

功能化三元共聚物树脂对炭黑增强混炼胶的影响以及与轮胎性能的关系

近年来，欧盟（EU）已强制要求减少温室气体排放，尤其是二氧化碳（CO₂）。乘用车约占欧盟二氧化碳总排放量的13%。从2021年起，新型乘用车的二氧化碳排放量必须比2015年减少27%。

人们一直在寻求改进轮胎应用技术，以降低汽车能耗。滚动阻力是乘用车和重型卡车轮胎的关键性能参数之一。根据车辆类型、路况和驾驶习惯的不同，这一轮胎性能参数约占总油耗的20%至30%。

对于轮胎技术而言，有三个关键性能是轮胎工程师关注的重点，包括滚动阻力、耐磨性和湿抓地力，它们构成了“魔鬼三角”（图1）。之所以称之为“魔鬼”，是因为如果轮胎的某项性能得到改善，其他性能就会随之降低。轮胎工程师面临的主要挑战是如何在不对其他性能造成负面影响的情况下改善其中的一项或两项性能。



图1 轮胎“魔鬼三角”

许多因素影响着轮胎性能，例如，胶料材料，包括弹性体、填料、硫化剂、油、树脂、硅烷和其他添加剂，以及胶料的加工，包括混炼、硅烷化和硫化。

如今，研究人员和企业专注于开发和测试新的原材料和方法，通过引入功能化聚合物、填料表面改性和新一代树脂来改善聚合物-填料的相互作用、聚合物

相容性和填料-填料相互作用。

橡胶用树脂被认为是一种低聚物、无定形材料，可作为橡胶胶料中的加工助剂、柔软剂和均化剂。然而，当它们在硫化胶料时，它们的作用就像增塑剂或增强剂。新一代树脂变得越来越引人注目，因为它们可以有效地提供令人满意的湿抓地性能和滚动阻力。

乙烯-丙烯酸酯三元共聚物是乙烯、丙烯酸酯和作为反应性单体如马来酸酐（MAH）和甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）的第三单体的无规共聚物。高压聚合过程产生乙烯-丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应性无规三元共聚物（环氧化物功能），图2展示了乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐（MAH）的典型结构。

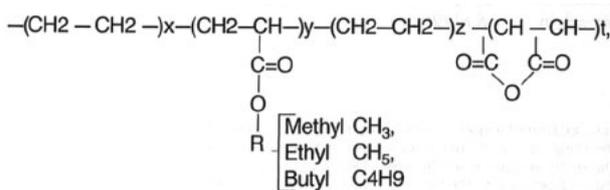


图2 乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐（MAH）的典型结构

本文研究了新一代功能化三元共聚物树脂（乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物）在轮胎工业中使用的三种最常见的橡胶共混物（NR/BR、NR和卤化丁基）中的作用。在三种模型胶料中，一部分增强炭黑被功能化三元共聚物树脂（FTR）取代，还研究了流变、物理、滞后性能及其与轮胎性能的关系。

1 实验

1.1 混炼配方和混炼工艺

根据轮胎不同部件中最常用的弹性体组合（NR/BR、NR、卤化丁基），设计了三种模型胶料：NR/BR（实验组1）和NR（实验组2）胶料主要用于轮胎胎体、卡车总成/非公路胎面胶料；卤化丁基胶料（实

验组3)主要用于轮胎内衬,以提高保气性能。

每个测试装置都包括一种参考胶料和一种实验胶料(EXP)。乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物作为

功能化三元共聚物树脂(FTR)应用于所有三个实验装置中。在实验胶料中,10份炭黑填料被10份FTR取代,其他成分与参考胶料相同(表1)。

表1 实验配置

成分	实验组1		实验组2		实验组3	
	对照组1	实验组1	对照组2	实验组2	对照组3	实验组3
聚合物(NR+BR)	100	100	-	-	-	-
聚合物(NR)	-	-	100	100	-	-
聚合物(NR+卤化丁基)	-	-	-	-	100	100
填充剂(CB)	70.0	60.0	70.0	60.0	80.0	70.0
活化剂	5.5	5.5	6.0	6.0	4.0	4.0
FTR	-	10	-	10	-	10.0
抗氧化剂	4.5	4.5	3.8	3.8	-	-
其他	7.0	7.0	10.0	10.0	14.0	14.0
硫化剂	6.45	6.45	5.4	5.4	2.5	2.5

胶料的制备主要是在实验室规模的剪切密炼机中进行的,该密炼机的混炼室容积为1.7L,填充系数调整为65%至70%。

在第1阶段,母料在140℃的密炼机中混炼5min。第1阶段包括橡胶、填料、加工油、氧化锌和抗氧化剂的加入。

第二阶段是最后一步,在密炼机中将硫化剂(硫磺和促进剂)在110℃的温度下添加到生成的母料中,时间为3min。第1和第2阶段结束后,在双辊开炼机上炼胶5min,然后储存24h。胶料在160℃下的最佳硫化时间(t_{90})由橡胶过程分析仪(RPA)确定。混炼工艺如表2所示。

表2 混炼工艺

第1阶段:
转子转速: r/min
初始温度: 50℃
填充系数: 70%
分: 秒
00:00 添加聚合物
00:30 夯实 混炼45s
01:15 向内添加其他所有配料
01:45 夯实 混炼3min
04:45 在140℃下倾倒
检查重量; 出片; 存放24h
第2阶段:
转子转速: 75 r/min
初始温度: 50℃
填充系数: 65%
分: 秒
00:00 添加聚合物
按照第一阶段的条件批量添加配料+硫化系统硫化
01:00 夯实 混炼2min
03:00 在110℃下倾倒
检查重量; 出片; 存放24h

1.2 测试和表征

按照本节所述流程对胶料的技术性能进行了表征和测量。

2 流变特性

使用橡胶过程分析仪(RPA 2000, Alpha Technologies)测量胶料的硫化特性。确定95%硫化度(t_{95})下的最佳硫化时间,并用于制备拉伸和DMA测量试品。使用门尼黏度计(MV 2000, Alpha Technologies)在135℃下测量未硫化胶料的门尼黏度和焦烧时间。

3 滞后特性

使用 Metravib DMA+450 在双剪切模式下对硫化试品进行胶料的动态机械分析(DMA),DMA以恒定频率和应变进行温度扫描。

4 物理特性

使用 Zwick Z005 以 500 mm/min 的速度对硫化试品进行拉伸强度分析。根据 ISO 37:2011 标准从橡胶板上切割出标准拉伸试样。报告值为五个拉伸试样数据的平均值。

硬度测试根据 DIN 53505 标准在室温下使用 Zwick 3150 硬度计 A 硬度计(ZwickRoell)进行。报告的是五次测量的平均值。

透气性测量是根据 ISO 2393 标准,在水浴中使用测量池进行的。制备了直径为13cm、厚度在0.5~0.9mm之间的圆形试品,并在160℃下硫化20min。

5 结果与讨论

结果按与相应参考胶料相比的指数值进行报告。指数值越高，表示数值越大，±3% 可视为具有可比性。

5.1 实验组1: NR/BR模型胶料

如图3所示，在实验组1中，用FTR替代部分填料会导致门尼黏度低于对照组，从而对胶料的加工性产生积极影响。降低门尼黏度的部分原因是减少了部分填料用量，而进一步降低门尼黏度则表明FTR与NR/BR胶料具有良好的相容性。

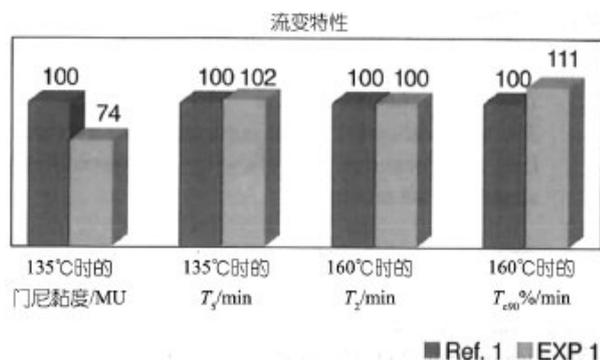


图3 试验组1的流变特性

含有FTR的胶料的硫化时间明显较长(图3)。FTR中的功能团会减缓硫化过程。较低的黏度和较低的剪切速率也会部分影响硫化速率。

含有FTR的实验胶料的物理性能(硬度、拉伸强度和断裂伸长率)比参照物更好(图4)。一般来说，随着填料用量的减少，硬度和拉伸强度都会下降。但在本实验中，尽管填料部分减少了，但物理性能的改善表明FTR与NR/BR系统产生了积极的相互作用，从而提高了轮胎的耐久性。

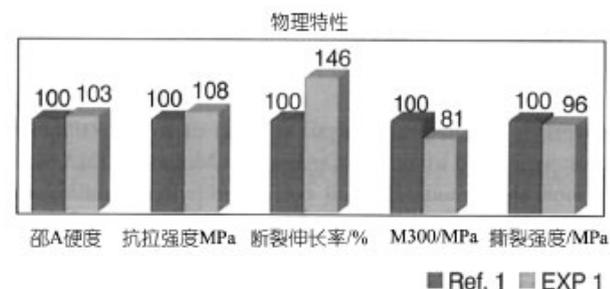


图4 试验组1的物理特性

不同温度下的tan δ值对轮胎的大多数关键参数具有很强的预测性。在这些温度条件下，tan δ值决定了滚动阻力的大小。在70°C时，希望有较低的tan δ值，以确保胶料具有较低的滞后特性，从而降低滚动阻力

(提高燃油经济性)。此外，70°C时的G'表示复合材料的动态刚度。动态刚度越高，轮胎变形越小，轮胎刚度越大。

图5显示，在不牺牲动态刚度(G')的情况下，实验组1的滞后特性得到了显著改善。

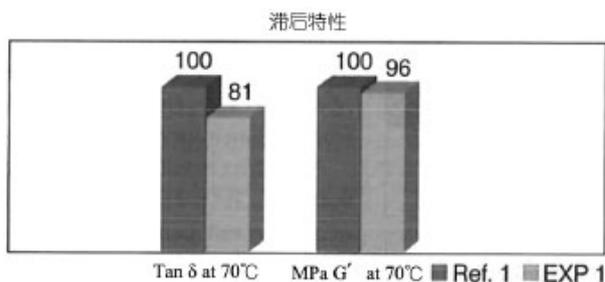


图5 试验组1的滞后特性

5.2 实验组2: NR 模型胶料

从实验组2的流变特性可以看出，实验胶料的门尼黏度增大，硫化速度减慢(图6)。

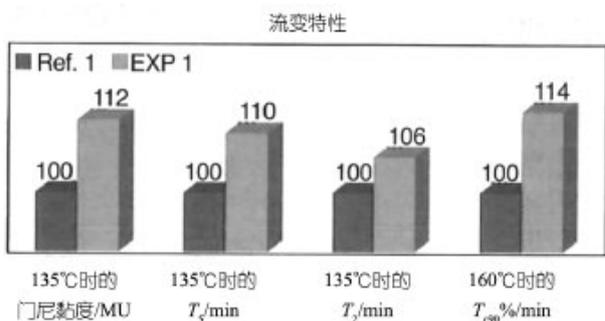


图6 试验组2的流变特性

在NR实验组中，经过对对照组胶料和实验胶料进行比较后发现，两者的硬度相似，EXP的断裂伸长率更好，但拉伸强度略有下降(图7)。

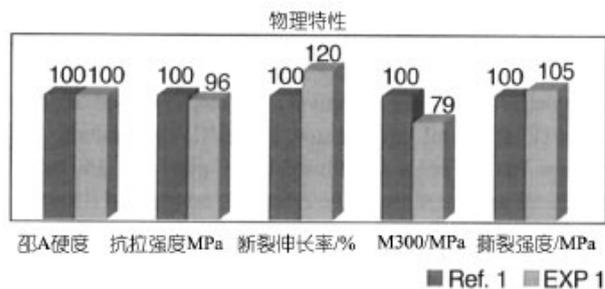


图7 试验组2的物理特性

两种模型胶料(实验组1和2)中不可能出现的行为表明，与NR/BR复合胶料相比，FTR在NR胶料中具有不同的相容性和相互作用。实验结果表明，在不牺牲动态刚度的情况下，具有更好的滞后特性(图

8)。在实验组1和2中，两种特性的趋势非常相似。

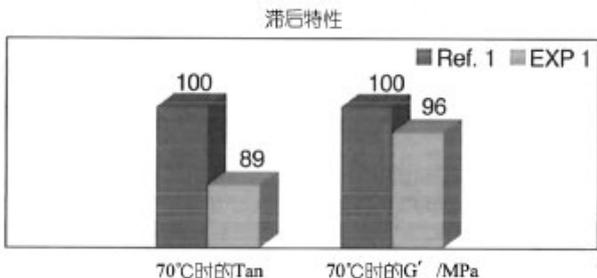


图8 试验组2的滞后特性

5.3 实验组3: 卤代丁基模型胶料

在实验组3中，门尼黏度相似，与对照胶料相比，实验胶料的硫化速率较慢（图9）。

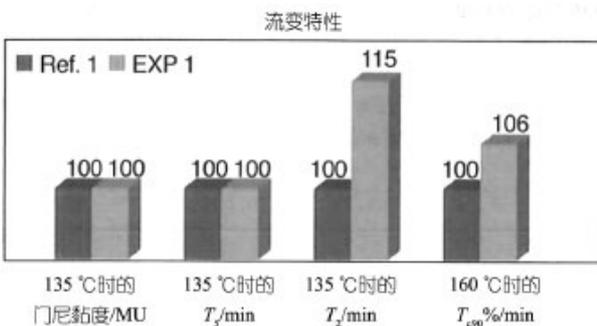


图9 试验组3的流变特性

在实验组3中，与对照组相比，含有FTR的实验胶料的硬度、抗拉强度和模量变得更好（图10）。

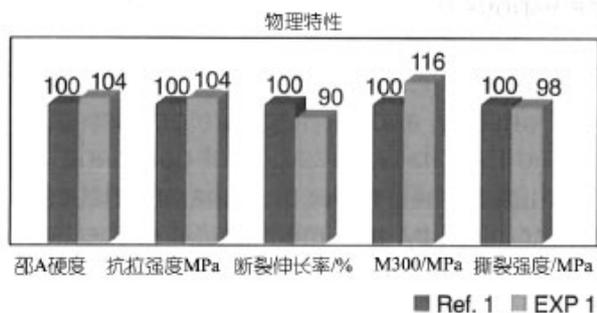


图10 试验组3的物理特性

卤代丁基模型胶料主要用于轮胎内衬层，以提高保气性能。与对照组相比，在胶料中使用FTR改善了滞后特性。通常，通过使用较少的填料，空气保持率

会因体积分数降低而降低，这可能会导致轮胎在使用寿命期间空气流失（图11）。

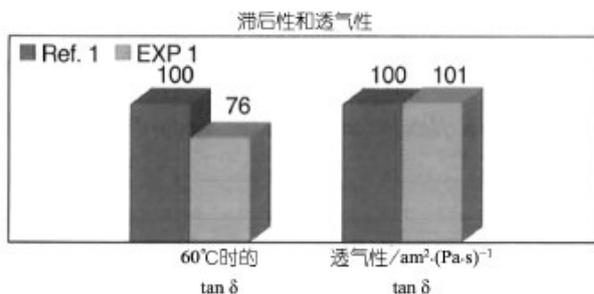


图11 试验组3的滞后和透气特性

6 结论

在这篇文章中，我们观察到，尽管减少实验胶料中的填料比例通常会导致机械性能降低，但在所有实验组中，机械性能都得到了改善或达到了与对照组相同的水平。这些结果证实了功能化三元共聚物树脂（乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物）中的功能团与受试胶料中聚合物的相互作用。

在实验组1和实验组2中使用三元共聚物功能树脂可以改善胶料的滞后性能，这对轮胎滚动阻力和燃油经济性更好。使用FTR可以改善机械性能，从而提高轮胎的耐用性。

在卤代丁基模型胶料中，三元共聚物功能树脂在不影响保气性能的情况下改善了滞后性。较低的滞后性能对轮胎滚动阻力更好，合适的保气性能对轮胎使用期间的空气损失更小更好，表明轮胎耐久性更好。

在三个实验组中，一个普遍的观察结果是使用FTR增加了硫化时间（较慢的硫化速率）。这会影加工安全，可以根据要求进行调整。由于树脂和聚合物体系的功能团之间存在进一步的相互作用和兼容性，在所有实验组中都观察到了FTR所施加的不同影响效果。

摘编自《Rubber World》No.8/2023

章羽

