

钕系顺丁橡胶在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用

郭其焰, 黄晶晶, 余团清, 朱志鹏, 朱伟杰
(福建省海安橡胶有限公司, 福建 莆田 351254)

摘要: 试验研究两种钕系顺丁橡胶(NdBR)CB22 和 CB24 在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 与镍系顺丁橡胶相比, NdBR 胶料具有较优的硫化平坦性, 硫化胶具有较好的综合物理性能和耐屈挠性能及较低的压缩生热; CB22 与 CB24 相比, CB22 硫化胶具有较好的物理性能和较低的压缩生热, 而 CB24 硫化胶具有较好的耐屈挠性能。

关键词: 钕系顺丁橡胶; 全钢巨型工程机械子午线轮胎; 胎侧胶; 耐屈挠性能
中图分类号: TQ333. 2; U463. 341⁺. 5/. 6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2014)02-0091-04

胎侧是轮胎产生屈挠以缓冲路面起伏不平的部位, 经受极为频繁的屈挠变形。全钢巨型工程机械子午线轮胎主要用于矿山, 在恶劣的路面上工作, 载质量大且连续运行时间长, 使用条件极为苛刻, 这就对工程机械子午线轮胎胎侧胶的耐屈挠性能和耐热性能提出了更高的要求。

钕系顺丁橡胶(NdBR)是以稀土化合物, 特别是钕化合物为主催化剂制得的聚丁二烯。因其具有链立构规整性高、顺式-1, 4-结构质量分数高、相对分子质量分布窄等特点, 使其耐屈挠性能比镍系顺丁橡胶(NiBR)好、生热低、加工性能优, 符合高性能轮胎的制造和应用需求, 成为当今最有使用价值、发展最快的顺丁橡胶(BR)品种^[1]。

本工作主要研究两种 NdBR 在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用, 并与 NiBR 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR10[#], 泰国产品; NdBR, 牌号 CB22 和 CB24, 朗盛化学(中国)有限公司产品; NiBR, 牌号 BR9000, 国内某公司产品; 炭黑 N330, 卡博特化工(天津)有限公司产品。

作者简介: 郭其焰(1965—), 男, 江西九江人, 福建省海安橡胶有限公司工程师, 主要从事轮胎生产工艺管理工作。

1.2 试验配方

NR 60, BR(变品种) 40, 炭黑 N330 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 4020/RD 4, 硫黄 1.6, 促进剂 NS 0.5, 其他 8。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机, 青岛双星橡胶机械厂产品; GK270N 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; GT-M2000A 型无转子硫化仪, 高铁检测仪器有限公司产品; UT-2080 型拉力试验机, 台湾优肯科技股份有限公司产品; 平板硫化机, 泉州金鹰机械有限公司产品; LX-A 型硬度计、401A 型热老化试验箱和 WPL-100 型橡胶数显龟裂疲劳试验机, 江都精成测试仪器厂产品; 橡胶压缩生热试验机, 北京澳玛琦科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

按常规方法在开炼机上混炼, 加料顺序为: 生胶→炭黑及其他助剂→硫黄、促进剂→薄通→下片(辊距为 2.0 mm)。辊温为 40~50 ℃, 时间为 30 min。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用三段混炼工艺且均在密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为 40 r·min⁻¹, 加料顺序为: NR, BR→氧化锌等小

料→2/3 炭黑→排胶(150~160 ℃);二段混炼转子转速为 40 r·min⁻¹,加料顺序为:一段混炼胶→剩余小料→剩余炭黑→排胶(140~150 ℃);三段混炼转子转速为 20 r·min⁻¹,加料顺序为:二段混炼胶→硫黄、促进剂→排胶(90~100 ℃)。各段混炼胶料停放时间不少于 8 h。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

两种 NdBR 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 两种 NdBR 的理化分析结果

项 目	CB22		CB24	
	实测结果	企业标准	实测结果	企业标准
外观	白色块状	白色块状	白色块状	白色块状
门尼粘度				
[ML(1+4)100 ℃]	63	64±3	44	43±3
挥发物质量分数	0.002 3	≤0.013 0	0.002 6	≤0.013 0
灰分质量分数	0.003 5	≤0.005 0	0.003 9	≤0.005 0

从表 1 可以看出,两种 NdBR 的理化分析结果均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表 2 所示。

表 2 小配合试验胶料的硫化特性(143 ℃)

项 目	BR 品种		
	CB22	CB24	BR9000
M _L /(dN·m)	4.48	4.38	3.61
M _H /(dN·m)	28.45	28.20	24.68
t ₁₀ /min	9.28	9.33	8.73
t ₅₀ /min	14.43	14.45	14.20
t ₉₀ /min	23.13	23.10	23.13
t ₁₀₀ /min	38.83	39.10	35.48

从表 2 可以看出:CB22 胶料的 M_H 最大, CB24 胶料次之,BR9000 胶料最小;3 种胶料的焦烧时间和硫化速度基本相当;CB22 和 CB24 胶料的 t₁₀₀ 比 BR9000 胶料有所延长,说明 NdBR 胶料的硫化平坦性优于 NiBR 胶料,保证了交联结构更稳定,使胶料不易返原^[2]。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	BR 品种		
	CB22	CB24	BR9000
正硫化条件 ¹⁾			
邵尔 A 型硬度/度	62	61	61
100%定伸应力/MPa	1.72	1.65	1.74
300%定伸应力/MPa	8.23	7.80	7.61
拉伸强度/MPa	23.00	21.72	21.67
拉断伸长率/%	630	616	621
压缩生热 ²⁾ /℃	31.65	32.96	36.37
100 ℃×36 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	67	66	64
100%定伸应力/MPa	3.10	2.97	2.97
300%定伸应力/MPa	12.32	12.64	12.46
拉伸强度/MPa	15.48	15.46	15.08
拉断伸长率/%	366	361	357
压缩生热 ²⁾ /℃	32.60	33.00	34.58
过硫化条件 ³⁾			
邵尔 A 型硬度/度	62	61	61
100%定伸应力/MPa	1.74	1.65	1.64
300%定伸应力/MPa	8.40	7.66	7.49
拉伸强度/MPa	22.56	23.02	22.13
拉断伸长率/%	626	675	668
压缩生热 ²⁾ /℃	31.65	32.96	36.67
100 ℃×36 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	66	65	64
100%定伸应力/MPa	2.94	2.95	2.48
300%定伸应力/MPa	12.98	12.24	9.89
拉伸强度/MPa	15.79	15.13	13.20
拉断伸长率/%	365	362	370
压缩生热 ²⁾ /℃	38.60	39.23	41.56

注:1)143 ℃×40 min;2)冲程 4.45 mm,负荷 1.00 MPa,恒温室温度 55 ℃;3)143 ℃×180 min。

从表3可以看出:在正硫化条件下,老化前 CB22 硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度均比 CB24 和 BR9000 硫化胶高,CB24 与 BR9000 硫化胶相当;NdBR 硫化胶的压缩生热比 NiBR 硫化胶低,CB22 比 CB24 硫化胶低;老化后 3 种 BR 硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度相当,压缩生热由低到高依次为 CB22,CB24,BR9000。可见正硫化条件下 CB22 硫化胶的综合物理性能优于 CB24 和 BR9000 硫化胶,NdBR 硫化胶的压缩生热较低。

全钢巨型工程机械子午线轮胎的硫化时间长,硫化时胎侧胶易过硫,因此保持胎侧胶的过硫化物理性能相当重要。从表 3 还可以看出:在过硫化条件下,老化前 CB22 硫化胶的 300%定伸应力较高,CB24 与 BR9000 硫化胶相当;3 种 BR 硫

化胶的拉伸强度相当;老化后 NdBR 硫化胶的 300%定伸应力比 NiBR 硫化胶高,CB22 与 CB24 硫化胶相当;老化前后 NdBR 硫化胶的压缩生热比 NiBR 硫化胶低,CB22 比 CB24 硫化胶低。

对比正硫化和过硫化条件下硫化胶的物理性能可以看出,过硫化后硫化胶的物理性能保持率均较好。

综上所述,NdBR 硫化胶的综合物理性能比 NiBR 硫化胶好,生热低,过硫化胶的物理性能和正硫化胶一致。分析认为,NdBR 链立构高度规整,使其在拉伸作用下有强烈的应变诱导取向结晶的能力,因此具有较高的拉伸强度、耐老化性能以及低生热和滞后损失等。

2.2.3 耐屈挠性能

小配合试验硫化胶的耐屈挠性能如表 4 所示。

表 4 小配合试验硫化胶的屈挠裂口等级				
项 目	BR 品种			
	CB22	CB24	BR9000	
正硫化条件 ¹⁾				
屈挠 8 万次	无裂口	无裂口	Ⅱ 级	
屈挠 16 万次	Ⅱ 级	Ⅱ 级	Ⅲ 级	
屈挠 24 万次	Ⅳ 级	Ⅲ 级	Ⅴ 级	
屈挠 32 万次	Ⅴ 级	Ⅳ 级	Ⅵ 级	
过硫化条件 ²⁾				
屈挠 24 万次	无裂口	无裂口	无裂口	
屈挠 32 万次	无裂口	无裂口	Ⅰ 级	
屈挠 40 万次	Ⅰ 级	无裂口	Ⅱ 级	
屈挠 48 万次	Ⅱ 级	Ⅰ 级	Ⅲ 级	
屈挠 52 万次	Ⅲ 级	Ⅱ 级	Ⅴ 级	
屈挠 60 万次	Ⅴ 级	Ⅳ 级	Ⅵ 级	

注:1)143℃×40 min;2)143℃×180 min。

从表 4 可以看出:NdBR 硫化胶的耐屈挠性能优于 NiBR 硫化胶,CB24 优于 CB22 硫化胶,这是由于 CB24 胶料的门尼粘度较低,因此较耐屈挠。

2.3 大配合试验

为了进一步对比 NdBR 与 NiBR 在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用效果,进行了大配合试验。

2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表 5 所示。
从表 5 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表 5 大配合试验胶料的硫化特性(143℃)			
项 目	BR 品种		
	CB22	CB24	BR9000
M _L /(dN·m)	4.96	3.97	3.88
M _H /(dN·m)	30.83	28.32	26.24
t ₁₀ /min	7.85	8.05	8.10
t ₅₀ /min	13.00	12.90	12.88
t ₉₀ /min	21.65	20.77	20.37
t ₁₀₀ /min	39.22	38.88	35.10

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表 6 所示。
从表 6 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.3.3 耐屈挠性能

大配合试验硫化胶的耐屈挠性能如表 7 所示。
从表 7 可以看出,大配合试验结果与小配合

表 6 大配合试验硫化胶的物理性能			
项 目	BR 品种		
	CB22	CB24	BR9000
正硫化条件 ¹⁾			
邵尔 A 型硬度/度	60	58	57
100%定伸应力/MPa	2.13	2.09	1.63
300%定伸应力/MPa	9.56	8.05	8.12
拉伸强度/MPa	23.98	21.58	21.46
拉断伸长率/%	543	558	576
压缩生热 ²⁾ /℃	28.4	29.2	31.7
100℃×36 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	63	62	61
100%定伸应力/MPa	3.14	2.94	2.66
300%定伸应力/MPa	12.45	11.84	11.20
拉伸强度/MPa	13.76	13.06	12.86
拉断伸长率/%	327	331	340
压缩生热 ²⁾ /℃	25.4	25.8	28.8
过硫化条件 ³⁾			
邵尔 A 型硬度/度	59	57	56
100%定伸应力/MPa	2.12	1.72	1.52
300%定伸应力/MPa	9.33	8.79	8.23
拉伸强度/MPa	18.96	20.36	20.39
拉断伸长率/%	499	544	570
压缩生热 ²⁾ /℃	30.9	31.4	31.7
100℃×36 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	60	60	61
100%定伸应力/MPa	2.87	2.58	2.43
300%定伸应力/MPa	12.56	12.45	10.71
拉伸强度/MPa	13.08	13.01	12.37
拉断伸长率/%	316	320	336
压缩生热 ²⁾ /℃	32.9	33.4	36.4

注:同表 3。

表 7 大配合试验硫化胶的屈挠裂口等级

项 目	BR 品种		
	CB22	CB24	BR9000
正硫化条件 ¹⁾			
屈挠 16 万次	无裂口	无裂口	I 级
屈挠 24 万次	Ⅱ级	I 级	Ⅱ级
屈挠 32 万次	Ⅲ级	Ⅱ级	Ⅳ级
屈挠 40 万次	V 级	Ⅲ级	Ⅵ级
过硫化条件 ²⁾			
屈挠 32 万次	无裂口	无裂口	I 级
屈挠 40 万次	I 级	无裂口	Ⅱ级
屈挠 48 万次	Ⅱ级	I 级	Ⅲ级
屈挠 52 万次	Ⅲ级	Ⅱ级	V 级
屈挠 60 万次	V 级	Ⅲ级	Ⅵ级

注:同表 4。

试验结果基本一致。

2.4 工艺性能

CB22,CB24 和 BR9000 胶料的挤出表面光

滑,收缩率小,半成品工艺尺寸稳定。NdBR 胶料的致密性比 NiBR 高,自粘性好,工艺性能更优。

3 结论

在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中以 NdBR 等量替代 NiBR,胶料的硫化平坦性更好,硫化胶的综合物理性能和耐屈挠性能提高,压缩生热降低。CB22 硫化胶具有较好的物理性能和较低的压缩生热,而 CB24 硫化胶具有较好的耐屈挠性能。

参考文献:

[1] 刘泳涛,董为民,石路颖,等. 稀土顺丁橡胶的性能和应用[J]. 合成橡胶工业,2008,31(5):325-331.
[2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005:49.

收稿日期:2013-10-09

Application of Neodymium Based Polybutadiene Rubber in Sidewall Compound of All-steel Giant Off-the-road Radial Tire

GUO Qi-yan ,HUANG Jing-jing ,YU Tuan-qing ,ZHU Zhi-peng ,ZHU Wei-jie

(Fujian Haian Rubber Co. ,Ltd,Putian 351254,China)

Abstract: The application of two kinds of neodymium based polybutadiene rubber(NdBR) CB22 and CB24 in the sidewall compound of all-steel giant off-the-road radial tire was experimentally investigated. The results showed that,compared with the nickel based polybutadiene rubber,NdBR compound had better flat curing behavior,the vulcanizates had better comprehensive physical properties and flexing resistance,and lower compression heat buildup. Compared to CB24,CB22 vulcanizate had better physical properties and lower compression heat buildup,while CB24 vulcanizate had better flexing resistance.

Key words: neodymium based polybutadiene rubber;all-steel giant off-the-road radial tire;sidewall compound;flexing resistance

一种刺扎防漏气保用安全轮胎

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

由杭州顺源轮胎制造有限公司申请的专利(公开号 CN 103350621A,公开日期 2013-10-16)“一种刺扎防漏气保用安全轮胎”,涉及的刺扎防漏气保用安全轮胎制备工艺为:(1)制备得到液态胶粘剂;(2)进行雾化喷涂,即利用喷涂机将胶粘剂均匀地喷涂在经过清洁处理的胎体内表面上;(3)将涂层加热干燥定型;(4)循环重复步骤

(2)和(3)若干次直至形成厚度为 0.2~10 mm 的轮胎内涂层。该轮胎不仅可以有效降低由爆胎等原因引起的交通事故,提高行驶安全性;还具有以下特点:免换胎、免补胎,提高行车效率;提高轮胎气密性;缩小动平衡偏差,减小轮胎行驶阻力,降耗省油;超强温度适应性;高速行驶无忧;降低行驶过程中轮胎噪声;减轻磨损,延长轮胎使用寿命等。

(本刊编辑部 马 晓)