

溶聚丁苯橡胶并用体系的动态力学性能

梅周麟

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100039)

摘要:研究了溶聚丁苯橡胶(S-SBR)并用体系的动态力学性能以及并用体系各组分用量对胶料动态力学性能的影响。结果表明,以S-SBR为主的胎面胶可保持较好的抗湿滑性能并可有效地降低胶料的滚动阻力;并用体系中白炭黑用量应控制在15~20份,炭黑用量应控制在55份以下,软化油用量应尽可能减小,硅烷偶联剂和白炭黑的适宜用量比例为1:10,防老剂、硫黄促进剂体系等对胶料动态力学性能影响不大。

关键词:溶聚丁苯橡胶;抗湿滑性能;滚动阻力;并用

中图分类号:TQ333.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2001)07-0405-06

开发高性能轿车子午线轮胎的胎面胶,不但要考虑胎面胶需具有较低的滚动阻力和生热特性,对胶料的其它性能如抗湿滑性、操纵稳定性、耐磨性、耐撕裂以及成本、加工工艺等均要作合理的综合考虑。

由于溶聚丁苯橡胶(S-SBR)具有相对分子质量分布窄、相对分子质量大等结构特征,其胶料的相对滞后损失要低于以乳聚丁苯橡胶(E-SBR)为主的胎面胶,因此,以S-SBR为主的胎面胶具有相对较低的滚动阻力和较佳的抗湿滑性。近几年来,S-SBR已被广泛用作轿车子午线轮胎胎面胶的主要胶种,并且有逐渐取代E-SBR的发展趋势。

本工作主要是根据S-SBR的一些重要特性,在其并用体系中加入一些可改善胶料滚动阻力和其它动态力学特性的组分,例如硅烷偶联剂、白炭黑、软化剂、补强剂等,使得胎面胶的动态力学性能有较全面的改善。

1 实验

1.1 原材料

S-SBR,牌号S-SBR2304,北京燕山石油化工有限公司产品;硅烷偶联剂,南京曙光化工厂产品;白炭黑,牌号175 Gr,罗纳普朗克公司产

品;其它均为轮胎生产中常用原材料。

1.2 配方

橡胶 100;氧化锌 5.0;硬脂酸 2.0;防老剂 4.0;硫黄 3.4;加工助剂 3.0;白炭黑、软化剂、硅烷偶联剂、炭黑 N351、炭黑 N375等采用变量设计。

1.3 性能测试

胶料动态粘弹特性采用美国流变仪科学仪器公司DMTA4型产品进行测试,测试温度范围为-80~140℃、频率为10 Hz、升温速率为2℃·min⁻¹,用弹性模量 E' 、损耗模量 E'' 和损耗因子 $\tan\delta$ 进行表征;胶料生热采用北京橡胶工业研究设计院研制的固特里奇压缩生热试验仪进行测定,试验负荷为1 MPa,温度为55℃;胶料滚动损失采用登录普旋功率损耗仪进行测试,试验恒定负荷为15 kg、变形幅度7%~15%;胶料摩擦因数采用摆式摩擦因数测定仪进行测试;其它试验项目采用常规试验方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 S-SBR与E-SBR动态力学性能的差异

在轿车子午线轮胎胎面胶胶种的选择过程中,主要胶种的选择是相当重要的,胶种的确定基本上可以反映此类配方胶料的基本动态力学性能以及其可调整范围。图1显示的是E-SBR与BR并用、S-SBR与BR并用以及纯S-SBR

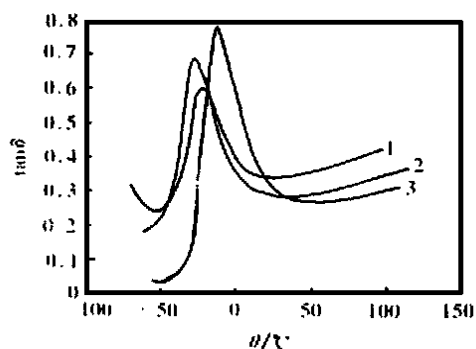


图1 DMTA粘弹谱曲线

1—E-SBR1712/BR并用比为70/30;2—S-SBR2304/BR
并用比为70/30;3—S-SBR2304用量为100份

的DMTA谱图的 $\tan\delta$ 对比曲线。

在对DMTA试验的动态力学性能的分析中,较多的文献报道和研究人员认为,0℃下的 $\tan\delta$ 值能够反映胎面胶料的抗湿滑性能,并且用60℃下的 $\tan\delta$ 来表征胎面胶料的滚动阻力。从图1的曲线分布情况可以看出,S-SBR并用胶在0℃下的 $\tan\delta$ 值与E-SBR并用胶基本相同,而在60℃下的 $\tan\delta$ 值要比E-SBR并用胶小。也就是说,两种并用胶在抗湿滑性能基本相同的情况下,S-SBR并用胶的滚动阻力低于E-SBR并用胶,如果采用单一的S-SBR则能综合0和60℃下的动态力学性能,不但能得到较好的抗湿滑性能,并且能保持较低的滚动阻力。

通过剖析国外高性能子午线轮胎胎面胶的动态力学性能,以及对各种胶料的性能分析发现,要使胶料在较低的滚动阻力情况下同时保持较好的抗湿滑性,胶料 $\tan\delta$ 值达到最大峰值后,在胶料的继续升温试验过程中,应当尽快使胶料的 $\tan\delta$ 值得以最大限度的下降,这样才能使胶料的抗湿滑性和滚动阻力保持较好的综合平衡。从图1中各胶料的动态力学性能分布曲线可以看出,E-SBR并用胶显然不能达到抗湿滑性和滚动阻力的综合平衡,而S-SBR并用胶在抗湿滑性的改善中也存在一定的难度。因此,在一些性能要求较高的轿车子午线轮胎胎面胶的胶种选择时,最好不要采用传统的SBR与BR并用体系,而采用100%的S-SBR作为胎面胶的基础胶料,更有利于抗湿滑性和滚动

阻力的综合平衡。一般情况下,基础胶料确定后,胶料在0℃下 $\tan\delta$ 值的调整受到分子链结构的约束,此时 $\tan\delta$ 值的改变受到一定的限制,而60℃下可以通过调整配方中各组分量用的方法使胶料的 $\tan\delta$ 值达到最小值。根据试验和对国外高性能子午线轮胎的剖析,60℃下 $\tan\delta$ 值的最佳范围是0.15~0.20,太小的 $\tan\delta$ 值虽然有利于降低胶料的滚动阻力,但要同时保持胶料较好的抗湿滑性能则有相当的难度。

2.2 各组分用量对胶料性能的影响

2.2.1 各组分用量对胶料动态力学性能的影响

除了S-SBR本身对胶料性能的影响之外,胶料中其它各组分用量的变化对胶料物理性能的影响,特别是对胶料动态力学性能的影响是相当重要的。试验表明,除了橡胶本身作为性能的主要影响因素之外,对胶料动态力学性能影响较大的因素还包括白炭黑、硅烷偶联剂、炭黑、软化油等。这些材料除了本身的用量对胶料的动态力学性能有较大影响之外,还包括各组分分配比的影响,例如硅烷偶联剂与白炭黑的比例、白炭黑与炭黑的比例等。

白炭黑的使用对胶料动态力学性能的影响是至关重要的。有关文献报道,胎面胶中白炭黑的用量呈逐渐上升趋势,最大用量能达到80份以上直至完全取代炭黑,胶料仍然能显示较佳的滚动阻力和抗湿滑性能。白炭黑的使用需要硅烷偶联剂对其表面硅烷化才能使其产生效果,因此,硅烷偶联剂的种类、数量以及处理方式均影响白炭黑在体系中的使用效果。图2~5反映了白炭黑等组分用量及比例对0和60℃下胶料 $\tan\delta$ 值的影响。

图2反映了白炭黑与炭黑N351不同用量比例对0℃下胶料 $\tan\delta$ 值的影响,随着白炭黑与炭黑用量的增大,胶料的抗湿滑性能下降,反之亦然,在增大白炭黑用量的情况下,减小炭黑用量则有利于改善胶料的抗湿滑性能。图3反映的是炭黑和软化油用量对胶料抗湿滑性能的影响。一般认为,胶料中炭黑用量越大,阻尼越大,则越有利于改善胶料的抗湿滑性,而从图2和3的曲线中可以看出,高炭黑用量并不利于

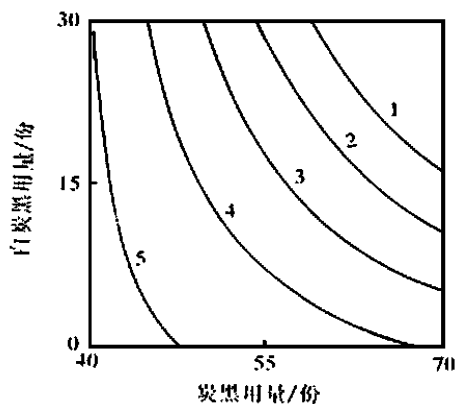


图 2 0 下白炭黑和炭黑用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响
 $\tan\delta$ 值: 1—0.24; 2—0.25; 3—0.26; 4—0.27; 5—0.28

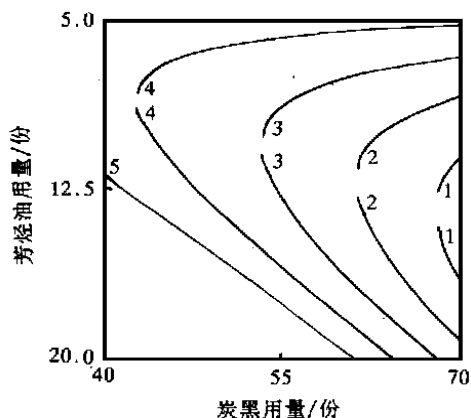


图 3 0 下芳烃油和炭黑用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响
 注同图 2

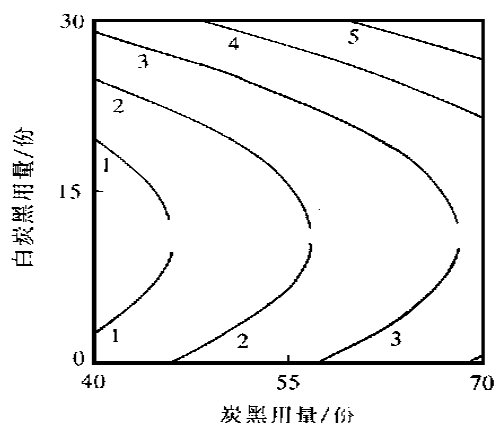


图 4 60 下白炭黑和炭黑用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响

$\tan\delta$ 值: 1—0.115; 2—0.128; 3—0.142;
 4—0.156; 5—0.170

胶料的抗湿滑性, 要保持较好的抗湿滑性, 并用胶中炭黑用量最好不要超过 55 份, 采用高白炭黑低炭黑用量比例较有利于胶料抗湿滑性的改

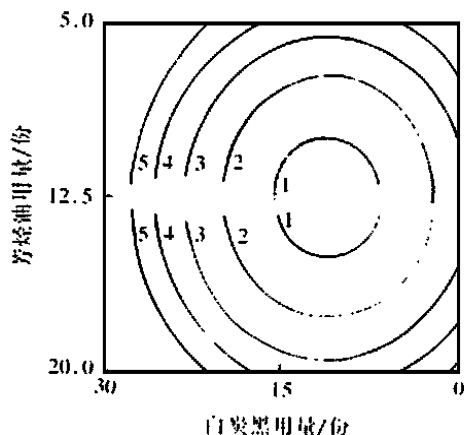


图 5 60 下芳烃油和白炭黑用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响

注同图 4

善。此外, 适当增大软化油的用量也有利于提高胶料的抗湿滑性能。

60 下的 $\tan\delta$ 值可以反映出胶料的滚动阻力特性, 图 4 和 5 的曲线反映了白炭黑等组分对胶料滚动阻力的影响。从图 4 可以看出, 减小白炭黑或炭黑用量均能使胶料的滚动阻力下降, 炭黑用量小于 55 份时能保持较低的滚动阻力, 同时, 白炭黑的最佳用量应该小于 20 份, 而图 5 则说明白炭黑和软化油有一个最佳用量范围, 可获得最佳的滚动阻力。

由于降低胶料的滚动阻力和提高抗湿滑性是胶料两种不同的使用性能要求, 在胶料配方设计过程中需要使这两种相互矛盾的性能尽可能地统一。因此, 在对两项性能进行研究时, 必须对滚动阻力和抗湿滑性进行综合评价。图 2~5 的数据分析表明, 在降低胶料滚动阻力过程中, 同时保持较好的抗湿滑性是完全可以的。影响胶料滚动阻力和抗湿滑性的综合因素如下: 炭黑的用量一般不要大于 55 份, 适当减小炭黑用量有利于滚动阻力和抗湿滑性的综合平衡; 适当增大白炭黑的用量, 用量控制在 20 份以内为佳; 软化油的用量以 10~15 份较为合理; 硅烷偶联剂与白炭黑的用量比例为 1:10 左右。

配方试验情况表明, 胶料中其它组分如促进剂、防老剂、加工助剂等对胶料滚动阻力和抗湿滑性能的影响不大, 在配方调整过程中可以

不考虑这些因素的影响。

2.2.2 各组分用量对胶料滚动损失的影响

功率损失试验是模拟轮胎旋转状态,在不同的温度和负荷条件下,测量橡胶试样在试验条件下的功率损耗,功率损耗越大,则表示胶料的滚动损失越大,实际上也反映了试验胶料的滚动损失状态。

图6和7反映了不同的配方组分用量对胶料滚动损失的影响。图6中曲线反映的滚动损失与 $\tan\delta$ 曲线中所反映滚动阻力的状况比较类似,适当减小白炭黑和炭黑用量时胶料的滚动阻力下降,功率损失试验同样也说明减小白炭黑或炭黑的用量,胶料的滚动损失下降;图7则反映了适当的软化剂用量能降低胶料的滚动损失,其合适的用量应小于15份。

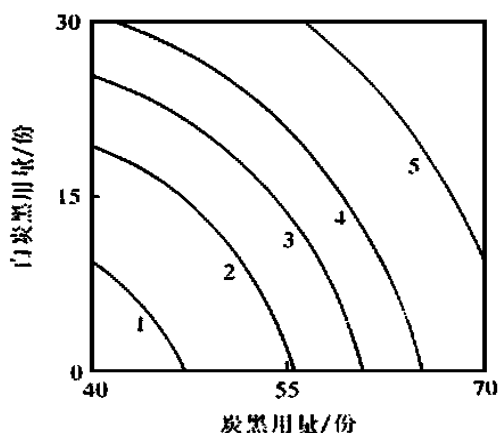


图6 白炭黑和炭黑用量对胶料滚动损失的影响

滚动损失(零负荷下的滚动损失为1): 1—1.350;
2—1.500; 3—1.625; 4—1.750; 5—2.000

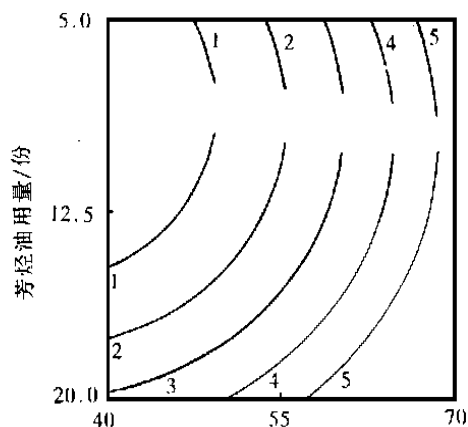


图7 芳烃油和炭黑用量对胶料滚动损失的影响

2.2.3 各组分用量对胶料摩擦因数的影响

胶料的摩擦因数反映了轮胎在道路行驶过程中与路面的着合状况,胶料的摩擦因数越大则胎面胶的刹车性能越好,因此,在胎面胶配方设计时进行摩擦因数的测定,有利于胶料的滚动阻力和抗湿滑性能的综合平衡。

图8和9反映了白炭黑、炭黑及芳烃油用量对胶料摩擦因数的影响。由图8可以看出,增大白炭黑或炭黑的用量有利于摩擦因数的提高,如果要使胶料有较大的摩擦因数,炭黑的用量应当控制在55~70份,白炭黑的用量应当在15份以上。图9的曲线说明,较低的软化油用量和较高的白炭黑用量有利于提高胶料的抗湿滑性能。而前面用0 下的 $\tan\delta$ 值确定较佳的抗湿滑性能时,白炭黑的用量确定为控制在20份以下,炭黑用量应在50份以上,这些情况

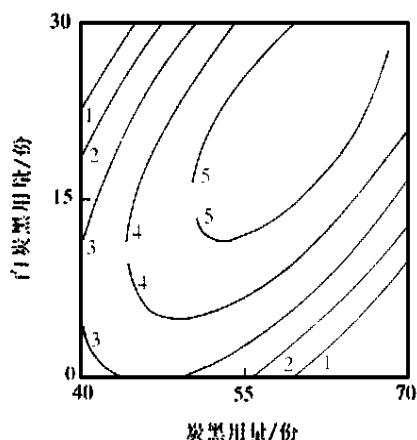


图8 白炭黑和炭黑用量对胶料摩擦因数的影响

摩擦因数: 1—18.0; 2—18.9; 3—19.8; 4—20.7; 5—21.5

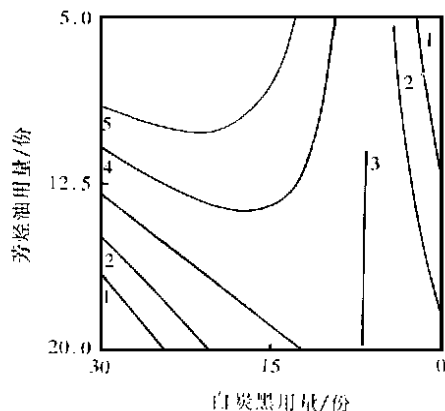


图9 芳烃油和白炭黑用量对胶料摩擦因数的影响

注同图8

说明采用摩擦因数进行滚动阻力和抗湿滑性能的综合平衡时与 $\tan\delta$ 值考核方式的结果有一定的差异,产生差异的主要原因是两者的试验机理和试验温度不同。从两者的试验原理分析,摩擦因数的试验方法较接近实际,它是在常温及水路面条件下进行测试,数据较为客观,但需要经常用对比胶料进行仪器校对,而 DMTA 的 $\tan\delta$ 值较微观,数据重复性好,但常温使用条件下的胶料用 0 下 $\tan\delta$ 的数据进行考核,其数据的实用性以及与实际的相关性还是有一定的差异。因此,在进行抗湿滑性测试时,应当对这两种方法的试验结果进行综合处理,取其共性,尽可能地平衡不同试验方法所引起的数据差异。

2.2.4 各组分用量对胶料生热的影响

生热性能是轮胎用胶料的重要物理性能之一,胶料生热性能的大小或散热性能的差异将直接影响轮胎的使用寿命和质量水平,较高的生热将直接导致轮胎的早期损伤如肩空、脱层等质量问题。因此,在配方设计中,如何有效地降低胎面胶胶料在使用过程中的生热,是配方设计人员需认真对待的问题。

有关文献报道,胎面胶中采用白炭黑与硅烷偶联剂补强体系能够有效地降低胶料的滞后损失,胶料在使用过程中生热降低,因而提高了轮胎的质量和寿命。因此,我们在试验过程中着重研究了配方组分特别是白炭黑对胶料生热性能的影响。图 10 反映了白炭黑和炭黑用量对胶料生热的影响。由图 10 可以看出,随着白炭黑和炭黑用量的增大,胶料的生热提高。如果要取得较佳的生热特性,胶料中白炭黑的用量应当小于 15 份,而炭黑的用量最好不要超过 60 份。有文章认为,增大胶料中软化油的用量有利于降低胶料生热,而图 11 的情况则说明软化油的用量与胶料的生热性能并没有直接关系,软化油的作用是改善炭黑和白炭黑在胶料中的分散状况,因而有利于胶料性能的改变。

3 结论

(1) 采用以 S-SBR 为主的胎面胶,不但能保持较佳的抗湿滑性能,同时也能有效地降低

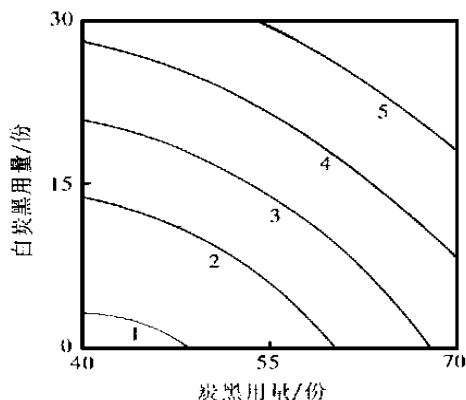


图 10 白炭黑和炭黑用量对胶料生热的影响
生热() : 1—25; 2—30; 3—36; 4—44; 5—55

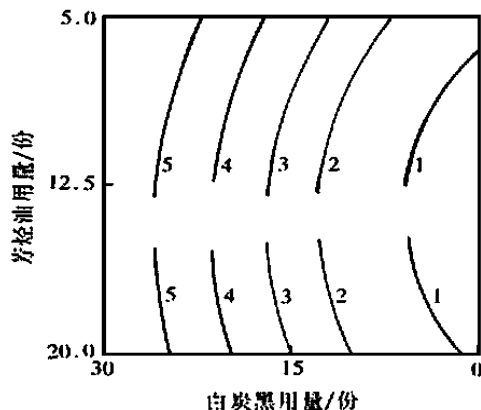


图 11 芳烃油和白炭黑用量对胶料生热的影响
注同图 10

胶料的滚动阻力,使两项性能保持较佳的综合平衡。

(2) 利用 $\tan\delta$ 值进行胶料的动态力学研究时,当控制 $\tan\delta$ 值达到最大时以及在继续升温过程中,应当使 $\tan\delta$ 值以最大限度下降。但是,60 时的 $\tan\delta$ 值以控制在 0.15~0.20 的范围内为好,太小的 $\tan\delta$ 值并不利于抗湿滑性能的改善。

(3) 白炭黑用量控制在 15~20 份,炭黑用量控制在 55 份以下较合适,而软化油用量应尽可能地减小至生产工艺允许的范围之内,高软化油用量不利于胶料动态力学性能的改善。

(4) 硅烷偶联剂和白炭黑的用量比例为 1:10 较合适,而其它配方组分如防老剂、硫黄促进剂体系、加工助剂等对胶料的滚动阻力和抗湿滑性等动态力学性能影响不大。

Dynamic properties of S-SBR blends

MEI Zhou-mang

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China)

Abstract: The dynamic properties of S-SBR blends and the influence of the proportions of blend components on them were investigated. The result showed that the rolling resistance of tire compound was effectively decreased by using S-SBR based blend without affecting the wet traction; the optimal dynamic properties were obtained when 15 ~ 20 phr of silica, up to 55 phr of carbon black, as less as possible oil softner, and 1.5 ~ 2.0 phr of silane coupling agent were used in the blend compound; and little effect of the anti-degradant and the sulfur-accelerator system on the dynamic properties of blend compound was observed.

Key words: S-SBR; wet traction; rolling resistance; blend

汽车工业力争 2010 年成为 国民经济支柱产业

中图分类号: U469.1/.79 文献标识码: D

据全国机械工业“十五”规划工作会议消息, 汽车工业“十五”即将正式出台。“十五”期间, 国家将着重解决汽车工业不公平竞争、投资散乱等问题, 进一步扩大开放, 加快汽车工业与国际接轨, 引导汽车工业走出一条在竞争开放中自主发展的路子。总体目标是力争使汽车工业到 2010 年成为国民经济的支柱产业。

根据汽车工业“十五”规划讨论稿, “十五”期间我国汽车工业发展的指导方针是: 坚持开放与加快自主发展相结合, 加快产品结构调整和升级, 重点发展经济适用型轿车; 以大企业集团为基础优化产业组织结构; 发挥比较优势, 参与国际分工。

讨论稿预测, 到 2005 年, 我国汽车保有量为 2 200 万 ~ 2 320 万辆, 其中轿车 840 万 ~ 870 万辆; 当年汽车产量为 290 万辆左右, 其中轿车产量为 110 万辆; 汽车工业总产值达 6 000 亿元, 占国内生产总值的 1 % 左右。2005 年摩托车产量 1 300 万辆, 总产值 700 亿元。

组织结构调整目标是, 到 2005 年引导形成 2 ~ 3 家有较强国际竞争力的大型企业集团, 初步形成与国际接轨的汽车销售与售后服务体系, 产品国内市场占有率超过 70 % 并有部分产

品出口; 引导形成 3 ~ 4 家初具国际竞争能力的摩托车企业集团, 由摩托车生产大国变为生产强国; 培育 5 ~ 10 家具有较强国际竞争力的大型零部件企业集团, 部分关键零部件前 3 家国内市场占有率超过 70 %, 零部件出口创汇占销售总额的 20 %。

产品结构调整目标是增加轿车比例, 载货汽车中要增大重型车和专用车比例。到 2005 年, 轿车产量占总产量的比例要从现在的 30 % 提高到 35 % 左右。代用燃料车达总产量的 2 % 以上。特别指出, 轿车高税收、高价格、高收益及对汽车行业的过度保护, 致使行业竞争不足且投资回报丰厚, 是目前汽车行业尤其是轿车产品投资热度不减、不合理重复建设屡禁不止的根本原因。

中远期主要政策措施是要进一步放开行业准入的限制, 引导行业公平有序竞争。国家将放开定价管理, 由企业自行定价。“十五”期间, 将停止现行汽车产品目录管理, 尽快建立汽车产品型式认证制度。

汽车零部件行业“十五”规划已经在此之前正式出台实施。根据规划制定的目标, 我国零部件工业产值 2005 年将占汽车工业总产值的 25 % 左右。

(摘自《中国汽车报》, 2001-05-09)