高门尼粘度异戊橡胶在全钢载重子午线轮胎中的应用

赵姜维[1],周志峰[2],张 杰[1],李花婷[2],徐 林[1]

(1.中国石化北京化工研究院燕山分院 橡塑新型材料合成国家工程研究中心,北京 102500;2.北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143)

摘要:研究高门尼粘度异戊橡胶(HMIR)在全钢载重子午线轮胎中的应用。结果表明:分别以30,20和20份HMIR等量替代天然橡胶(NR)用于胎面胶、胎体帘布胶和胎肩胶,胎面胶的耐磨和抗切割性能提高,滚动阻力减小;胎体帘布胶的300%定伸应力、撕裂强度和粘合性能相当;胎肩胶的300%定伸应力和撕裂强度增大,拉伸强度略减小;采用HMIR部分等量替代NR试制的全钢载重子午线轮胎的充气外缘尺寸、强度和耐久性能均达到国家标准,实际使用性能与全NR轮胎相当或略优。

关键词:高门尼粘度;异戊橡胶;天然橡胶;粘合性能;全钢载重子午线轮胎;耐久性能

中图分类号:TQ333.3;U463.341^{+}.3/.6 **文章编号**:1006-8171(2023)02-0088-04

文献标志码:A **DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.02.0088

OSID开放科学标识码(扫码与作者交流)

异戊橡胶(IR)根据其合成所用催化(引发)体系的不同可分为锂系、钛系和稀土系IR。其中稀土系IR的顺式结构含量最大,是所有IR中结构最接近天然橡胶(NR)分子链结构的品种[1-3],广泛应用于轮胎、胶管、胶带和医用制品等[4-5]。进入21世纪,我国IR产能迅速增长,目前年产能已达17.5万t,新建装置全部用于生产稀土系IR。

通常橡胶的相对分子质量越高,其力学性能越好,但同时导致胶料的加工性能变差。IR用于轮胎生产时,大多数轮胎生产企业通常要求其门尼粘度以70左右为宜,少数企业可接受门尼粘度约为80的IR。近年来,轮胎生产企业的加工水平不断提高,加工设备不断更新,使得将更高门尼粘度的IR应用于轮胎生产成为可能。中国石化北京化工研究院成功开发出了不同门尼粘度的IR,并系统研究了门尼粘度为70~80的产品应用性能[2,6-7]。

本工作研究高门尼粘度(92)异戊橡胶(HMIR)在全钢载重子午线轮胎中的应用,以期为HMIR的应用提供参考。

作者简介:赵姜维(1982—),男,安徽潜山人,中国石化北京化工研究院燕山分院高级工程师,博士,从事橡胶合成及应用研究。

E-mail:zhaojw.bjhy@sinopec.com

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;HMIR,中国石化北京化工研究院燕山分院中试装置合成[8-9],顺式结构质量分数为98.1%;其他均为轮胎工业常用原材料。

1.2 配方

基本配方(用量/份):HMIR 100,工业参比炭黑8# 35,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.25,促进剂TBBS 0.7。

胎面胶原始配方(用量/份):NR 100,炭黑60,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂4020 3.5,硫黄 1.3,促进剂TBBS 1.4,其他 4.9。

胎体帘布胶原始配方(用量/份):NR 100,炭黑 42.1,氧化锌 8,硬脂酸 1,防老剂4020 3.1,硫黄 4.9,促进剂DCBS 1.4,其他 7.3。

胎肩胶原始配方(用量/份):NR 100,炭黑42.1,氧化锌 4,硬脂酸 1,防老剂4020 2.5,硫黄 3,促进剂TBBS 1.5,其他 4.8。

胎面胶、胎体帘布胶和胎肩胶试验配方分别以30,20,20份HMIR等量替代NR,其余组分及用量同原始配方。

1.3　主要设备和仪器

SMV-300型门尼粘度计，岛津企业管理(中国)有限公司产品；RSS-Ⅱ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。

1.4　试样制备

按照ISO 2303—2019《非充油溶液聚合型异戊二烯橡胶(IR)评价方法》中的评定规程，一段混炼在密炼机中进行，二段混炼在开炼机上进行。胶料在平板硫化机上硫化，硫化条件为温度为135 ℃，时间除特别提及外均为40 min。

1.5　性能测试

(1)门尼粘度、物理性能和成品轮胎性能均按照相应国家标准测试。

(2)滚动阻力采用橡胶滚动阻力试验机测试，条件为：时间　30 min，负荷　15 MPa，转速　400 r·min^{-1}。

(3)耐切割质量损失分数采用耐切割试验机测试，条件为：时间　15 min，打击速度　120次·min^{-1}，转速　725 r·min^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　基本配方性能

2.1.1　混炼工艺

胶料混炼密炼机最高电流为25 A、平衡电流为16 A。一段混炼中胶料混炼效果和排胶结团性较好；二段混炼中胶料在开炼机上包辊好，排胶及压出后胶片的外观均匀光亮，满足加工要求。

2.1.2　硫化特性

HMIR胶料的门尼粘度[ML(1＋4)100 ℃]为42，门尼焦烧时间t_5，t_{35}和Δt_{30}(120 ℃)分别为37.92，46.85和8.93 min。硫化仪数据(160 ℃)的F_L和F_{max}分别为0.425和1.740 dN·m；t_{s1}和t_{90}分别为3.57和8.20 min。

混炼后HMIR胶料的门尼粘度降至42，可满足加工要求；F_L高于NR胶料[6]，表明HMIR胶料的流动性相对较差。

HMIR硫化胶的物理性能见表1。

从表1可以看出，与文献报道的NR硫化胶性能相比[6]，HMIR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较高，300%定伸应力较低，压缩疲劳温升明显下降。因此，在实际应用中HMIR需与NR并用，可保持性能，降低滚动阻力。

表1　硫化胶的物理性能

项　目	硫化时间/min		
	30	40	60
邵尔A型硬度/度	55	58	58
300%定伸应力/MPa	7.92	9.20	9.24
拉伸强度/MPa	32.0	31.3	30.9
拉断伸长率/%	656	612	606
拉断永久变形/%	32	28	28
撕裂强度/(kN·m^{-1})		67	
耐切割质量损失分数/%		9.10	
压缩生热[1]性能			
终动压缩率/%		9.7	
疲劳温升/℃		14.5	
压缩永久变形/%		0.9	
回弹值/%		68	
阿克隆磨耗量/cm^3		0.486	

注：1)测试条件为温度　55 ℃，压力　1 MPa，冲程　4.45 mm，频率　30 Hz，测试时间　25 min。

2.2　应用配方性能

2.2.1　胎面胶

胎面胶的物理性能见表2。

表2　胎面胶的物理性能

项　目	试验配方	原始配方
邵尔A型硬度/度	67	63
300%定伸应力/MPa	16.1	12.2
拉伸强度/MPa	26.2	26.6
拉断伸长率/%	487	535
拉断永久变形/%	19	21
撕裂强度/(kN·m^{-1})	105	106
回弹值/%	45	46
压缩疲劳温升[1]/℃	33.7	29.7
压缩永久变形[1]/%	3.7	3.4
阿克隆磨耗量/cm^3	0.219	0.309
耐切割质量损失分数/%	2.70	2.90
100 ℃×24 h热空气老化后		
拉伸强度/MPa	22.3	22.4
拉断伸长率/%	459	477
阿克隆磨耗量/cm^3	0.399	0.560
耐切割质量损失分数/%	4.67	4.76

注：同表1。

从表2可以看出：与原始配方硫化胶相比，胎面胶试验配方硫化胶的硬度和300%定伸应力增大；拉伸强度、撕裂强度和回弹值无明显变化；疲劳温升升高，阿克隆磨耗量减小约30%，耐切割质

量损失较小，表明HMIR的加入可提高胶料的耐磨性能和抗切割性能。热空气老化后，试验配方硫化胶的耐磨和抗切割性能仍优于原始配方硫化胶。

胎面胶的动态性能见表3。

表3 胎面胶的动态性能

项 目	试验配方	原始配方
功率损耗/(J·r^{-1})	1.50	1.63
动态变形量/mm	1.17	1.42
胶料温升/℃	11.0	12.4

从表3可以看出，与原始配方硫化胶相比，胎面胶试验配方硫化胶的功率损耗、动态变形量和胶料温升均减小，表明HMIR加入后可在一定程度上降低轮胎的滚动阻力。

2.2.2 胎体帘布胶

胎体帘布胶的物理性能见表4。

表4 胎体帘布胶的物理性能

项 目	试验配方	原始配方
邵尔A型硬度/度	77	72
300%定伸应力/MPa	19.1	19.1
拉伸强度/MPa	21.5	24.2
拉断伸长率/%	342	400
撕裂强度/(kN·m^{-1})	53	52
回弹值/%	56	58
100 ℃×24 h热空气老化后		
拉伸强度/MPa	12.1	13.2
拉断伸长率/%	119	142

从表4可以看出，与原始配方硫化胶相比，胎体帘布胶试验配方硫化胶的300%定伸应力、撕裂强度和回弹值变化不大，拉伸强度减小。

粘合性能是胎体帘布胶的关键性能指标。胎体帘布胶老化前后钢丝帘线抽出力如表5所示。

从表5可以看出，与原始配方胶料相比，胎体帘布胶试验配方胶料的钢丝帘线抽出力相当，表明添加20份HMIR不影响胶料的钢丝粘合性能，能够满足胎体帘布胶的性能要求。

表5 胎体帘布胶老化前后的钢丝帘线抽出力 N

项 目	试验配方	原始配方
老化前	801.5	807.4
100 ℃×24 h老化后	779.2	782.1

注：钢丝帘线规格为3+9+15×0.175。

2.2.3 胎肩胶

胎肩胶的物理性能见表6。

表6 胎肩胶的物理性能

项 目	试验配方	原始配方
邵尔A型硬度/度	61	57
300%定伸应力/MPa	13.4	12.4
拉伸强度/MPa	22.3	23.7
拉断伸长率/%	432	463
撕裂强度/(kN·m^{-1})	52	48
回弹值/%	70	71
100 ℃×24 h热空气老化后		
拉伸强度/MPa	11.5	13.0
拉断伸长率/%	228	269

从表6可以看出，与原始配方硫化胶相比，胎肩胶试验配方硫化胶的300%定伸应力和撕裂强度增大，热空气老化后的拉伸强度略减小，表明20份HMIR等量替代NR不会对胶料性能产生明显影响，能够满足胎肩胶的性能要求。

2.3 成品轮胎性能

分别将试验配方胎面胶、胎体帘布胶和胎肩胶应用于全钢载重子午线轮胎。轮胎试制采用工厂原始工艺，各工序进行顺利，未出现明显异常。成品轮胎性能测试结果如表7所示。

表7 成品轮胎性能测试结果

项 目	轮胎1	轮胎2	轮胎3	标准要求
充气外缘尺寸				
外直径/mm	1 124.2	1 123.2	1 123.2	
断面宽/mm	308.3	311.4	306.6	
磨耗标志高度/mm	1.6	1.6	1.6	≥1.6
破坏能/J	2 827	2 826	2 827	≥2 203
耐久性试验累计				
行驶时间/h	≥47	≥47	≥47	≥47

从表7可以看出，试制轮胎的充气外缘尺寸、强度和耐久性能均达到GB 9744—2015的要求。

为考察成品轮胎的实际使用性能，进行了实际道路里程试验。选择车辆类型为自卸车，装配了2条全NR轮胎和7条试验轮胎，行驶道路主要为路况较差的乡村泥土路和建筑工地路面，以模拟轮胎在极限情况下的使用性能。成品轮胎的实际道路行驶里程见表8。

从表8可以看出：全NR轮胎行驶3.9万～4.1万km时损坏；7条试验轮胎中有5条轮胎行驶3.8

表8　成品轮胎的实际道路行驶里程

轮胎类型	行驶里程/万km	损坏情况
全NR轮胎1	3.9	胎圈鼓包
全NR轮胎2	4.1	胎侧抽丝裂爆
试验轮胎1	4.7	未损坏
试验轮胎2	4.2	胎肩周向裂纹
试验轮胎3	3.8	胎肩贯穿爆破
试验轮胎4	4.2	冠部一侧爆破
试验轮胎5	4.7	未损坏
试验轮胎6	4.2	内侧钢丝出头
试验轮胎7	4.3	胎圈脱空

万～4.3万km时损坏，2条轮胎行驶4.7万km时仍未损坏。由此可见，试验轮胎的使用寿命相当或略优于全NR轮胎，表明HMIR部分等量替代NR后，并不影响轮胎的使用性能。

3　结论

（1）HMIR硫化胶的物理性能差于NR硫化胶，故HMIR需要与NR并用。

（2）分别以30，20和20份HMIR等量替代NR用于胎面胶、胎体帘布胶和胎肩胶，胎面胶的硬度和300%定伸应力增大，耐磨和抗切割性能提高，滚动阻力减小；胎体帘布胶的300%定伸应力、撕裂强度、回弹值和粘合性能相当；胎肩胶的300%定伸应力和撕裂强度增大，拉伸强度略减小。

（3）采用HMIR部分等量替代NR试制的全钢载重子午线轮胎的充气外缘尺寸、强度和耐久性能均达到国家标准要求，实际使用性能与全NR轮胎相当或略优。

参考文献：

[1] NASYROV I S，ZHAVORONKOV D A，SHURUPOV O K，et al. Characteristics of stereoregular cis–1，4–polyisoprene obtained under the conditions of a large–tonnage production process on titanium and lanthanide catalysts modified in turbulent flows[J]. Russian Journal of Applied Chemistry，2021，94(6)：741–747.

[2] 赵姜维，张杰，李传清，等. 稀土异戊橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面中的应用[J]. 轮胎工业，2015，35(2)：93–96.

[3] FENG W，ZHANG C Y，HU Y M，et al. Reversible coordinative chain transfer polymerization of isoprene and co–polymerization with ε–caprolactone by neodymium–based catalyst[J]. Polymer，2012，53(26)：6027–6032.

[4] 刘海洪，崔喆，付鹏. 药用聚异戊二烯橡胶细胞毒性的研究[J]. 橡胶工业，2021，68(2)：134–139.

[5] 王坤，王晓雷. 异戊橡胶IR–80在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业，2020，40(10)：597–599.

[6] 周志峰，李花婷，张新军，等. 稀土异戊橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶科技，2012，10(11)：13–17.

[7] 吴欣欣，张萍，赵树高.国产钕系异戊橡胶的性能研究[J].橡胶工业，2013，60(3)：154–159.

[8] 张杰，赵姜维，李传清，等. 钕系均相稀土催化剂、其制备方法及其应用[P]. 中国：CN 102558400A，2012–07–11.

[9] 赵姜维，唐正伟，张杰，等. 新癸酸钕催化体系合成液体异戊二烯橡胶及其结构表征[J]. 化工新型材料，2021，49(9)：147–158.

收稿日期：2022–08–16

Application of HMIR in Truck and Bus Radial Tire

ZHAO Jiangwei[1]，*ZHOU Zhifeng*[2]，*ZHANG Jie*[1]，*LI Huating*[2]，*XU Lin*[1]

（1. Yanshan Branch of Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry，Beijing　102500，China；2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co.，Ltd，Beijing　100143，China）

Abstract：In this study，the application of high Mooney viscosity isoprene rubber（HMIR） in truck and bus radial tire was studied. In the tread compound，30 phr of HMIR were used to replace natural rubber（NR） by equal weight，and the test results showed that the abrasion resistance and cutting resistance of the tread compound were improved and the rolling resistance was reduced. In the carcass ply compound and shoulder compound，20 phr of HMIR was used to replace natural rubber（NR） by equal weight，and it was found that the modulus at 300% elongation，tear strength and adhesion properties of the carcass ply compound were equivalent，and the modulus at 300% elongation and tear strength of the shoulder compound increased and the tensile strength decreased. By using HMIR to replace part of the NR by equal weight in the tire compounds，the inflated peripheral dimension，strength and durability of the truck and bus radial tire all met the requirements of the national standards，and the actual service performance was equivalent to or slightly better than that of the all NR tire.

Key words：high Mooney viscosity；IR；NR；adhesion property；truck and bus radial tire；durability