t_{90} of the compound were shortened, compressive fatigue properties and wear resistance properties were improved, the heat build-up and rolling resistance were lower, the wet skid resistance and aging resistant properties were similar.

Key words: high vinyl butadiene rubber; solution polymerization styrene butadiene rubber; tread compound; heat build-up; rolling resistance