

钕系稀土顺丁橡胶 在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

黄义钢,周磊,姜杰,张建勋,林向阳

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东青岛 266400)

摘要:试验研究钕系稀土顺丁橡胶(NdBR)在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明,NdBR的各项指标达到企业内控标准。在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶配方中应用NdBR等量替代镍系顺丁橡胶(牌号BR9000),硫化胶弹性和DIN磨耗指数显著提高,动态性能明显提高,成品轮胎速度性能提高。经6个月的里程试验验证,应用NdBR的试验轮胎的耐磨性能比正常生产轮胎明显提高,平均单耗提高15%以上。

关键词:钕系稀土顺丁橡胶;全钢载重子午线轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ333.2;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)01-0028-05

稀土催化剂合成的高顺式1,4-结构含量的聚丁二烯橡胶,即钕系稀土顺丁橡胶(NdBR)^[1]具有特殊的结构和优异的性能,在应用过程中得到了充分体现。其硫化胶不仅具有良好的拉伸性能和较低的滞后损失,而且具有较低的滚动阻力和较高的耐磨耗性能。而这些特点正是提高轮胎的高速、耐久、节能性能所必需的。为此,NdBR一直受到国内外轮胎制造业的关注^[2-5]。

近年来,随着我国高速公路和汽车工业的发展,对轮胎性能的要求越来越高,高速、安全、舒适、节能成为基本要求。轮胎产品也将根据不同区域、不同用途、不同功能进行细分细化。为了满足高等级路面轮胎市场的需要,适应轮胎市场细分细化的要求,提高轮胎的耐磨性能、降低滚动阻力、延长使用寿命,本工作研究了NdBR在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),RSS3,泰国产品;NdBR,牌号PR-040,顺式1,4-结构质量分数为0.975,相对分子质量分布指数为3.1,中国台湾奇美化工公司产

品;镍系顺丁橡胶(NiBR),牌号BR9000,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;炭黑N234,卡博特化工(天津)有限公司产品;纳米氧化锌,山东兴亚新材料股份有限公司产品;加工助剂,牌号GE3082,莱茵化学(青岛)有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 70,NiBR 30,炭黑N234 52,纳米氧化锌 3,加工助剂GE3082 2,其他 10。

试验配方中采用NdBR等量替代NiBR,其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5型智能实验室密闭式炼胶(塑)机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;XKR-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;GK400N型密炼机,德国克虏伯公司产品;GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; $\phi 200/\phi 150$ 双复合挤出机,德国TRO-ESTER公司产品;MV2000型门尼粘度仪、MDR2000E型硫化仪和Tensometer 2000型电子拉力机,美国阿尔法科技有限公司产品;1.0 MN蒸汽平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;回弹性测试仪,意大利Gibitre公司产品;DMA/SDTA861e型动态热力学分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

作者简介:黄义钢(1976—),男,江西吉安人,青岛双星轮胎工业有限公司高级工程师,硕士,主要从事子午线轮胎配方设计与技术管理工作。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料分别在小型密炼机、开炼机上分两段混炼。一段混炼在实验室密闭式炼胶(塑)机中进行,转子转速 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:NR,BR→炭黑→氧化锌等小料→在开炼机上下片,胶料停放 4 h。二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫化剂、促进剂→下片(辊距为 2.0 mm)。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料分三段混炼,一段、二段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行。一段混炼转子转速 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:NR 塑炼胶、BR→氧化锌等小料→2/3 炭黑→排胶($150\sim160\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼转子转速 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼胶→剩余炭黑→排胶($140\sim150\text{ }^{\circ}\text{C}$)。三段混炼转子转速 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:二段混炼胶→硫化剂、促进剂→排胶($100\sim110\text{ }^{\circ}\text{C}$)。各段混炼胶停放时间不少于 4 h。

1.5 性能测试

动态性能按企业标准进行测试(采用剪切模式,测量频率为 5 Hz ,加热速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $-20\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。力的最大振幅为 6 N ,位移的最大振幅为 $3\text{ }\mu\text{m}$,预施加应力为 0 N),其他性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

NdBR 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 NdBR 的理化分析结果

项 目	实测结果	企业标准
外观	白色块状	白色块状
挥发物质量分数	0.002 2	$\leq 0.013\text{ 0}$
灰分质量分数	0.002 2	$\leq 0.005\text{ 0}$
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	45	45 ± 5

从表 1 可以看出,NdBR 的理化分析结果达到企业内控标准要求。

2.2 两种 BR 性能对比

依照 GB/T 8660—2008,采用 BR 的检测配方分别对 NdBR 和 NiBR 进行了性能对比。检测配

方为:生胶 100,工业参比炭黑 IRB7[#] 60,氧化锌 3,硬脂酸 2,环烷基油 15,硫黄 1.5,促进剂 NS 0.9。试验结果见表 2 和图 1。

从表 2 可以看出:与 NiBR 相比,NdBR 混炼胶的 M_L 和 M_H 略有提高, t_{10} 和 t_{90} 有所缩短;硫化胶 DIN 磨耗指数和弹性显著提高,其他性能相近。

从图 1 可以看出,与 NiBR 相比,NdBR 胶料 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 值明显下降,说明其动态生热可以显著降低,有利于提高胎面胶配方胶料的动态力学性能。

2.3 小配合试验

根据两种 BR 的对比试验结果,用 NdBR 等

表 2 两种 BR 的混炼胶和硫化胶性能对比

项 目	NdBR	NiBR
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	75.6	68.1
门尼焦烧时间(127 $^{\circ}\text{C}$)/min	31.17	36.27
硫化仪数据(145 $^{\circ}\text{C}$)		
M_L /(dN $\cdot$ m)	3.09	2.97
M_H /(dN $\cdot$ m)	18.76	17.34
t_{10} /min	10.38	11.99
t_{50} /min	15.35	16.85
t_{90} /min	23.28	25.64
硫化胶性能(145 $^{\circ}\text{C}\times 35\text{ min}$)		
密度/(Mg $\cdot$ m ⁻³)	1.119	1.119
邵尔 A 型硬度/度	64	64
100%定伸应力/MPa	1.9	1.9
300%定伸应力/MPa	8.3	8.1
拉伸强度/MPa	14.6	14.0
拉断伸长率/%	443	450
拉断永久变形/%	4	4
回弹值/%	52	49
DIN 磨耗指数	334	295

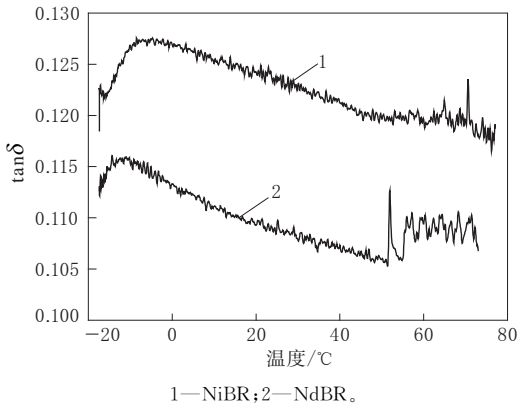
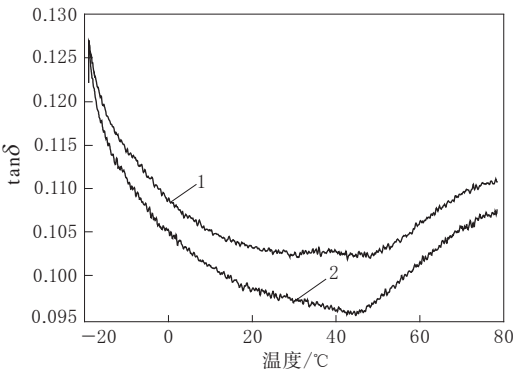


图 1 两种 BR 的损耗因子($\tan\delta$)与温度的关系曲线

量替代 NiBR 在全钢载重子午线轮胎胎面胶配方中进行了小配合应用试验,试验结果如表 3 和图 2 所示。

表 3 小配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	24.7			27.6		
硫化仪数据(151 ℃)						
M _L /(dN·m)	2.54			2.90		
M _H /(dN·m)	18.96			18.74		
t ₁₀ /min	4.97			5.66		
t ₅₀ /min	7.25			8.33		
t ₉₀ /min	12.54			14.62		
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1.107			1.106		
邵尔 A 型硬度/度	69	70	70	69	70	70
100%定伸应力/MPa	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
300%定伸应力/MPa	13.5	13.4	13.2	13.3	13.1	13.2
拉伸强度/MPa	26.5	26.2	25.7	26.2	26.4	24.7
拉断伸长率/%	509	494	486	511	513	491
拉断永久变形/%	12	12	12	12	12	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	73			68		
回弹值/%	51			50		
DIN 磨耗指数	165			154		
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	74			74		
100%定伸应力/MPa	3.5			3.5		
300%定伸应力/MPa	15.8			15.5		
拉伸强度/MPa	20.2			20.4		
拉断伸长率/%	365			375		
拉断永久变形/%	8			8		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54			54		
回弹值/%	53			51		
DIN 磨耗指数	129			119		



1—生产配方;2—试验配方。

图 2 小配合试验胶料的 tanδ 与温度的关系曲线

从表 3 可以看出:与生产配方相比,试验配方未硫化胶的门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 略有缩短,但

基本可以满足正常生产工艺要求;试验配方硫化胶老化前后的弹性和 DIN 磨耗指数明显提高,其他性能相近。

从图 2 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料 60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 值明显下降。这表明应用 NdBR 可以明显提高胎面胶的弹性和耐磨性能,同时显著提高胎面胶的动态性能。

2.4 大配合试验

根据小配合试验情况进行大配合应用试验,试验结果见表 4 和图 3。

表 4 大配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	23.2			25.3		
硫化仪数据(151 ℃)						
M _L /(dN·m)	2.45			2.52		
M _H /(dN·m)	18.25			17.97		
t ₁₀ /min	5.12			5.51		
t ₅₀ /min	7.93			8.29		
t ₉₀ /min	13.25			14.36		
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1.105			1.105		
邵尔 A 型硬度/度	69	70	70	69	70	70
100%定伸应力/MPa	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
300%定伸应力/MPa	13.6	13.5	13.1	13.4	13.3	13.0
拉伸强度/MPa	26.8	26.5	25.9	26.4	26.5	25.3
拉断伸长率/%	498	496	489	517	509	493
拉断永久变形/%	12	12	12	12	12	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	74			71		
回弹值/%	52			50		
DIN 磨耗指数	167			155		
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	74			74		
100%定伸应力/MPa	3.5			3.5		
300%定伸应力/MPa	15.9			15.8		
拉伸强度/MPa	20.5			20.3		
拉断伸长率/%	368			373		
拉断永久变形/%	8			8		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49			49		
回弹值/%	53			51		
DIN 磨耗指数	127			120		

从表 4 和图 3 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,再次说明应用 NdBR 可以明显提高胎面胶的弹性和耐磨性能,同时显著提高胎面胶的动态性能。

2.5 成品性能

为验证 NdBR 在高性能全钢载重子午线轮胎中的使用效果,采用试验配方试制了一批

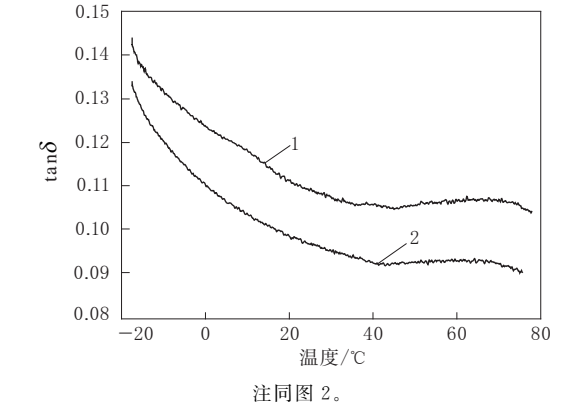


图 3 大配合试验胶料的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线

12R22.5 DSR266 全钢载重子午线轮胎, 并进行了成品性能试验。12R22.5 DSR266 的室内速度性能试验结果见表 5。

表 5 12R22.5 DSR266 的室内速度性能试验结果		
项 目	试验轮胎	正常轮胎
通过速度/($\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)	130	120
累计行驶时间/h	18.0	17.1
累计行驶里程/km	1 632.6	1 518.0
试验结束时轮胎状况	未损坏	胎肩脱层

注:按照 DST/QAC 7.3—03710 企业标准进行试验。轮胎按标准气压、标准负荷试验,从 $55 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 开始运行 2 h 后,速度提高至 $60 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 运行 2 h,然后每运行 2 h 速度增加 $10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,直至 $130 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 运行 2 h 后试验结束。

从表 5 可以看出,试验轮胎速度性能优于正常生产轮胎,说明应用 NdBR 可以提高轮胎的速度性能。

为了验证试验轮胎的实际使用效果,2011 年 12 月 25 日抽取试验轮胎在青岛恒满运输有限公司 2 台半挂车上进行装车里程试验,并与正常生产轮胎进行对比。试验车型为 6 轴 22 轮位半挂车,标准载质量 30 t,空车质量 19.3 t,实际载质量 20~35 t,行驶的主要路况为国道、高速公路等良好路面。经过 6 个月实际使用,试验轮胎累计行驶超过 4 万 km,花纹磨损不到 1.5 mm。具体里程试验结果见表 6。

从表 6 可以看出,与正常生产轮胎相比,1[#] 车试验轮胎单耗提高 15.39%;2[#] 车试验轮胎单耗提高 72.73%。由此表明,应用 NdBR 可以显著提高高性能无内胎全钢载重子午线轮胎的耐磨性能。

表 6 里程试验结果					
试验车	胎面 配方	安装 位置	行驶里程/ km	花纹磨耗/ mm	单耗/ ($\text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$)
1 [#] 车	试验配方	3 左内	42 450	1.3	32 654
	生产配方	3 右内	42 450	1.5	28 300
2 [#] 车	试验配方	3 右外	40 677	1.1	36 979
	生产配方	3 右内	40 677	1.9	21 409

注:安装位置中 3 为车的第 3 轴即驱动轮位,左为车的左侧轮位,内为车的内侧部位。

2.6 成本分析

按 2012 年 6 月份的原材料市场价格计算,NdBR 比普通 BR 每吨价格约高 3 000 元。与生产配方相比,试验配方成本提高 $0.29 \text{ 元} \cdot \text{dm}^{-3}$,12R22.5 DSR266 单胎约提高 1.3 元。由于应用 NdBR 后轮胎的主要性能如耐磨性能、动态性能等显著提高,表现为轮胎的使用寿命提高和轮胎的滚动阻力降低(更节油),因此,可以适当提高轮胎售价。按单胎提高售价 100 元、年产 30 万条高性能无内胎全钢载重子午线轮胎计算,可以增加经济效益约 2 960 万元。因此,应用 NdBR 具有显著的社会和经济效益,具有良好的市场推广前景。

3 结论

(1)从生胶理化分析结果来看,NdBR 的各项指标达到企业内控标准要求;从生胶性能对比分析来看,NdBR 的弹性、DIN 磨耗指数明显高于普通 BR,滞后损失(以 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 来表征)明显低于普通 BR。

(2)从胎面胶配方应用试验结果来看,NdBR 等量替代 NiBR 后,硫化胶弹性和 DIN 磨耗指数显著提高,动态性能明显提高。成品轮胎速度性能提高。经 6 个月的里程试验结果表明,应用 NdBR 的试验轮胎的耐磨性能比正常生产轮胎明显提高,平均单耗提高 15% 以上。

(3)按 2012 年 6 月份原材料市场价格分析,应用 NdBR 的试验轮胎比正常生产轮胎具有明显的性能优势,按单胎提高售价 100 元、年产 30 万条高性能无内胎全钢载重子午线轮胎计算,可以增加经济效益约 2 960 万元。因此,应用稀土顺丁橡胶具有显著的社会和经济效益,具有良好的市场推广前景。

致谢: 本试验研究工作得到青岛双星轮胎工业有限公司检测中心的大力帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Neusa M T, Pires A, Ferreira A, et al. Performance Evaluation of High-cis-1,4-Polybutadienes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(1): 88-99.
- [2] 张新惠, 李柏林, 林曙光. 国内外 NdBR 的性能研究[A]. 2006

年橡胶新技术交流暨信息发布会论文集[C]. 咸阳: 中国化工学会橡胶专业委员会特种橡胶制品分会, 2006: 127-129.

- [3] 张一峰, 石路颖, 吴浩. 稀土顺丁橡胶提升轮胎质量[J]. 中国石油石化, 2005(9): 57.
- [4] 邹明清, 傅建华, 李永炽. 钕系顺丁橡胶在轮胎胎冠胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2001, 21(1): 32-35.
- [5] 佚名. 钕系顺丁橡胶在轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用[J]. 赵志正, 译. 现代橡胶技术, 2006(4): 13-15.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Neodymium-based cis-1,4-Polybutadiene Rubber in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

HUANG Yi-gang, ZHOU Lei, JIANG Jie, ZHANG Jian-xun, LIN Xiang-yang

(Qingdao Double Star Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of neodymium-based cis-1,4-polybutadiene rubber (NdBR) in the compound of truck and bus radial (TBR) tire was investigated. The results showed that the comprehensive properties of NdBR met the requirement of the enterprise standard. With NdBR to replace NiBR (BR9000) by equal weight in the tread compound of TBR tire, the resilience and DIN abrasion index of vulcanizate increased significantly, the dynamic property improved obviously, and the speed performance of finished tire enhanced. It was confirmed by 6 month road test that, compared with the normal tire, the test tire with NdBR possessed significantly improved wear resistance and showed over 15% increase in the average miles per unit of wear.

Key words: neodymium-based cis-1,4-polybutadiene rubber; truck and bus radial tire; tread compound

固特异将为 2013 款福特 Fusion 车型提供原配胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2012年10月24日报道:

福特汽车公司已选择固特异轮胎和橡胶公司作为 2013 款福特 Fusion 车型的主要配套商。

与全新 Fusion S 车型配套的固特异节油轮胎规格为 215/60R16, 该款轮胎可保证最大的燃油效率。其他为新 Fusion 车型配套的轮胎包括固特异 235/45R18 规格的 Eagle LS-2 轮胎——主要为配备 Apperarance Package 的 Fusion SE、Fusion Titanium、Fusion SE 基本款和豪华车型配套。

采用最大燃油效率胎面胶后的轮胎可减小轮胎滚动损失, 另外, 干湿条带分区胎面有助于提高

轮胎全天候牵引性能, 湿条带胎面具有双重排水沟槽, 有助于湿路面上的排水, 干胎面条带有助于提高在干路面上的操纵性能。其燃油效率最大化也成为普通轿车替换胎选择的原因。

Eagle LS-2 轮胎提供全天候的牵引性能及平滑、安静的驾乘感受, 较宽的胎面花纹沟槽可有效地排水, 特殊的胎面花纹块排列有助于提高操纵性能。

固特异为很多车型提供原配胎, 如讴歌、奥迪、凯迪拉克、雪佛兰、道奇、福特、GMC、悍马、英菲尼迪、五十铃、吉普、路虎、雷克萨斯、马自达、水星、日产和丰田。

固特异轮胎为北美车辆提供的原配胎数量超过其他品牌。

(田军涛摘译 吴秀兰校)