

高顺式聚丁二烯复合橡胶 VCR412 在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用

黄振华,黄晶晶,余团清,朱志鹏,朱伟杰
(福建省海安橡胶有限公司,福建 莆田 351254)

摘要:研究高顺式聚丁二烯复合橡胶 VCR412 在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用,并与镍系顺丁橡胶(NiBR)进行对比。结果表明:与 NiBR 相比,VCR412 胶料的工艺性能较好;当炭黑用量相同时,VCR412 硫化胶的综合物理性能较好,压缩生热较低;当炭黑用量减少时,VCR412 硫化胶的综合物理性能更好,耐屈挠性能提高,压缩生热降低。

关键词:高顺式聚丁二烯复合橡胶;全钢巨型工程机械子午线轮胎;胎侧胶;耐屈挠性能;压缩生热
中图分类号:TQ333.2;U463.341⁺.5/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)12-0730-04

轮胎胎侧柔软,使用伸长变形大,是轮胎缓冲路面起伏不平的部位,其经受极为频繁的屈挠变形且是在轮胎的外侧,还要预防外物对胎侧划伤而引起裂口伸长,因此要求全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶具有优异的耐屈挠性能和耐热性能。

高顺式聚丁二烯复合橡胶 VCR412 是将高熔点、高结晶状的 1,2-间同立构聚丁二烯(SPB)分散于高顺式 1,4 聚丁二烯橡胶中而得到,称为顺式 1,4 聚丁二烯复合橡胶,SPB 成极细树脂结晶在高顺式-1,4 聚丁二烯中,具有较高的补强性能。使用 VCR412 可以减少炭黑用量,减小轮胎质量,提高耐屈挠性能,降低生热,延长轮胎使用寿命。本工作主要研究 VCR412 在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用,并与镍系顺丁橡胶(NiBR)进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR10,泰国产品;NiBR,牌号 BR9000,上海高桥中石化分公司产品;VCR412,日本某公司产品;炭黑 N330,卡博特化

工(天津)有限公司产品;B 型防护蜡,青岛莱茵化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

组 分	表 1 试验配方 份		
	配方编号		
	A	B	C
NiBR	40	0	0
VCR412	0	40	40
炭黑 N330	50	50	43

注:其余组分及用量为 NR 60,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 4020/RD 4,B 型防护蜡 2,硫黄 1.6,促进剂 NS 0.5,其他 8。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机,青岛双星橡胶机械厂产品;GK270N 型和 GK400N 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;UT-2080 型拉力试验机,台湾优肯科技股份有限公司产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪,高铁检测仪器有限公司产品;LX-A 型硬度计、401A 型热老化试验箱和 WPL-100 型橡胶数显龟裂疲劳试验机,江都精诚测试仪器厂产品;平板硫化机,泉州金鹰机械有限公司产品;橡胶压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在开炼机上按常规方法分两

作者简介:黄振华(1973—),男,福建莆田人,福建省海安橡胶有限公司工程师,硕士,主要从事全钢巨型工程机械子午线轮胎设计和工艺管理工作。

段混炼,一段混炼工艺为:生胶→炭黑及除硫化剂外其他助剂→油料→薄通→下片(辊距为 2.0 mm),辊温为 40~50 ℃,时间为 25 min,一段混炼胶停放 24 h 后进行二段混炼;二段混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通→下片(辊距为 2.0 mm),辊温为 25~40 ℃,时间为 15 min。

大配合试验胶料分三段混炼,一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 40 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→氧化锌等小料→2/3 炭黑→排胶(150~160 ℃);二段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→剩余小料→剩余炭黑→排胶(140~150 ℃);三段混炼在 GK270N 型密炼机中进行,转子转速为 20 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄、促进剂→排胶(90~100 ℃)。各段混炼胶的停放时间不少于 8 h。

试样在平板硫化机上按所需的温度及时间进行硫化。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

VCR412 的理化分析结果如表 2 所示。

表 2 VCR412 的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
挥发物质量分数×10 ²	0.56	≤0.70
灰分质量分数×10 ²	0.24	≤0.30
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	46	40~50

从表 2 可以看出,VCR412 的各项理化性能均达到企业标准要求。

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:当炭黑用量相同时,VCR412 胶料的 M_H 比 NiBR 胶料大;当炭黑用量减少 7 份时,VCR412 胶料的 M_H 与 NiBR 胶料相当;3 个配方胶料的焦烧时间和硫化速度基本相当,硫化平坦性相差不大。

表 3 小配合试验胶料的硫化特性(143 ℃)

项 目	配方编号		
	A	B	C
$M_L/(dN\cdot m)$	3.39	3.73	3.05
$M_H/(dN\cdot m)$	23.64	27.11	24.45
t_{10}/min	13.30	14.06	13.51
t_{50}/min	21.14	21.29	21.04
t_{90}/min	32.55	32.37	32.14
t_{100}/min	51.30	48.34	48.46

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表 4 所示。

表 4 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	A	B	C
正硫化条件 ¹⁾			
邵尔 A 型硬度/度	58	61	59
100%定伸应力/MPa	1.27	1.98	1.46
300%定伸应力/MPa	6.06	7.33	6.56
拉伸强度/MPa	20.97	20.20	21.14
拉断伸长率/%	689	646	656
压缩生热 ²⁾ /℃	39.1	36.9	36.4
100 ℃×36 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	62	68	65
100%定伸应力/MPa	2.51	3.49	2.81
300%定伸应力/MPa	9.64	11.35	9.92
拉伸强度/MPa	11.79	12.32	12.56
拉断伸长率/%	357	325	337
压缩生热 ²⁾ /℃	38.63	34.92	33.36
过硫化条件 ³⁾			
邵尔 A 型硬度/度	60	63	60
100%定伸应力/MPa	1.28	2.00	1.51
300%定伸应力/MPa	5.85	7.63	6.81
拉伸强度/MPa	18.87	18.30	19.26
拉断伸长率/%	669	620	653
压缩生热 ²⁾ /℃	47.32	43.45	42.76
100 ℃×36 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	63	66	65
100%定伸应力/MPa	2.32	2.84	2.73
300%定伸应力/MPa	8.57	9.96	9.08
拉伸强度/MPa	10.34	10.49	11.82
拉断伸长率/%	352	346	351
压缩生热 ²⁾ /℃	52.00	46.81	45.32

注:1)143 ℃×40 min;2)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃,压缩频率 30 Hz;3)143 ℃×180 min。

从表 4 可以看出:在正硫化和过硫化条件下,当炭黑用量相同时,VCR412 硫化胶的 300%定伸应力均比 NiBR 硫化胶高,拉伸强度相当,压缩生热降低;当炭黑用量减少 7 份时,VCR412 硫化胶的 300%定伸应力比炭黑没有减量时的硫化胶

减小,拉伸强度和拉断伸长率增大,压缩生热下降;VCR412 硫化胶的综合物理性能比 NiBR 硫化胶更好,压缩生热明显下降。

综上所述,与 NiBR 相比,当炭黑用量相同时,VCR412 硫化胶的综合物理性能较优,压缩生热较低;当炭黑用量减少 7 份时,VCR412 硫化胶的物理性能更好,压缩生热降低。

分析认为,高顺式聚丁二烯复合橡胶是高结晶状的 SPB 均匀分散于高顺式 1,4 聚丁二烯橡胶中,SPB 具有高补强性。SPB 的强化应力引发了结晶,VCR 显示在应力下均与 NiBR 主体有良好的结晶性,在同一体积下 SPB 比炭黑填充物的有效体积比高,在同一体积分数下,SPB 发挥更大的填充系数,因此具有较高的拉伸强度和较低的生热等。

2.2.3 耐屈挠性能

小配合试验硫化胶的耐屈挠性能如表 5 所示。

表 5 小配合试验硫化胶的屈挠裂口长度				mm
项 目	配方编号			
	A	B	C	
正硫化条件 ¹⁾				
屈挠 8 万次后	0.5	—	—	
屈挠 16 万次后	1.5	1.4	0.6	
屈挠 24 万次后	3.0	2.8	1.5	
屈挠 32 万次后	5.2	5.0	3.5	
过硫化条件 ²⁾				
屈挠 40 万次后	3.2	2.8	1.5	
屈挠 48 万次后	4.0	3.9	2.1	
屈挠 52 万次后	5.6	5.4	3.8	
屈挠 60 万次后	6.8	6.6	5.0	

注:1)143℃×40 min;2)143℃×180 min。

从表 5 可以看出:当炭黑用量相同时,VCR412 硫化胶的耐屈挠性能与 NiBR 硫化胶相当;当炭黑用量减少 7 份时,VCR412 硫化胶的耐屈挠性能比 NiBR 硫化胶明显提高。

2.3 大配合试验

为进一步对比 VCR412 与 NiBR 在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用效果,根据小配合试验结果,确定采用配方 C 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 6 所示。

从表 6 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表 6 大配合试验胶料的硫化特性(143℃)

项 目	配方编号	
	A	C
$M_L/(dN \cdot m)$	3.25	3.58
$M_H/(dN \cdot m)$	25.21	26.38
t_{10}/min	9.48	9.13
t_{50}/min	15.20	14.14
t_{90}/min	25.13	23.07
t_{100}/min	40.39	38.35

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表 7 所示。

从表 7 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.3.3 耐屈挠性能

大配合试验硫化胶的耐屈挠性能如表 8 所示。

从表 8 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表 7 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号	
	A	C
正硫化条件 ¹⁾		
邵尔 A 型硬度/度	61	59
100%定伸应力/MPa	1.40	1.80
300%定伸应力/MPa	7.07	8.16
拉伸强度/MPa	19.62	20.58
拉断伸长率/%	599	611
压缩生热 ²⁾ /℃	31.5	29.9
100℃×36 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	65	63
100%定伸应力/MPa	2.95	3.14
300%定伸应力/MPa	10.49	11.54
拉伸强度/MPa	12.88	13.90
拉断伸长率/%	367	356
压缩生热 ²⁾ /℃	34.7	31.4
过硫化条件 ³⁾		
邵尔 A 型硬度/度	62	61
100%定伸应力/MPa	1.44	1.86
300%定伸应力/MPa	7.50	8.59
拉伸强度/MPa	19.60	20.16
拉断伸长率/%	595	591
压缩生热 ²⁾ /℃	37.6	33.4
100℃×36 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	67	65
100%定伸应力/MPa	2.59	2.93
300%定伸应力/MPa	10.83	11.64
拉伸强度/MPa	12.80	13.15
拉断伸长率/%	355	339
压缩生热 ²⁾ /℃	38.6	35.8

注:同表 4。

表 8 大配合试验硫化胶的屈挠裂口长度			mm
项 目	配方编号		
	A	C	
正硫化条件 ¹⁾			
屈挠 16 万次后	1.8	1.0	
屈挠 24 万次后	3.8	2.8	
屈挠 32 万次后	5.0	3.7	
屈挠 40 万次后	5.8	5.1	
过硫化条件 ²⁾			
屈挠 32 万次后	4.0	3.4	
屈挠 40 万次后	4.8	4.1	
屈挠 48 万次后	5.4	4.6	
屈挠 52 万次后	6.0	5.1	
屈挠 60 万次后	6.6	5.6	
注:同表 5。			

2.4 工艺性能

VCR412 胶料挤出型胶比 NiBR 胶料挤出型胶表面光滑,收缩率小,出边更精美,半成品工艺尺寸稳定。VCR412 胶料比 NiBR 胶料致密性高,自粘性好,工艺性能更优。

3 结论

在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中使用高顺式聚丁二烯复合橡胶 VCR412,可以减少配方中的炭黑用量,减小轮胎质量,硫化胶的综合物理性能和耐屈挠性能提高,压缩生热明显下降。

收稿日期:2014-07-06

Application of High Cis-polybutadiene Rubber VCR412 in Sidewall Compound of Giant All-steel Off-the-road Radial Tire

HUANG Zhen-hua ,HUANG Jing-jing ,YU Tuan-qing ,ZHU Zhi-peng ,ZHU Wei-jie
(Fujian Haian Rubber Co. ,Ltd,Putian 351254,China)

Abstract: The application of high cis-polybutadiene rubber VCR412 in the sidewall compound of giant all-steel off-the-road radial tire was investigated and compared with nickel cis-polybutadiene rubber(NiBR). The results showed that, compared with NiBR, the processing property of VCR412 compound was better. The comprehensive physical properties of VCR412 vulcanizate were better and the compression heat build-up was lower at the same addition level of carbon black. When the addition level of carbon black decreased,the comprehensive physical properties of VCR412 vulcanizate could be improved,the flexing resistance was also improved and the compression heat build-up was reduced.

Key words: high cis-polybutadiene rubber; giant all-steel off-the-road radial tire; sidewall compound; flexing resistance; compression heat build-up

玲珑轮胎获国家科技支撑计划立项

中图分类号:F27 文献标志码:D

山东玲珑轮胎股份有限公司(以下简称玲珑轮胎)和北京化工大学联合参与的国家科技支撑计划课题“低碳绿色环保高性能子午线轮胎研究开发与应用”获得国家科技部立项,并获得 359 万元国家专项资金支持。

随着全球经济一体化步伐的加快,逐步形成中国市场国际化,国际产品中国化的局面,各国和地区为保护本国及局部的经济利益,纷纷加大贸易关税保护或技术保护壁垒,对原产于中国的多种商品进行限制或惩罚性措施。

为应对和突破这种贸易和壁垒的限制,积极推进中国企业参与和占有国际市场的竞争,玲珑轮胎将首要目标确定在通过自己的技术研发,打造满足不同技术壁垒和规范的产品,以优良的品质和服务抢占更大的国际市场份额,让汽车制造业和普通消费者认同并接受玲珑品牌。

该项目产品的研发将有效打破轮胎行业巨头在高性能轿车子午线轮胎这一高端技术领域的垄断,促进国内同行业的产业结构调整,提升国内轮胎企业的核心竞争力,带动高性能轿车子午线轮胎等高端技术产品的发展。

(山东玲珑轮胎股份有限公司 王妍)