

天然橡胶/顺丁橡胶并用胶在中长途载重轮胎胎面中的应用

彭俊彪,谢 斌

[上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司 轮胎研究所,上海 200245]

摘要:采用顺丁橡胶(BR)部分替代天然橡胶(NR)用于中长途载重轮胎胎面中,研究 NR/BR 并用比对胶料硫化特性、物理性能和动态性能的影响。结果表明:当 BR 用量大于 20 份时,硫化胶耐裂口增长性能急剧下降;当 NR/BR 并用比为 80/20 时,并用胶综合物理性能、动态性能和耐磨性能均较好,适用于载重轮胎胎面。

关键词:天然橡胶;顺丁橡胶;动态性能;耐磨性能

中图分类号:TQ333.2;TQ332.1⁺2;U463.341⁺.3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2015)05-0285-05

近几年,高性能轮胎主要朝“三化一体”、绿色轮胎方向发展,要求橡胶原材料不仅能够满足轮胎制造工艺要求,还能满足高速、安全、节能和环保等方面的要求。顺丁橡胶(BR)具有链结构规整度高、线性好、自粘性好等特点^[1],其加工性能和力学性能优异,应用于轮胎时可提高胶料耐磨性能,降低滚动阻力,符合现代子午线轮胎用高性能橡胶的要求。BR 在高性能轮胎应用中取代部分天然橡胶(NR)是轮胎制造业发展的一种趋势^[2]。BR 部分等量替代 NR 用于胎面胶中,可显示出较好的综合物理性能,弥补 NR 耐磨性能的不足,表现出并用体系各组分特点,是优异的轮胎原材料。在载重轮胎胎面胶中,通过 NR 与少量 BR 并用提高胶料弹性来降低轮胎行驶温度的技术早已得到应用^[3]。

本工作采用 BR 部分替代 NR 用于载重轮胎胎面胶中,研究 NR/BR 并用比对胶料硫化特性、物理性能和动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,RSS3[#],泰国产品;BR,牌号 CB22,朗盛化学(中国)有限公司产品;炭黑 N234,上海卡博

特化工有限公司产品;沉淀法白炭黑,牌号 175Gr,青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

NR/BR 100,炭黑 N234 50,白炭黑 5,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 4020 2,防老剂 RD 1,硫黄 1.2,促进剂 NS 1。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;QLBD 型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MDR2000 型硫化仪和 MV2000E 型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;H10KS 型电子拉力机,美国 Hounsfield 公司产品;H10KL 型拉力试验机,美国 Tinius Olsen 公司产品;GT-RH2000 型压缩生热试验机和德墨西亚屈挠试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Diammd DNNA 型动态力学分析(DMA)仪,美国 PE 公司产品;LAT100 型室内磨耗试验机,荷兰 VMI 公司产品。

1.4 试样制备

胶料在 XK-160 型开炼机上按常规工艺进行混炼,依次加入小料,待混炼均匀后薄通 6 次下片备用。胶料在 MDR2000 型硫化仪上测定硫化曲线,并在 QLBD 型平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃/15 MPa×30 min。

1.5 性能测试

耐裂口增长性能采用德墨西亚型屈挠试验机

作者简介:彭俊彪(1986—),男,江西崇仁人,上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司轮胎研究所助理工程师,硕士,主要从事轮胎配方的研发工作。

进行测试,屈挠频率 300 r·min⁻¹。磨耗性能采用 LAT100 型室内磨耗试验机进行测试,制样条件为 150℃×35 min。压缩疲劳性能采用 GT-RH2000 型压缩生热试验机进行测试,试样为高 25 mm、直径 18 mm 的圆柱体,测试条件为温度 55℃、负荷 1 MPa、冲程 4.45 mm、频率 30 Hz。动态力学性能采用 Diammd DNNA 型 DMA 仪进行测试,试样尺寸 10 mm×4 mm×2 mm,测试条件为频率 10 Hz、温度 0~80℃、升温速率 3℃·min⁻¹、最大动态负荷 2 N、最大振幅 120 μm,采用双悬臂梁形变模式。其他各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

NR/BR 并用比对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 NR/BR 并用比对胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	NR/BR 并用比				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
门尼粘度					
[ML(1+4)100℃]	60.9	65.5	68.6	75.9	83.7
硫化特性(150℃)					
M _H /(dN·m)	25.91	26.47	26.87	28.23	29.11
t ₁₀ /min	5.36	5.99	5.78	6.18	6.10
t ₉₀ /min	10.48	11.65	11.65	10.60	10.92

从表 1 可以看出,混炼胶门尼粘度随 BR 用量的增大逐渐升高,主要原因是与 NR 相比,BR 混炼过程中分子链不易断裂。此外,胶料的 M_H 随 BR 用量的增大而增大,并在 BR 用量大于 20 份时有一个较大的增幅。

2.2 物理性能

NR/BR 并用比对硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着 BR 用量的增大,硫化胶老化前 10%和 50%定伸应力逐渐升高,300%定伸应力逐渐降低;老化后 10%和 50%定伸应力略有升高,100%和 300%定伸应力呈降低趋势。硫化胶小定伸应力略有提高的原因可能是由于 BR 的加入导致炭黑分散不均匀,Payne 效应提高,小定伸应力增大;较大的定伸应力降低的主要原因是拉伸过程中 NR 易产生结晶,从而提高拉

表 2 NR/BR 并用比对硫化胶物理性能的影响

项 目	NR/BR 并用比				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
10%定伸应力/MPa	0.75	0.81	0.87	0.95	0.97
50%定伸应力/MPa	1.64	1.72	1.74	1.88	1.90
100%定伸应力/MPa	2.88	2.96	2.85	2.99	2.96
300%定伸应力/MPa	15.06	14.90	13.50	13.38	12.77
拉伸强度/MPa	28.43	28.23	27.30	26.28	24.05
拉伸伸长率/%	487	490	504	486	463
拉断永久变形/%	20	16	16	13	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	75	75	68	65	68
100℃×24 h 老化后					
10%定伸应力/MPa	0.85	0.88	0.89	0.94	0.95
50%定伸应力/MPa	2.07	2.08	2.10	2.13	2.16
100%定伸应力/MPa	3.97	3.98	3.72	3.76	3.49
300%定伸应力/MPa	19.24	18.55	17.23	16.85	15.19
拉伸强度/MPa	27.59	26.20	24.75	23.39	20.42
拉伸伸长率/%	405	415	423	399	375
拉断永久变形/%	14	13	12	10	10
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	62	63	60	57	59

伸强度,而 BR 不产生结晶,因此随着 BR 用量的增大,胶料较大定伸应力减小。

从表 2 还可以看出:当 BR 用量不超过 20 份时,随着 BR 用量的增大,硫化胶老化前后的拉断伸长率均增大,当 BR 用量大于 20 份后开始下降;硫化胶老化前后的拉伸强度均随 BR 用量的增大而下降,且下降速率逐渐增大,当 BR 用量大于 30 份时拉伸强度快速下降;随着 BR 用量的增大,硫化胶的撕裂强度呈下降趋势,当 BR 用量为 20 份时,撕裂强度下降 10%,之后变化不大,究其原因 BR 抗撕裂性能相对 NR 要差。

NR/BR 并用比对硫化胶耐裂口增长性能的影响如图 1 所示。

雷娟等^[4]在钕系 BR(NdBR)中混入 NR 后可以明显提高胶料的耐裂口增长性能,NR 用量越大胶料耐裂口增长性能越好,尤其改善了 Nd-BR 的初期裂口扩展情况。从图 1 可以看出:当 BR 用量在 20 份以内时,胶料的耐裂口增长性能差别很小,甚至有变好的趋势;当 BR 用量达 30~40 份时,硫化胶的耐裂口增长性能明显下降。可见对于给定的配方,BR 用量对耐裂口增长性能的影响有 1 个临界点,分析原因主要是 NR 在应力作用下易结晶,能够增强裂纹尖端的钝化和支化倾向,从而阻止裂纹的扩展^[5]。

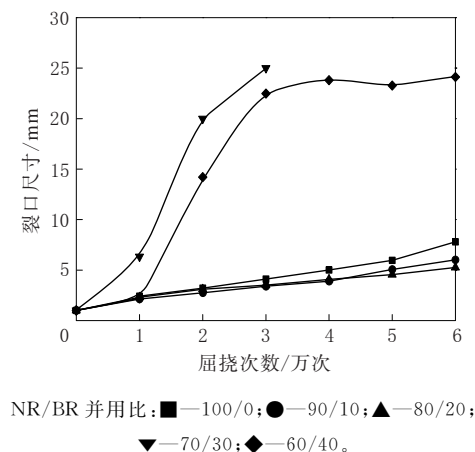


图1 NR/BR并用比对硫化胶耐裂口增长性能的影响

2.3 耐磨性能

A. G. Veith^[6]通过在各种路面和不同季节进行大量试验得出:NR/BR并用胎面胶的耐磨性能与生胶的玻璃化温度(T_g)有关, T_g 与路面结构一样,是决定轮胎磨损性能的关键因素之一。BR的耐磨性能与聚丁二烯链段的高活动性、线性及规整性、较高的热氧降解稳定性、与活性炭黑生成迅速松弛的热机械稳定的高动态刚度结构以及低摩擦因数和高接触疲劳强度等综合因素的影响有关^[7]。NR和BR的 T_g 分别为 -73 和 -105 ℃,可以推测随着配方中BR用量的增大,胶料的 T_g 降低,耐磨性能提高。NR/BR并用比对硫化胶磨损量的影响如图2所示。

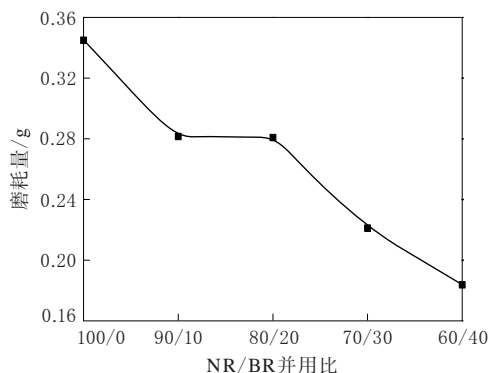


图2 NR/BR并用比对硫化胶磨损量的影响

从图2可以看出:随着BR用量的增大,胶料的耐磨性能逐渐提高;在BR用量为10~20份时胶料磨损曲线有一个平坦期,此时胶料耐磨性能与未并用BR胶料相比提高20%并基本保持不变;当BR用量大于20份时,胶料耐磨性能随BR

用量的增大呈线性增大趋势。

2.4 压缩生热和动态力学性能

一般来说,当轮胎在内部温度高于 110 ℃时较长时间使用很容易出现爆胎或其他损坏,因此,开发高速轮胎和载重轮胎时必须关注胶料的生热性能。NR/BR并用比对硫化胶压缩生热的影响如图3所示。

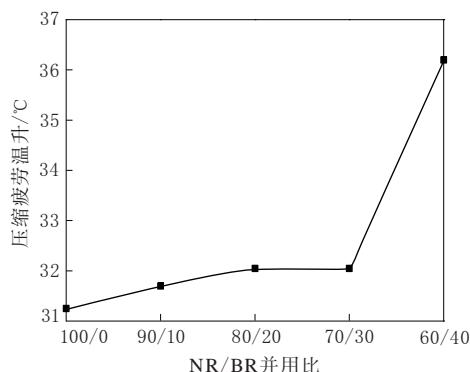


图3 NR/BR并用比对硫化胶压缩生热的影响

从图3可以看出,BR用量在30份以内时,随着BR用量的增大,硫化胶的压缩生热变化很小,当BR用量大于30份时开始明显提高,当BR用量为40份时,胶料的压缩生热提高15%。BR弹性大,滞后损失小,生热应随BR用量的增大而降低,图3却呈相反趋势,戴近禹^[8]认为在NR/BR并用胶中,炭黑在两相中的分布对硫化胶动态力学性能的影响至关重要。

有试验表明,在NR/BR并用胶中填充中超耐磨炭黑,80%的炭黑分散于BR中,20%的炭黑分散于NR中,说明中超耐磨炭黑与NR亲和性较差,与BR亲和性良好^[9]。当NR/BR并用胶中BR用量增大时,如果混炼不好,则分散在NR中的炭黑更少,总体呈现炭黑在并用胶中分布不均匀现象,使得BR用量越大的硫化胶压缩生热越高。在NR以大于50%的比例并用时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度,回弹值、耐疲劳性能以及硫化特性中的 M_L ,主要随炭黑在两相中分布的变化而改变,当NR/BR并用比为50/50,且40%的炭黑分布在NR相时,硫化胶的弹性高,永久变形小,生热低,耐磨性能好^[8]。因此,对于NR/BR并用胶,随着BR的加入,应改善混炼工艺,促使填料在并用胶中均匀分散,以降低压

缩生热。NR/BR 并用比对硫化胶 $\tan\delta$ 的影响如表 3 所示。

表 3 NR/BR 不同并用比硫化胶的 $\tan\delta$

温度/℃	NR/BR 并用比				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
0	0.193 7	0.195 9	0.184 1	0.180 2	0.171 2
60	0.164 3	0.163 5	0.160 1	0.156 9	0.151 0
80	0.163 6	0.163 1	0.157 6	0.152 9	0.147 1

研究表明,通过 DMA 仪对硫化胶进行温度扫描,采用 $\tan\delta$ 表征材料的动态力学性能,0℃下的 $\tan\delta$ 可以反映材料的抗湿滑性能,其值越大越好;60~80℃下的 $\tan\delta$ 可以反映材料的滚动阻力、生热及高速性能,其值越小越好^[10]。从表 3 可以看出,随着 BR 用量的增大,硫化胶 0,60 和 80℃下的 $\tan\delta$ 下降,说明 BR 的加入有助于降低滚动阻力、降低生热和提高耐磨性能,但其抗湿滑性能稍有下降。

表 3 中 60~80℃硫化胶的 $\tan\delta$ 下降,说明生热应降低,而实测压缩生热提高,原因也在于胶料中炭黑分布不均。正如压缩生热与压缩永久变形表征意义相似,其变化规律受 NR/BR 并用比的影响应相似。在炭黑分布不变时,压缩生热和压缩永久变形具有一定的相关性,即压缩永久变形越小,压缩生热越低。从炭黑分布的角度考虑,NR 以大于 50 份的用量与 BR 并用时,这种相关性则不太明显,甚至潜在着相反的意义^[8]。同理可以说明,NR 以大于 50 份的用量与 BR 并用时,如果炭黑分布不均匀,可能导致压缩生热与 $\tan\delta$ 的相关性不明显,甚至出现文中所得的相反关系。

3 结论

(1)在 NR/BR 并用比为 90/10 时,胎面胶的定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、耐裂

口增长性能和压缩生热性能几乎保持不变,耐磨性能提高 20%。

(2)随着 BR 用量的增大,硫化胶的 10%和 50%定伸应力提高,300%定伸应力下降,耐裂口增长性能在 BR 用量为 30 份时骤降。

(3)BR 用量不大于 30 份时,随着 BR 用量的增大,胶料的生热性能变化很小,当 BR 用量达 40 份时,胎面胶生热骤增。

(4)NR/BR 并用比为 80/20 时,胎面胶的耐磨性能和耐裂口增长性能好,生热低,其他性能变化不大,综合性能较好。

(5)BR 的加入会影响 NR/BR 并用胶中炭黑分布。

参考文献:

[1] 宋玉萍,华伦松,雷娟,等. 国产工业化稀土顺丁橡胶的基本性能[J]. 合成橡胶工业,2012,35(5):339-342.

[2] 商辉刚,许淑贞,唐学明. 1,2-聚丁二烯的结构性能与应用[J]. 弹性体,1991,1(1):56-61.

[3] Sumner A J M. 聚丁二烯橡胶在轮胎中的应用趋势[J]. 刘丽,闫新杰,译. 轮胎工业,1997,17(9):520-526.

[4] 雷娟,周新红,周豪,等. 影响国产钕系顺丁橡胶耐裂口增长性能的因素[J]. 合成橡胶工业,2012,35(4):254-257.

[5] 吴晓辉,何少剑,冯一平. 橡胶复合材料裂纹扩展的研究进展[J]. 特种橡胶制品,2009,30(5):50-55.

[6] Veith A G. A Review of Important Factors Affecting Treadwear[J]. Rubber Chem. Technol.,1992,65(3):601-658.

[7] 佚名. 顺丁橡胶系并用胶具有高耐磨性的原因[J]. 江皖兰,译. 世界橡胶工业,2009,36(1):11-17.

[8] 戴近禹. 天然橡胶/顺丁橡胶并用比及炭黑分布对硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业,1990,37(4):203-210.

[9] 孙凌云. 补强填充体系和生胶并用对原位共混型聚丁二烯性能影响[D]. 青岛:青岛科技大学,2006.

[10] Hong S W. 用动态粘弹性能预测轮胎使用性能[J]. 吴秀兰,译. 轮胎工业,1996,16(1):17-22.

收稿日期:2015-01-26

Application of Natural Rubber/Butadiene Rubber Blend in Tread of Medium/Long Distance Truck Tire

PENG Jun-biao,XIE Bin

[Shanghai Tire and Rubber (Group) Co. Ltd,Shanghai 200245,China]

Abstract: In this study, butadiene rubber (BR) was applied in the tread compound of medium/

long distance truck tire by replacing part of the natural rubber (NR) in the original formulation. The influence of the NR/BR blending ratio on the curing behavior, physical property and dynamic property of the blends was investigated. The results showed that when the addition level of BR exceeded 20 phr, the cracking resistance of the vulcanizates decreased sharply. When the NR/BR blending ratio was 80/20, the comprehensive physical properties, dynamic properties and abrasion resistance of the blend were good, and the blend was suitable for tread of truck tire.

Key words: natural rubber; butadiene rubber; dynamic property; abrasion resistance

米其林 2014 年盈利和销售额均下降

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)2015年2月10日报道:

截至2014年12月31日,米其林集团统计的2014年净收益为10亿欧元,净销售额为195亿欧元。公司2013年净收益为11亿欧元,净销售额为202亿欧元。

根据2014年12月31日汇率,米其林2014年净收益为12亿美元,净销售额为237亿美元。公司的收入/销售额比例为5.0%(2013年为5.6%)。

米其林2014财政年度的营业收入为22亿欧元,同比下降2.9%。

米其林公司称,北美和中国以外市场的低迷造成盈利下降,乘用车/轻型载重和载重轮胎、欧洲的冬季轮胎以及除中国以外的新市场原配胎需求下降。由于原配胎和基础设施市场工程机械轮胎的回升,农业轮胎和矿山轮胎需求下降趋缓。北美和中国市场稳健增长。

消费轮胎。乘用车/轻型载重轮胎及相关分销业务净销售额为104.98亿欧元,其中包括1.3%的汇率负面影响,2013年净销售额为106.93亿欧元。不计非经常性损益,2014年公司营业收入为11.01亿欧元,占净销售额的10.5%,2013年为10.86亿欧元,占净销售额的10.2%。不计汇率负面影响,2014年销售量同比增长2%,尽管中等品牌表现令人失望,但是原材料价格下降后集团凭借其价格管理策略,积极调整了价格结构。涵盖43.18 cm(17英寸)及以上规格和广受欢迎新产品的成功战略支持销售额稳步提高。北美替换胎市场增长了6%,主要是归因于在提高关税前增

加了从中国进口轮胎的库存,以及维持加拿大冬季轮胎需求和充满活力的墨西哥市场。

载重轮胎。载重轮胎及相关分销业务净销售额为60.82亿欧元,其中包括2.2%的汇率负面影响,2013年为64.25亿欧元。不计非经常性损益,2014年营业收入为4.95亿欧元,占净销售额的8.1%,2013年为5.03亿欧元,占净销售额的7.8%。该结果达到了盈利目标,体现了与原材料价格下降有关的高度竞争环境下有效的价格管理。北美载重轮胎替换胎市场增长了8%,宏观经济因素和运输行业的发展趋势依然良好,而且进口轮胎的市场尤其是墨西哥市场份额增长。

特种轮胎(推土机、农业、两轮和航空)。特种轮胎业务的净销售额为29.73亿欧元,2013年为31.29亿欧元,尽管矿业公司库存减少且农业轮胎需求下降,考虑负面货币效应和销售量下降,影响不超过1%。不计非经常性损益,公司营业收入为5.74亿欧元,占净销售额的19.3%,2013年营业收入为6.45亿欧元,占净销售额的20.6%。究其下降原因,部分是由于受出货量和货币的负面影响,同时也反映了设计价格调整通过指数化条款的应用传递给客户更低的原材料价格带来的好处。

2015年,在乘用车/轻型载重和载重轮胎领域北美和中国的需求应继续增长,欧洲适度增长,同时保持公司2014年在新市场的发展势头,并在东南亚市场反弹。矿业轮胎客户可能进一步减少库存,农业轮胎原配胎销售部分预计下降,而土方工程机械原配胎和基础设施业务应继续适当增长。在这种环境下,米其林的目标是销售增长与全球市场趋势一致。

(吴淑华摘译 李静萍校)