

国产稀土顺丁橡胶在全天候轮胎和冬季轮胎胎面胶中的应用研究

云霄, 王伟, 闫平, 曹运章, 李卫国

(赛轮金宇集团股份有限公司, 山东 青岛 266555)

摘要:研究两种国产稀土顺丁橡胶(NdBR) Nd-40和Nd-60分别在全天候轮胎和冬季轮胎胎面胶中的应用性能, 并与传统镍系顺丁橡胶(BR9000)进行对比。结果表明:与BR9000相比,两种NdBR与填料的结合能力较好,加工工艺性能可满足现场生产要求;两种NdBR硫化胶的综合物理性能和耐热老化性能较优,抗湿滑性能相近,滞后损失小,生热低,成品轮胎的高速和耐久性能均符合产品设计要求;在全天候轮胎胎面胶中加入Nd-40,硫化胶的耐磨性能提高,成品轮胎的滚动阻力降低。

关键词:稀土顺丁橡胶;全天候轮胎;冬季轮胎;胎面胶;物理性能;动态力学性能

中图分类号: TQ333.2; U463.341 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2017)04-0211-05

随着欧盟和国内轮胎标签法规的先后出台,国内外消费市场均对轮胎的燃油经济性、抗湿滑性能以及环境保护等方面提出了更为严苛的要求。稀土顺丁橡胶(NdBR)以其降低轮胎滞后损失、提高耐磨和抗湿滑性能以及改善老化性能的特点而被广泛应用于绿色环保轮胎中。

本工作主要研究两种NdBR在全天候轮胎和冬季轮胎胎面胶中的应用性能,并与传统镍系顺丁橡胶(NiBR)进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NdBR, 牌号Nd-40和Nd-60; NiBR, 牌号BR9000, 中国石化北京燕山分公司产品。天然橡胶(NR), 20[#]标准胶, 泰国产品。溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号SSBR2557s, 充油37.5份, 中国石化独山子石化公司产品。炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品。白炭黑, 牌号NEWSIL[®]HD 165MP, 确成硅化学股份有限公司产品。

1.2 基本配方

全天候轮胎胎面胶配方:SSBR2557s 88, Nd-40或BR9000 36, 炭黑N234 75, 其他

17.23。

冬季轮胎胎面胶配方:NR 50, Nd-60或BR9000 50, 白炭黑 80, 其他 23.72。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机、XSM-1.5 L密炼机和XLB 500-30型平板硫化机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;HPE型硬度计, 德国Bareiss公司产品;5965型电子拉力机, 美国Instron公司产品;GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机和GT-2042RDH型弹性仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪和Disper GRADER+型炭黑分散仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;STD A861型动态力学分析仪, 瑞士Mettler Toledo公司产品;GX-YLSN-1114型轮胎高速耐久性试验机, 青岛高校测控技术有限公司产品;TS1109型轮胎滚动阻力试验机, 德国Testing Service Gmbh公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 全天候轮胎胎面胶

采用三段混炼工艺制备,一段混炼工艺为:加入生胶、部分炭黑和小料,转速 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼45 s→加油料,转速不变,混炼40 s→空提压砣,转速不变,混炼30 s→升压砣,排胶;二段混炼工艺为:加入一段混炼胶、剩余炭黑和小料,转速45

作者简介:云霄(1989—),女,山东淄博人,赛轮金宇集团股份有限公司助理工程师,硕士,主要从事新材料的应用研究工作。

$\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼45 s→空提压砑, 转速 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼50 s→空提压砑, 转速 $21 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼20 s→升压砑, 密炼机排胶→在开炼机上低温混炼, 排胶; 三段混炼工艺为: 加入二段混炼胶和终炼小料, 转速 $22 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼30 s→空提压砑, 转速不变, 混炼30 s→空提压砑, 转速不变, 混炼至 110°C →升压砑, 排胶。

1.4.2 冬季轮胎胎面胶

采用两段混炼工艺制备, 一段混炼工艺为: 加入生胶和部分小料, 转速 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼15 s→加入部分白炭黑, 转速不变, 混炼40 s→加油料, 转速不变, 混炼至 135°C →升压砑, 转速 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼至 148°C →升压砑, 排胶; 二段混炼工艺为: 加入一段混炼胶、剩余白炭黑和小料, 转速 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼40 s→压砑, 清扫, 转速 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼至 148°C →压砑, 清扫, 转速 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 153°C 下混炼90 s→压砑, 密炼机排胶→在开炼机上低温混炼, 按程序设置投入终炼小料, 排胶。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $168^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

(1) 门尼粘度: 采用门尼粘度计按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分: 门尼粘度的测定》测试。

(2) 硫化特性: 采用无转子硫化仪按照GB/T 1233—2008《未硫化橡胶 初期硫化特性的测定用圆盘剪切粘度计》测试。

(3) 物理性能: 邵尔A型硬度采用硬度计按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第一部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试; 拉伸性能和撕裂强度采用电子拉力机分别按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试。

(4) 耐热老化性能: 采用热老化箱按照GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测试, 老化温度为 100°C 。

(5) 炭黑分散程度: 采用炭黑分散仪测试。

(6) 冲击弹性: 采用弹性仪按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》测试。

(7) 耐磨性能: 采用阿克隆磨耗试验机按照GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》测试。

(8) 动态粘弹性能: 采用动态力学分析仪测试, 剪切模式, 升温速率为 $3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(9) 高速和耐久性能: 采用轮胎高速耐久性试验机按照GB/T 4502—2009《轿车轮胎性能室内试验方法》测试。

(10) 滚动阻力: 采用轮胎滚动阻力试验机按照ISO 28580:2009《轿车、卡车和客车轮胎测量滚动阻力的方法》测试。

2 结果与讨论

2.1 相对分子质量及其分布

不同牌号BR的相对分子质量及其分布见表1。由表1可知, Nd-40和Nd-60的数均相对分子质量(M_n)和重均相对分子质量(M_w)均高于BR9000, 但二者的相对分子质量分布(M_w/M_n)均与BR9000接近。

表1 不同牌号BR的相对分子质量及其分布

项 目	Nd-40	Nd-60	BR9000
催化体系	Nd-系	Nd-系	Ni-系
$M_n \times 10^{-4}$	25.0	34.2	16.5
$M_w \times 10^{-4}$	86.7	122.8	63.0
M_w/M_n	3.48	3.59	3.82

2.2 加工工艺性能

2.2.1 Nd-40与BR9000对比

Nd-40与BR9000在全天候轮胎胎面胶中的工艺性能对比见表2。

由表2可知: 与BR9000相比, Nd-40生胶与混

表2 Nd-40与BR9000胶料的工艺性能对比

项 目	Nd-40	BR9000
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]		
生胶	42	45
混炼胶	65	62
生胶与混炼胶之差	23	17
硫化仪数据(160 $^\circ\text{C}$)		
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	3.00	2.99
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.89	15.32
t_5/min	34.19	35.06
t_{90}/min	9.79	10.38
炭黑分散程度/%	99.38	99.22

炼胶的门尼粘度相差较大,说明Nd-40与炭黑之间形成的结合胶相对更多,其与炭黑的结合能力优于BR9000,有利于炭黑在混炼胶中的分散;同时Nd-40胶料的 $F_{\max}$ 相对较高,炭黑的分散程度也较大,说明NdBR与填料间具有较好的结合能力。

由表2还可以看出,Nd-40胶料的 t_{90} 和 t_5 略短于BR9000胶料,但基本符合现场加工工艺要求。

Nd-40胎面挤出状态和成型接头状态如图1所示。在现场试验过程中,Nd-40和BR9000胶料的混炼过程良好,无超温排胶及粘辊筒现象,胶片外观状态较佳,可满足现场加工工艺要求。经工艺条件调整,Nd-40和BR9000混炼胶的挤出胎面尺寸合格,外观及断面状态良好,成型工序胎面接头粘性良好。Nd-40胶料在密炼、挤出、成型等加工工艺方面均可满足现场生产要求。



图1 Nd-40胎面挤出状态和成型接头状态

2.2.2 Nd-60与BR9000对比

Nd-60与BR9000在冬季轮胎胎面胶中的工艺性能对比见表3。

由表3可知,与BR9000相比,Nd-60生胶与混炼胶的门尼粘度相差较大,胶料的 $F_{\max}$ 相对较高,说明Nd-60与白炭黑的结合能力较好,填料分散程度较高。Nd-60胶料的 t_{90} 与BR9000胶料相近, t_5 相对较长,说明Nd-60胶料的现场加工安全性较好。

Nd-60胎面挤出状态和成型接头状态如图2所示。在现场试验过程中,Nd-60混炼胶的门尼粘度适中,挤出胎面表面光滑、尺寸合格,成型接头状

表3 Nd-60与BR9000胶料的工艺性能对比		
项 目	Nd-60	BR9000
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]		
生胶	65	45
混炼胶	43	29
混炼胶与生胶之差	22	16
硫化仪数据(160 ℃)		
$F_1/(dN \cdot m)$	2.60	2.50
$F_{\max}/(dN \cdot m)$	19.10	17.90
t_5/min	40.30	29.80
t_{90}/min	6.60	6.50
炭黑分散程度/%	98.50	98.04

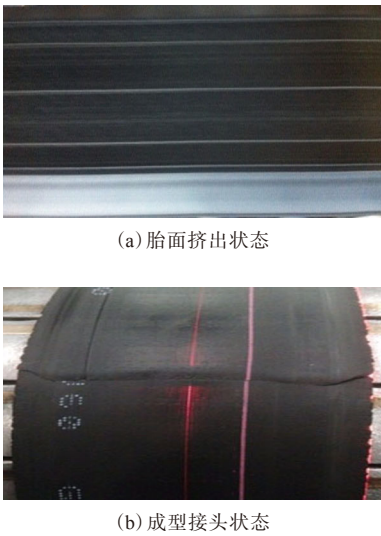


图2 Nd-60胎面挤出状态和成型接头状态

态良好。BR9000由于生胶的门尼粘度相对较低,导致其混炼胶的门尼粘度过低。在胎面挤出过程中,BR9000混炼胶的挤出胎面强度较低,易在牵引过程中发生断裂,因此BR9000不适合用于冬季轮胎胎面胶配方中。Nd-60的混炼胶通过试验调整,基本满足了现场生产要求。

2.3 物理性能和动态力学性能

不同牌号BR胶料的物理性能和动态力学性能见表4。

由表4可知,Nd-40和Nd-60分别在全天候轮胎和冬季轮胎胎面胶中表现出较高的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度。Nd-40和Nd-60硫化胶的定伸应力与BR9000硫化胶相当,未表现出优势。与NiBR相比,NdBR的相对分子质量较高,分子链规整度高、线性好,胶料滞后损失小,因此Nd-40和Nd-60硫化胶具有较大的回弹值。在全

表4 不同牌号BR胶料的物理性能和动态力学性能

项 目	全天候轮胎胎面		冬季轮胎胎面	
	Nd-40	BR9000	Nd-60	BR9000
邵尔A型硬度/度	63	62	59	59
100%定伸应力/MPa	2.0	2.1	1.6	1.7
200%定伸应力/MPa	5.3	5.5	3.2	3.6
300%定伸应力/MPa	10.3	10.4	4.4	5.8
拉伸强度/MPa	18.3	17.0	17.6	15.2
拉断伸长率/%	465	451	843	673
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	30	78	76
回弹值/%	31	29	47	44
阿克隆磨耗量/cm ³	0.117 8	0.120 4	—	—
玻璃化温度/℃	-16.62	-16.27	-39.70	-39.10
损耗因子(tanδ)				
0℃	0.50	0.50	0.40	0.40
60℃	0.27	0.29	0.18	0.20
100℃×48 h老化后				
拉伸强度保持率/%	63	57	83	70

全天候轮胎胎面胶中,同样是因为相对分子质量高、线性好等分子结构优势使得Nd-40硫化胶的耐磨性能优于BR9000硫化胶。胶料老化后拉伸强度一般呈下降趋势,但Nd-40与Nd-60胶料老化后的拉伸强度保持率均高于BR9000胶料,说明二者的耐老化性能相对较好。与BR9000相比,Nd-40和Nd-60均表现出较好的综合物理性能。

由表4还可以看出:Nd-40和Nd-60胶料在0℃时的tanδ与BR9000胶料相同,说明Nd-40和Nd-60胶料的抗湿滑性能与BR9000胶料接近;但Nd-40和Nd-60胶料在60℃时的tanδ较低,滞后损失小、生热低,说明Nd-40和Nd-60胶料的滚动阻力性能优于BR9000胶料,燃油经济性较好。

2.4 成品性能

在全天候轮胎试验中,分别使用Nd-40和BR9000混炼胶挤出的胎面试制轮胎并进行成品性能测试;在冬季轮胎试验中,由于BR9000混炼胶的门尼粘度相对偏低,胎面挤出状态欠佳,因此仅使

用Nd-60混炼胶挤出的胎面试制轮胎并进行成品性能测试,试验结果见表5。

表5 轮胎成品性能测试结果

项 目	全天候轮胎		冬季轮胎	
	Nd-40	BR9000	Nd-60	BR9000
高速性能	合格	合格	合格	—
耐久性能	合格	合格	合格	—
滚动阻力系数	9.56	9.90	9.16	—

由表5可知:在全天候轮胎成品性能测试中,采用Nd-40和BR9000胶料的成品轮胎在室内高速性能和耐久性能测试中均显示为合格,其中采用Nd-40胶料的成品轮胎滚动阻力性能优于采用BR9000胶料的成品轮胎;在冬季轮胎成品性能测试中,采用Nd-60胶料的成品轮胎在室内高速性能和耐久性能测试中均显示为合格。

3 结论

(1)两种国产NdBR的加工工艺性能基本满足现场生产要求,且NdBR与填料的结合能力较好,有利于填料的分散。

(2)Nd-40和Nd-60分别在全天候轮胎和冬季轮胎胎面胶中表现出相对较好的物理性能,拉伸强度、撕裂强度以及老化后拉伸强度保持率均高于BR9000胶料;Nd-40在全天候轮胎胎面胶中的耐磨性能优于BR9000胶料;Nd-40和Nd-60胶料的滚动阻力性能均优于BR9000胶料。

(3)Nd-40和Nd-60试验轮胎的高速性能和耐久性能均符合产品设计要求,且胎面使用Nd-40胶料的全天候轮胎的滚动阻力小于使用BR9000胶料的全天候轮胎。

第19届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Domestic NdBR in Tread Compound of All Season Tire and Winter Tire

YUN Xiao, WANG Wei, YAN Ping, CAO Yunzhang, LI Weiguo

(Sailun Jinyu Group Co., Ltd, Qingdao 266555, China)

Abstract: The application of two kinds of domestic NdBR (Nd-40 and Nd-60) in the tread compound of all season tire and winter tire was investigated, respectively, and compared with traditional NiBR (BR9000).

The results showed that, compared with BR9000, the binding properties of these two kinds of NdBR and filler was better, processing property could meet the production requirements, comprehensive physical properties and heat aging resistance of the vulcanizates were improved, wet sliding resistance was similar, hysteresis loss was decreased, heat build-up was lower, and high speed performance and durability of the finished tire met the product design requirements. By adding Nd-40 in the tread compound of all season tire, the wear resistance of the vulcanizates was improved, and rolling resistance of the finished tire was reduced.

Key words: NdBR; all season tire; winter tire; tread compound; physical property; dynamic mechanical property

费尔斯通Destination A/T轮胎发售

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年12月19日报道:

普利司通美洲公司为阿拉巴马大学最热情的球迷推出了一款限量版费尔斯通Destination A/T轮胎,如图1所示。

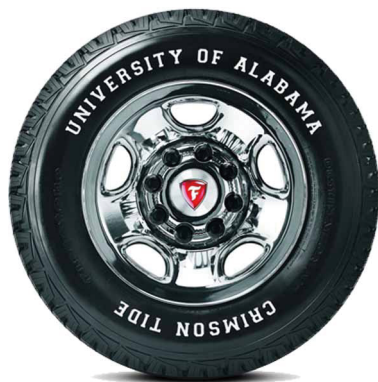


图1 费尔斯通Destination A/T轮胎

该限量版费尔斯通牌阿拉巴马轮胎为回馈阿拉巴马球迷而设计,轮胎上浇注有白色突起的学校名称。

这是费尔斯通第一次专为球迷进行胎侧设计,延续了该品牌将运动与日常驾驶联系在一起的悠久传统。

阿拉巴马轮胎的发布揭开了该品牌百余年体育遗产的新篇章。1911年,费尔斯通轮胎装配于汽车上赢得了第一届印第安纳波利斯804.5 km (500英里)大赛(Indy 500)。2016年,费尔斯通第67次赢得了Indy 500,比其余轮胎制造商赢得的Indy 500的总和还要多。

“追逐对大学橄榄球球迷来说是决赛日的经历,”普利司通美洲轮胎经营有限公司费尔斯通

品牌经理Anna Philip称,“我们推出了阿拉巴马轮胎,因此球迷们可以真正地Roll Tide,一年四季,通过一款可靠、耐用的轮胎,实现它非费尔斯通莫属。”

阿拉巴马轮胎是一款全地形旅行轮胎,能够适应干湿天气,该轮胎拥有长链碳补强的胎侧配方设计以抗龟裂、掉块和撕裂。该轮胎拥有8万km (5万英里)有限胎面磨损担保和30天试用期。该轮胎共有9个规格,由费尔斯通授权经销商在阿拉巴马州独家销售。

轮胎规格包括P225/75R15, P235/75R15, P245/75R16, P265/70R17, P255/70R16, P245/70R17, P275/55R20, P265/70R16 和 P235/70R16。

(马 晓摘译 许炳才校)

适用于轮胎的耐磨耐候橡胶复合材料及其制备方法

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

由刘平申请的专利(公开号 CN 106366365A, 公开日期 2017-02-01)“适用于轮胎的耐磨耐候橡胶复合材料及其制备方法”,涉及的适用于轮胎的耐磨耐候橡胶复合材料配方为:天然橡胶(烟胶片) 5~10,顺丁橡胶 12~20,丁基橡胶 12~18,丁苯橡胶 12~15,炭黑 6~12,氧化锌 3~7,硬脂酸钠 3~7,二氧化锰 3~8,线型酚醛树脂 1~4,过氧化二异丙苯 1~4,石蜡 5~9,三苯基甲次磺酰胺 1~3,硅烷偶联剂 1~4,抗氧化剂 2~5,硫化剂 2~4,硫黄 2~6。该配方胶料耐磨性能佳,且兼具耐候防老化的特性。

(本刊编辑部 马 晓)