

高门尼粘度钕系顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶/天然橡胶胎面胶的性能研究

赵天琪¹, 周志峰¹, 张志强²

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 基于半钢子午线轮胎胎面胶配方, 将两种高门尼粘度钕系顺丁橡胶(NdBR) {记为NdBR-1[#]和NdBR-2[#], 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]分别为67和72, 相对分子质量分布指数分别为3.26和2.31}与溶聚丁苯橡胶(SSBR)和天然橡胶(NR)并用, 并与镍系顺丁橡胶(牌号BR9000)和NdBR(牌号CB22)作对比, 研究高门尼粘度NdBR/SSBR/NR胎面胶的性能。结果表明: 在BR/SSBR/NR三胶并用时, 高门尼粘度NdBR的应用优势较明显; NdBR-2[#]胶料的综合性能优于NdBR-1[#]胶料, 物理性能、滚动阻力及动态力学性能相当, 抗裂口增长性能、抗切割性能和耐老化性能尤其突出, 明显优于CB22胶料。NdBR-2[#]更适用于BR/SSBR/NR并用体系。

关键词: 门尼粘度; 钕系顺丁橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 天然橡胶; 胎面胶; 耐老化性能; 抗切割性能

中图分类号: TQ333.1/2; TQ332.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2024)01-0027-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2024.01.0027



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着我国汽车保有量的增长和轮胎行业的快速发展, 高性能轮胎的需求量不断增长^[1]。世界范围内环保法规的陆续出台及轮胎标签法的实施, 对轮胎的滚动阻力、生热、耐磨性能以及综合性能提出了更加严苛的要求^[2-4]。

钕系顺丁橡胶(NdBR)分子链结构规整、线性好, 相对分子质量高及相对分子质量分布可调, 具有良好的耐磨性能、耐疲劳性能以及低生热和低滚动阻力等^[5], 符合高性能绿色轮胎对高速、安全、节能和环保方面的高要求, 是开发高性能轮胎和节能轮胎的优选胶种^[6-8], 需求量也越来越大^[9]。

近年, 中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司(以下简称锦州石化公司)开发出两种高门尼粘度NdBR。前期, 笔者已经对两种高门尼粘度NdBR的结构和基本性能进行了研究^[10], 并在此基础上研究了高门尼粘度NdBR/溶聚丁苯橡胶(SSBR)胎面胶的性能^[11], 但是NdBR在3种橡胶并用胎面胶中的应用研究还未见报道。

本工作基于半钢子午线轮胎胎面胶配方, 设计顺丁橡胶(BR)/SSBR/天然橡胶(NR)三胶并用方案, 研究锦州石化公司的两种高门尼粘度NdBR在三胶并用胎面胶中的应用特点, 并与镍系BR(牌号BR9000)和NdBR(牌号CB22)进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NdBR-1[#]和NdBR-2[#], 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]分别为67和72, 相对分子质量分布指数分别为3.26和2.31, 锦州石化公司产品; NdBR, 牌号CB22, 德国朗盛集团产品; 镍系BR, 牌号BR9000, 中国石化燕山石化分公司产品; SSBR, 牌号SOL 6270SL, 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]为47, 结合苯乙烯质量分数为25%, 乙烯基质量分数为63%, 低多环芳烃油填充量为37.5份, 韩国锦湖石油化学公司产品; NR, SCR5, 云南天然橡胶产业集团有限公司产品; 白炭黑, 牌号Zeosil 1165MP, 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品; 偶联剂Si69, 德国赢创工业集团产品; 炭黑N234, 美国卡博特公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。其中, 1[#]—4[#]配方采用

作者简介: 赵天琪(1988—), 女, 辽宁锦州人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事合成橡胶的性能研究和橡胶制品的研发工作。

E-mail: zhaotianqiztq@163.com

表1 试验配方 份

组 分	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
BR9000	40	0	0	0	40	0	0	0
NdBR-1 [#]	0	40	0	0	0	40	0	0
NdBR-2 [#]	0	0	40	0	0	0	40	0
CB22	0	0	0	40	0	0	0	40
SSBR	55	55	55	55	55	55	55	55
NR	20	20	20	20	20	20	20	20
炭黑N234	40	40	40	40	10	10	10	10
白炭黑Zeosil 1165MP	40	40	40	40	70	70	70	70
偶联剂Si69	3.2	3.2	3.2	3.2	5.6	5.6	5.6	5.6
白炭黑活性剂	3.2	3.2	3.2	3.2	5.6	5.6	5.6	5.6
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂	2.9	2.9	2.9	2.9	3.5	3.5	3.5	3.5
其他 ¹⁾	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5	25.5
合计	231.3	231.3	231.3	231.3	236.7	236.7	236.7	236.7

注：1) 包括氧化锌、硬脂酸、油、防护蜡、防老剂等。

炭黑/白炭黑补强体系,5[#]—8[#]配方采用以白炭黑为主的补强体系(以下简称白炭黑体系)。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;
1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;
M200E型门尼粘度计和C2000E型硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;Instron 3211型拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;RSS-II型橡胶滚动阻力试验机和耐切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;DMTA IV型动态热力学分析仪,美国Rheometric Scientific公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用3段混炼工艺。

一段混炼在1.57 L本伯里密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,生胶塑炼0.5 min后,加入炭黑、白炭黑及偶联剂,混炼均匀后再添加小料,混炼至155~165℃排胶。

二段混炼在1.57 L本伯里密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,加入一段混炼胶,混炼2 min,提压砣清扫,压压砣,继续混炼至150℃后排胶。

三段混炼在XK-160型开炼机上进行,加入二段混炼胶、硫黄和促进剂,薄通6次后下片,停放待用。

1.5 性能测试

(1) 门尼粘度和门尼松弛性能:试验温度 100℃,松弛时间 120 s。

(2) 硫化特性:测试温度 160℃,硫化时间 60 min。

(3) 滚动阻力:试验速度 400 r·min⁻¹,时间 30 min,负荷 15,30 MPa。

(4) 抗切割性能:转轮转速 725 r·min⁻¹,打击频次 120次·min⁻¹,试验时间 15 min。

(5) 动态力学性能:试验频率 10 Hz,静应变 1%,动应变 0.25%,升温速率 3℃·min⁻¹,温度范围 -100~100℃。

(6) 其他性能均按照相应的国家标准或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺性能

试验结果表明,8个配方胶料在一段及二段混炼过程中的密炼机电流较接近,排胶温度基本相同,排胶结团性均较好,在三段混炼过程中胶料在开炼机上均可包辊,压出的胶片外观差别不大,各配方胶料的混炼工艺性能大致相同。

2.2 门尼粘度和硫化特性

BR/SSBR/NR胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

从表2可以看出:3种高门尼粘度NdBR(NdBR-1[#],NdBR-2[#]和CB22)胶料的门尼粘度相近且均高于BR9000胶料,门尼焦烧时间大致接近;采用NdBR-1[#]的2[#]和6[#]配方胶料的门尼粘度较高, t_{90} 较长;在1[#]—4[#]配方胶料中,2[#]配方胶料的 F_L 最

大;采用NdBR-2[#]的3[#]和7[#]配方胶料的 t_{90} 较短,硫化速度较快。

2.3 物理性能

BR/SSBR/NR硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:采用CB22的8[#]配方胶料的定伸应力和拉伸强度较高,其他配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率差别不大;采用NdBR-2[#]的3[#]和7[#]配方胶料表现出较好的抗裂口增长性能和抗

切割性能,NdBR-1[#]胶料次之,采用CB22的4[#]和8[#]配方胶料的抗裂口增长性能和抗切割性能略差;NdBR-2[#]胶料的回弹值和压缩生热性能不如CB22胶料。

2.4 耐老化性能

BR/SSBR/NR硫化胶的耐老化性能如表4所示,老化试验温度为100 ℃,老化时间分别为24和48 h。

表2 BR/SSBR/NR胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	55	70	68	67	58	66	64	63
门尼焦烧时间(120 ℃)/min								
t_5	26	23	23	20	30	30	31	29
Δt_{30}	12	13	11	12	12	13	12	11
硫化仪数据(160 ℃)								
$F_L/(dN \cdot m)$	17.72	19.99	17.89	18.96	20.43	22.01	21.67	22.98
$F_{max}/(dN \cdot m)$	37.58	40.71	36.71	40.05	41.38	42.93	41.76	45.69
t_{s1}/min	1.95	1.93	2.00	1.90	2.15	2.10	2.28	2.00
t_{10}/min	2.90	2.92	2.92	2.80	3.10	3.22	3.23	2.98
t_{90}/min	5.10	5.80	4.97	5.20	6.30	6.53	6.13	6.27

表3 BR/SSBR/NR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
邵尔A型硬度/度	66	68	67	67	69	68	70	69
300%定伸应力/MPa	14.2	14.0	13.9	14.8	14.7	13.8	13.9	16.9
拉伸强度/MPa	18.1	17.5	17.1	18.6	18.2	18.1	17.4	20.5
拉断伸长率/%	382	373	368	370	366	410	397	356
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	47	51	53	49	47	57	47	48
回弹值/%	35	36	36	40	38	38	38	40
压缩疲劳温升/℃	37.8	36.0	35.5	34.5	31.0	30.3	30.6	29.0
1万次屈挠裂口增长/mm	14.46	14.02	13.92	18.52	12.84	12.82	10.72	15.12
切割质量损失率/%	2.31	2.04	1.77	2.40	2.69	2.08	2.05	2.51

注:回弹值、压缩疲劳温升、抗切割性能试样的硫化条件为160 ℃×25 min,其他试样的硫化条件为160 ℃×20 min。

表4 BR/SSBR/NR硫化胶的耐老化性能

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
拉伸强度/MPa								
老化24 h后	17.3	16.0	16.4	16.4	15.1	17.6	15.5	14.7
变化率/%	-4	-8	-4	-12	-17	-3	-10	-28
老化48 h后	14	14.8	16.0	16.3	13.5	15.7	16.6	15.2
变化率/%	-23	-15	-6	-12	-26	-13	-5	-26
拉断伸长率/%								
老化24 h后	280	270	277	266	234	293	284	220
变化率/%	-27	-27	-25	-28	-36	-29	-28	-38
老化48 h后	213	229	255	239	208	240	262	220
变化率/%	-44	-38	-31	-35	-43	-41	-34	-38

注:硫化条件为160 ℃×20 min。

从表4可以看出:不同补强体系、不同牌号BR的胶料表现出不同的耐老化性能;采用NdBR-2[#]的3[#]和7[#]配方胶料均具有较好的耐老化性能;采用白炭黑体系和NdBR-1[#]的6[#]配方胶料的耐老化性能较好;BR9000和CB22胶料的耐老化性能相对较差,老化后性能变化率较大。

2.5 滚动阻力

BR/SSBR/NR硫化胶的滚动阻力(功率损耗)性能如表5所示,滚动阻力指数越小,表示滚动阻力越低。

从表5可以看出:在炭黑/白炭黑补强体系胶料中,采用CB22的4[#]配方胶料的滚动阻力最低,采用NdBR-1[#]和NdBR-2[#]的2[#]和3[#]配方胶料的滚动阻力接近,介于4[#]和1[#]配方胶料之间;在白炭黑体系胶料中,采用3种NdBR的6[#],7[#]和8[#]配方胶料的滚动阻力十分接近,与采用BR9000的5[#]配方胶料差别也不大,这表明NdBR对降低白炭黑胶料的滚动阻力的效果比较小。因此,从降低滚动阻力性能的角度出发,NdBR应优选用于炭黑用量比例较高

的胎面胶配方。

2.6 动态力学性能

0℃时的损耗因子(tanδ)可表征胶料的抗湿滑性能,60℃时的tanδ可表征胶料的滚动阻力性能。0℃时的tanδ越大,表示抗湿滑性能越好;60℃时的tanδ越小,表示滚动阻力越低。BR/SSBR/NR硫化胶的动态力学性能如表6所示。

从表6可以看出,在炭黑/白炭黑补强体系胶料中,采用3种NdBR的2[#],3[#]和4[#]配方胶料60℃时的tanδ即滚动阻力十分接近,较采用BR9000的1[#]配方胶料减小12%~13%;在白炭黑体系胶料中,采用3种NdBR的6[#],7[#]和8[#]配方胶料60℃时的tanδ仍较采用BR9000的5[#]配方胶料减小,但降幅减小至2%~6%。这说明在白炭黑胶料中添加NdBR对降低滚动阻力作用不明显,这与滚动阻力性能测试结果一致。

从表6还可以看出,除采用NdBR-2[#]和白炭黑体系的7[#]配方胶料0℃时的tanδ较小外,其他胶料0℃时的tanδ差异不大,即抗湿滑性能相近。

表5 BR/SSBR/NR硫化胶的滚动阻力性能

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
负荷15 MPa								
变形值/mm	1.71	1.73	1.80	1.80	1.65	1.58	1.57	1.66
表面温升/℃	14.2	14.8	16.1	15.5	13.9	12.9	12.5	13.4
功率损耗/(J·r ⁻¹)	1.97	1.88	1.89	1.76	1.45	1.43	1.40	1.41
滚动阻力指数	100	95	96	89	100	99	97	97
负荷30 MPa								
变形值/mm	2.68	2.69	2.75	2.75	2.60	2.51	2.50	2.57
表面温升/℃	39.5	37.6	38.6	36.8	34.2	33.4	33.7	32.3
功率损耗/(J·r ⁻¹)	4.33	4.15	4.06	3.84	3.37	3.34	3.35	3.18
滚动阻力指数	100	96	94	87	100	99	99	94

注:硫化条件为160℃×30 min。

表6 BR/SSBR/NR硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
玻璃化温度/℃	-40.9	-41.3	-38.1	-40.2	-40.7	-41	-42.1	-41.3
复合模量/MPa								
25℃	24.28	22.21	19.53	20.41	20.17	22.05	27.05	21.17
80℃	12.95	12.69	11.33	11.46	12.1	13.06	16.1	12.09
tanδ								
0℃	0.246	0.234	0.247	0.246	0.242	0.248	0.229	0.246
60℃	0.155	0.137	0.136	0.135	0.113	0.111	0.106	0.110
60℃的tanδ指数	100	88	88	87	100	98	94	97

注:同表5。

3 结论

对锦州石化公司的两种高门尼粘度NdBR/SSBR/NR胎面胶的性能研究可以得出以下结论。

(1) 在BR/SSBR/NR三胶并用时,与NdBR-1[#]胶料相比,NdBR-2[#]胶料的门尼粘度较低,硫化速度较快,具有较好的抗裂口增长性能、抗切割性能和耐老化性能,其他物理性能、滚动阻力及动态力学性能相当,综合性能优于NdBR-1[#]胶料。

(2) 与CB22胶料相比,NdBR-2[#]胶料的回弹值和压缩生热性能略差,抗切割性能、抗裂口增长性能和耐老化性能优势突出,滚动阻力接近,动态力学性能相当,应用优势较明显。

(3) NdBR-2[#]更适合用于BR/SSBR/NR并用体系。

(4) 从降低滚动阻力性能的角度出发,NdBR应优选用于炭黑用量比例较高的胎面胶配方。

参考文献:

[1] 李海艳,秦怡如,郑涛,等. 钕系顺丁橡胶在半钢子午线轮胎胎面胶

中的应用[J]. 橡胶科技,2019,17(4):231-233.

[2] 李波,燕鹏华,何连成,等. 稀土顺丁橡胶与镍系顺丁橡胶的动态压缩性能对比[C]. 万力杯第20届中国轮胎技术研讨会论文集. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2018.

[3] 李雯,张小冬,任衍峰. 稻壳源白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(10):602-606.

[4] 李花婷,赵天琪,陈名行. 绿色轮胎与橡胶新材料[J]. 科学通报,2016,61(31):3297-3303.

[5] 谢遂志,刘登祥,周鸣鸾. 橡胶工业手册(修订版)第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京:化学工业出版社,1989.

[6] 陈建煌. 国产稀土顺丁橡胶的基本特性及其填料补强的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.

[7] 任福君. 高性能轿车轮胎胎面材料应用发展趋势[J]. 轮胎工业,2021,41(3):162-166.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 张志强,李波,赵天琪,等. 高门尼粘度稀土顺丁橡胶结构与性能研究[J]. 轮胎工业,2017,37(10):595-601.

[11] 赵天琪,周志峰,张志强,等. 高门尼粘度稀土顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2017,66(11):830-834.

收稿日期:2023-08-16

Properties of High Mooney Viscosity NdBR/SSBR/NR Tread Compound

ZHAO Tianqi¹, ZHOU Zhifeng¹, ZHANG Zhiqiang²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China, 2. CNPC Jinzhou Petrochemical Co., Ltd, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Based on the tread compound formula of steel-belted radial tire, two kinds of high Mooney viscosity neodymium butadiene rubber (NdBR, denoted as NdBR-1[#] and NdBR-2[#], with Mooney viscosities of 67 and 72, and relative molecular mass distributions index of 3.26 and 2.31, respectively) were blended with solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) and natural rubber (NR), using nickel butadiene rubber BR9000 and NdBR CB22 as the comparison samples, and the properties of high Mooney viscosity NdBR/SSBR/NR tread compounds were investigated. The results showed that, when BR/SSBR/NR were blended, high Mooney viscosity NdBR had obvious application advantages. The comprehensive performance of NdBR-2[#] compound was better than that of NdBR-1[#] compound, the physical properties, rolling resistance, and dynamic mechanical properties were comparable, especially the crack growth resistance, cutting resistance, and aging resistance were outstanding, obviously superior to that of CB22 compound. NdBR-2[#] was more suitable for the BR/SSBR/NR tread formulation system.

Key words: Mooney viscosity; NdBR; SSBR; NR; tread compound; aging resistance; cutting resistance