

钕系顺丁橡胶在补气保用轮胎支撑胶中的应用

郑涛, 潘超, 张宁, 龙飞飞, 姜杰, 徐岩

(山东丰源轮胎制造股份有限公司, 山东 枣庄 277300)

摘要: 研究钕系顺丁橡胶(BR)在补气保用轮胎支撑胶中的应用。结果表明:在补气保用轮胎支撑胶配方中使用钕系BR等量替代30份的天然橡胶,胶料的加工性能和加工安全性提高,硫化胶的硬度降低,拉伸强度、撕裂强度和回弹值提高,压缩疲劳温升大幅降低;成品轮胎的强度性能、耐久性能、高速性能和零气压性能均提高,且均满足相应国家标准和企业标准要求。

关键词: 补气保用轮胎;钕系顺丁橡胶;支撑胶;耐屈挠龟裂;耐老化性能;零气压性能

中图分类号: U463.341⁺.6;TQ333.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)06-0345-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.0345



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

钕系顺丁橡胶(BR)是以稀土钕化合物为主要催化剂合成的高顺式1,4-结构含量的聚丁二烯。钕系BR具有规整的链结构,平均相对分子质量大,相对分子质量分布可调,其在拉伸作用下表现出类似天然橡胶(NR)的诱导结晶性能,因而具有较高的生胶强度。钕系BR自粘性能好,加工性能优异,在耐磨、耐疲劳、耐老化、耐生热等方面优于传统的镍系、钛系和钴系BR,有助于降低轮胎的滞后损失和内生热,同时改善轮胎内部老化、龟裂等现象,从而提高轮胎的耐久性能和高速性能。钕系BR符合当今社会对绿色轮胎节能、安全、耐用和环保等方面的需求^[1-4],是开发高性能轮胎、节能轮胎和安全轮胎的优选胶种^[5-6]。

随着我国汽车保有量的飞速增长,轮胎行业高速发展。传统轮胎一旦被扎破,会立即失压,胎侧塌陷,驾驶者会失去对车辆的操控能力,即便是在较低的行驶速度下也有可能发生交通事故。据不完全统计,46%的高速公路交通事故是由轮胎故障引起的,而爆胎引起的事故占轮胎故障事故的70%左右。为提高轮胎的附加值,增大安全系数,补气保用轮胎应运而生。

目前,补气保用轮胎主要应用于劳斯莱斯、奔

驰、宝马等豪华车型,随着车辆的全民私有化以及国民对安全的重视,其市场前景广阔^[7]。

我公司开发的补气保用轮胎是在失压情况下依靠胎侧刚性或支撑结构能够继续行驶一段时间的轮胎,其安全性和操纵性能较高,给车主出行安全带来便利。本工作主要研究钕系BR在补气保用轮胎支撑胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, TSR20, 马来西亚产品;钕系BR, 牌号CB24, 朗盛化学(中国)有限公司产品;炭黑N550, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品;工艺油V700, 上海麒祥化工科技有限公司产品;氧化锌, 安丘市恒山锌业有限公司产品;硬脂酸, 青岛旭谦进出口有限公司提供;防焦剂CTP和抗硫化返原剂PK900, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;促进剂TiBD、促进剂TBBS、防老剂4020和防老剂RD, 山东尚舜化工有限公司产品;不溶性硫黄HSOT-20母胶(NR/不溶性硫黄HSOT-20质量比为70/30), 自制。

1.2 试验配方

原配方:NR 97, 炭黑N550 70, 工艺油V700 2, 氧化锌 4, 硬脂酸 1, 防焦剂CTP/抗硫化返原剂PK900 2.2, 防老剂4020/防老剂RD/促进剂TBBS 5.3, 不溶性硫黄HSOT-20母胶

作者简介: 郑涛(1982—),男,山东枣庄人,山东丰源轮胎制造股份有限公司高级工程师,硕士,主要从事轮胎生产工艺管理及配方研究工作。

E-mail: xhmge01@163.com

4.29。

试验配方:NR 67, 钕系BR 30, 防老剂4020/防老剂RD/促进剂TBBS/促进剂TiBD 7, 防焦剂CTP/抗硫化返原剂PK900 2.3, 配方其他组分及用量同原配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X型密炼机、XK-160型开炼机和XLB-400-400型四立柱平板硫化机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; XM-270型密炼机和XKR-660型开炼机, 软控股份有限公司产品; MV3000型门尼粘度计, 德国Montech公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 3365型电子拉力机, 美国英斯特朗公司产品; Z3130型硬度计, 德国Zwick公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用2段混炼工艺, 一段混炼在X(S)M-1.5X型密炼机(填充因数为0.7)中进行, 转子转速为 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 加入NR, 混炼30 s → 加入硬脂酸等小料, 混炼15 s → 加入炭黑, 混炼至 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ → 加入工艺油V700, 混炼至 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ → 清扫 → 排胶($135 \text{ }^\circ\text{C}$), 使用XK-160型开炼机下片, 停放6 h后备用。二段混炼在XK-160型开炼机上进行, 辊温为 $(50 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$, 混炼工艺为: 根据胶量调整辊距, 加入一段混炼胶, 通过打卷、打三角包方式捣胶至胶料均匀包辊, 加入不溶性硫黄HSOT-20母胶、促进剂和氧化锌等, 左右3/4割胶各3次, 调整辊距薄通10次, 下片、待用。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用SSM低温一步法炼胶工艺, NR与硬脂酸、不溶性硫黄HSOT-20母胶、促进

剂和氧化锌等小料在XM-270型密炼机中初步混炼均匀后, 排放到XKR-660型开炼机上, 压制成片后分流给4组全自动混炼开炼机, 胶料在每组混炼开炼机上实现自动混炼, 全过程为补充混炼、冷却和收取^[8-14]。

1.5 性能测试

胶料性能和成品轮胎性能均按照相应国家标准和企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性见表1。

从表1可以看出: 与原配方胶料相比, 试验配方胶料的门尼粘度降低, 门尼焦烧时间延长, 胶料的加工性能和加工安全性提高; F_L 和 F_{max} 均减小, t_{10} 和 t_{50} 延长。

2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表2。

从表2可以看出: 与原配方硫化胶相比, 试验配方硫化胶的硬度降低, 拉伸强度、撕裂强度和回弹值提高, 压缩疲劳温升大幅降低, 钕系BR的低生热性能得到体现, 有利于提高补气保用轮胎的低气压性能。

2.2 大配合试验

2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性见表3。

从表3可以看出, 大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能见表4。

表1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方				原配方			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	87	86	88	87	92	90	93	92
门尼焦烧时间 t_5 (130 °C)/min	10.4	10.1	10.2	10.2	9.1	9.3	9.4	9.3
硫化仪数据(150 °C)								
F_L /(dN·m)	2.9	3.0	3.0	3.0	3.5	3.5	3.3	3.4
F_{max} /(dN·m)	35.0	33.5	35.8	34.8	41.0	40.0	40.0	40.3
t_{10} /min	3.6	3.6	3.5	3.6	3.1	3.0	3.1	3.1
t_{50} /min	4.6	4.7	4.6	4.6	4.0	4.1	4.0	4.0
t_{90} /min	6.9	7.0	7.0	7.0	8.0	7.5	8.0	7.8

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方				原配方			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
密度/(Mg·m ⁻³)	1.162	1.163	1.162	1.162	1.174	1.174	1.173	1.174
邵尔A型硬度/度	75	75	74	75	79	78	79	79
10%定伸应力/MPa	1.14	1.18	1.19	1.17	1.32	1.33	1.35	1.33
50%定伸应力/MPa	3.53	3.55	3.58	3.55	3.89	3.95	3.88	3.91
100%定伸应力/MPa	8.24	8.20	8.19	8.21	8.68	8.56	8.72	8.65
拉伸强度/MPa	18.99	18.69	18.77	18.82	13.72	13.81	13.76	13.76
拉伸伸长率/%	215	210	198	208	143	144	143	143
拉伸永久变形/%	4	6	5	5	0	1	0	0.3
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	44	44	44	34	35	34	34
回弹值/%	70	69	72	70	62	60	63	62
炭黑分散等级	8	8	8	8	9	8	8	8
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	23.9	24.1	22.6	23.5	32.4	32.8	33.1	32.8
压缩永久变形 ¹⁾ /%	2.69	2.55	2.76	2.67	2.25	2.22	2.26	2.24
屈挠龟裂次数	5 008	4 968	3 988	4 655	1 035	890	808	911

注:硫化条件为150℃×30 min。1)温度 (55±1)℃,冲程 (4.45±0.03) mm,时间 25 min,预应力 (1±0.03) MPa。

表3 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方				原配方			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	88	87	87	87	92	91	92	92
门尼焦烧时间 _{t₅} (130℃)/min	10.1	10.1	9.8	10.0	9.2	9.2	9.3	9.2
硫化仪数据(150℃)								
F_L /(dN·m)	3.2	3.0	3.2	3.1	3.3	3.5	3.5	3.4
F_{max} /(dN·m)	36.0	36.5	35.7	36.1	39.0	40.0	42.0	40.0
t_{10} /min	3.8	3.6	3.8	3.7	3.4	3.3	3.5	3.4
t_{50} /min	4.6	4.8	4.8	4.7	4.2	4.2	4.1	4.2
t_{90} /min	7.2	7.5	7.0	7.5	8.5	8.2	8.3	8.3

表4 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方				原配方			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
密度/(Mg·m ⁻³)	1.163	1.163	1.163	1.163	1.172	1.172	1.172	1.172
邵尔A型硬度/度	75	76	75	75	78	79	79	79
10%定伸应力/MPa	1.16	1.08	1.18	1.14	1.23	1.26	1.33	1.27
50%定伸应力/MPa	3.63	3.45	3.68	3.59	3.68	3.85	3.98	3.84
100%定伸应力/MPa	7.98	8.26	8.20	8.15	8.58	8.76	8.46	8.60
拉伸强度/MPa	17.99	18.59	18.58	18.39	14.56	13.88	13.96	14.13
拉伸伸长率/%	190	198	208	199	145	150	143	146
拉伸永久变形/%	6	6	7	6	0	1	0	0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	44	44	44	35	35	33	34
回弹值/%	71	70	72	71	62	62	61	62
炭黑分散等级	8	8	8	8	8	8	8	8
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	23.1	22.2	22.6	22.6	33.4	33.8	32.1	33.1
压缩永久变形 ¹⁾ /%	2.49	2.50	2.66	2.55	2.15	2.20	2.20	2.18
屈挠龟裂次数	4 808	4 868	4 088	4 588	1 035	1 090	908	1 011

注:同表2。

从表4可以看出,与原配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的硬度降低,拉伸强度、撕裂强度和回弹值提高,压缩疲劳温升大幅降低,大配合试验结

果与小配合试验结果基本一致。

2.3 成品性能

采用试验配方试制成品补气保用轮胎,并以

225/45R18 95W FRD866 缺气保用轮胎为例进行成品性能对比试验。

2.3.1 强度性能

轮胎强度性能按GB/T 4502—2009《轿车轮胎性能室内试验方法》进行测试。结果表明:试验轮胎第1—4点破坏能均超过标准规定值(588 J),第5点破坏能为690 J(未压穿),为标准规定值的117%;原生产轮胎第1—4点破坏能均超过标准规定值(588 J),第5点破坏能为606 J(未压穿),为标准规定值的103%。试验轮胎强度性能良好,优于原生产轮胎。

2.3.2 耐久性能

轮胎耐久性能按GB/T 4502—2009进行测试,试验条件及结果如表5所示。

表5 成品轮胎耐久性试验条件及结果

试验阶段	负荷率/%	行驶时间/h	
		试验轮胎	原生产轮胎
1	85	4	4
2	90	6	6
3	100	24	24
4	100	1.5	1.5
5	100	4	4
6	110	2	2
7	110	2	2
8	120	0.5	0.3
9	120	2.4	

注:充气压力 340 kPa,试验速度 120 km·h⁻¹。

从表5可以看出:试验轮胎累计行驶时间为46.4 h,通过第7阶段,已满足研发标准,超过国家标准要求;试验轮胎的耐久性能优于原生产轮胎。

2.3.3 高速性能

轮胎高速性能按照企业标准QB GP 04—2017《轿车子午线轮胎高速性能试验方法》进行测试,试验条件及结果如表6所示。

从表6可以得出:试验轮胎累计行驶时间为1.48 h,通过第7阶段,已满足研发标准,超过国家标准要求;试验轮胎的高速性能优于原生产轮胎。

2.3.4 零气压性能

轮胎零气压性能按照企业标准Q/B NP03—2017《自体支撑型缺气保用轮胎耐久性能试验方

表6 成品轮胎高速性能试验条件及结果

试验阶段	速度/(km·h ⁻¹)	行驶时间/min	
		试验轮胎	原生产轮胎
1	0~230	10	10
2	230	10	10
3	240	10	10
4	250	10	10
5	260	20	20
6	270	10	10
7	270	10	9
8	280	9	

注:充气压力 360 kPa,负荷率 68%。

法》进行测试,试验轮胎充气压力为零,负荷率为65%,试验速度为80 km·h⁻¹。试验结果表明,试验轮胎累计行驶时间为88 min,原生产轮胎为58 min,试验轮胎的缺气保用性能比原生产轮胎大幅提高。

3 结论

在缺气保用轮胎支撑胶配方中使用钕系BR等量替代30份的NR,胶料的加工性能和加工安全性提高,硫化胶的硬度降低,拉伸强度、撕裂强度和回弹值提高,压缩疲劳温升大幅降低,钕系BR的低生热性能得到体现,有利于提高缺气保用轮胎的低气压性能。成品轮胎的强度性能、耐久性能、高速性能和零气压性能均提高,均满足相应国家标准和企业标准要求。

参考文献:

- [1] 蒋鹏程,陈福林,曹有名,等.绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J].合成橡胶工业,2009,32(4):332-338.
- [2] 杨树田,许广森,包喜英,等.钕系BR的基本性能与实用性能研究[J].轮胎工业,2001,21(12):713-719.
- [3] 刘海燕,胡尊燕,王中亚,等.钕系顺丁橡胶的性能研究[J].橡胶工业,2015,62(5):294-297.
- [4] 赵天琪,周志峰,张志强.高门尼粘度钕系顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶的性能研究[J].橡胶工业,2019,66(11):830-834.
- [5] 崔小明.稀土顺丁橡胶国内外发展现状及前景分析[J].中国橡胶,2015(5):14-17.
- [6] 马建江,张林,杨欢.稀土顺丁二烯橡胶市场及产品牌号分析[J].广东化工,2013,40(15):89-90.
- [7] 马研研,郑涛,孔东东,等.225/45ZRF18 95W FRD866缺气保用轮胎的设计[C].第20届中国轮胎技术研讨会论文集.北京:中国化学学会橡胶专业委员会,2018:150-152.
- [8] 王中江,郑涛,李民军,等.SSM一步法炼胶工艺对胎面气孔率的影

- 响[J]. 轮胎工业, 2017, 37(1): 40-43.
- [9] 郑涛, 李民军, 潘存孝, 等. 一次法混炼工艺对轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2016, 36(11): 679-682.
- [10] 李民军, 郑涛. SSM法和传统炼胶工艺生产的胎面胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(5): 5-8.
- [11] 李民军, 郑涛. SSM法和传统炼胶工艺生产的胎侧胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(5): 1-4.
- [12] 李民军, 郑涛. SSM法和传统炼胶工艺生产的粘合胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(5): 9-11.
- [13] 郑涛, 姜杰, 刘加强, 等. 带束层配方中镀锌钢帘线替代钴盐的应用研究[J]. 中国橡胶, 2018(11): 57-61.
- [14] 郑涛, 龙飞飞, 李海艳, 等. 不同厂家炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 轮胎工业, 2017, 37(7): 414-416.

收稿日期: 2019-12-20

Application of Neodymium Butadiene Rubber in Support Compound of Run-flat Tire

ZHENG Tao, PAN Chao, ZHANG Ning, LONG Feifei, JIANG Jie, XU Yan

(Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co., Ltd., Zaozhuang 277300, China)

Abstract: The application of neodymium butadiene rubber (BR) in the support compound of run-flat tire was studied. The results showed that, by using neodymium BR to replace 30 phr natural rubber equivalently in the formula of support compound, the processability and processing safety of the compound were improved, the hardness of the vulcanizate was reduced, the tensile strength, tear strength and rebound value increased, and the compression fatigue temperature rise was greatly reduced. The strength, durability, high speed performance and zero inflation pressure performance of the finished tire were all improved and met the requirements of corresponding national and enterprise standards.

Key words: run-flat tire; neodymium butadiene rubber; support compound; flex cracking resistance; aging resistance; zero inflation pressure performance

一种越野车轮胎专用白炭黑及其制备方法

由确成硅化学股份有限公司申请的专利(公开号 CN 110143597A, 公布日期 2019-08-20)“一种越野车轮胎专用白炭黑及其制备方法”公布了一种越野车轮胎专用白炭黑, 其BET比表面积为 $150 \sim 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 超声粒径为 $3 \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ 。制备方法如下: (1) 配制硅酸钠溶液和硫酸溶液; (2) 向反应釜加入一部分硅酸钠溶液, 加热至 $90 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 在 $800 \sim 1\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速搅拌下, 将硫酸溶液和剩下的硅酸钠溶液同时加入反应釜, 加入过程中控制体系pH值为 $6 \sim 8$, 硅酸钠溶液加完后, 继续加硫酸溶液, 调节体系pH值为 $4 \sim 5$, 保温反应; (3) 反应完成后过滤、洗涤、干燥, 即得到越野车轮胎专用白炭黑。与现有白炭黑相比, 本发明的白炭黑能更好地提高胶料的耐屈挠性能, 对延长越野车轮胎的使用寿命具有重要意义。

(本刊编辑部 储 民)

一种轮胎及其防滑钉

由正新橡胶(中国)有限公司申请的专利(公布号 CN 110435364A, 公布日期 2019-11-12)“一种轮胎及其防滑钉”, 防滑钉包括用于嵌入轮胎胎面的钉身和用于与路面接触的钉芯, 钉身沿轴向依次设有钉身头部、颈部和底座, 钉身头部具有第1段体和第2段体, 钉芯设于第1段体的顶面, 第2段体设于第1段体的底面, 第2段体在平行于防滑钉轴线的平面上的投影为两侧边与顶边呈钝角的梯形。设置这样的第2段体可以保证钉身的顶部与橡胶分离后仍然被橡胶包围, 而不会暴露出来与路面发生接触, 由此可以防止钉身被路面磨损而导致钉身与橡胶的接触面减小, 致使防滑钉抓着力降低和脱落的问题, 可以有效提高防滑钉与橡胶的连接稳固性以及防滑钉的抓着力, 从而使轮胎整体的抓着力得以提高。

(本刊编辑部 储 民)