

窄相对分子质量分布钕系顺丁橡胶在全天候轿车子午线轮胎胎面胶中的应用

高跃强¹, 林曙光¹, 张志强¹, 冯杰², 周志峰³

(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. 山东金宇实业股份有限公司, 山东 青岛 266000; 3. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:研究国产窄相对分子质量分布钕系顺丁橡胶(BR9110)在全天候轿车子午线轮胎胎面胶中的应用,并与国外同类型钕系顺丁橡胶(Nd-43)进行对比。结果表明:与Nd-43胶料相比,BR9110胶料硫化时间相近,炭黑分散性较好,工艺性能相近;两者硫化胶的拉伸性能和动态力学性能相当,BR9110硫化胶热空气老化后性能保持率较高;采用BR9110胶料的成品轮胎各项性能与采用Nd-43胶料的成品轮胎相当。

关键词:窄相对分子质量分布;钕系顺丁橡胶;全天候轮胎;胎面胶;性能

中图分类号:TQ333.2;TQ336.1

文章编号:1006-8171(2019)05-0282-05

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.05.0282

与镍系顺丁橡胶(NiBR)相比,钕系顺丁橡胶(NdBR)可以减小轮胎滞后损失和内生热、降低滚动阻力、提高耐磨性能和抗湿滑性能,符合高性能轮胎在高速、安全、节能和环保等方面发展的需要,是当今高性能轮胎和节能轮胎中发展最快的顺丁橡胶品种^[1-5]。

NdBR按分子结构分为窄相对分子质量分布(以下简称窄分布)NdBR和宽相对分子质量分布NdBR。前者在结构上相对分子质量分布更窄(不大于3.0),具有更好的挤出加工性能,其加工收缩率低,动态性能好,拉伸强度、耐磨性能和滚动阻力等诸多性能均优于后者,特别适合制造高品质、高性能的绿色轮胎和高速轮胎。窄分布NdBR取代传统NdBR是必然趋势。目前国内轮胎企业使用的NdBR主要为进口窄分布NdBR。

本工作将国产窄分布NdBR用于全天候轿车子午线轮胎胎面胶配方,进行密炼工艺跟踪和成品轮胎制作及测试,并与国外同指标NdBR进行

对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NdBR,牌号BR9110,中门尼粘度,中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司产品;牌号Nd-43,国外同类型通用产品。高分散性白炭黑,牌号NEWSIL[®]HD 165MP,确成硅化学股份有限公司产品。硅烷偶联剂,牌号X-50S,德国赢创工业集团产品。

1.2 试验配方

NdBR(变品种) 24,溶聚丁苯橡胶 105,高分散性白炭黑 90,硅烷偶联剂 14.5,防老剂 6,硫化剂 5.25,其他 21.2。

1.3 设备和仪器

XK-160型开炼机、XSM-1.5L型密炼机和XLB500-30型平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;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-7012-A型阿克隆磨耗试验机和GT-2042RDH型弹性仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;STD A861型动态力学分

基金项目:国家重点研发计划“高性能合成橡胶产业化关键技术”项目(2017YFB0307100)

作者简介:高跃强(1962—),男,辽宁锦州人,中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司工程师,学士,主要从事石油化工产品开发和科研管理工作。

E-mail:zzq456@hotmail.com

析(DMA)仪,瑞士Mettler Toledo公司产品;GX-YLSN-1114型轮胎高速耐久性试验机,青岛高校测控技术有限公司产品;TS1109型轮胎滚动阻力试验机,德国Testing Service GmbH公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用三段混炼工艺制备。一段混炼工艺为:生胶、部分白炭黑和小料,转速 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼→空提压砣,混炼→排胶;二段混炼工艺为:一段混炼胶、剩余白炭黑和小料,转速 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼→空提压砣,转速 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼→密炼机排胶→在开炼机上低温混炼,排胶;三段混炼工艺为:二段混炼胶和终炼小料,转速 $22\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼→至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,排胶。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $168\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$ 。

1.5 测试分析

(1) 门尼粘度和门尼松弛。采用门尼粘度计测试,试验温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) RPA分析。采用橡胶加工分析仪进行测试。未硫化胶应变扫描条件:温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变 $0.7\%\sim 400\%$;硫化胶温度扫描条件: $168\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$ 硫化,应变 7% ,频率 10 Hz ,温度 $40\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 动态力学性能。采用DMA仪进行测试,测试条件:频率 10 Hz ;升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;应变 $0.14\%(<10\text{ }^{\circ}\text{C})$, $0.7\%(\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C})$ 。

(4) 高速和耐久性能。采用轮胎高速耐久性试验机按照GB/T 4502—2016《轿车轮胎性能室内试验方法》进行测试。

(5) 滚动阻力。采用轮胎滚动阻力试验机按照ISO 28580:2018《轿车、卡车和客车轮胎测量滚动阻力的方法》进行测试,采用 $6\text{ J}\times 16$ 轮辋,试验气压 250 kPa ,试验负荷 292 kg ,试验速度 $80\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

(6) 胶料其余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 微观结构

Nd-43是国内市场销量最大的进口窄分布

NdBR,BR9110与Nd-43和BR9000(NiBR)的微观结构对比如表1所示。

表1 BR9110与Nd-43和BR9000的微观结构对比

项 目	BR9110	Nd-43	BR9000
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	43	43	45
顺式-1,4-结构质量分数 $\times 10^2$	97.6	96.0	96.6
反式-1,4-结构质量分数 $\times 10^2$	1.9	3.6	1.4
乙烯基质量分数 $\times 10^2$	0.5	0.4	2.0
数均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	18.22	17.91	9.90
重均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	48.87	47.40	33.28
相对分子质量分布	2.68	2.65	3.36

从表1可以看出:BR9110的顺式-1,4-结构质量分数高于Nd-43,重均相对分子质量及相对分子质量分布与Nd-43接近,表明二者分子结构基本相同;二者数均及重均相对分子质量均高于BR9000,相对分子质量分布则小于后者。

2.2 工艺性能

密炼在串联密炼机中进行,采用一次投料工艺,开炼机加硫黄,为保证硅烷化反应完全,过程采用温度控制($155\text{ }^{\circ}\text{C}$),BR9110和Nd-43的密炼曲线分别如图1和2所示。对比排胶温度及密炼曲线可以看出,BR9110和Nd-43胶料的加工性能无明显差异,此外胶片状态也良好。

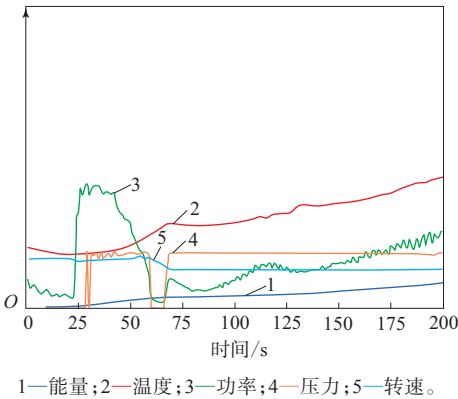
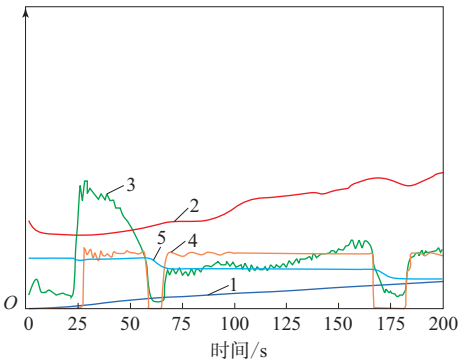


图1 BR9110密炼曲线

BR9110和Nd-43混炼胶性能如表2所示。

从表2可以看出:BR9110混炼胶与Nd-43混炼胶门尼粘度和应力松弛测试结果处于同一水平,前者门尼焦烧时间延长,加工安全性好;两者硫化速度处于同一水平;RPA2000测试结果表明BR9110胶料的Payne效应低,炭黑分散较好。



注同图1。

图2 Nd-43密炼曲线

表2 BR9110和Nd-43混炼胶性能

项 目	BR9110	Nd-43
门尼粘度[ML (1+4) 125 ℃]	62	64
门尼松弛斜率	-0.324	-0.330
$\Delta G'^{1)}/\text{kPa}$	445	480
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	39.22	37.56
硫化仪数据 (160 ℃)		
t_{92}/min	3.05	2.63
t_{10}/min	2.92	2.56
t_{90}/min	16.83	15.54

注:1) 采用RPA2000测试,是未硫化胶应变为100%时的剪切储能模量(G')与应变为0.8%时的 G' 之差。

在正常生产挤出速度下,生产195/55R1691V BU66规格胎面,采用Nd-43和BR9110的胎面挤出状态分别如图3和4所示。可以看出,两种NdBR挤出胎面半部件外观光滑,没有边部破裂现象,断面



图3 Nd-43胎面挤出状态



图4 BR9110胎面挤出状态

尺寸均符合正常生产要求。

成型工艺中BR9110和Nd-43胶料部件的粘性均较优,胎面接头良好;硫化工艺无差别。

2.3 物理性能

BR9110和Nd-43硫化胶的物理性能见表3。

表3 BR9110和Nd-43硫化胶的物理性能

项 目	BR9110	Nd-43
邵尔A型硬度/度		
-20 ℃	80	82
0 ℃	72	72
23 ℃	67	67
100%定伸应力/MPa	2.9	2.9
300%定伸应力/MPa	12.8	12.4
拉伸强度/MPa	17.4	17.7
拉断伸长率/%	391	411
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	33	38
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.064	0.072
损耗因子($\tan\delta$, 60 ℃)	0.152	0.152
压缩疲劳性能 ¹⁾		
终动压缩率/%	4.8	5.2
底部生热/℃	18.8	18.6
中部生热/℃	42.8	43.2
内部生热/℃	15.8	15.5
回弹值 (23 ℃)/%	22	23
100 ℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度 (23 ℃)/度	74	74
100%定伸应力/MPa	4.8	4.9
拉伸强度/MPa	16.8	16.2
拉伸强度保持率/%	97	92
拉断伸长率/%	265	254
拉断伸长率保持率/%	68	62
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	32	31
撕裂强度保持率/%	97	82

注:1) 冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。

从表3可以看出,BR9110和Nd-43两种硫化胶老化前高低温硬度、定伸应力和拉伸强度均处于同一水平;老化后性能(硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度)也处于同一水平,但BR9110硫化胶老化后的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度保持率稍高,耐磨性能较好。

从表3压缩生热、室温回弹性和RPA温度扫描数据可以得出,BR9110硫化胶的生热性能与Nd-43硫化胶相当。

2.4 动态力学性能

BR9110和Nd-43硫化胶的动态力学性能如表

4所示(G'' 为剪切损耗模量), $\tan\delta$ -温度曲线如图5所示。

从表4和图5可以看出,BR9110硫化胶的动态力学性能与Nd-43硫化胶处于同一水平, $\tan\delta$ -温度曲线基本重合。

表4 BR9110和Nd-43硫化胶的动态力学性能		
项 目	BR9110	Nd-43
玻璃化温度/℃	-10.57	-11.15
G' /MPa		
-20℃	215.90	213.52
0℃	27.95	28.41
20℃	10.05	10.15
60℃	6.25	6.38
G'' /MPa		
-20℃	94.88	92.04
0℃	10.76	10.90
20℃	2.75	2.84
60℃	0.85	0.90
$\tan\delta$		
-20℃	0.44	0.43
0℃	0.38	0.38
20℃	0.27	0.28
60℃	0.14	0.14

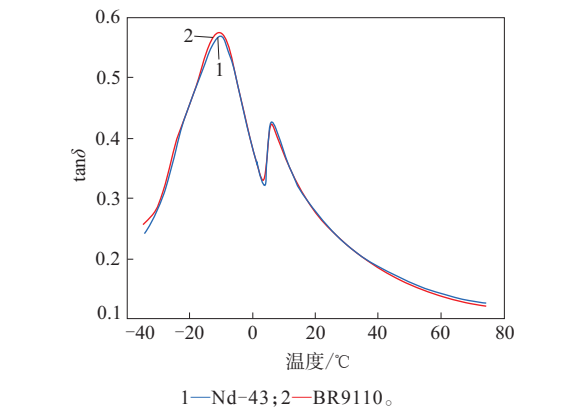


图5 BR9110和Nd-43硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.5 成品性能

使用BR9110和Nd-43胎面胶试制195/55R1691V BU66规格轮胎,成品轮胎各项性能如表5所示。

从表5可以看出:采用BR9110和Nd-43胎面胶的成品轮胎室内测试结果相近,满足标准要求;滚动阻力因数均处于7.8~9.0之间,即C级;干湿制动距离均相当。

表5 成品轮胎性能		
项 目	BR9110	Nd-43
耐久性能		
时间/h	48	48
里程/km	5 570.38	5 570.38
高速性能		
时间/h	2.00	1.88
里程/km	469.21	436.74
滚动阻力性能		
滚动阻力因数	8.95	8.68
滚动阻力等级	C	C
制动性能		
湿地制动距离/m	38.13	38.33
干地制动距离/m	25.66	25.52

3 结论

(1)BR9110混炼胶和Nd-43混炼胶门尼粘度和应力松弛处于同一水平;与Nd-43胶料相比,BR9110胶料焦烧时间延长,加工安全性较优,硫化速度相当,炭黑分散性较好。

(2)BR9110胶料的加工性能(密炼、挤出、成型、硫化)均与Nd-43胶料相当。

(3)BR9110硫化胶物理性能与Nd-43硫化胶处于同一水平,其中BR9110硫化胶热空气老化后性能保持率稍高。

(4)采用BR9110和Nd-43胎面胶的成品轮胎高速性能和耐久性能均满足产品设计要求,两者滚动阻力等级相同,试验场地干湿地制动距离相当。

总而言之,BR9110性能与同类型进口窄分布NdBR(Nd-43)相当,部分性能优于对比样品。

参考文献:

[1] 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.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 刘凯,吕情情,赵焯,等. 高乙烯基聚丁二烯橡胶在高性能半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(8):475-480.

[5] 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.

收稿日期:2018-11-24

Application of Neodymium Butadiene Rubber with Narrow Molecular Weight Distribution in Tread Compound of All-season PCR Tire

GAO Yueqiang¹, LIN Shuguang¹, ZHANG Zhiqiang¹, FENG Jie², ZHOU Zhifeng³

(1. CNPC Jinzhou Petrochemical Co., Ltd, Jinzhou 121001, China; 2. Shandong Jinyu Industrial Co., Ltd, Qingdao 266000, China; 3. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The application of domestic neodymium butadiene rubber with narrow molecular weight distribution (BR9110) in the tread compound of all-season passenger car radial tire was studied and compared with the same type of neodymium butadiene rubber (Nd-43) produced by foreign companies. The results showed that, compared with the Nd-43 compound, the curing time of BR9110 compound was similar, the carbon black dispersion was better, and the processing properties were similar. The tensile properties and dynamic mechanical properties of these two kinds of vulcanizates were similar, and the property retention of BR9110 vulcanizate after hot air aging was high. The performance of the finished tire with BR9110 compound was similar to that with Nd-43 compound.

Key words: narrow molecular weight distribution; neodymium butadiene rubber; all-season tire; tread rubber; property

大陆集团将在慕尼黑交易会上

重点突出Contilogger概念

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年3月25日报道:

大陆集团将在德国慕尼黑举行的2019年建筑和采矿机械行业交易会(2019年4月8—14日)上展示其新Contilogger服务概念。

大陆集团表示,Contilogger整合了轮胎、硬件、软件和数据,可以为降低运营成本和改进应用提出建议。客户可以深入了解重要的轮胎挑战和应用程序改进,以延长轮胎和设备寿命。信息来源于现场研究以及轮胎和车辆行驶参数。

应用Contilogger服务概念时,大陆客户解决方案的工程师将首先进行实地研究,了解轮胎的工作环境。他们还将使用数据记录器测量速度、距离、位置、侧向力、海拔变化、道路坡度、循环停机时间以及轮胎的压力和温度。通过分析这些现场数据,工程师可以识别数据驱动的观察结果。在修改和分析数据后,工程师将针对重大轮胎挑战和可能的应用改进提出建议,以延长轮胎和设备寿命,并改进操作流程。

“这是一个整体概念,因为它涉及到对整个应

用程序的评估。我们认为这在工程机械土方运输业务中极为重要。在该业务中,条件异常恶劣,更换轮胎的高成本意味着正确的轮胎维修和服务是必不可少的,”大陆商用特种轮胎(CST)负责人Enno Straten说。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)

轮胎花纹相似度评判方法

由青岛双星轮胎工业有限公司和哈尔滨工程大学申请的专利(公开号 CN 108985383A,公开日期 2018-12-11)“轮胎花纹相似度评判方法”,涉及的一种用于轮胎花纹的相似度评判方法,其包括以下步骤:提取待对比花纹节距;计算区域重叠度;计算相关系数;赋权重于区域重叠度和相关系数,求取相似度值;根据相似度值评判侵权结果。该发明基于区域重叠及相关性的轮胎花纹相似度算法,在对轮胎花纹设计图像进行预处理和对准的基础上,分别求取不同轮胎花纹之间的区域重叠度和相关性,并将两者计算结果通过权重系数进行综合,使对轮胎花纹相似度的计算更加客观和准确。

(本刊编辑部 马 晓)