

稀土顺丁橡胶/丁苯橡胶并用对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响

张铁柱¹, 张志强¹, 周志峰^{2*}

(1. 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; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 研究稀土顺丁橡胶(NdBR)/丁苯橡胶并用对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响。结果表明: 含BR9110A, BR9110B和BR CB24(3种NdBR)的胶料性能基本接近; 用乳聚丁苯橡胶部分替代溶聚丁苯橡胶和NdBR, 可以改善胶料的生热性能, 提高抗切割性能和抗湿滑性能; 采用母炼胶工艺可以明显改善胶料的综合物理性能, 提高抗切割性能、抗裂口增长性能和抗湿滑性能, 降低滚动阻力。

关键词: 稀土顺丁橡胶; 丁苯橡胶; 胎面胶; 半钢子午线轮胎; 耐裂口增长性能; 抗切割性能; 抗湿滑性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ333.1/.2; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)06-0439-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.06.0439



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来, 随着高性能轮胎和绿色轮胎的广受关注, 对轮胎用优质原料胶的应用研究越来越多。稀土顺丁橡胶(NdBR)因具有高的顺式-1,4结构含量和平均相对分子质量, 表现出极佳的功能, 如能够降低轮胎生热和滚动阻力, 提高轮胎耐磨性能和抗湿滑性能等, 使轮胎的耐久性能和高速度性能更突出^[1-10]。

中国石油锦州石化分公司(以下简称锦州石化)在NdBR开发方面具有丰富的经验, 先后开发出具有不同相对分子质量分布和门尼粘度的多个牌号产品, 如BR9100-41[#], BR9100-47[#], BR9100-53[#], BR9110和BR9112等。锦州石化和北京橡胶工业研究设计院有限公司也多次合作, 研究与其他催化体系顺丁橡胶相比, NdBR的潜在性能优势和性能特点, 以利于提高轮胎的节能性能、安全性能、耐磨性能和耐久性能。

半钢子午线轮胎胎面胶是NdBR重要的应用领域, 本工作主要研究NdBR/溶聚丁苯橡胶

(SSBR)并用和NdBR/SSBR/乳聚丁苯橡胶(ESBR)并用的半钢子午线轮胎胎面胶的性能特点, 同时还考察混炼工艺对所选配方混炼胶和硫化胶性能的影响, 以期开发出能发挥NdBR性能优势的胎面胶配方体系和混炼工艺。

1 实验

1.1 主要原材料

NdBR, BR9110A(磷酸稀土催化体系)和BR9110B(羧酸稀土催化体系), 锦州石化提供; BR CB24, 德国朗盛公司产品。ESBR(牌号1723), 结合苯乙烯质量分数为0.235, 填充37.5份环保芳烃油(TDAE), 中国石化齐鲁石化公司橡胶厂产品。SSBR(牌号SOL 6270SL), 结合苯乙烯质量分数0.25, 乙烯基质量分数0.63, 填充37.5份环保(低多环芳烃)油, 韩国锦湖石油化学公司产品。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。

1.2 胎面胶配方

胎面胶配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机、1.57 L本伯里密炼机和

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0307100)

作者简介: 张铁柱(1974—), 男, 黑龙江明水人, 中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司高级工程师, 学士, 主要从事炼油化工生产技术研究和管理工作。

*通信联系人(qdzzf@sohu.com)

表1 半钢子午线轮胎胎面胶配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
BR CB24	30	0	0	0
BR9110A	0	30	0	0
BR9110B	0	0	30	20
SSBR	96.25	96.25	96.25	82.5
ESBR	0	0	0	27.5

注:配方其他组分及用量为炭黑N339 20,白炭黑 60,偶联剂Si69 4.8,氧化锌 3,硬脂酸 2,增粘树脂 2,TDAE 5,防护蜡 1.5,防老剂 3.5,硫黄 1.5,促进剂 3.2。

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;M200E型门尼粘度计和C2000E型无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;HPE型硬度计,德国Bareiss公司产品;5965型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品;GT-2042RDH型弹性仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;抗切割试验机 and RSS-II型橡胶滚动阻力试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态热力学分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼采用3段混炼工艺。一段混炼在1.57 L本伯里密炼机中进行,温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,先加入生胶,之后添加炭黑、白炭黑及偶联剂,再加入其余小料,混炼至155~160℃排胶;二段混炼在1.57 L本伯里密炼机中进行,将一段混炼胶混炼至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,然后添加硫黄和促进剂,薄通6次下片。采用1[#]—4[#]配方按照上述工艺进行混炼的胶料分别记为1[#]—4[#]胶料。

采用3[#]配方,以母炼胶工艺混炼,即先把NdBR与炭黑进行混炼制成母炼胶,然后再按照常规工艺与SSBR和白炭黑及其他小料进行混炼,得到的胶料记为5[#]胶料。

混炼胶在XLB 500-30型平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×20 min。

1.5 性能测试

(1) 门尼粘度:采用M200E型门尼粘度计按照GB/T 1232.1—2016《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》进行

测试。

(2) 硫化特性:采用C2000E型无转子硫化仪按照GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》进行测试。

(3) 耐热空气老化性能:按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,老化条件 100℃×24 h。

(4) 抗切割试验:采用抗切割试验机进行测试,转速 725 r·min⁻¹,打击速度 120次·min⁻¹,试验时间 15 min。

(5) 动态力学性能:采用DMA仪进行测试,温度扫描,温度范围 -100~100℃,频率 10 Hz,静应变 1%,动应变 0.25%,升温速率 3℃·min⁻¹。

(6) 其他性能:混炼胶和硫化胶的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 门尼粘度和硫化特性

混炼胶的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性如表2所示。

表2 混炼胶的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	87	86	82	78	78
门尼焦烧时间(120℃)/min					
t_5	21	34	27	37	39
Δt_{30}	9	9	14	8	9
硫化仪数据(160℃)					
$F_L/(N \cdot m)$	2.120	2.215	2.105	2.085	1.975
$F_{max}/(N \cdot m)$	3.755	3.605	3.505	3.485	3.070
t_{s1}/min	2.65	2.85	2.82	3.10	3.15
t_{10}/min	2.93	3.03	3.02	3.27	3.20
t_{50}/min	4.67	4.57	4.53	5.12	4.47
t_{90}/min	22.68	23.07	22.52	19.55	12.75

从表2可以看出,含有BR9110B的3[#]—5[#]胶料的门尼粘度略低,这与其相对分子质量分布较宽有关,用20份ESBR(以干胶计)(4[#]胶料)替代10份SSBR(以干胶计)和10份BR9110B(3[#]胶料)后,混炼胶的门尼粘度降低,ESBR对改善白炭黑填充胶料加工性能有积极影响。3种不同NdBR胶料(2[#]—

4[#]胶料)的硫化特性接近,含有ESBR胶料的 t_{90} 略有缩短。

母炼胶工艺对含有BR9110B的混炼胶(5[#]胶料)性能产生了较明显的影响:门尼粘度降低, t_{90} 缩短,但 t_{10} 保持不变,门尼焦烧时间 t_5 反而有所延长,这与其填料的分布和分散有关,填料的分布和分散导致硫化体系在并用胶中的分布发生了变化,改变了并用胶的硫化特性。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	65	66	64	61	65
300%定伸应力/MPa	12.6	11.7	12.6	11.4	10.8
拉伸强度/MPa	18.9	18.2	19.1	17.7	18.1
拉断伸长率/%	406	430	430	422	438
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	54	52	51	54
回弹值/%	32	31	31	32	35
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	33.7	34.2	33.7	31.9	31.4

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。

从表3可以看出,含有BR9110A和BR9110B的胶料与含有BR CB24的胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均相当,回弹值和压缩疲劳温升也十分接近。用20份ESBR替代10份SSBR和10份NdBR后,胶料的压缩疲劳温升有降低的趋势。

母炼胶工艺对胶料的定伸应力、回弹值和压缩疲劳温升有较明显的影响,采用母炼胶工艺的胶料定伸应力减小,回弹值增大,生热降低,可见NdBR混炼工艺优化可进一步提升胶料动态性能。

2.3 耐热空气老化性能

硫化胶的耐热空气老化性能如表4所示。

从表4可以看出:含有BR CB24, BR9110A和BR9110B的胶料热空气老化后的拉伸强度和拉断伸长率均相当;含有BR9110A和BR9110B的胶料的撕裂强度略高于含有BR CB24的胶料。

2.4 抗切割性能和耐裂口增长性能

硫化胶的抗切割性能和耐裂口增长性能如表5所示。

切割质量损失率和裂口增长越小越好。从表

表4 硫化胶的耐热空气老化性能

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
拉伸强度/MPa					
老化前	18.9	18.2	19.1	17.7	18.1
老化后	16.7	17.4	17.1	16.6	17.8
变化率/%	-12	-4	-10	-6	-2
拉断伸长率/%					
老化前	406	430	430	422	438
老化后	352	363	378	361	371
变化率/%	-13	-15	-12	-14	-15
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)					
老化前	52	54	52	51	54
老化后	46	51	47	50	51
变化率/%	-11	-6	-9	-2	-6

表5 硫化胶的抗切割性能和耐裂口增长性能

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
切割质量损失率/%	1.23	1.12	1.12	1.00	0.87
裂口增长(1万次)/mm	16.12	16.76	17.14	16.62	11.62

5可以看出,含有BR9110A和BR9110B的胶料的抗切割性能与含有BR CB24的胶料基本相当,耐裂口增长性能也十分接近。用20份ESBR替代10份SSBR和10份NdBR能轻微地提高胶料的抗切割性能和耐裂口增长性能,这也是ESBR相对于BR的性能优势。

母炼胶工艺改善了胶料的抗切割性能,对提高耐裂口增长性能也具有积极作用,这可能是因为母炼胶工艺改变了并用胶中填料的分布和分散。

2.5 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如表6所示,其中 T_g 为玻璃化温度。

表6 硫化胶的动态力学性能

项 目	胶料编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$T_g/℃$	-21.3	-22.5	-22.3	-18.9	-19.0
$\tan\delta$					
0 ℃	0.346	0.346	0.331	0.376	0.365
60 ℃	0.119	0.127	0.130	0.121	0.112

对本研究胶料而言,期望 T_g 高和0 ℃时的 $\tan\delta$ 大,60 ℃时的 $\tan\delta$ 小。从表6可以看出,含有BR9110A和BR9110B的胶料60 ℃时的 $\tan\delta$ 接近,略大于含有BR CB24的胶料。ESBR对胶料的抗

湿滑性能影响较大,用20份ESBR替代10份SSBR和10份BR9110B后,表征抗湿滑性能的0℃时的 $\tan\delta$ 增大13.6%,60℃时的 $\tan\delta$ 减小7.4%,胶料的动态力学性能得到改善。

母炼胶工艺改善了胶料的动态力学性能,相较于普通混炼工艺,母炼胶工艺使含有BR9110B的胶料0℃时的 $\tan\delta$ 增大了10.3%,60℃时的 $\tan\delta$ 减小了13.8%。

3 结论

(1) 含有BR9110A, BR9110B和BR CB24的3种胶料性能基本接近。

(2) 采用20份ESBR替代10份SSBR和10份NdBR,可以降低胶料的门尼粘度,改善胶料的生热性能,并提高抗切割性能和抗湿滑性能,即该配方可以很好地平衡和改善胶料的加工性能和动态力学性能。

(3) 母炼胶工艺可以降低含有NdBR的胶料的门尼粘度,改善加工性能,提高综合物理性能,同时改进抗切割和耐裂口增长性能。母炼胶工艺还提高了含有NdBR的胶料的动态力学性能:0℃时的 $\tan\delta$ 增大了10.3%,60℃时的 $\tan\delta$ 减小了

13.8%。

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] Lau rett I E.采用钕系聚丁二烯橡胶改善轮胎疲劳性能[J].谭向东,译.轮胎工业,1995,15(7):425.
- [3] 姜建华,许妃娟,任福君.国产钕系顺丁橡胶应用性能评价[J].轮胎工业,2014,34(12):734-736.
- [4] 张洪林.稀土BR的生产现状及发展建议[J].橡胶工业,2009,56(6):374-379.
- [5] 付彦杰,赵振华,曹振刚.国产稀土钕系BR性能研究[J].轮胎工业,1997,17(3):164-167.
- [6] 杨树田.钕系顺丁橡胶在9.00—20轮胎中的应用[J].弹性体,1999,9(1):33-35.
- [7] 云霄,王伟,闫平,等.国产稀土顺丁橡胶在全天候轮胎及冬季轮胎胎面胶中的应用研究[J].轮胎工业,2017,37(4):211-215.
- [8] 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):830-840.
- [9] 赵泽鹏,雷娟,陈晓博,等.苯并噻唑次磺酰胺类促进剂对钕系顺丁橡胶胶料性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(9):1026-1028.
- [10] 司志华,郭冬梅,刘兆旺,等.钕系顺丁橡胶在轻型载重轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2015,35(10):615-617.

收稿日期:2020-01-02

Effect of NdBR/SBR Blending on Properties of Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

ZHANG Tiezhu¹, ZHANG Zhiqiang¹, ZHOU Zhifeng²

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

Abstract: The effect of neodymium butadiene rubber (NdBR) / styrene butadiene rubber (SBR) blending on the properties of the tread compound of steel-belted radial tire was studied. The results showed that the properties of the compound containing three kinds of NdBR (BR9110A, BR9110B and BR CB24) were almost the same, and the heat build-up, cutting resistance and wet skid resistance of the compound could be improved by partially replacing solution styrene-butadiene rubber and NdBR with emulsion styrene-butadiene. By using masterbatch process, the comprehensive physical properties of the compound could be significantly improved, the cutting resistance, crack resistance and wet skid resistance increased, and the rolling resistance decreased.

Key words: NdBR; SBR; tread compound; steel-belted radial tire; crack growth resistance; cutting resistance; wet skid resistance; rolling resistance