



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104448432 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410790657. 2

(22) 申请日 2014. 12. 18

(71) 申请人 山东玲珑轮胎股份有限公司

地址 265400 山东省烟台市招远市金龙路
777 号

(72) 发明人 王锋 刘峰 孙涛 王俊英 姜凯
王振玲 李浩 从守清

(51) Int. Cl.

C08L 9/00(2006. 01)

C08L 9/06(2006. 01)

C08L 9/02(2006. 01)

C08K 13/02(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

C08K 5/09(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

C08K 5/42(2006. 01)

B60C 1/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

耐油胎面胶料及其制法和应用

(57) 摘要

本发明涉及轮胎的技术领域,具体涉及一种耐油胎面胶料及其制法和应用。该胶料的特征在于,包含以下组分的橡胶主料 100 重量份:天然顺 1, 4- 聚异戊二烯橡胶 15-70 重量份、苯乙烯-丁二烯共聚物 0-40 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 15-45 重量份。本发明提供的胎面胶料溶胀指数为 17-25%, 粘合强度为 30-60kN·m⁻¹, 能够有效改善胎面的耐溶胀性能和粘合性能, 在兼顾胎面胶料粘合性能和耐溶胀性能的同时, 可扩大轮胎胶料的应用范围, 具有广泛的应用前景。

1. 一种耐油胎面胶料,其特征在于,包含下述组分的橡胶主料 100 重量份:15-70 重量份的天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、0-40 重量份的苯乙烯-丁二烯共聚物和 15-45 重量份的丙烯腈-丁二烯共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的胎面胶料,其中,所述苯乙烯-丁二烯共聚物中苯乙烯基团重量分数为 23.5%,所述丙烯腈-丁二烯共聚物中丙烯腈基团重量分数为 29.4%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的胎面胶料,其中,所述胶料还包括下述组分的配合剂:

相对于 100 重量份的橡胶主料,所述配合剂包括补强剂炭黑 60-70 重量份、防老剂 2-7 重量份、脂肪酸 1.8-2.5 重量份、氧化锌 3-4 重量份、磺酸 1-1.8 重量份和促进剂 1-3 重量份。

4. 根据权利要求 3 所述的胎面胶料,其中,所述防老剂包括防老剂 N-(1,3-二甲基)丁基-N'-苯基对苯二胺 0.8-1.2 重量份、防老剂 1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉的均聚物 0.8-1.2 重量份和防老剂微晶蜡 0.8-1.2 重量份。

5. 根据权利要求 4 所述的胎面胶料,其中,所述配合剂还包括芬烃油 5-7 重量份。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的胎面胶料,其中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 30-45 重量份、苯乙烯-丁二烯共聚物 30-40 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 15-30 重量份。

7. 根据权利要求 6 所述的胎面胶料,其中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 45 重量份、苯乙烯-丁二烯共聚物 40 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 15 重量份。

8. 根据权利要求 6 所述的胎面胶料,其中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 30 重量份、苯乙烯-丁二烯共聚物 40 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 30 重量份。

9. 根据权利要求 5 所述的胎面胶料,其中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 65-75 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 25-35 重量份。

10. 根据权利要求 9 所述的胎面胶料,其中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 70 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 30 重量份。

11. 权利要求 1-10 任一项所述胎面胶料的制备方法,包括下述步骤:

(1) 非生产性混炼步骤:将所述轮胎胎面胶料进行约 2-3min 的混炼,直至橡胶温度达到 150-165°C;

(2) 生产性混炼步骤:将步骤 (1) 得到的橡胶加入磺酸进行混炼直至温度达到 100-120°C。

12. 一种胎面,由权利要求 1-10 任一项所述的胎面胶料制备得到。

13. 一种轮胎,由权利要求 12 所述胎面制备得到。

14. 权利要求 1-10 任一项所述的胎面胶料、权利要求 12 所述胎面,或权利要求 13 所述轮胎在轮胎领域的应用。

耐油胎面胶料及其制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎的技术领域,尤其是斜交工程轮胎的技术领域,具体涉及耐油胎面胶料及其制法和应用。

背景技术

[0002] 由于天然橡胶具有最好的抗撕裂性能和粘合性能,通用合成橡胶具有高的耐刺扎性能,所以斜交工程胎面胶普遍采用天然橡胶和通用合成橡胶并用的生胶体系。

[0003] 现行胎面胶配方中的天然橡胶和通用合成橡胶的比例为 10/90,溶胀指数为 30%,耐油溶胀性能一般。耐油溶胀性能是将定质量的样品浸入植物油中在一定温度和时间条件下保存,取出擦干后称重进行检测、衡量的。报道值越小,意味着耐油溶胀性能越高。

发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题是:天然橡胶和通用合成橡胶在工程胎面中被广泛用来提升粘合性能和耐刺扎性能,但同时带来了负面效果,就是耐油溶胀性能差。特种橡胶耐油溶胀性能出色,被各个行业广泛应用在耐油部件中,但因差的粘合性能和耐磨耗性能限制其大规模的应用。

[0005] 具体来说,针对现有技术的不足,本发明提供了如下技术方案:

[0006] 本发明提供一种耐油胎面胶料,其特征在于,包含下述组分的橡胶主料 100 重量份:15-70 重量份的天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、0-40 重量份的苯乙烯-丁二烯共聚物和 15-45 重量份的丙烯腈-丁二烯共聚物。

[0007] 优选的,上述胎面胶料中,所述苯乙烯-丁二烯共聚物中苯乙烯基团重量分数为 23.5%,所述丙烯腈-丁二烯共聚物中丙烯腈基团重量分数为 29.4%。

[0008] 优选的,上述胎面胶料中,所述胶料还包括下述组分的配合剂:

[0009] 相对于 100 重量份的橡胶主料,所述配合剂包括补强剂炭黑 60-70 重量份、防老剂 2-7 重量份、脂肪酸 1.8-2.5 重量份、氧化锌 3-4 重量份、磺酸 1-1.8 重量份和促进剂 1-3 重量份。

[0010] 优选的,上述胎面胶料中,所述防老剂包括防老剂 N-(1,3-二甲基)丁基-N'-苯基对苯二胺 0.8-1.2 重量份、防老剂 1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉的均聚物 0.8-1.2 重量份和防老剂微晶蜡 0.8-1.2 重量份。

[0011] 优选的,上述胎面胶料中,所述配合剂还包括芬烃油 5-7 重量份。

[0012] 优选的,上述胎面胶料中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 30-45 重量份、苯乙烯-丁二烯共聚物 30-40 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 15-30 重量份。

[0013] 优选的,上述胎面胶料中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 45 重量份、苯乙烯-丁二烯共聚物 40 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 15 重量份。

[0014] 优选的,上述胎面胶料中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 30 重量份、苯乙烯-丁二烯共聚物 40 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 30 重量份。

[0015] 优选的,上述胎面胶料中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 65-75 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 25-35 重量份。

[0016] 优选的,上述胎面胶料中,所述橡胶主料包括天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 70 重量份和丙烯腈-丁二烯共聚物 30 重量份。

[0017] 优选的,上述胎面胶料中,所述胎面胶料的溶胀指数为 14-25%,粘合强度为 20-60kN·m⁻¹。

[0018] 优选的,上述胎面胶料中,所述胎面胶料的溶胀指数为 17-25%,粘合强度为 30-60kN·m⁻¹。

[0019] 优选的,上述胎面胶料中,所述胎面胶料的玻璃化温度为 -50 ~ -20℃。

[0020] 优选的,上述胎面胶料为斜交工程轮胎胎面胶料。

[0021] 本发明还提供上述胎面胶料的制备方法,包括下述步骤:

[0022] (1) 非生产性混炼步骤:将所述轮胎胎面胶料进行约 2-3min 的混炼,直至橡胶温度达到 150-165℃;

[0023] (2) 生产性混炼步骤:将步骤(1)得到的橡胶加入磺酸进行混炼直至温度达到 100-120℃。

[0024] 本发明还提供一种胎面,由上述胎面胶料制得。

[0025] 优选的,上述胎面为斜交工程轮胎胎面。

[0026] 本发明还提供一种轮胎,由上述胎面制备得到。

[0027] 本发明还提供上述胎面胶料、上述胎面,或上述轮胎在轮胎领域的应用。

[0028] 本发明还提供上述胎面胶料、上述胎面,或上述轮胎在斜交工程轮胎领域的应用。

[0029] 本发明提供的胎面胶料溶胀指数为 17-25%,粘合强度为 30-60kN·m⁻¹,能够使胎面的耐溶胀性能和粘合性能得到明显改善。本发明在兼顾胎面胶料粘合性能和耐溶胀性能的同时,可扩大轮胎胶料的应用范围,具有广泛的应用前景。

具体实施方式

[0030] 本发明涉及工程轮胎胎面包含一种 0-50phr 天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、一种 0-50phr 的苯乙烯-丁二烯共聚物的通用合成橡胶和一种 0-50phr 的丙烯腈-丁二烯共聚物特种合成橡胶的斜交工程胎。其胎面由如下成分组成:一种顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、一种含 23.5wt% 的苯乙烯基团的苯乙烯-丁二烯共聚物通用合成橡胶和一种含 29.4wt% 丙烯腈基团为基础的丙烯腈-丁二烯共聚物特种合成橡胶。

[0031] 橡胶组合物的混炼可采用橡胶混炼领域技术人员已知的方法完成。例如在通常情况下,将各组分在至少两个阶段中进行混炼,即至少一个非生产性混炼阶段,和一个生产性混炼阶段。橡胶与聚合物树脂在一个或多个非生产性混炼阶段进行混炼。

[0032] 优选的,本发明用作基体的橡胶是一种天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、一种苯乙烯-丁二烯共聚物的通用合成橡胶和一种丙烯腈-丁二烯共聚物特种合成橡胶。该苯乙烯-丁二烯共聚物含有 23.5wt% 的苯乙烯基团,丙烯腈-丁二烯共聚物含有 29.4wt% 丙烯腈基团。

[0033] 天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶和苯乙烯-丁二烯共聚物,以及补强特殊有机填料的使用被认为对增进轮胎的耐切割、抗撕裂性能是重要的。

- [0034] 丙烯腈-丁二烯共聚物被普遍认为对改进耐油溶胀性能是有利的。
- [0035] 下面通过具体实施例来进一步说明本发明的胎面胶料及其制备方法。
- [0036] 在下面的实施例中,所用的各试剂信息如下:
- [0037] 顺 1,4-聚异戊二烯橡胶:厂家:上海金山石化;纯度:99%。
- [0038] 苯乙烯-丁二烯共聚物:型号:SBR 1502;厂家:中国石化齐鲁石化分公司;苯乙烯基团含量为 23.5wt%。
- [0039] 丙烯腈-丁二烯共聚物:型号:NBR-2707;厂家:兰州石化;丙烯腈基团含量为 29.4%。
- [0040] 炭黑 N220:厂家:抚顺炭黑厂。
- [0041] 芬烃油:型号:TDAE;厂家:汉圣化工有限公司。
- [0042] 防老剂 4020:化学名称:N-(1,3-二甲基)丁基-N'-苯基对苯二胺,厂家:江苏圣奥化学科技有限公司产品。
- [0043] 防老剂 RD:化学名称:1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉的均聚物,厂家:山东爱克森化学有限公司。
- [0044] 防老剂微晶蜡:型号:微晶蜡 654,滴熔点(°C):65°C,含油(wt%):3%,色度号:1,针入度(1/10mm):2mm,厂家:德国莱茵化学公司产品。
- [0045] 硬脂酸:厂家:江苏如皋化工有限公司。
- [0046] 氧化锌:AR,青岛海燕化工有限公司产品。
- [0047] 硫磺:AR,山东临沂湖滨化工有限公司产品。
- [0048] 促进剂:型号:促进剂 NS,化学名称:N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺;厂家:山东阳谷华泰化工股份有限公司。
- [0049] 在下面的各实施例中,所用仪器的信息如下:
- [0050] BR Banbury 密炼机:型号:BR1600-GLT;厂家:美国 FARREL 公司。
- [0051] 万能试验机:型号:JYW-67,厂家:深圳高铁检测设备有限公司。
- [0052] 差示扫描量热仪:型号:DSC-60,厂家:日本岛津公司。
- [0053] 凝胶色谱与激光光散射联用仪:型号:色谱系统 miniDAWN,激光光散射仪 Optilab rEX 检测器;厂家:色谱系统为岛津公司,激光光散射仪与示差检测器为美国怀雅特技术公司。
- [0054] 实施例一
- [0055] 在 BR Banbury 密炼机中制备如表 1 中所规定成分的橡胶组合物,制备过程采取两个分开的加料混炼阶段,即一个非生产性混炼阶段和一个生产性混炼阶段。非生产性阶段进行约 2-3min 的混炼,直至橡胶温度达到 160°C,即完成。生产性阶段的混炼时间是使橡胶温度达到 115°C 的时间。具体过程如下:
- [0056] 将橡胶主料(顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物和丙烯腈-丁二烯共聚物)、补强剂炭黑 N220、填充油芬烃油、防老剂(防老剂 4020、防老剂 RD、防老剂微晶蜡)、脂肪酸硬脂酸和氧化锌进行 2-3min 的非生产性混炼,直至橡胶温度达到 160°C;再加入硫磺和促进剂进行生产性混炼,使橡胶温度达到 115°C。使所有样品在约 151°C 硫化 30min。
- [0057] 该橡胶组合物在这里被称之为样品 1、样品 2、样品 3、样品 4。样品 1 在这里被当

做对比样,即,在橡胶组合中未使用最优化的橡胶配比。

[0058] 表 1 实施例一中各原料添加量 (单位 :kg)

[0059]

样品	1 对比样	2	3	4
顺 1,4-聚异戊二烯橡胶	10.0	30.0	70.0	45.0
苯乙烯-丁二烯共聚物	90.0	40.0		40.0
丙烯腈-丁二烯共聚物		30.0	30.0	15.0
炭黑 N220	65.0	65.0	65.0	65.0
芳烃油	6.0	6.0	6.0	6.0
防老剂 4020	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂 RD	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂微晶蜡	1.0	1.0	1.0	1.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5
硫磺	1.4	1.4	1.4	1.4
促进剂	2.0	2.0	2.0	2.0

[0060] 采用凝胶色谱与激光光散射联用仪,以 50mM NaH_2PO_4 溶液与甲醇混合液 (70:30% (v/v)) 为流动相,聚乙二醇 10000 为标准品,测定本实施例样品 2、样品 3 和样品 4 共聚物的重均分子量为 640000-690000。

[0061] 对各样品进行溶胀指数和粘合强度,具体方法如下:

[0062] 溶胀指数的测定方法为:按照 HG/T 3870-2008 标砖测定样品的溶胀指数,具体包括下述步骤:将 45mg 的样品放入含 50mL 甲苯溶剂的具塞磨砂玻璃瓶内,使试样浸入甲苯中,在 30℃ 恒温水浴中放置 4h,取出擦干后称重进行检测,溶胀指数的计算公式如下:

$$[0063] \quad S = (M_2 - M_1) / M_0$$

[0064] 其中,

[0065] S 为溶胀指数;

[0066] M_1 为溶胀前试样质量,单位为克 (g);

[0067] M_2 为称量瓶加溶胀试样的总质量,单位为克 (g);

[0068] M_0 为称量瓶的质量,单位为克 (g)。

[0069] 所得溶胀指数越小,意味着产品的耐油溶胀性能越高。

[0070] 粘合强度的测定方法为:按照 GB/T 7760-2003 硫化橡胶或热塑橡胶与硬质板材粘合强度的测定 (90° 剥离法) 的标准测定样品的剥离强度,具体步骤为:取宽 25mm,长 100mm 的试样,将试样安装在万能试验机的专用工装夹具上,开启拉力试验机,拉伸速度为 50±5mm/min,直至试样完全被分离,记录最大剥离力,用下述公式计算剥离粘合强度,试验结果以四个试样的平均值表示:

$$[0071] \quad \sigma = F/b$$

[0072] 其中, σ 为剥离粘合强度,单位为为千牛顿每米 (kN/m);

[0073] F 为最大剥离力,单位为牛顿 (N) ;

[0074] b 为试样宽度,单位为毫米 (mm)。

[0075] 报道值越高,意味着粘合性能越高。

[0076] 表 2 实施例一中各样品的性能

[0077]

151℃*30min 硫化	1	2	3	4
溶胀指数/%	30.0	17.0	22.0	25.0
粘合强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	26.0	32.0	60.0	38.0

[0078] 实施例一的测试结果如表 2 所示,结果表明:与对比例 1 相比,在填充油芳烃油的存在下,加入丙烯腈-丁二烯共聚物后,样品 3 制备的胶料溶胀指数明显降低,可达 22.0%,粘合强度明显增加,达到 $60\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$;加入苯乙烯-丁二烯共聚物后,样品 2 和样品 4 的溶胀指数可分别降至 17.0% 和 25%,当苯乙烯-丁二烯共聚物含量不变的情况下,随着丙烯腈-丁二烯比例的降低,溶胀指数增加,粘合强度增大。由此可知,向原天然橡胶中加入丙烯腈-丁二烯共聚物可有效改善产品的耐油胀性能和粘合性能,向原天然橡胶中加入丙烯腈-丁二烯共聚物和苯乙烯-丁二烯共聚物也可改善产品的耐油胀性能和粘合强度,且随着丙烯腈-丁二烯共聚物含量的减少,粘合强度越高。

[0079] 实施例二

[0080] 在 BR Banbury 密炼机中制备如表 3 中所规定成分的橡胶组合物,制备过程采取两个分开的加料混炼阶段,即,一个非生产性混炼阶段和一个生产性混炼阶段。非生产性阶段分别进行约 2-3min 的混炼,直至橡胶温度达到 160°C ,即完成。生产性阶段的混炼时间是使橡胶温度达到 115°C 的时间。

[0081] 将橡胶主料(顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物和丙烯腈-丁二烯共聚物)、补强剂炭黑 N220、防老剂(防老剂 4020、防老剂 RD、防老剂微晶蜡)、脂肪酸硬脂酸和氧化锌进行 2-3min 的非生产性混炼,直至橡胶温度达到 160°C ;再加入硫磺和促进剂进行生产性混炼,使橡胶温度达到 115°C 。所有样品在 151°C 硫化约 30min。

[0082] 该橡胶组合物在这里被称之为样品 a、样品 b、样品 c、样品 d。样品 a 在这里被当做对比样,即,在填料体系中未使用最优化的填料用量。

[0083] 所有的样品在约 151°C 硫化约 30min。表 4 给出了硫化样品 a-d 的表观和物理性能。

[0084] 表 3 实施例二中各原料添加量(单位:kg)

[0085]

样品	a 对比样	b	c	d
顺 1,4-聚异戊二烯橡胶	10.0	45.0	30.0	15.0
苯乙烯-丁二烯共聚物	90.0	40.0	40.0	40.0
丙烯腈-丁二烯共聚物		15.0	30.0	45.0
炭黑 N220	65.0	65.0	65.0	65.0
防老剂 4020	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂 RD	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂微晶蜡	1.0	1.0	1.0	1.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5

[0086]

硫磺	1.4	1.4	1.4	1.4
促进剂	2.0	2.0	2.0	2.0

[0087] 表 4 实施例二各样品的性能

[0088]

151 °C*30min 硫化	a	b	c	d
溶胀指数/%	30.0	25.0	17.0	14.0
粘合强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	24.0	35.0	30.0	20.0

[0089] 采用实施例一的方法测定本实施例所述样品 b、c、d 的重均分子量分别为 670000-710000。

[0090] 采用与实施例一相同的方法测定本实施例的溶胀指数和粘合强度,结果如表 4 所示,结果表明:在苯乙烯-丁二烯共聚物的量相同的情况下,随着丙烯腈-丁二烯共聚物比例的增加和顺 1,4-聚异戊二烯橡胶比例的减少,产品的溶胀指数逐渐减小,可达 14-25%,其粘合强度也逐渐减小,当丙烯腈-丁二烯共聚物重量份为 15-30 时,样品 b 和 c 的粘合强度可达 $30-35\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$;与样品 a 相比,本发明加入丙烯腈-丁二烯共聚物后,胶料的溶胀指数明显降低,粘合强度明显增加,本发明所得样品的耐油胀性能和粘合性能有明显改善。且将样品 b 与样品 4 比较,将样品 c 与样品 2 比较可知,加入重量份为 5-7 的芳烃油,可有效提高胶料的粘合强度。

[0091] 玻璃化温度的测定:采用差示扫描量热仪测定实施例一和二中各样品的玻璃化温度,测试条件为:空气气氛,升温速度为: $20^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围:室温~ 800°C 。测试结果为:样品 2、3、4、b、c、d 为无规共聚物,其玻璃化温度 T_g 在 -50 到 -20°C 之间。

[0092] 本发明中产品的粘合强度可根据轮胎工业可接受的剥离强度测试方法进行。报道值越高,意味着粘合性能越高。

[0093] 本发明用作基体的橡胶是一种天然顺 1,4-聚异戊二烯橡胶、一种苯乙烯-丁二烯共聚物的通用合成橡胶和一种丙烯腈-丁二烯共聚物特种合成橡胶。该苯乙烯-丁二烯共

聚物含有 23.5wt% 的苯乙烯基团, 丙烯腈 - 丁二烯共聚物含有 29.4wt% 丙烯腈基团。

[0094] 上述结果表明, 在胎面橡胶中使用了天然顺 1,4- 聚异戊二烯橡胶、苯乙烯 - 丁二烯共聚物和丙烯腈 - 丁二烯共聚物后, 能够使胎面的耐溶胀性能和粘合性能得到明显改善。本发明制备的轮胎胎面胶料在兼顾胎面胶料粘合性能和耐溶胀性能的同时, 可扩大轮胎胶料的应用范围, 具有广泛的应用前景。