

液体聚异戊二烯橡胶在轮胎胎肩胶中的应用

贺小进¹, 陈 宏², 康新贺¹, 刘 辉¹, 王妮妮¹

(1. 中国石化北京北化院 燕山分院, 北京 102500; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 研究自制液体聚异戊二烯橡胶(LIR)在轮胎胎肩胶中的应用, 并与芳烃油和进口 LIR 进行对比。结果表明: 与采用芳烃油的胶料相比, 采用 LIR 的胶料混炼和挤出工艺性能较好, 门尼焦烧时间略短, 硫化速度相当; 硫化胶撕裂强度较低, 其余物理性能较优或相当, 生热较低, 热稳定性较好。自制 LIR 在胎肩胶中的应用性能达到或超过进口 LIR 水平。

关键词: 液体聚异戊二烯橡胶; 增塑剂; 轮胎; 胎肩胶

中图分类号: TQ333.3; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)01-0033-06

为了改善橡胶混炼工艺性能, 提高胶料的流动性和粘着性, 通常使用芳烃油作为增塑剂。但芳烃油类增塑剂有致癌作用, 在高温下易挥发, 且多数具有污染性, 在阳光照射下易变色, 使用过程中接触溶剂易被抽出或产生迁移等现象, 从而使制品体积收缩、变形, 影响使用寿命^[1]。与普通增塑剂相比, 反应性液体橡胶用作增塑剂不仅能赋予橡胶良好的加工性能, 而且由于其具有与主体材料相同或相似的链结构, 硫化时能参与交联反应成为交联网络的组成部分, 因此使硫化胶具有优良的物理性能和化学稳定性。

液体聚异戊二烯橡胶(LIR)是一种无毒、无味、无色的粘稠状透明物质, 硫化后具有一般弹性体的性能。LIR 分子链结构与天然橡胶(NR)相似, 更适合作为橡胶增塑剂。LIR 是一种反应性增塑剂, 能与硫黄或过氧化物一起使用, 与 NR、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶和三元乙丙橡胶等固体橡胶共交联。LIR 还能降低混炼能耗, 提高挤出物尺寸稳定性, 改善挤出和压延胶料表面质量和未硫化胶片的粘性。与采用芳烃油相比, 采用 LIR 作为增塑剂的 NR/BR 并用胶压缩疲劳温升和永久变形较小, 滚动阻力也低, 有利于轮胎的节能环保^[2]。

由于 LIR 具有绿色环保的特性, 因此备受橡

胶工业重视。目前, 全球最大的 LIR 生产企业是日本可乐丽公司, 其产品在国内有售, 而我国尚未规模化生产 LIR。中国石化北京北化院燕山分院积极进行 LIR 产品的研发, 现已制备出部分样品。为了客观检验和评价 LIR 产品在轮胎中的应用性能, 委托北京橡胶工业研究设计院对 4 个 LIR 样品进行基本性能综合评价, 并与芳烃油和进口 LIR(FLIR-1 和 FLIR-2)进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 泰国产品; LIR-1, LIR-2, LIR-3 和 LIR-4, 自制; FLIR-1 和 FLIR-2, 数均相对分子质量($\overline{M}_n$)分别为 4.5 万和 2.5 万, 日本产品; 炭黑 N330, 中联橡胶有限责任公司提供。

1.2 配方

以子午线轮胎胎肩胶为例, 研究 LIR 的性能。试验配方为: NR 80, SBR1500 20, 炭黑 N330 55, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂 4020 2.5, 防老剂 RD 1, 防焦剂 CTP 0.2, 增塑剂(芳烃油或 LIR) 5, 硫黄 2, 促进剂 NS 1.7。

1.3 主要设备与仪器

1.57 L 本伯里密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160A 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XLB-D 型平板硫化机, 浙江湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; Y3000E 型压缩生热试验机和

作者简介: 贺小进(1962—), 男, 陕西蒲城人, 中国石化北京北化院燕山分院高级工程师, 硕士, 主要从事高分子材料合成的研究工作。

M200E 型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;SG-25 型螺杆挤出机,北京市塑料工业联合公司产品;LC-10AVP 型凝胶渗透色谱仪(GPC),日本岛津公司产品;FTS3000 型红外光谱仪,美国 BIO-RAD 公司产品;DRX400MHz 型核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司产品;MR-C3 型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;RSS-II 型滚动阻力试验仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品;DMA2980 型动态力学分析仪(DMA),美国 TA 公司产品;SAT449C 型差示扫描量热(DSC)/热重(TG)联用仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

试验胶料采用两段工艺混炼。一段混炼在密炼机中进行,密炼室温度 60 ℃,转子转速 80 r · min⁻¹。混炼工艺为:生胶^{1 min}→氧化锌和硬脂酸等小料^{1.5 min}→炭黑和芳烃油(或 LIR)^{3 min}→提压砑^{1.5 min}→排胶,排胶温度不高于 170 ℃。二段混炼在开炼机上进行。混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通 6 次→下片。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃×20 min。

1.5 测试分析

1.5.1 相对分子质量和聚合物结构

LIR 的相对分子质量及其分布采用 GPC 测

定。测试条件:流动相 四氢呋喃,流量 1.0 mL · min⁻¹,温度 25 ℃。

LIR 的聚合物结构采用红外光谱仪(溴化钾压片)和核磁共振仪(溶剂为氘代氯仿,测试温度为 25 ℃,用四甲基硅烷定标)测定。

1.5.2 滚动阻力

硫化胶的滚动阻力采用滚动阻力试验仪测定。测试条件:负荷 15 MPa,转速 400 r · min⁻¹。

1.5.3 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能采用 DMA 测定。测试条件:频率 10 Hz,升温速率 2 ℃ · min⁻¹,测试温度 -120~+100 ℃。

1.5.4 热稳定性

硫化胶的热稳定性采用 DSC/TG 联用仪测定。测试条件:升温速率 20 ℃ · min⁻¹,测试温度 30~1 000 ℃,空气气氛,空气流量 50 mL · min⁻¹。

1.5.5 物理性能

硫化胶物理性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 LIR 相对分子质量和聚合物结构

LIR 的相对分子质量和聚合物结构如表 1 所示。

表 1 LIR 相对分子质量和聚合物结构

项 目	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4	FLIR-1	FLIR-2
$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	5.30	5.32	4.56	4.70	4.56	2.43
相对分子质量分布指数($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	1.10	1.22	1.24	1.22	1.19	1.21
1,4-结构质量分数×10 ²	91.1	93.4	92.8	93.3	93.1	92.9
3,4-结构质量分数×10 ²	8.9	6.6	7.2	6.7	6.9	7.1
顺式 1,4-结构质量分数×10 ²	65.6	70.4	69.3	70.6	66.9	66.5
反式 1,4-结构质量分数×10 ²	25.4	23.0	23.6	22.8	26.1	26.4

从表 1 可以看出,自制 LIR 的相对分子质量可调,结构与进口的 FLIR-1 和 FLIR-2 相似,LIR-2 和 LIR-4 的 1,4-结构含量甚至高于进口产品,而 1,4-结构含量越高,与 NR 的分子结构越接近,性能也越好。据报道^[1-7],作为增塑剂使用的 LIR 其 $\overline{M}_n$ 通常为 4 万~5 万,因此本工作重点考察自制 LIR 与 FLIR-1 的性能差异,而 FLIR-2 仅

作为参考。

2.2 未硫化胶性能

2.2.1 混炼工艺性能

增塑剂品种对胶料混炼工艺性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,采用 LIR 的胶料有较好的混炼工艺性能,混炼过程密炼机电流低于采用芳

表 2 增塑剂品种对胶料混炼工艺性能的影响

项 目	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4	FLIR-1	FLIR-2	芳烃油
密炼机电流/A							
生胶捏炼	10	10	10	10	10	10	15
加入氧化锌等小料后	8	8	8	8	8	8	10
加入炭黑和增塑剂后	18	16	15	16	15	15	18
排胶温度/℃	148	150	155	157	158	160	150
排胶结团性	优	优	优	优	优	优	优
胶片外观	优	优	优	优	优	优	优
包辊性	好	好	好	好	好	好	好

烃油的胶料，相应加工功率也较低，且排胶结团性好，下片后胶片表面光亮整洁，胶料包辊性良好。

2.2.2 挤出工艺性能

增塑剂品种对胶料挤出外观的影响如图 1 所示。

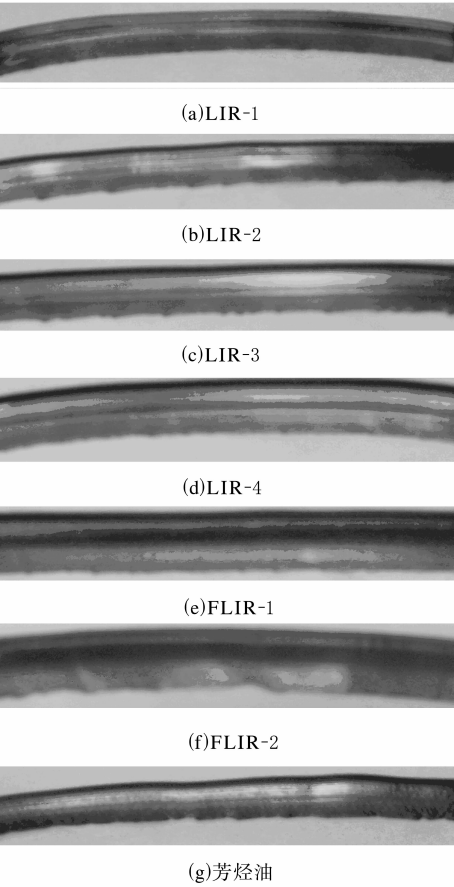


图 1 增塑剂品种对胶料挤出外观的影响

从图 1 可以看出，采用 LIR 的胶料挤出表面均匀、平整、光滑，无挤出破裂现象，具有良好的挤出工艺性能，挤出工艺性能优于采用芳烃油的胶料，其中采用 LIR-4 和 FLIR-1 的胶料挤出外观相对更好。

2.2.3 门尼粘度和硫化特性

增塑剂品种对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出：采用 LIR(FLIR-2 除外)的胶料门尼粘度略高于采用芳烃油的胶料，其中采用 LIR-1 的胶料门尼粘度最高；采用芳烃油的胶料门尼焦烧时间较长，加工安全性较好，采用 LIR 的胶料尽管门尼焦烧时间略短，但能够满足轮胎生产工艺要求；各胶料正硫化时间相当，采用 LIR 的胶料 M_H 高于采用芳烃油的胶料。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

增塑剂品种对硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出：与采用芳烃油的硫化胶相比，采用 LIR 的硫化胶撕裂强度较小，其余物理性能较好或相当；采用自制 LIR 的 4 个硫化胶邵尔 A 型硬度、定伸应力和回弹值与采用进口 LIR 的硫化胶相当，而拉伸强度略高。

从表 4 还可以看出，与采用芳烃油和进口 LIR 的硫化胶相比，采用自制 LIR 的硫化胶压缩疲劳试验终动压缩率、温升和永久变形均较小。

2.3.2 滚动阻力

采用滚动阻力试验仪模拟轮胎在路面滚动的状况，考察硫化胶的滚动阻力、动态变形以及动态生热，结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出：总体来说，与采用芳烃油的硫化胶相比，采用 LIR 的硫化胶滚动阻力、动态变形和生热较低；与采用进口 LIR 的硫化胶相比，采用自制 LIR 的硫化胶滚动阻力较低，动态变形略大，生热相当(采用 LIR-1 的硫化胶除外)。

2.3.3 动态力学性能

通常以 1~110 Hz 以及 -20~+20 ℃ 条件

表 3 增塑剂品种对胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4	FLIR-1	FLIR-2	芳烃油
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	58	53	53	53	53	50	50
门尼焦烧时间(120 ℃)/min							
t_5	32	32	33	31	33	33	37
t_{35}	37	38	38	36	38	39	42
Δt_{30}	5	6	5	5	5	6	5
硫化仪数据(150 ℃)							
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.24	8.67	8.52	8.59	8.47	8.08	8.13
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	33.88	33.53	33.34	34.18	34.15	31.99	30.51
t_{10}/min	5.33	5.45	5.38	5.13	5.37	5.43	5.40
t_{90}/min	8.15	8.17	7.85	8.18	8.30	8.50	8.05
硫化速率(V_c)/ min^{-1}	25.10	25.21	26.54	23.52	23.90	23.25	26.43

表 4 增塑剂品种对硫化胶物理性能的影响

项 目	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4	FLIR-1	FLIR-2	芳烃油
邵尔 A 型硬度/度	89	86	86	87	87	87	86
100%定伸应力/MPa	3.58	3.66	3.65	4.09	3.69	3.92	3.32
300%定伸应力/MPa	18.1	17.9	17.7	18.4	17.9	18.0	15.7
拉伸强度/MPa	27.1	26.9	26.5	27.7	25.5	26.0	26.0
拉断伸长率/%	438	448	422	444	430	436	455
拉断永久变形/%	20	19	18	17	15	20	22
回弹值/%	54	54	54	54	52	55	48
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	46	45	61	44	41	51	69
压缩疲劳试验 ¹⁾							
终动压缩率/%	5.65	6.05	5.70	5.95	6.00	6.35	7.20
温升/℃	29.9	31.4	30.0	31.4	32.2	32.8	32.4
永久变形/%	2.15	2.50	2.25	2.65	2.95	3.15	3.00

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。

表 5 增塑剂品种对硫化胶滚动阻力试验结果的影响

项 目	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4	FLIR-1	FLIR-2	芳烃油
滚动阻力/($\text{J} \cdot \text{r}^{-1}$)	1.50	1.33	1.46	1.44	1.55	1.56	1.86
动态变形/mm	1.18	1.28	1.22	1.22	1.13	1.17	1.25
温升/℃	14.8	11.9	11.5	11.8	12.0	12.5	14.8

下的损耗因子($\tan\delta$)表征硫化胶的抗湿滑性, $\tan\delta$ 值越大,抗湿滑性越好;以 1~110 Hz 以及 50~80 ℃条件下的 $\tan\delta$ 值表征硫化胶的滚动阻力, $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越低。添加不同增塑剂的硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线和储能模量-温度曲线分别如图 2 和 3 所示,动态力学性能分析结果如表 6 所示。

从图 2 和 3 以及表 6 可以看出:与采用芳烃油的硫化胶相比,采用 LIR 的硫化胶 60 ℃下的 $\tan\delta$ 值明显减小,0 ℃下 $\tan\delta$ 值相差不大,特别是采用 LIR-3 的硫化胶 60 ℃下的 $\tan\delta$ 值明显小于其他硫化胶;当温度高于-50 ℃时,各硫化胶

储能模量-温度曲线基本重合,说明增塑剂品种对硫化胶的储能模量影响不大。

2.3.4 热稳定性

增塑剂品种对硫化胶热稳定性的影响如图 4 所示。

从图4可以看出:与采用芳烃油的硫化胶相比,采用 LIR 的硫化胶起始降解温度和终止降解温度较高;总体来说,采用自制LIR的硫化胶热稳定性略好于采用进口 LIR 的硫化胶。

3 结论

(1)与采用芳烃油的胶料相比,采用LIR的

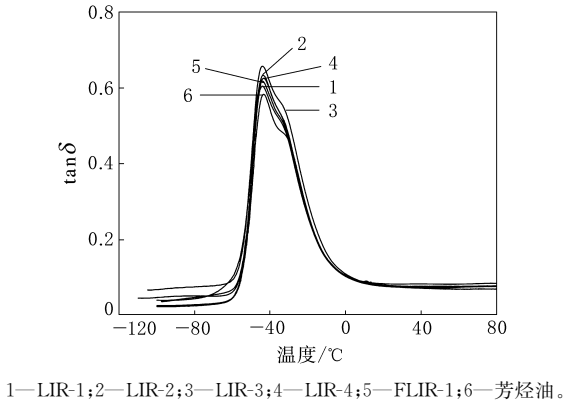


图 2 添加不同增塑剂的硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线

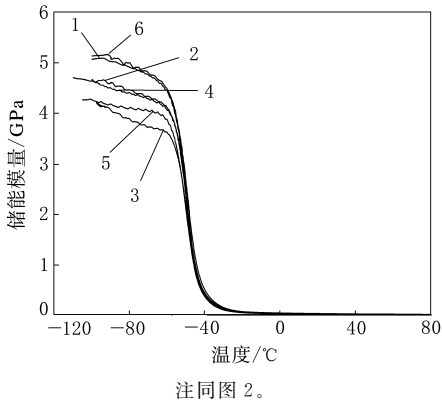


图 3 添加不同增塑剂的硫化胶储能模量-温度曲线

表 6 添加不同增塑剂的硫化胶动态力学性能分析结果

项 目	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4	FLIR-1	芳烃油
$\tan\delta$						
0 °C	0.101 6	0.103 6	0.108 0	0.101 9	0.104 3	0.103 9
60 °C	0.074 4	0.074 9	0.068 3	0.073 2	0.075 7	0.081 4
玻璃化温度/°C	-44.14	-43.69	-44.24	-43.53	-44.15	-43.57

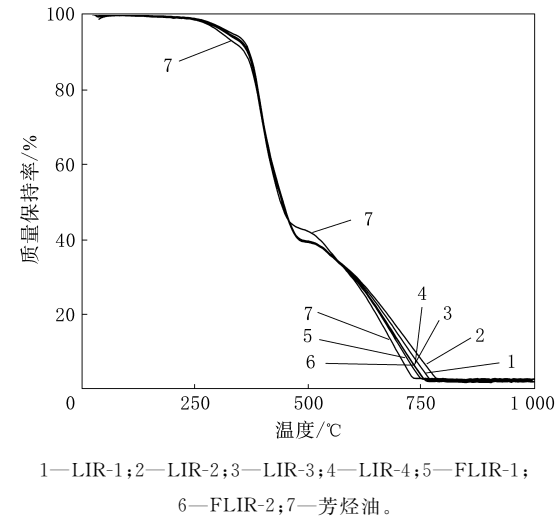


图 4 添加不同增塑剂的硫化胶 DSC 曲线

胶料混炼和挤出工艺性能较好, 门尼焦烧时间略短, 硫化速度相当; 硫化胶撕裂强度较低, 其余各项物理性能较优或相当, 生热较低, 热稳定性较好。

(2)自制 LIR 在胎肩胶中的应用性能达到或超过进口 LIR 水平。

参考文献:

[1] 尹国杰, 杨阳, 王小萍, 等. LIR 对 NR/BR 混炼胶加工性能的影响[J]. 橡胶工业, 2006, 53(6): 325-330.
[2] 杨阳, 尹国杰, 王小萍, 等. LIR-50 对 NR/ BR 胶料混炼特性和力学性能的影响[J]. 弹性体, 2005, 15(5): 47-50.
[3] 刘立, 项蝉, 任福君. 液体聚异戊二烯橡胶在轿车轮胎三角胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2007, 27(7): 412-416.
[4] 王万勋, 陈勇军, 朱立新, 等. 液体聚异戊二烯对天然橡胶/聚丁二烯橡胶硫化胶微观结构和性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(3): 211-214.
[5] 杜明亮, 贾志欣, 郭宝春, 等. 液体聚异戊二烯橡胶动态流变性能的研究[J]. 橡胶工业, 2006, 53(7): 389-392.
[6] 陈勇军, 王万勋, 朱立新, 等. 反应性增塑剂 LIR 对 NR/BR 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2006, 53(5): 279-283.
[7] 贾志欣, 杜明亮, 郭宝春, 等. 液体聚异戊二烯橡胶的结构表征[J]. 合成材料老化与应用, 2005, 34(4): 23-26.

第 16 届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Liquid Isoprene Rubber in Shoulder Compound of Tire

HE Xiao-jin¹, CHEN Hong², KANG Xin-he¹, LIU Hui¹, WANG Ni-ni¹

(1. Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing 102500, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The application of self-made liquid isoprene rubber(LIR) in the shoulder compound of

tire was investigated, and compared with aromatic oil and imported LIR. The results showed that, when compared with compound containing aromatic oil, the mixing behavior and extrudability of compound containing LIR were better, the scorch time was slightly shortened, the curing rate was similar, the tear strength was lower, other physical properties were better or similar, the heat build-up was lower, and the thermal stability was better. The performance of self-made LIR in shoulder compound met or exceeded the level of imported LIR in the shoulder compound.

Key words: liquid isoprene rubber; plasticizer; tire; shoulder compound

赢创大幅扩产用于高品质汽车轮胎的 沉淀法二氧化硅

中图分类号: F276.7; TQ330.38⁺3 文献标志码: D

赢创工业集团继续推动二氧化硅产品的增长战略。负责资源效率业务板块的赢创执行董事 Thomas Haeberle 博士说:“赢创致力于在 2014 年之前将该产品的全球产能较 2010 年提高约 30%。目前已经完成了约一半的扩产目标。通过提高沉淀法二氧化硅的产能,赢创力争与轮胎行业全球主要客户的业务增长保持同步。公司的业务活动顺应全球社会与经济大趋势,通过主要应用于高品质汽车轮胎的沉淀法二氧化硅业务,为资源效率大趋势做出贡献。”据了解,赢创斥资近 1 亿欧元用于该项扩产计划。

沉淀法二氧化硅市场开发主要顺应先进的低滚动阻力轮胎的应用趋势。自 2012 年 11 月 1 日起,欧洲已开始实施轮胎标签制度。轮胎标签可使消费者对燃油效率、二氧化碳排放、湿滑路面制动及滚动噪声等信息一目了然。日本已经推行了可选择性标签政策,而韩国和巴西等其他国家也正在实施自己的标签政策。在一些高速发展的国家,尤其是中国,汽车市场蒸蒸日上,这无疑为这项轮胎技术提供了极大的增长空间。

二氧化硅通常与硅烷偶联剂一同用于轮胎橡胶配方,可大幅提高轮胎的性能。二氧化硅-硅烷体系可大幅降低轮胎的滚动阻力,相对于传统汽车轮胎,可节省多达 8% 的燃油。同时,二氧化硅-硅烷体系可确保轮胎优异的抓着力,即使在湿滑或冰雪路面上也毫不逊色。赢创是全球唯一一家同时提供二氧化硅和硅烷产品的生产商,可为节约能源并提高交通安全性的各种解决方案贡献力量。

赢创注意到欧洲对沉淀法二氧化硅的需求量日益攀升,如今亚洲和北美地区也同样如此,其他地区也会有同样的需求变化。目前已经扩建了亚洲和欧洲生产沉淀法二氧化硅 ULTRASIL[®] 和 SIPERNAT[®] 的工厂设施。赢创在 9 个国家的 10 个生产基地生产沉淀法二氧化硅。

在橡胶和轮胎行业的客户看来,赢创是高性能轮胎配方开发的专家型合作伙伴。在橡胶补强方面,赢创拥有创新型产品和精湛的技术专长,可为其客户提供各种解决方案,满足汽车行业日益增多的要求。目前该公司积极投资,在德国 Wesseling 新建一个研发中心,该中心将汇聚二氧化硅和硅烷的知识,推动产品研发。

除了沉淀法二氧化硅,赢创还生产气相法二氧化硅,主要应用于硅橡胶、油漆或粘合剂及密封剂等。气相法二氧化硅可选择性地改善多种不同材料的表面和性能。赢创沉淀法和气相法二氧化硅及消光剂的年总产能可达 50 万 t。

赢创是一家来自德国的创新型工业集团,核心业务——特种化工在全球处于领先地位。其业务与全球大趋势相结合,即健康、营养、资源效率、全球化。提升业务盈利、保持企业价值的持续增长是其核心战略,而其发展得益于其创新实力和一体化技术平台。赢创的业务遍及全球 100 多个国家。在 2011 财年,赢创创造了 145 亿欧元的销售额,营业利润(税息折旧及摊销前利润)达 28 亿欧元。

赢创自上世纪 70 年代末期开始在大中华区生产特种化工产品,并早在之前就在这一地区有了广泛的业务活动。2011 年,赢创大中华区约有 3 500 名员工,总销售额超过 12 亿欧元。

(本刊编辑部 黄丽萍)