

改善轮胎性能的钕系高顺式 BR

王中平¹, 姜连升²

(1. 中国石油锦州石化分公司, 辽宁 锦州 121001; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要:概述 BR 生产现状, 重点介绍 3 种不同牌号的钕系 BR 的分子结构参数、基本性能、胶料混炼特性、硫化胶性能以及在载重斜交轮胎胎冠和胎侧以及全钢子午线轮胎胎侧中的应用情况, 并与镍系 BR 进行对比。试验表明, 在载重斜交轮胎中应用钕系 BR, 胶料的混炼工艺性能可达到镍系 BR 胶料的水平, 且轮胎的耐久性和速度性能比镍系 BR 轮胎高, 胎冠和胎侧温度比镍系 BR 轮胎低; 在全钢子午线轮胎胎侧中应用钕系 BR, 可提高轮胎的耐久性。

关键词:钕系 BR; 镍系 BR; 载重轮胎

中图分类号: TQ333. 2; U463. 341⁺. 3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2004)11-0649-05

BR 主要用途是与 NR 或 SBR 并用制造轮胎, 可用于胎冠、胎侧、胎体和胎圈子口胶等轮胎部件。并用 BR 可以改善胶料的耐磨耗、耐屈挠龟裂、弹性和滞后损失等性能。钕系 BR(NdBR) 因具有线性分子链结构规整性高、平均相对分子质量大、相对分子质量分布宽及支化度低等特点, 比传统 BR 具有更好的物理性能, 能满足性能日益提高的现代轮胎的用胶要求。

1 BR 现状

目前, BR 生产分布在 20 多个国家和地区, 总生产能力为 300 多万 $t \cdot a^{-1}$, 生产厂商比较集中。最大的生产商是德国拜耳公司, 该公司除在德国本土生产外, 在法国、美国和加拿大都有生产, 采用锂、钛、钴、镍和钕五大催化体系, 生产能力为 44.8 万 $t \cdot a^{-1}$, 占世界总产能的 15%; 其次是美国固特异轮胎与橡胶公司, 生产能力为 23 万 $t \cdot a^{-1}$, 占世界总产能的 8%。最大生产国家是俄罗斯, 生产能力为 39.5 万 $t \cdot a^{-1}$, 占世界总产能的 13%; 其次为中国, 生产能力为 37.1 万 $t \cdot a^{-1}$, 占世界总产能的 12%。

1988 年, 德国拜耳公司推出了 Buna[®]CB22, CB23 和 CB24 三个牌号稀土 BR 商品, 并宣称用该商品制造的轮胎性能比传统 BR 制造的轮胎高

一个档次。1989 年意大利埃尼公司也推出了牌号为 Europrene[®]NECOCIS 的稀土 BR 商品。

全世界约 70% 的 BR 用于轮胎制造业。我国 2000 年轮胎产量已居世界第 3 位^[1], 随着我国汽车工业的发展, 轮胎工业还要进一步发展, 尤其是子午线轮胎增长速度会加快, 对橡胶的需求量会增加。

我国引进轮胎加工成套设备时, 技术供应方大部分提供以稀土 BR 为原料的工艺配方。如朝阳浪马轮胎有限责任公司(原辽宁轮胎厂)引进的英国登录普公司生产线和桦林轮胎股份有限公司引进的意大利倍耐力公司的生产线都指定使用稀土 BR。

中国石油锦州石化分公司与中国科学院长春应用化学研究所在多年合作研究开发的基础上, 于 1998 年应用钕系催化剂在万吨生产装置上批量生产出我国第一批稀土 BR 商品, 分别为 41[#], 47[#] 和 53[#] NdBR9100, 其中 41[#] 已被朝阳浪马轮胎有限责任公司应用于子午线轮胎中。

2 NdBR 分子结构参数和基本性能

表 1 示出了 NdBR 和镍系 BR(NiBR) 的分子结构参数和生胶基本特性。从表 1 可以看出, NdBR 比 NiBR 有更大的顺式结构质量分数、更小的乙烯基含量和较宽的相对分子质量分布。分子结构高度规整性和完美的线性使得 NdBR 具有较高的生胶强度和较大的自粘性, 能够更好地

作者简介:王中平(1968-), 男, 辽宁锦州人, 中国石油锦州石化分公司高级工程师, 天津大学在读工程硕士, 主要从事石油化工技术开发与管理工。

表 1 NdBR 和 NiBR 的分子结构参数与生胶基本特性

项 目	NiBR	41 [#] NdBR	47 [#] NdBR	53 [#] NdBR	某公司 NdBR
顺式 1,4-结构质量分数	0.957	0.973	0.972	0.972	0.972
反式 1,4-结构质量分数	0.023	0.020	0.021	0.020	0.022
1,2-结构质量分数	0.020	0.007	0.007	0.008	0.006
$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	2.50	3.81	4.11	4.31	2.92
$M_v \times 10^{-4}$	25.1	65.2	72.8	77.3	44.6
相对分子质量分布指数	4.21	10.0	8.3	10.9	5.8
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^\circ\text{C}]$	43.9	39.5	46.6	52.6	38.7
门尼粘度变化量 $(\text{ML}, 2\sim 16\text{ min})$	5.1	1.9	2.5	3.2	3.7
屈服强度/kPa	110	113	134	156	121

满足轮胎加工工艺的要求。较低的门尼粘度变化量和较宽的相对分子质量分布使 NdBR 较传统 BR 具有更好的开炼加工性能(见图 1)^[2]。从图 1 可以看出,NdBR 在较宽的温度和辊距范围内均有较好的包辊行为,NdBR 的 2~3 区转变温度比 NiBR 高约 20~30 ℃。

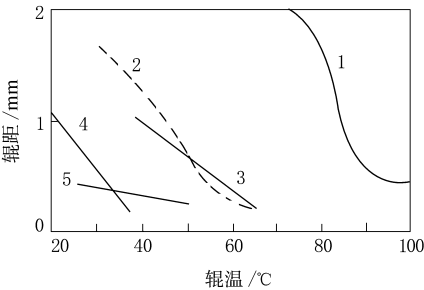


图 1 各种 BR 的 2~3 区转变曲线
1—NdBR,2—钴系 BR(经室温薄通处理),3—NiBR,4—钛系 BR,5—钴系 BR;曲线左侧为脱辊区,右上侧为包辊区。

3 NdBR 硫化胶性能

由等同 ISO 2476 国际标准的新国家标准“溶液聚合型丁二烯橡胶(BR)评价方法”规定的标准配方进行配合,即 BR 100,氧化锌 3,工业参比炭黑(BIR No.7) 60,硬脂酸 2,ASTM 103[#]油 15,硫黄 1.5,促进剂 NS 0.9,总计 182.4。胶料混炼程序按该标准规定的混炼方法 A 进行,即按密炼机混炼中的二段混炼程序进行。

3.1 全 BR 硫化胶性能

全 BR 硫化胶的物理性能见表 2。从表 2 可以看出,NdBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率都高于 NiBR,其中拉伸强度一般比 NiBR 高 2~4 MPa。NdBR 有较高的耐磨性能和抗疲劳性

能,并且这种特性随着门尼粘度的增大表现得更为显著。同时,NdBR 的回弹值大、生热低、滞后损失小,总体性能高于 NiBR。

3.2 BR 与 NR 并用硫化胶性能

在轮胎制造过程中需要将 BR 与 NR 和 SBR 配合使用,以提高轮胎的整体性能。BR 与 NR 并用(并用比为 50/50)硫化胶的物理性能见表 3。从表 3 可以看出,NdBR 胶料具有较高的拉伸强度(41[#] NdBR 除外)和撕裂强度,并且两者随着门尼粘度的增大而相应提高;弹性、生热和滞后损失等滞后性能优于 NiBR。NdBR 胶料的 H 抽出力较高,说明 NdBR 与帘线间的粘合性能好,有利于防止帘线脱胶和轮胎肩空。

总之,NdBR 在强伸性能、耐磨性能、粘合性能和抗疲劳性能等方面优于 NiBR,说明 NdBR 比 NiBR 更适合于对安全性、牵引性、滚动性和耐久性能等有更高要求的现代轮胎的用胶需求。

4 NdBR 在汽车轮胎中的应用

4.1 载重斜交轮胎

广州珠江轮胎有限公司用 47[#] NdBR 等量替代 NiBR 生产 9.00—20 16PR 轮胎胎冠,并与 NiBR 进行了对比。生产过程中对 NdBR 的加工工艺条件进行了调整,主要采取适当增大混炼容量、提高排胶温度和炭黑分散度等措施,使其达到与 NiBR 胶料同等水平的工艺性能。两种胶料混炼工艺参数及质检情况对比见表 4。从表 4 可以看出,两种胶料的混炼工艺性能相近。实际生产中,用 NdBR 替代 NiBR 后胎冠胶的拉伸强度、拉断伸长率和热老化性能等均有所提高,阿克隆磨耗量减小。

所生产的 9.00—20 16PR 轮胎在 3 个里程试

表 2 全 BR 胶料物理性能

项 目	NiBR	41# NdBR	47# NdBR	53# NdBR	某公司 NdBR
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	69.9	74.9	88.9	97.8	71.8
邵尔 A 型硬度/度	61	60	59	61	63
300%定伸应力/MPa	8.2	7.7	8.9	8.4	9.4
拉伸强度/MPa	15.9	18.6	19.3	18.6	18.2
拉断伸长率/%	456	510	477	490	463
拉断永久变形/%	6	8	6	5	5
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51.3	49.3	50.1	51.6	51.8
阿克隆磨耗量/cm ³	0.022	0.024	0.018	0.015	0.023
回弹值/%	49	50	50	51	52
滞后损失/%	12.4	12.1	11.8	11.3	12.3
疲劳温升/℃	34.7	33.0	32.8	32.6	34.9
湿路面摩擦因数 ¹⁾ /%	17	18	19		18
滚动距离 ²⁾ /cm	718	789	797	882	

注：1)以 BM 型摆式摩擦因数测定仪在洒水沥青路面条件下测定；2)采用自由滚动法测定^[3]；其它性能按相应国家标准进行测定。
硫化条件为 145 ℃×35 min。

表 3 BR/NR(并用比为 50/50)胶料物理性能

项 目	NiBR	41# NdBR	47# NdBR7	53# NdBR	某公司 NdBR
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	62.3	63.9	68.2	71.5	61.8
邵尔 A 型硬度/度	63	62	62	62	63
300%定伸应力/MPa	6.1	6.4	6.0	6.3	7.1
拉伸强度/MPa	24.8	24.3	25.8	26.0	26.9
拉断伸长率/%	821	735	753	744	714
拉断永久变形/%	16	16	14	16	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	88.6	88.7	93.8	96.4	99.8
阿克隆磨耗量/cm ³	0.073	0.065	0.063	0.058	0.067
回弹值/%	41	42	42	43	43
滞后损失/%	22.5	21.6	21.6	21.2	21.7
疲劳温升/℃	44.2	42.5	42.8	41.7	42.3
H 抽出力/N	138	142	149	146	125

注：配方为 BR 50,NR 50,氧化锌 3,工业参比炭黑(BIR No.7) 60,硬脂酸 2,ASTM 103#油 15,硫黄 1.5,促进剂 NS 0.9。硫化条件为 145 ℃×25 min,胶料性能按相应国家标准进行测定。

表 4 胶料混炼工艺参数及质检情况

项 目	47# NdBR	NiBR
一段混炼		
混炼容量/kg	205	193
混炼时间/s	175	175
排胶温度/℃	150~154	145~148
出片情况	表面光滑	表面光滑
二段混炼		
混炼容量/kg	194	187
混炼时间/s	90	90
排胶温度/℃	152~156	148~150
出片情况	表面光滑	表面光滑
炭黑分散度/级	5.5	5.8

表 5 9.00—20 16PR 轮胎实际行驶里程试验结果

试验点	平均行驶里程/km		累计平均磨耗/(km·mm ⁻¹)	
	NdBR	NiBR	NdBR	NiBR
广东省汽车站	56 748	52 539	8 300	7 498
广东揭阳汽车站	51 882	49 445	7 691	7 423
广东阳春汽车站	44 550	35 084	6 321	6 089

验点的使用情况见表5。从表5可以看出，采用

NdBR 生产的轮胎平均行驶里程高于 NiBR 轮胎，即轮胎耐磨性能较好。

朝阳浪马轮胎有限责任公司在整体配方中用 47# NdBR 等量替代 NiBR 生产 9.00—20 16PR 轮胎，并与 NiBR 轮胎进行对比。轮胎耐久性与高速性能试验结果见表6。从表6可以看出，采用

NdBR 生产的 9.00—20 16PR 轮胎耐久性能与速度性能分别比NiBR轮胎提高了33.3%和54.2%。

采用两种胶料生产的轮胎在耐久性和高速性能试验中的表面温度测定结果见表 7。从表 7 可以看出,NdBR 轮胎的胎冠和胎侧温度比 NiBR 轮胎低约 20℃,这种特性可以降低轮胎因生热造成的爆胎概率,使 NdBR 制造的轮胎在速度公路上行驶的安全因数大大提高。

表 6 9.00—20 16PR 轮胎耐久性和高速性能试验结果

项 目	47# NdBR	NiBR
耐久试验		
总行驶时间/h	104	78
试验结束时轮胎损坏状况	肩空	爆破
高速试验		
总行驶时间/h	12.8	8.3
通过速度/(km·h ⁻¹)	100	80
最终速度/(km·h ⁻¹)	110	90
试验结束时轮胎损坏状况	肩空	肩空

表 7 轮胎耐久性和高速性能试验中
表面温度测定结果℃

项 目	时间/h	47 [#] NdBR		NiBR	
		胎冠	胎侧	胎冠	胎侧
耐久性试验					
1 719.3 kg	7				
2 248.3 kg	16				
2 654.0 kg	24	54	62	58	64
2 909.5 kg	10				
3 174.2 kg	10				
3 438.0 kg	10	57	66	76	88
3 703.0 kg	10	61	78	81	100
3 835.3 kg	16.7	61	78		
高速性能试验					
55 km·h ⁻¹	2				
60 km·h ⁻¹	2	46	56	68	73
70 km·h ⁻¹	2	56	67	73	84
80 km·h ⁻¹	2	64	74	80	95
90 km·h ⁻¹	2				
100 km·h ⁻¹	2	64	78		

4.2 全钢子午线轮胎

朝阳浪马轮胎有限责任公司用 41# NdBR 等量替代 NiBR 与 NR 并用(并用比为 50/50)作为全钢载重子午线轮胎胎侧胶料,批量生产 10.00R20 轮胎。NdBR 胶料挤出表面光滑、平整,挤出膨胀率小,尺寸稳定性高,挤出工艺性能较 NiBR 胶料有明显改善。成品轮胎耐久性试验结果见表 8。从表 8 可见,NdBR 轮胎的耐久性能提高了 50%。

表 8 10.00R20 轮胎耐久性试验结果

项 目	41# NdBR	NiBR
总行驶时间/h	600	400
总行驶里程/km	30 000	20 000
试验结束时轮胎状况	完整无损	胎侧裂口

5 结论

- (1)NdBR 硫化胶的物理性能优于传统 NiBR,主要表现为强度高、生热低,耐疲劳性、抗湿滑性和耐磨性能好以及滞后损失小。
- (2)在轮胎中应用 NdBR,通过采取提高混炼填充因数的措施可以达到与 NiBR 同等水平的混炼加工工艺性能。
- (3)采用 NdBR 配方生产的轮胎耐久性和速度性能明显提高,轮胎温升明显降低,轮胎的安全性能显著提高。

参考文献:

[1] 车宏志,李忠涛,董兆清.中国轮胎市场及成山公司发展策略[J].轮胎工业,2002,22(3):137.

[2] 李素清,秦 汶.顺式 1,4-聚丁二烯的流变性质[J].高分子通讯,1984,12:125-128.

[3] West J R,Mccorimick C E. Relationship of carbon black properties to rolling resistance of tread compounds[J]. Elastomerics,1979,111(7):30.

第 13 届全国轮胎技术研讨会论文

Improving tire performance with NdBR

WANG Zhong-ping¹,JIANG Lian-sheng²

(1. Jinzhou Petrochemical Company,PetroChina Company Ltd,Jinzhou 121001,China;2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science,Changchun 130022,China)

Abstract: The production of BR in the world was briefly introduced. The 3 brands of NdBR were

described in terms of their molecular structure parameters, basic properties, mixing behaviors, vulcanizate properties and applications in crown and sidewall compounds of bias ply tire and sidewall compound of BTR tire, and a comparative test was made to NiBR. The results showed that the mixing behavior of NdBR was similar to that of NiBR in bias truck tire, the endurance and speed performance of tire improved, and the temperatures in crown and sidewall decreased; and the endurance of BTR tire improved by using NdBR in sidewall compound.

Keywords: NdBR; NiBR; bias truck tire; BTR tire

玲珑公司推出 Y 级 245/35ZR20 子午线轮胎

中图分类号: T336.1 文献标识码: D

山东玲珑橡胶有限公司继今年推出 V 级、W 级高性能轮胎后, 最近又推出高速轿车用 Y 级 245/35ZR20 子午线轮胎, 这标志着该公司的科技创新能力达到了一个新水平。

245/35ZR20 95Y 子午线轮胎采用单导流线型结构, 行驶时内部温度较低, 噪声小, 抗侧滑性能、抓着性能及行驶性能好, 实验室机床高速试验达到 $330 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, 外缘尺寸、强度和脱圈阻力等达到或超过 ECE 和国家标准。目前, 该轮胎已批量生产, 主要出口欧美市场, 深受用户好评。

(山东玲珑橡胶有限公司

刘纯宝 王 玉供稿)

欢迎订阅《汽车研究与开发》

邮发代号: 78-101

每本定价: 4.00 元 全年订价: 48.00 元

《汽车研究与开发》杂志是由汽车行业内知名度高、权威性强的专业研究所主办的, 国内外公开发行的科技期刊。2004 年改版为月刊, 每月 15 日出版, 通过邮局面向全国发行。国内统一刊号: CN 50-1104/U, 国际标准刊号: ISSN 1005-0744。

《汽车研究与开发》杂志创刊近 20 年, 曾连续三届被评为全国汽车行业与重庆市优秀期刊。本刊重点报道汽车行业新产品开发、新技术应用、发展战略及规划研究、汽车产品技术分析、汽车市场研究、案例分析等。欢迎汽车行业企事业单位、大专院校、技术人员、管理人员、汽车驾驶和维修人员以及汽车爱好者到各地邮局订阅。

单位名称: 重庆汽车研究所《汽车研究与开发》编辑部

地 址: 重庆市高新区陈家坪朝田村 101 号
邮 编: 400039
电 话: 023-68828707 (发行部)
传 真: 023-68651241

《现代化工》2005 年征订启事

《现代化工》是由中国化工信息中心主办, 1980 年创刊并公开发行的化工专业技术刊物, 为化学工业类核心期刊、中国科技论文统计源期刊 (中国科技核心期刊)、中国期刊方阵双奖期刊及国家期刊奖期刊, 为《工程索引》、《化学文摘》、《中国化学化工文摘》及《中国科学引文索引》等国内外重要检索机构收录。

该刊以战略性、工业性和情报性为特色, 及时报道化工及相关行业的国内外新技术、新工艺、新兴边缘学科、高技术成就以及传统生产过程的挖潜改造、节能降耗、清洁生产措施。主要栏目有专论与评述、技术进展、科研与开发、工艺与设备、环境保护、市场研究、海外纵横、知识介绍、开发导向、国外动态、国内综合信息、技术市场等。读者对象为化工、石化、石油生产企业和科研院所科技人员、管理人员、市场营销人员以及高等院校师生。

该刊为月刊, 大 16 开, 每月 20 日出版, 单价 10 元, 全年 120 元。邮发代号: 82-67, 错过订刊季节也可与本刊发行部联系订阅。

地址: 北京安外小关街 53 号《现代化工》发行部
邮编: 100029

联系电话: 010-64444113, 64444090/4095/
4015 转 837~842

传真: 010-64444026, 64437104

E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

http: //www.xdhg.com.cn; **http:** //journals.cheminfo.gov.cn/indexxd.asp