



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102863656 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201110187323. 2

页.

(22) 申请日 2011. 07. 06

杨毓华等. 1, 2- 聚丁二烯与天然橡胶共混物的力学性能及生热的研究. 《合成橡胶工业》. 1987, 第 10 卷 (第 6 期), 第 396-401 页.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 255400 山东省淄博市临淄区桓公路 15 号齐鲁石化公司科技部

审查员 李颀

(72) 发明人 徐玲 华静 艾学芹 李迎
吴明生 丛悦鑫 耿洁婷 纪洪水
邓志峰 叶京凤 仲崇祺 李正勇
张洪林 宋培军

(74) 专利代理机构 淄博佳和专利代理事务所
37223

代理人 杨娜

(51) Int. Cl.

C08L 7/00 (2006. 01)

C08L 9/06 (2006. 01)

C08L 9/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1322772 A, 2001. 11. 21, 说明书第 4-6

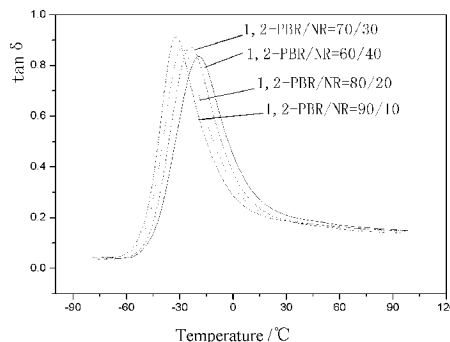
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料

(57) 摘要

一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料, 属橡胶领域, 系采用 10 ~ 40 份的结构改性高乙烯基聚丁二烯 (1, 2-PBR) 橡胶与 60 ~ 90 份的天然橡胶 (NR) 或丁苯橡胶 (SBR) 中的至少一种共混、共硫化制得。本发明通过分子设计的手段, 从橡胶共混的角度出发, 使胎面胶料既有低的滚动阻力, 又有高的抗湿滑性能, 是制备高速节能轮胎的一种较理想胎面胶料, 使用该胶料制作的轮胎能有效降低轮胎滚动阻力, 节省燃油, 提高抗湿滑性能, 在高速行驶下性能良好, 综合动态力学性能优良。



1. 一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料,其特征在于:将结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶简称 1,2-PBR、天然橡胶 NR 和丁苯橡胶 SBR 共混、共硫化制得,胶料组分以重量份数计为:结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶简称 1,2-PBR 20 份,天然橡胶 NR 70 份,丁苯橡胶 SBR 10 份;

所述的结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶简称 1,2-PBR 为 1,2- 结构含量大于 85% 的无定形弹性体,门尼粘度 $ML_{100}^C_{1+4}$ 为 40 ~ 80 ;

所述的丁苯橡胶 SBR 为乳聚丁苯橡胶 ESR、溶聚丁苯橡胶 SSBR 或充油丁苯胶。

一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料

技术领域

[0001] 一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料,属于轮胎制备领域,具体涉及一种用于制备高性能轮胎的复合胎面胶料。

背景技术

[0002] 胎面胶是指轮胎最外层与路面接触而表面印有花纹的一层胶料。能使轮胎具有牵引力,缓冲行驶时的冲击和摇摆,防止帘线层的割破和刺穿等。要求具有高度的耐磨性、耐疲劳性能,良好的耐老化性能,较高的拉伸强度、弹性和强韧性,以及行驶时低的生热性。可用天然橡胶、丁苯橡胶、顺式异戊橡胶和顺丁橡胶等生胶制造。胶料中常加入大量炭黑,以提高其物理机械性能。可将胶料用螺杆压出机压出或用压延机压延经冷却而成。

[0003] 随着轮胎工业的发展,在轮胎的各种性能中,人们强烈要求较低的滚动阻力(节约能源)、较高的抗湿滑性(行驶安全)和较高的回弹性(乘坐舒适性)。这样,对车用轮胎就提出了高性能化,即具有安全、节能、耐用、环保功能型轮胎的强烈要求。国内外对此做了大量的研究工作,并取得长足进展,其中乙烯基聚丁二烯橡胶(1,2-PBR)就是其中一例。与其它胶种相比,高乙烯基聚丁二烯橡胶的滚动阻力和动态生热较低,是制造轮胎的优异材料。而结构改性高乙烯基聚丁二烯具有更优异的抗湿滑性能、低滚动阻力、低生热和良好的耐老化性能,是现代绿色轮胎的优异橡胶材料之一。与NR(天然橡胶)或SBR(丁苯橡胶)并用,甚至代替部分的NR和SBR,应用于橡胶制品生产中,既可以在保持原有制品基本性能的基础上,增加其优异性能,又可以大大地降低成本,在橡胶行业中备受关注。

[0004] 已有研究资料表明,对一辆行驶速度为100km/h的汽车而言,消耗于克服轮胎滚动阻力(主要是橡胶的滞后损失造成的)所需的燃油要占汽车总油耗的20%左右,其中胎面胶的滚动阻力又占到了整个轮胎滚动阻力的一半之多。因此,改善胎面胶料性能是制造高性能轮胎的重要环节之一。胎面胶的性能最重要的就是所谓的三大行驶性能,即滚动阻力(生热性)、牵引性能(特别是湿路面牵引力或抗湿滑性能)和耐磨性能。众所周知,降低胶料的滚动阻力与提高抗湿滑性能是一对难以双全的矛盾。但是作为高性能轮胎,不仅要求轮胎的滚动阻力要低,还要求在干湿路面及冰雪路面上均有良好的抓着力和牵引力,而且轮胎的磨耗性能、高速行驶性能、转弯稳定性等都不能因此而受到影响,这在以前被认为是不可能做到的。此外,橡胶制品的压缩生热和压缩永久变形为压缩疲劳特性。轮胎的行驶是一个不断压缩变形的动态过程,其生热不仅影响轮胎制品内部的结构变化以及老化速度,也会消耗很大一部分的能量;而压缩永久变形就更加会影响到轮胎的使用寿命和使用安全性。

[0005] 近年来,国外科学家借助数理统计方法分析轮胎及其胶料的室内外试验结果发现,轮胎各种行驶性能与弹性体材料在不同变形频率下链段的运动性,即不同温度下动态粘弹谱上的损耗角正切 $\tan \delta$ 值有关。例如,好的耐磨性要求在低于 -60°C 以下有高的 $\tan \delta$ 值,高的抗冰雪滑性能要求在 $-60 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 间有高的 $\tan \delta$ 值,高的抗湿滑性能要求在 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 间有高的 $\tan \delta$ 值,而低的滚动阻力则要求在 $30 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 之间有低的 $\tan \delta$ 值,低

的生热表现在 70℃ 以上有低的 $\tan \delta$ 值。由此构成一条高性能轮胎胎面胶使用弹性体的理想 $\tan \delta - T$ 曲线,即在低于 30℃ 以下具有高而宽的 $\tan \delta$ 值,而 30℃ 以上具有尽可能低的 $\tan \delta$ 值。然而,就目前轮胎业所使用的橡胶材料看,还没有一种橡胶,包括综合性能最好的天然橡胶 NR 在内,能同时满足这些要求。目前橡胶轮胎界的通常做法是从以下两方面着手:一是从合成的角度,通过分子设计的手段,合成出特殊或集成结构的新型橡胶,如 SIBR 集成橡胶,星形 SSBR 等;另一方面,就是从共混的角度,通过适当选取不同 T_g (玻璃化转变温度)、不同结构与性能的橡胶共混、共硫化,控制交联键结构和密度,形成接近理想 $\tan \delta - T$ 的叠加谱,制备出所谓的“集团化橡胶”。就目前而言,后一方面可能更具现实性。

[0006] 高乙烯基聚丁二烯橡胶 (1,2-PBR) 由于分子链含有大量乙烯基侧基 (乙烯基结构含量 $\geq 70\%$),主链饱和度较高,因此具有优秀的抗湿滑性能和较好的耐热性,生热性也较低,而且合成原料 (丁二烯) 丰富,价格便宜。作为一种新型的高性能轮胎材料,我们采用轮胎胎面胶的配方,研究结构改性 1,2-PBR 与天然橡胶的二元共混,以及 NR/SBR/1,2-PBR 三元共混,考察并用胶料的硫化特性和硫化胶的物理机械性能,确定了三元共混胶料的最佳用量,并对配方进行了优化设计,得到综合性能好的胎面胶料。

[0007] 基于上述思想,美国专利《轮胎胎侧嵌件或含高乙烯基聚丁二烯的橡胶三角胶条》(US2005049351A1) 公开了一种顶点和侧壁插入的橡胶,其成分包括:(a) 50 ~ 80 份至少有一个二烯弹性体;(b) 20 ~ 50 份 1,2 含量为 40 ~ 80% 的高乙烯基丁二烯乙炔;(c) 20 ~ 100 份至少有一个从炭黑中筛选的加强粒子填料,合成无定形硅聚集,在其表面有碳硅领域,并可以选择。但该专利并未公开所述的二烯弹性体为何种,更未涉及其添加量及添加方式。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,通过分子设计的手段,从橡胶共混的角度出发,提供一种既有低的滚动阻力,又有高的抗湿滑性能的用于制备高性能轮胎的胎面胶料。

[0009] 本发明解决技术问题所采取的具体方案是:一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料,其特征在于:将结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (简称 1,2-PBR)、天然橡胶 (NR) 或丁苯橡胶 (SBR) 共混、共硫化制得,胶料组分为 (以重量份数计):结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (简称 1,2-PBR) 10 ~ 40 份,天然橡胶 (NR) 或丁苯橡胶 (SBR) 60 ~ 90 份。

[0010] 优选地,一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料,其特征在于胶料组分为 (以重量份数计) 为:

[0011] 结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (简称 1,2-PBR) 30 份,天然橡胶 (NR) 或丁苯橡胶 (SBR) 70 份。

[0012] 一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料,其特征在于:将结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (简称 1,2-PBR)、天然橡胶 (NR) 和丁苯橡胶 (SBR) 共混、共硫化制得,胶料组分为 (以重量份数计) 结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (简称 1,2-PBR) 10 ~ 20 份,天然橡胶 (NR) 70 份,丁苯橡胶 (SBR) 10 ~ 20 份。

[0013] 优选地,一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料,其特征在于胶料组分 (以重量份数计) 为:

[0014] 结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (简称 1,2-PBR) 20 份,天然橡胶 (NR) 70 份,丁苯

橡胶 (SBR) 10 份。

[0015] 所述的结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (简称 1,2-PBR) 为 1,2- 结构含量大于 85% 的无定形弹性体, 门尼粘度 $ML_{100}^C_{1+4}$ 为 40 ~ 80。

[0016] 所述的丁苯橡胶 (SBR) 为乳聚丁苯橡胶 (ESBR)、溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 或充油丁苯橡胶。

[0017] 从共混的角度, 通过适当选取不同 T_g (玻璃化转化温度)、不同结构与性能的橡胶共混、共硫化, 控制交联键结构和密度, 形成接近理想 $\tan \delta - T$ 的叠加谱, 制备出所谓的“集团化橡胶”。此“集团化橡胶”为达到高性能轮胎胎面胶的要求, 应具有低滚动阻力和低动态生热, 同时又具有高的湿路面牵引力。发明人经过研究认为, 选用结构改性高乙烯基聚丁二烯为主要原料较为适宜。这是因为: 高乙烯基聚丁二烯橡胶 (1,2-PBR) 由于分子链含有大量乙烯基侧基 (乙烯基结构含量 $\geq 70\%$), 主链饱和度较高, 因此具有优秀的抗湿滑性能和较好的耐热性, 生热性也较低。同时为克服 1,2-PBR 本身的缺陷, 使其更有利于应用到高性能轮胎胎面胶的生产中, 需要向 1,2-PBR 中添加天然橡胶 (NR) 或丁苯橡胶 (SBR) 以及加工助剂、补强剂和填料。分析大量实验结果, 发明人认为: 将 10 ~ 40 份的结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶、60 ~ 90 份的天然橡胶 (NR) 和丁苯橡胶 (SBR) 中的一种或两种共混、共硫化, 再添加一定量的加工助剂、补强剂和填料混合, 即可制得既具有低滚动阻力和低动态生热, 又具有高抗湿滑性能的橡胶轮胎。特别是, 经过实验发现, 由于 1,2-PBR 并用量大时, 并用胶的强度下降, 因此要控制 1,2-PBR 在共混体系中的比例, 其比例应小于 30 份。

[0018] 高乙烯基聚丁二烯是指 1,2- 结构含量在 70% 以上的聚丁二烯, 为一种节能型胎面胶, 一般采用配位聚合或阴离子聚合方法合成。为进一步提升轮胎胎面胶的性能, 所选用高乙烯基聚丁二烯的 1,2- 结构含量以大于等于 85% 为宜。为达到此结构要求, 通常选用钼系催化剂。关于此种产品的描述, 中国专利《钼系催化制备支化高乙烯基聚丁二烯橡胶的方法》(专利申请号 200610083360.8) 及申请人之前的申请文件中都有涉及。事实上, 齐鲁石化公司已将此结构改性高乙烯基聚丁二烯 (1,2-PBR) 付诸于生产, 其产品特征为纯度大于等于 99%, 1,2 结构含量 85.8, 1,4 结构含量 14.2, 生胶门尼粘度为 70, 故关于结构改性高乙烯基聚丁二烯 (1,2-PBR) 的结构与特性本发明中不再赘述, 而着重于对结构改性高乙烯基聚丁二烯 (1,2-PBR) 的应用, 特别是其在轮胎胎面胶料中的应用。在 1,2-PBR 与 NR 和 / 或 SBR 的共混、共硫化中, 按通常的共混、硫化工艺操作。操作中涉及到的加工助剂、补强剂和填料等, 都选用橡胶生产中通常用的品种, 其用量按照实际需要酌情增减。凡品种和用量均在常规橡胶生产的范围内, 此处亦不再具体赘述。

[0019] 使用 DMA 对硫化胶试样进行温度扫描, 从试样结果的损耗因子 $\tan \delta$ 值来表征材料的动态力学性能, 0°C 时的 $\tan \delta$ 值可以反映出材料的抗湿滑性, 其值越大越好; 30°C 的 $\tan \delta$ 值可以反映材料的抗干滑性, 其值越大越好; $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的 $\tan \delta$ 值可以用来反映材料的滚动阻力, 其值越小越好; 此外 DMA 曲线的峰值也可以一定程度上来表征材料的玻璃化转变温度。

[0020] 与现有技术相比, 本发明的一种用于制备高性能轮胎的胎面胶料所具有的有益效果是: 相对于现有胎面胶料, 随着 1,2-PBR 并用量的增加, 胶料的 T_g (以 $\tan \delta$ 峰值表征) 提高, 抗湿滑性能也显著提高, 而表征滚动阻力和生热的 60°C 和 80°C 的 $\tan \delta$ 值反而有所下降, 即提高抗湿滑性能和降低滚动阻力同时得到了满足, 其综合动态力学性能优良。

附图说明

[0021] 图 1 是 1,2-PBR/NR 并用四种硫化胶的 DMA 曲线；

[0022] 图 2 是二元并用五种硫化胶的 DMA 曲线。

具体实施方式

[0023] 实施例 1 ~ 4

[0024] 采取结构改性高乙烯基聚丁二烯 (1,2-PBR) 与天然橡胶 (NR) 共混、共硫化,其余加工助剂、炭黑、填料等配合剂均为橡胶轮胎厂常用材料。其共混比分别为 NR : 1,2-PBR = 60 : 40、70 : 30、80 : 20 和 90 : 10,分别命名为实施例 1 ~ 4,添加的配合剂相同。

[0025] 所述的结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (1,2-PBR) 1,2- 结构含量为 85.8%, 1,4- 结构含量为 14.2%, 门尼粘度 ML100°C₁₊₄ 为 70。

[0026] 测试共混硫化胶的物理力学性能见表 1:

[0027] 表 1 1,2-PBR 与 NR 二元并用胶的物理力学性能

[0028]

项目		序号			
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
NR/1,2-PBR 并用比		60:40	70:30	80:20	90:10
混炼胶门尼 ML100°C ₁₊₄		64	56	42	33
拉伸强度 (MPa)		17.0	17.5	19.3	21.3
拉断伸长率 (%)		676	666	696	719
300%定伸/MPa		6.1	6.1	6.1	6.2
邵尔 A 型硬度 (度)		63	62	63	64
密度 (kg·m ⁻³)		1.116	1.117	1.118	1.119
撕裂强度(kN·m ⁻¹)		41	44	45	51
回弹值 (%)		45	46	47	48
阿克隆磨耗(cm ³ /1.6km)		0.695	0.868	0.996	1.148
湿摩擦系数 (度)		99	98	93	92
压缩疲劳	温升 (°C)	11.3	12.7	13.2	11.9
	永久变形 (%)	3.7	7.3	7.0	5.1
屈挠疲劳 (万次)	一级裂纹	2.0	2.5	2.5	1.5
	六级裂纹	6.0	7.0	8.0	12.5
老化后硫化胶性能 (老化条件: 100°C×48h)					
拉伸强度变化率*/%		-26.9	-22.6	-22.9	-27.3
拉断伸长率变化率/%		-26.7	-29.5	-23.4	-26.9
300%定伸变化率/%		+20.8	+24.2	+23.8	+29.6
撕裂强度变化率/%		-16	-10.8	-7.8	-13.9

[0029] 由表 1 可见,随着 1,2-PBR 并用量的增加,共混硫化胶的拉伸强度、撕裂强度降低,拉断伸长率减小,回弹性、耐疲劳性变差,耐磨性和抗湿滑性变好,生热降低,NR/1,2-PBR 并

用比对并用胶定伸应力、硬度、耐热氧化性影响不大。表明 1,2-PBR 的强度要低于 NR,但耐磨性和抗湿滑性优于 NR,生热低。由于 1,2-PBR 并用量大时,并用胶的强度下降,因此要控制 1,2-PBR 在共混体系中的比例,其比例应小于 30 份。由表 1 老化后硫化胶的性能数据可以看出,其共混比为 70 : 30 时硫化胶(即实施例 2 时)的耐老化性能最好。

[0030] 综上所述,1,2-PBR 与 NR 共混,可提高 1,2-PBR 的强度,同时 1,2-PBR/NR 共混胶仍保持 1,2-PBR 优异的抗湿滑,低生热,优异的耐磨性等性能。同时,我们可以通过 DMA 数据给以证明。

[0031] 1,2-PBR/NR 并用胶硫化胶的 DMA 曲线及其数据见附图 1 和表 2。

[0032] 表 2 1,2-PBR 与 NR 二元共混硫化胶的 T_g 和不同温度下的损耗因子值

[0033]

项目 序号	NR/1,2-PBR 的共混比例	T_g Peak °C	$\tan\delta$ 0°C	$\tan\delta$ 60°C	$\tan\delta$ 80°C
实施例 1	NR:1,2-PBR=60:40	-19.3	0.446	0.171	0.158
实施例 2	NR:1,2-PBR=70:30	-23.8	0.380	0.156	0.144
实施例 3	NR:1,2-PBR=80:20	-28.8	0.331	0.165	0.152
实施例 4	NR:1,2-PBR=90:10	-32.1	0.286	0.162	0.154

[0034] 四种并用胶相比,NR : 1,2-PBR = 70 : 30(实施例 2) 时的 $\tan \delta$ 0°C 的值较高, $\tan \delta$ 60°C 值最小, $\tan \delta$ 80°C 值最小,其综合动态力学性能是最好的,所以满足高抗湿滑、低生热、低滚动阻力要求的最佳并用比为 NR : 1,2-PBR = 70 : 30。

[0035] 实施例 5 ~ 8

[0036] 采取结构改性高乙烯基聚丁二烯(1,2-PBR)与丁苯橡胶(SBR)共混,其共混比分别为 SBR : 1,2-PBR = 60 : 40、70 : 30、80 : 20 和 90 : 10,其他配合剂相同,分别命名为实施例 5 ~ 8。

[0037] 其中实施例 5 ~ 6 选用结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶(1,2-PBR)为:1,2-结构含量 86.2%,1,4-含量 13.8%,门尼粘度 $ML_{100}^C_{1+4}$ 为 80;实施例 7 ~ 8 选用结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶(1,2-PBR)为:1,2-结构含量 85.4%,1,4-含量 14.6%,门尼粘度 $ML_{100}^C_{1+4}$ 为 40。丁苯橡胶选用溶聚丁苯(SSBR)。

[0038] 测试共混硫化胶的物理力学性能见表 3:

[0039] 表 3 1,2-PBR 与 SSBR 二元共混硫化胶的 T_g 和不同温度下的损耗因子值

[0040]

项目 序号	NR/1,2-PBR 的共混比例	Tg Peak °C	tanδ 0°C	tanδ 60°C	tanδ 80°C
实施例 5	SSBR:1,2-PBR=60:40	-27.6	0.295	0.172	0.156
实施例 6	SSBR:1,2-PBR=70:30	-26.3	0.379	0.149	0.152
实施例 7	SSBR:1,2-PBR=80:20	-29.9	0.411	0.126	0.149
实施例 8	SSBR:1,2-PBR=90:10	-27.9	0.395	0.133	0.154

[0041] 四种并用胶相比, SBR : 1,2-PBR = 80 : 20 时的 $\tan \delta$ 0°C 的值较高, $\tan \delta$ 60°C 值最小, $\tan \delta$ 80°C 值最小, 其综合动态力学性能是最好的, 所以满足高抗湿滑、低生热、低滚动阻力要求的最佳并用比为 SBR : 1,2-PBR = 80 : 20。用乳聚丁苯 (ESBR) 及充油丁苯橡胶替代溶聚丁苯 (SSBR) 得到相同的结论。使用所述的两种 1,2-PBR 所得的结论相似。

[0042] 实施例 9 ~ 11

[0043] 用半钢子午胎胎面胶配方, 将结构改性钼系 1,2-PBR 部分取代配方中 SBR, 采用 NR/SBR/1,2-PBR 三胶共混对胎面胶配方改良。

[0044] 本实例仍采用某公司轿车用半钢子午胎轮胎胎面胶中 NR : SBR 为 70 : 30 的二元共混胶试验配方。丁苯橡胶选用溶聚丁苯 (SSBR)。NR、SSBR 和 1,2-PBR 的并用比分别为 70 : 20 : 10、70 : 15 : 15 和 70 : 10 : 20, 并命名为实施例 9 ~ 11。所述的结构改性高乙烯基聚丁二烯橡胶 (1,2-PBR) 1,2- 结构含量为 85.8%, 1,4- 结构含量 14.2%, 门尼粘度 ML_{100}^{1+4} 为 70。

[0045] 实施例 9 ~ 11 所得硫化胶的物理机械性能如表 4 所示。

[0046] 表 4 NR/SSBR/1,2-PBR 三元并用硫化胶的物理力学性能

[0047]

项目 \ 序号	实施例 9	实施例 10	实施例 11	
NR:SSBR:1,2-PBR	70:20:10	70:15:15	70:10:20	
混炼胶门尼 ML100℃ ₁₊₄	25	25	29	
t ₁₀ (min)	11.73	12.15	11.42	
t ₉₀ (min)	39.28	40.07	38.88	
M _H -M _L (kgf·cm)	6.79	6.48	6.06	
密度 (kg·m ⁻³)	1.074	1.081	1.084	
邵尔 A 型硬度 (度)	55	55	56	
300%定伸应力 (MPa)	3.4	3.9	4.0	
拉伸强度 (MPa)	18.0	19.0	19.0	
拉断伸长率 (%)	783	736	736	
撕裂强度(kN·m ⁻¹)	38.3	39.0	37.7	
回弹值 (%)	34	36	35	
阿克隆磨耗(cm ³ /1.6km)	0.239	0.286	0.224	
湿摩擦系数 (度)	102	102	102	
压缩疲劳	温升 (°C)	17.4	17.2	12.3
	永久变形率 (%)	9.8	7.3	4.8
拉伸强度 (MPa)	18.2	15.9	15.8	
性能变化率 (%)	+1.1	-16.3	-16.8	
拉断伸长率 (%)	613	735	569	
性能变化率 (%)	-21.7	-0.1	-22.7	
300%定伸压力 (MPa)	6.7	4.8	7.1	
性能变化率 (%)	+97.1	+23.1	+77.5	
邵尔 A 型硬度 (度)	60	58	61	
硬度变化 (度)	+5	+3	+5	

[0048] 表 4 中可见, NR : SSBR : 1,2-PBR 为 70 : 10 : 20 时, 其硬度、拉伸强度值都是最大的, 阿克隆磨耗、疲劳温升及永久变形率都是最小的, 其硫化胶的综合物理机械性能最好。说明 NR : SSBR : 1,2-PBR = 70 : 10 : 20 时的硫化胶具有优异的抗湿滑性和低滚动阻力, 这对结构改性 1,2-PBR 在胎面胶中的应用是十分有利的。用乳聚丁苯 (ESBR) 及充油丁苯橡胶替代溶聚丁苯 (SSBR) 同样得到相同的结论。

[0049] 综上, 选用半钢子午线轮胎胎面胶配方, 在 NR/SSBR/1,2-PBR 三元共混胶中, 固定 NR : SSBR : 1,2-PBR 相对用量为 70 : 10 : 20 的共混比时, 可实现绿色轮胎胎面胶高抗湿滑性、低滚动阻力、低生热之间的平衡, 共混硫化胶的综合性能最佳。

[0050] 对比例 1 ~ 5

[0051] 实验参考某公司半钢子午线轮胎胎面胶配方, 配方中生胶为 NR : SBR = 70 : 30。以此配方为基础, 固定 NR 的用量为 70 份, 选用结构改性 1,2-PBR、乳聚丁苯 1502、溶聚丁苯 SSBR2305 (燕山石化产品)、T2535L (中石油产品)、5025-2 (朗盛公司产品), 用量均为 30 份, 其他组分相同。

[0052] 将 NR 与结构改性 1,2-PBR、乳聚丁苯 1502、溶聚丁苯 SSBR2305、T2535L 和 5025-2

共混过程及其所得产品分别命名为对比例 1 ~ 5, 并对对比例 1 ~ 5 所得硫化胶的硫化特性和物理力学性能见表 5 和表 6 :

[0053] 表 5 五种二元并用胶硫化胶的门尼粘度和硫化特性

[0054]

项目 \ 序号	对比例 1 NR/1,2-PBR	对比例 2 NR/1502	对比例 3 NR/2305	对比例 4 NR/T2535L	对比例 5 NR/5025-2
混炼胶门尼 ML100°C ₁₊₄	44	23	22	23	24
硫化仪数据: (155°C×50min)					
t ₁₀ (min)	4	5	5	5	5
t ₉₀ (min)	15	15	15	13	14
M _L (kgf·cm)	1.14	0.75	0.61	0.83	0.73
M _H (kgf·cm)	8.47	9.13	9.39	8.71	7.22
M _H -M _L (kgf·cm)	7.33	8.38	8.78	7.88	6.49

[0055] 表 6 五种二元并用胶硫化胶的物理机械性能

[0056]

项目 \ 序号	对比例 1 NR/1,2-PBR	对比例 2 NR/1502	对比例 3 NR/2305	对比例 4 NR/T2535L	对比例 5 NR/5025-2
硫化条件: 155°C×t _{c90}					
密度 (kg·m ⁻³)	1.067	1.080	1.075	1.080	1.077
邵尔 A 型硬度 (度)	61	63	63	61	61
300%定伸应力 (MPa)	5.7	5.5	5.5	4.7	4.7
拉伸强度 (MPa)	18.9	23.1	22.5	22.1	21.7
拉断伸长率 (%)	674	730	720	748	744
撕裂强度(kN·m ⁻¹)	40	41	42	57	69
回弹值 (%)	52	48	46	45	40
阿克隆磨耗(cm ³ /1.6km)	0.4	0.37	0.40	0.32	0.37
	0.14	0.11	0.12	0.13	0.13

[0057]

DIN 磨耗(cm ³ /40m)					
曲挠疲劳(万次)	1.2	1.2	1.2	1.2	2.1
一级裂纹	38	30	32	33	60
六级裂纹					
干摩擦系数 (度)	114	109	113	114	116
湿摩擦系数 (度)	104	101	103	101	102
压缩生热 (°C)	12.8	14.7	15.3	16.3	14.3
压缩永久变形 (%)	2.2	3.1	3.2	2.9	2.6

[0058] 从表 5 可见, 采用结构改性 1,2-PBR 作为共混胶第二组分得到的硫化胶试样, 混炼胶的门尼值较高, 主要原因可能是其分子量较高。其硫化仪测试的硫化特性与其余四种共混胶的基本接近, 硫化焦烧时间 (t₁₀ = 4 ~ 5min) 和正硫化时间 (t₉₀ = 13 ~ 15min), 作为轿车用半钢子午胎轮胎胎面胶来说比较适宜。

[0059] 由表 6 可见, 含有 1,2-PBR 的硫化胶密度最小, 相同体积的轮胎质量轻, 从而为硫

化制品生产节约成本,减少汽车耗油量。1,2-PBR 比丁苯橡胶硫化胶的回弹性能好,使得轮胎制品有较好的乘坐舒适性。但是丁苯橡胶的耐磨耗性能比结构改性 1,2-PBR 体系的硫化胶要好。

[0060] 与其它对比例 2 ~ 5 的四种胶料相比,含有结构改性 1,2-PBR 的硫化胶(对比例 1),其抗湿滑性能是最好的,压缩生热和压缩永久变形是最低的,说明 1,2-PBR/NR 硫化胶具有优异的抗湿滑性能和低滚动阻力,这对其在轮胎胎面胶中的应用是十分有利的。

[0061] 同时,为表征对比例 1 ~ 5 所得硫化胶的动态流变性能,采用德国耐驰公司的 DMA 测试了硫化胶的动态流变性能,其结果见附图 2。结合附图 2,五种硫化胶的损耗因子数据见表 7:

[0062] 表 7 二元并用胶五种硫化胶的损耗因子数据

[0063]

序号 tanδ 值	对比例 1 NR/1,2-PBR	对比例 2 NR/1502	对比例 3 NR/2305	对比例 4 NR/T2535L	对比例 5 NR/5025-2
0℃	0.442	0.306	0.361	0.328	0.442
30℃	0.194	0.219	0.256	0.238	0.268
60℃	0.170	0.192	0.265	0.226	0.242
80℃	0.157	0.177	0.262	0.208	0.217
峰值	0.961(-21.6℃)	0.657(-22.5℃)	双峰: 0.513 (-41.1℃) 和 0.620(-17.3℃)	0.840 (-30.9℃)	双峰: 0.575 (-30.4℃) 和 0.452(-3.6℃)

[0064] 通过表 7 和附图 2 得出含有 1,2-PBR 的硫化胶不仅具有比较大的 0℃ tan δ 值,而且在 60 ~ 80℃ 时 tan δ 值也最小,这与表 5 反映出来的优异抗湿滑性和低滚动阻力一致。

[0065] 表 8 二元并用胶五种硫化胶的老化性能

[0066]

序号 项目	对比例 1 NR/1,2-PBR	对比例 2 NR/1502	对比例 3 NR/2305	对比例 4 NR/T2535L	对比例 5 NR/5025-2
热空气老化性能: 100℃×48h					
拉伸强度 (MPa)	15.5	14.9	17.1	16.4	16
性能变化率 (%)	-18.0	-35.5	-24.0	-25.8	-26.3
拉断伸长率 (%)	531	464	518	514	546
性能变化率 (%)	-21.2	-36.4	-28.1	-31.3	-26.6
300%定伸压力(MPa)	7.8	8.1	8.3	7.5	7.4
性能变化率 (%)	+36.8	+47.3	+50.9	+59.6	+57.4
邵尔 A 型硬度 (度)	60	60	62	61	60
硬度变化 (度)	-1	-3	-1	0	-1

[0067] 从表 8 可见,结构改性 1,2-PBR 硫化胶老化后性能的变化率最小,老化后的拉伸性能与其余几种胶基本接近。

[0068] 综上所述,在这五种不同的二元共混胶中,含有结构改性 1,2-PBR 的硫化胶相对于其余四种丁苯胶具有优异的抗湿滑性、好的回弹性、低滚动阻力和低生热、较小的密度和良好的耐老化性能,以及较好的 300%定伸应力,这样为其制得的轮胎制品带来了好的乘坐舒适性、行驶安全性、节约了成本,还有较高的使用寿命。

[0069] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

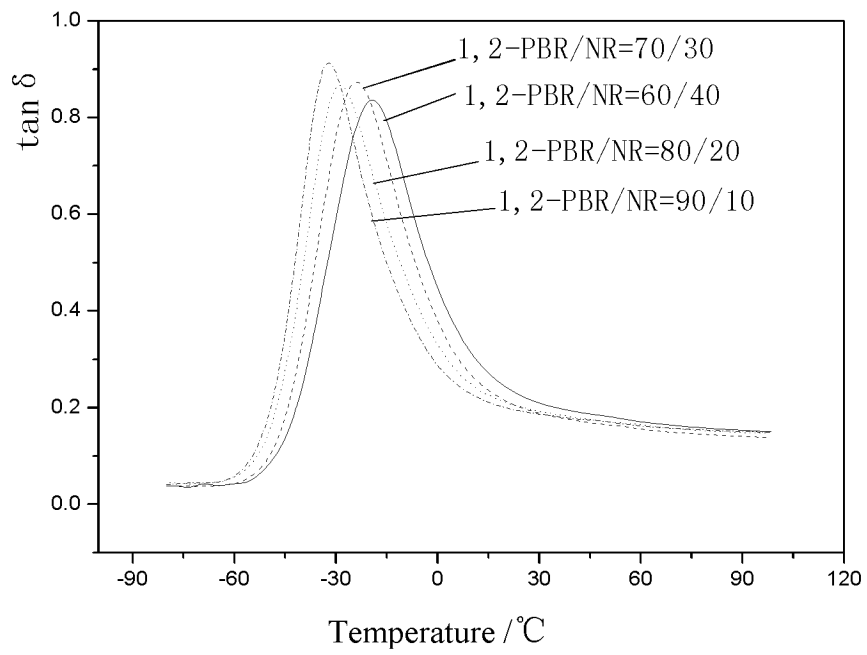


图 1

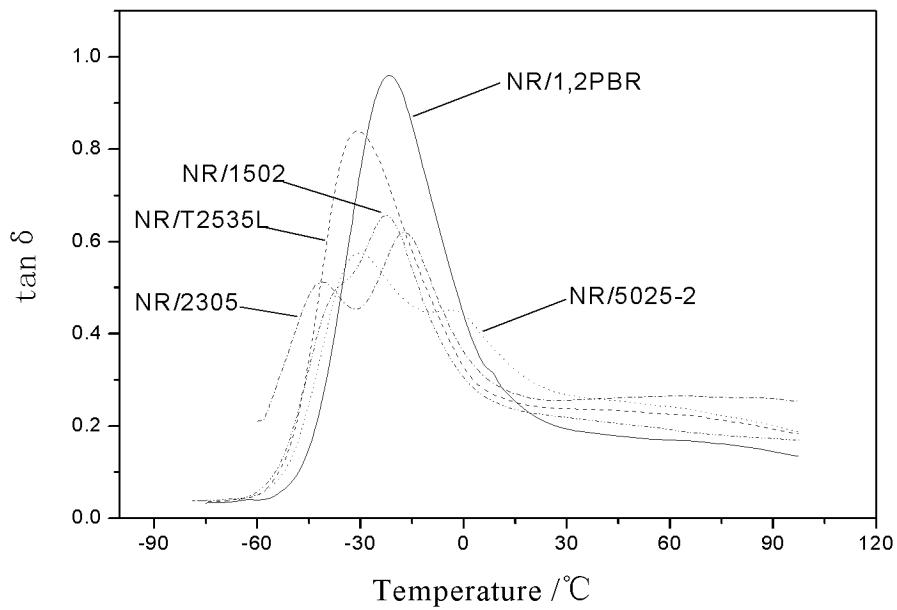


图 2