

# 钕系顺丁橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

刘豫皖,樊斌斌,杨艳平,周 静

(风神轮胎股份有限公司,河南 焦作 454003)

**摘要:**研究钕系顺丁橡胶(NdBR)在全钢载重子午线轮胎胎面胶[天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶]中的应用。结果表明:在全钢载重子午线轮胎胎面胶中采用NdBR(BR CB22和BR CB24)等量替代镍系顺丁橡胶(NiBR)(BR9000),胶料的 $F_{max}$ 较大, $t_{90}$ 和 $t_{100}$ 延长,抗硫化返原性能改善,拉伸性能、抗撕裂性能、耐磨性能、耐老化性能和耐疲劳性能提高,动态生热和压缩疲劳生热降低;与采用BR CB24的胎面胶相比,采用BR CB22的胎面胶的动态生热和压缩疲劳生热更低,综合性能更好;采用BR CB22的胎面胶的成品轮胎滚动阻力降低。

**关键词:**钕系顺丁橡胶;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;滚动阻力;生热

**中图分类号:**U463.341;TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)11-26-04

钕系顺丁橡胶(NdBR)是以稀土元素钕化合物为主体催化剂聚合而成的高顺式1,4-结构含量顺丁橡胶(BR)。NdBR具有链结构规整度高、线性好、平均相对分子质量高、相对分子质量分布窄、加工性能和物理性能优异等特点<sup>[1-2]</sup>。与广泛使用的镍系顺丁橡胶(NiBR)相比,NdBR可以降低轮胎的滚动阻力,是高性能轮胎和节油轮胎的首选胶种,也是目前发展最快的BR品种<sup>[3]</sup>。

本工作主要研究NdBR在全钢载重子午线轮胎胎面胶[天然橡胶(NR)/BR并用胶]中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, RSS3, 泰国产品;NdBR, BR CB22和BR CB24, 朗盛化学(中国)有限公司产品;NiBR, 牌号BR9000, 中国石化北京燕山分公司产品;炭黑N220, 焦作龙星化工有限责任公司产品;白炭黑, 山东联科白炭黑有限公司产品。

### 1.2 配方

胶料配方如表1所示,1<sup>#</sup>配方为生产配方,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方为试验配方。

**作者简介:**刘豫皖(1981—),女,河南焦作人,风神轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事全钢载重子午线轮胎配方设计和工艺管理工作。

表1 胶料配方

| 组 分     | 配方编号           |                |                |
|---------|----------------|----------------|----------------|
|         | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
| NR      | 70             | 70             | 70             |
| BR9000  | 30             | 0              | 0              |
| BR CB22 | 0              | 30             | 0              |
| BR CB24 | 0              | 0              | 30             |

注:其余组分及用量为炭黑N220/白炭黑 55,氧化锌 3.5,硬脂酸 2.5,其他 21.3。

### 1.3 主要设备和仪器

1.6 L密炼机,英国法雷尔公司产品;GK400型密炼机,德国克虏伯公司产品;GK255型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;140T型平板硫化机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;MV2000型门尼粘度计和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;tensiTECH型电子拉力机,美国德宝公司产品;阿克隆磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;橡胶压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品;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;双工位轮胎滚动阻力试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品。

### 1.4 混炼工艺

#### 1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混

炼在1.6 L密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→压压砣(1 min)→提压砣→炭黑和小料→压压砣(2.5 min)→提压砣→压压砣(3 min)→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→捣胶→下片。

#### 1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用三段混炼工艺,一段和二段混炼在GK400型密炼机中进行,三段混炼在GK255型密炼机中进行。

一段混炼密炼机转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,压砣压力为18 MPa,混炼工艺为:生胶→提压砣→部分炭黑和小料→压压砣→提压砣→排胶( $150 \sim 160^\circ\text{C}$ )。

二段混炼密炼机转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,压砣压力为18 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶→剩余炭黑和小料→压压砣→提压砣→排胶( $150 \sim 160^\circ\text{C}$ )。

三段混炼密炼机转子转速为 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,压砣压力为18 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄和促进剂→压压砣→提压砣→排胶( $100 \sim 110^\circ\text{C}$ )。

#### 1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 理化性能

BR CB22和BR CB24的理化性能如表2所示。

表2 BR CB22和BR CB24的理化分析结果

| 项 目                  | BR9000 | BR CB22  | BR CB24 |
|----------------------|--------|----------|---------|
| 外观                   | 白色块状   | 白色或浅黄色块状 | 白色块状    |
| 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C] | 46     | 71       | 56      |
| 回弹值(60 °C)/%         | 59.8   | 65.2     | 62.1    |

从表2可以看出,与BR9000相比,BR CB22和BR CB24的门尼粘度和回弹值明显较大,其中BR CB22的门尼粘度和回弹值均最大。

#### 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3所示。

从表3可以看出:与1<sup>#</sup>配方胶料相比,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的 $F_L$ 和 $F_{\max}$ 较大,其中2<sup>#</sup>配方胶料的 $F_L$ 和 $F_{\max}$ 最大,这与NdBR的链结构规整度高和相对分子质量大等有关;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{50}$ , $t_{90}$ 和 $t_{100}$ 明

表3 小配合试验胶料的硫化特性(151 °C)

| 项 目                                    | 配方编号           |                |                |
|----------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                                        | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
| $F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$       | 1.77           | 2.32           | 1.95           |
| $F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$  | 20.62          | 21.53          | 21.19          |
| $F_z^{(1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$ | 19.91          | 21.23          | 20.74          |
| $t_{10}/\text{min}$                    | 3.15           | 3.87           | 3.82           |
| $t_{50}/\text{min}$                    | 4.82           | 5.82           | 5.77           |
| $t_{90}/\text{min}$                    | 12.05          | 13.03          | 12.85          |
| $t_{100}/\text{min}$                   | 26.40          | 39.62          | 37.58          |
| 抗硫化返原率 <sup>(2)</sup> /%               | 96.56          | 98.61          | 97.88          |

注:1)硫化结束时的转矩;2)抗硫化返原率 $=F_z/F_{\max} \times 100\%$ 。

显延长,硫化速度减慢;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的抗硫化返原率较高,这可以保证胶料交联结构的稳定性,其中2<sup>#</sup>配方胶料的抗硫化返原性能最佳。

##### 2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:与1<sup>#</sup>配方胶料相比,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料老化前100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较高,硬度和回弹

表4 小配合试验胶料的物理性能

| 项 目                          | 配方编号           |                |                |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                              | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
| 硫化胶性能(151 °C × 60 min)       |                |                |                |
| 邵尔A型硬度/度                     | 69             | 71             | 71             |
| 100%定伸应力/MPa                 | 3.4            | 3.7            | 3.8            |
| 300%定伸应力/MPa                 | 12.8           | 13.2           | 13.6           |
| 拉伸强度/MPa                     | 21.1           | 21.8           | 22.4           |
| 拉断伸长率/%                      | 470            | 473            | 490            |
| 拉断永久变形/%                     | 14             | 10             | 12             |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 99             | 100            | 110            |
| 回弹值/%                        | 36             | 37             | 37             |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>       | 0.14           | 0.13           | 0.13           |
| 滚动阻力试验 <sup>(1)</sup>        |                |                |                |
| 动态变形/mm                      | 2.24           | 1.96           | 2.02           |
| 动态温升/°C                      | 35.7           | 35.0           | 35.6           |
| 功率损失/(J · r <sup>-1</sup> )  | 2.50           | 2.27           | 2.36           |
| 100 °C × 24 h老化后             |                |                |                |
| 100%定伸应力/MPa                 | 4.0            | 4.4            | 4.1            |
| 300%定伸应力/MPa                 | 14.5           | 15.4           | 15.1           |
| 拉伸强度/MPa                     | 17.8           | 20.2           | 19.1           |
| 拉断伸长率/%                      | 375            | 398            | 376            |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 78             | 83             | 90             |
| 10万次屈挠疲劳后                    |                |                |                |
| 100%定伸应力/MPa                 | 3.5            | 3.8            | 3.6            |
| 300%定伸应力/MPa                 | 14.1           | 14.6           | 14.5           |
| 拉伸强度/MPa                     | 19.1           | 19.6           | 19.7           |
| 拉断伸长率/%                      | 408            | 408            | 402            |

注:1)试验条件为负荷 30 MPa,速度 600 r · min<sup>-1</sup>,时间 15 min。

值略大,阿克隆磨耗量略小;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料老化后及屈挠疲劳后的300%定伸应力和拉伸强度较高,其中2<sup>#</sup>配方胶料老化后及疲劳后性能保持最好;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的动态变形较小,温升略低,功率损失较小,说明NdBR胶料的滞后损失较小,其中2<sup>#</sup>配方胶料的滞后损失最小。

### 2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,从胶料的滞后损失和磨耗性能方面考虑,选择综合性能较好的2<sup>#</sup>配方与1<sup>#</sup>配方(生产配方)进行大配合试验。

#### 2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表5所示。

表5 大配合试验胶料的硫化特性(151℃)

| 项 目                      | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 |
|--------------------------|-------------------|-------------------|
| $F_L/(dN \cdot m)$       | 1.58              | 1.65              |
| $F_{max}/(dN \cdot m)$   | 16.10             | 17.08             |
| $F_z^{(1)}/(dN \cdot m)$ | 15.13             | 16.28             |
| $t_{10}/min$             | 4.55              | 4.58              |
| $t_{50}/min$             | 6.54              | 6.95              |
| $t_{90}/min$             | 11.54             | 12.78             |
| $t_{100}/min$            | 22.66             | 27.02             |
| 抗硫化返原率 <sup>(2)</sup> /% | 93.98             | 95.33             |

注:同表3。

从表5可以看出,与1<sup>#</sup>配方胶料相比,2<sup>#</sup>配方胶料的 $F_{max}$ 较大(即交联密度较大), $t_{90}$ 和 $t_{100}$ 延长,抗硫化返原率较高。

#### 2.3.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表6所示。

从表6可以看出:与1<sup>#</sup>配方胶料相比,2<sup>#</sup>配方胶料的硬度和回弹值较大,定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率较高,拉断永久变形较小,撕裂强度大幅提高,阿克隆磨耗量略小;压缩疲劳温升较低,说明胶料滞后损失小;老化后和疲劳后性能保持较好。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

#### 2.3.3 工艺性能

与1<sup>#</sup>配方胶料相比,采用2<sup>#</sup>配方胶料挤出的胎面收缩率小、致密,其他工艺性能差异不大。

### 2.4 成品轮胎滚动阻力

采用试验配方(2<sup>#</sup>配方)和生产配方(1<sup>#</sup>配方)胶料制备295/75R22.5 14PR轮胎,按ISO 28580—

表6 大配合试验胶料的物理性能

| 项 目                        | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 |
|----------------------------|-------------------|-------------------|
| 硫化胶性能(151℃×60 min)         |                   |                   |
| 邵尔A型硬度/度                   | 66                | 68                |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.8               | 3.0               |
| 300%定伸应力/MPa               | 12.0              | 12.7              |
| 拉伸强度/MPa                   | 22.0              | 22.6              |
| 拉断伸长率/%                    | 475               | 486               |
| 拉断永久变形/%                   | 15                | 13                |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 74                | 97                |
| 回弹值/%                      | 38                | 40                |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.17              | 0.15              |
| 压缩疲劳试验 <sup>(1)</sup>      |                   |                   |
| 温升/℃                       | 19.8              | 18.2              |
| 永久变形/%                     | 1.9               | 1.5               |
| 100℃×24 h老化后               |                   |                   |
| 100%定伸应力/MPa               | 3.4               | 3.7               |
| 300%定伸应力/MPa               | 14.0              | 14.5              |
| 拉伸强度/MPa                   | 19.5              | 20.7              |
| 拉断伸长率/%                    | 394               | 417               |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 98                | 101               |
| 10万次屈挠疲劳后                  |                   |                   |
| 100%定伸应力/MPa               | 3.0               | 3.3               |
| 300%定伸应力/MPa               | 12.9              | 13.2              |
| 拉伸强度/MPa                   | 21.3              | 21.6              |
| 拉断伸长率/%                    | 443               | 479               |

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃。

2009《客车、卡车和大客车轮胎滚动阻力的测量方法 单点测试和测量结果的相关性》进行室内滚动阻力性能测试。结果表明,生产轮胎(1<sup>#</sup>配方)滚动阻力指数为100,试验轮胎(2<sup>#</sup>配方)的滚动阻力指数为98.5,说明试验轮胎滚动阻力比生产轮胎降低1.5%。

## 3 结论

(1)在全钢载重子午线轮胎胎面胶(NR/BR并用胶)中采用NdBR(BR CB22和BR CB24)等量替代NiBR(BR9000),胶料的 $F_{max}$ 增大(交联密度增大), $t_{90}$ 和 $t_{100}$ 延长,抗硫化返原性能改善,拉伸性能、抗撕裂性能、耐磨性能、耐老化性能和耐疲劳性能提高,动态生热和压缩疲劳生热降低。

(2)采用BR CB22的胎面胶综合性能优于采用BR CB24的胎面胶。

(3)采用BR CB22的胎面胶的成品轮胎滚动阻力降低。

## 参考文献:

- [1] 刘永涛,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] 张咏梅. 稀土顺丁橡胶在我国的发展前景分析[J]. 经营管理者,2012,28(11):254-254.

- [3] Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta Catalysts and Their Application in Diene Polymerization[J]. Adv. Polym. Sci., 2006, 204(11):1-154.

收稿日期:2017-05-25

## Application of Neodymium-based Butadiene Rubber in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

LIU Yuwan, FAN Binbin, YANG Yanping, ZHOU Jing

(Aeolus Tire Co., Ltd, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** The application of neodymium-based butadiene rubber (NdBR) in the natural rubber (NR)/butadiene rubber (BR) blend based tread compound of truck and bus radial tire was studied. The results showed that when NdBR (BR CB22 and BR CB24) was applied to replace nickel-based butadiene rubber (NiBR) (BR9000) at equal weight, the  $F_{\max}$  of the tread compound increased,  $t_{90}$  and  $t_{100}$  were extended, the anti-reversion property was improved, the tensile properties, tear resistance, wear resistance, aging resistance and fatigue resistance were improved, and the dynamic heat build-up and the compression fatigue temperature rise were reduced. Compared with the tread compound with BR CB24, the dynamic heat build-up and the compression temperature rise of the tread compound with BR CB22 were lower, and overall performance was better. The finished tire with the tread compound containing BR CB22 possessed reduced rolling resistance.

**Key words:** neodymium-based butadiene rubber; truck and bus radial tire; tread compound; rolling resistance; heat build-up

### 天然橡胶列入欧盟关键原材料名单

中图分类号:TQ332 文献标志码:D

欧盟委员会近期更新了“关键原材料名单”,在对78种重要原材料进行评估后,将27种关键原材料纳入稀缺名单。这是欧盟自2008年将原材料战略提升为区域战略以来第2次更新原材料名单。

在欧盟此次更新的名单中,除了保留2014版名单中的18种关键原材料外,还新增了9种稀缺原材料。保留的18种关键原材料分别为锑、铍、硼酸盐、钴、焦煤、萤石、镓、锗、铟、菱矿石、天然石墨、铌、菱镁矿、铂族金属、重稀土、轻稀土、硅、钨。新增的9种稀缺关键原材料分别为天然橡胶、重晶石、铋、钨、氮、磷、钨、钽、钒,其中5种为稀有金属。天然橡胶是通过评估被新列为稀缺关键原材料中唯一的生物基原料。

在27种关键原材料中,4种原材料的主要来源

国为中国,分别为镁[94%(进口量占比,下同)]、锑(90%)、铋(84%)、天然石墨(63%);5种原材料对中国的依赖程度较高,分别为锗(43%)、重稀土(40%)、轻稀土(40%)、镓(36%)、铟(28%);欧盟天然橡胶的主要来源国为印度尼西亚(32%)、马来西亚(20%)、泰国(17%)和科特迪瓦(12%)。

欧洲轮胎和橡胶制造商协会(ETRMA)参与了欧盟关键原材料名单的修订。ETRMA秘书长Fazilet Cinaralp表示:“天然橡胶被列入稀缺关键原材料名单对于橡胶及轮胎行业非常重要,天然橡胶将因此受到应有的关注,处理天然橡胶供给问题时应得到更多的支持。ETRMA希望通过此举加强橡胶产业的竞争力,刺激天然橡胶生产,增强原材料供应风险意识,支持欧盟委员会在贸易协定谈判方面的努力,向不合理的贸易措施挑战。”

(朱永康)