

高门尼粘度钕系顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶的性能研究

赵天琪¹, 周志峰¹, 张志强²

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 中国石油锦州石化分公司, 辽宁 锦州 121001)

摘要:基于半钢子午线轮胎胎面胶配方,将两种高门尼粘度钕系顺丁橡胶(NdBR){分别记为NdBR-1[#]和NdBR-2[#], 门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为67和72,相对分子质量分布分别为3.26和2.31}与溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用,对比研究两种胎面胶的性能。结果表明:两种胎面胶的焦烧时间基本接近,硬度、强度性能、弹性、压缩生热性能和耐老化性能相当;NdBR-2[#]/SSBR胎面胶和高白炭黑NdBR-1[#]/SSBR胎面胶(白炭黑/炭黑并用比为75/5)具有较佳的抗裂口增长和抗切割性能;两种胎面胶的动态力学性能较均衡,滚动阻力相当,但炭黑N234/白炭黑并用比较大(35/45和55/25)时, NdBR-1[#]/SSBR胎面胶具有较好的抗湿滑性能。

关键词:高门尼粘度;钕系顺丁橡胶;溶聚丁苯橡胶;胎面胶;白炭黑;炭黑;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1/2;TQ336.1⁺1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)11-0830-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0830



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

绿色轮胎的战略目标是将轮胎的全部生产、使用和再利用过程绿色化^[1-3]。与普通轮胎相比,绿色轮胎具有低滚动阻力,可减少车辆燃料消耗。为降低轮胎滚动阻力,白炭黑被大量用于轮胎胶料,尤其是胎面胶中,然而白炭黑的加入会造成轮胎的耐磨性能和耐疲劳性能下降^[4]。

随着世界范围内环保法规的不断出台,对轮胎的滚动阻力、耐磨性能和生热性能等提出了愈加严苛的要求^[5]。钕系顺丁橡胶(NdBR)分子链结构规整、线性好、相对分子质量高及相对分子质量分布可调,具有良好的耐磨性能、耐疲劳性能以及低生热和低滚动阻力等优势^[6-7],符合高性能绿色轮胎对高速、安全、节能、环保的要求^[8-9],而且NdBR与丁苯橡胶(SBR)易于共混,是制备高性能轮胎和节能轮胎的优选胶种,因此NdBR的需求量越来越大^[10]。

近年来,中国石油锦州石化分公司(简称锦州石化公司)进行了相关研究,开发出两种高门尼粘

度NdBR。关于高门尼粘度NdBR的结构与性能研究^[11]及白炭黑补强体系高门尼粘度NdBR/NR并用胶的性能研究^[4]已有报道,但高门尼粘度NdBR在轮胎胎面胶中应用的研究还未见报道。

本工作以半钢子午线轮胎胎面胶为例,采用锦州石化公司开发的两种高门尼粘度NdBR{分别记为NdBR-1[#]和NdBR-2[#], 门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为67和72,相对分子质量分布分别为3.26和2.31}与溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用,并调整补强体系炭黑/白炭黑并用比,研究两种并用胶的胎面胶性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NdBR-1[#]和NdBR-2[#],锦州石化公司产品;SSBR,牌号SOL 6270SL,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为47,结合苯乙烯和乙烯基的质量分数分别为0.25和0.63,填充37.5份低多环芳烃油,韩国锦湖石油化学公司产品;白炭黑,牌号Zeosil 1165MP,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;偶联剂Si69,德国赢创工业集团产品;炭黑N234,美国卡博特公司产品。

作者简介:赵天琪(1988—),女,辽宁锦州人,北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师,硕士,主要从事合成橡胶的性能研究和热塑性弹性体的研发工作。

E-mail:zhaotianqiztq@163.com

1.2 配方

试验配方如表1所示。1[#]—5[#]配方考察NdBR-1[#]/SSBR并用胶性能;6[#]—10[#]配方考察NdBR-2[#]/SSBR并用胶性能。

组 分	表1 试验配方 份				
	配方编号				
	1 [#] (6 [#])	2 [#] (7 [#])	3 [#] (8 [#])	4 [#] (9 [#])	5 [#] (10 [#])
NdBR-1 [#] (2 [#])	30	30	30	30	30
SSBR	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25
炭黑N234	5	15	25	35	55
白炭黑	75	65	55	45	25
偶联剂Si69	6	5.2	4.4	3.6	2
白炭黑活性剂	6	5.2	4.4	3.6	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂	3.7	3.3	2.9	2.7	2.3
其他 ¹⁾	15	15	15	15	15
合计	238.45	236.45	234.45	232.65	229.05

注:1) 包括氧化锌、硬脂酸、防老剂和微晶蜡等。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品; XK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;M200E型门尼粘度计和C2000E型硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;Instron 3211拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;RSS-II型橡胶滚动阻力试验机和抗切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;DMTA IV型动态力学分析仪,美国Rheometric Scientific公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用3段工艺进行混炼。

一段混炼在1.57 L本伯里密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,生胶塑炼0.5 min后,先加入炭黑和白炭黑及偶联剂,再加入小料,混炼至155~165℃排胶。

二段混炼同样在1.57 L本伯里密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,加入一段混炼胶,混炼2 min,提压砣并清扫后压压砣,继续混炼至150℃后排胶。

三段混炼在XK-160型开炼机上进行,加料顺序为二段混炼胶、硫黄和促进剂,薄通6次后下片,停放待用。

1.5 性能测试

(1) 滚动阻力性能:试验速度 400 r·min⁻¹,

试验时间 30 min,试验负荷 15,30 MPa。

(2) 抗切割性能:试样转轮转速 725 r·min⁻¹,打击频次 120 min⁻¹,试验时间 15 min。

(3) 动态力学性能:频率 10 Hz,静应变 1%,动应变 0.25%,升温速率 3℃·min⁻¹,温度范围 -90~100℃。

胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺性能

NdBR/SSBR胎面胶的混炼工艺性能如表2所示。

表2 NdBR/SSBR胎面胶的混炼工艺性能		
炭黑/白炭黑并用比	NdBR-1 [#] /SSBR胎面胶	NdBR-2 [#] /SSBR胎面胶
5/75	结团块小	较散
15/65	结团块小	较散
25/55	结团	结团
35/45	结团	结团
55/25	结团	结团

从表2可以看出:在炭黑N234/白炭黑并用比较小时,NdBR-1[#]/SSBR胎面胶的排胶结团性稍好;炭黑N234/白炭黑并用比增大,两种胎面胶的排胶结团性改善。

所有配方胎面胶在开炼机上均包辊,压出的胶片外观差别不大。

2.2 门尼粘度和硫化特性

NdBR/SSBR胎面胶的门尼粘度和硫化特性如表3所示。

从表3可以看出:NdBR-1[#]/SSBR胎面胶的 F_L 较小,其中1[#]配方胶料的 F_L 最小;NdBR-2[#]/SSBR胎面胶中6[#]配方胶料的 F_L 最大。两种胎面胶的焦烧时间基本接近。

2.3 物理性能

NdBR/SSBR胎面胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,两种胎面胶的硬度、强度性能、弹性、压缩生热性能和耐老化性能相当;NdBR-2[#]/SSBR胎面胶和高白炭黑NdBR-1[#]/SSBR胎面胶(1[#]配方胶料)具有较佳的抗裂口增长

表3 NdBR/SSBR胎面胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	80	91	86	93	85	86	89	89	88	87
门尼焦烧时间(120℃)/min										
t_5	14	13	15	14	38	11	12	14	16	45
Δt_{30}	14	10	11	10	13	13	10	11	9	13
硫化仪数据(160℃)										
F_L /(dN·m)	21.81	23.11	23.41	22.96	23.07	27.21	24.49	24.12	23.51	24.62
F_{max} /(dN·m)	37.18	39.52	38.31	37.76	42.18	38.98	38.82	40.07	39.43	42.58
t_{s1} /min	1.26	1.33	1.39	1.37	2.26	1.29	1.38	1.48	1.56	3.03
t_{10} /min	2.40	2.38	2.47	2.43	4.05	2.45	2.46	2.56	3.00	4.49
t_{90} /min	5.39	5.52	4.45	4.31	7.33	4.49	7.02	6.23	6.15	7.50

表4 NdBR/SSBR胎面胶的物理性能

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
邵尔A型硬度/度	68	66	67	67	65	65	68	66	65	65
300%定伸应力/MPa	15.7	17.3	15.8	16.6	14.6	15.2	17.2	16.3	15.8	12.8
拉伸强度/MPa	19.4	20.8	18.1	20.2	20.1	20.0	20.6	19.6	20.4	20.6
拉断伸长率/%	359	346	343	358	406	398	356	354	377	456
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	48	49	53	51	50	53	50	50	50
回弹值/%	33	34	32	32	31	34	33	32	32	30
压缩温升 ¹⁾ /℃	29.5	28.5	30.8	34.9	34.4	28.9	30.6	32.0	34.6	34.6
屈挠裂口增长(1万次)/mm	18.24	22.86	20.24	22.88	21.36	17.42	19.96	18.74	21.08	15.62
切割质量损失率/%	2.90	2.83	2.32	2.35	1.76	2.69	3.19	2.22	2.23	1.40
100℃×48 h老化后										
拉伸强度/MPa	17.1	18.4	18.1	19.1	19.5	18.8	17.3	18.8	18.3	19.5
拉断伸长率/%	258	254	278	282	342	281	246	270	282	348

注:回弹值、压缩温升、抗切割性能试样硫化条件为160℃×25 min,其他性能试样硫化条件为160℃×20 min。1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃。

和抗切割性能。从表5可以看出,两种胎面胶的滚动阻力性能相差不大。

2.4 滚动阻力性能

NdBR/SSBR胎面胶的滚动阻力(功率损耗)性能如表5所示(滚动阻力指数越小,表示滚动阻力越低)。

2.5 动态力学性能

NdBR/SSBR胎面胶的动态力学性能如表6所示。0℃时的损耗因子(tanδ)可表征胶料的抗湿

表5 NdBR/SSBR胎面胶的滚动阻力性能

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
负荷15 MPa										
变形/mm	1.72	1.73	1.83	1.85	1.79	1.88	1.71	1.82	1.87	1.94
表面温升/℃	13.4	15.3	17.2	17.2	18.3	13.8	15.4	15.4	16.9	18.1
功率损耗/(J·r ⁻¹)	1.56	1.64	1.75	1.78	1.85	1.64	1.65	1.78	1.87	1.93
滚动阻力指数	100	105	112	114	119	100	101	109	114	118
负荷30 MPa										
变形/mm	2.64	2.65	2.82	2.80	2.81	2.91	2.65	2.77	2.84	3.04
表面温升/℃	32.3	34.0	35.8	35.5	37.0	34.9	34.6	36.5	37.6	38.8
功率损耗/(J·r ⁻¹)	3.42	3.44	3.83	3.83	3.90	3.49	3.45	3.80	3.92	4.07
滚动阻力指数	100	101	112	112	114	100	99	109	112	117

注:硫化条件160℃×30 min。

表6 NdBR/SSBR胎面胶的动态力学性能

项 目	配方编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
$\tan\delta$										
0 ℃	0.325	0.334	0.323	0.339	0.348	0.336	0.330	0.342	0.311	0.314
60 ℃	0.116	0.118	0.128	0.136	0.128	0.118	0.121	0.124	0.137	0.135
复合模量(80 ℃)/MPa	10.63	9.16	9.32	9.88	8.42	8.76	9.87	9.29	10.75	9.02

注:同表5。

滑性能,60 ℃时的 $\tan\delta$ 可表征胶料的滚动阻力。0 ℃时的 $\tan\delta$ 越大,表示抗湿滑性能越好;60 ℃时的 $\tan\delta$ 越小,表示滚动阻力越低。

从表6可以看出,两种胎面胶0和60 ℃时的 $\tan\delta$ 总体差距较小,但炭黑/白炭黑并用比较大的NdBR-1[#]/SSBR胎面胶(4[#]和5[#]配方胶料)0 ℃时的 $\tan\delta$ 较大,其具有较好的抗湿滑性能。

从表6还可以看出,两种胎面胶的复合模量均较高,较高的模量有利于改善胎面胶的高温操控性能。

3 结论

以半钢子午线轮胎胎面为研究对象,并配合炭黑/白炭黑并用比改变,对两种高门尼粘度NdBR/SSBR胎面胶的性能进行研究而得出以下结论。

- (1)两种胎面胶的焦烧时间基本接近,硬度、强度性能、弹性、压缩生热性能和耐老化性能相当。
- (2)NdBR-2[#]/SSBR胎面胶和高白炭黑NdBR-1[#]/SSBR胎面胶(白炭黑/炭黑并用比为75/5)具有较佳的抗裂口增长和抗切割性能。
- (3)两种胎面胶的动态力学性能较均衡,滚动阻力相当,但炭黑N234/白炭黑并用比较大(35/45和55/25)时,NdBR-1[#]/SSBR胎面胶具有较好的抗湿滑性能。

参考文献:

[1] 李花婷,赵天琪,陈名行. 绿色轮胎与橡胶新材料[J]. 科学通报, 2016,61(31):3297-3303.

[2] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业,2018,65(1): 105-112.

[3] 李雯,张小冬,任衍峰. 稻壳源白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[A]. “万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集[C]. 苏州:中国化工学会橡胶专业委员会/全国橡胶工业信息中心,2018: 256-259.

[4] 赵天琪,周志峰,张志强. 白炭黑补强体系高门尼粘度钕系顺丁橡胶性能研究[J]. 轮胎工业,2018,38(9):541-544.

[5] 李波,燕鹏华,何连成,等. 钕系顺丁橡胶与镍系顺丁橡胶的动态压缩性能对比[A]. “万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集[C]. 苏州:中国化工学会橡胶专业委员会/全国橡胶工业信息中心, 2018:198-201.

[6] 郑涛,刘加强,龙飞飞,等. 钕系顺丁橡胶在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[A]. “万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集[C]. 苏州:中国化工学会橡胶专业委员会/全国橡胶工业信息中心, 2018:205-207.

[7] 崔小明. 稀土顺丁橡胶国内外发展现状及前景分析[J]. 中国橡胶, 2015,31(5):14-17.

[8] 陈建煌,李新,曹国栋,等. 国产钕系顺丁橡胶结构与性能的研究[J]. 橡胶工业,2014,61(5):277-283.

[9] 马晓,许炳才. 钕系顺丁橡胶的发展及其在国内轮胎工业中的应用[J]. 轮胎工业,2014,34(4):195-199.

[10] 刘海燕,胡尊燕,王中亚,等. 钕系顺丁橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2015,62(5):294-297.

[11] 张志强,李波,赵天琪,等. 高门尼粘度稀土顺丁橡胶结构与性能研究[J]. 轮胎工业,2017,37(10):595-601.

收稿日期:2019-06-25

Properties of High Mooney Viscosity NdBR/SSBR Tread Compound

ZHAO Tianqi¹,ZHOU Zhifeng¹,ZHANG Zhiqiang²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co.,Ltd,Beijing 100143,China;2. CNPC Jinzhou Petrochemical Co.,Ltd,Jinzhou 121001,China)

Abstract: Based on the tread compound formula of semi-steel radial tire, two kinds of high Mooney viscosity neodymium butadiene rubber(NdBR,denoted as NdBR-1[#] and NdBR-2[#],with Mooney viscosities

of 67 and 72, and relative molecular mass distributions of 3.26 and 2.31, respectively) were blended with solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR), and the properties of the two tread compounds were investigated. The results showed that, the scorching time of the two tread compounds was similar, and the hardness, strength, elasticity, compression heat generation and aging resistance were similar. The NdBR-2[#]/SSBR tread compound and the NdBR-1[#]/SSBR tread compound with large amount of silica (silica/carbon black blend ratio was 75/5) had better crack growth resistance and cutting resistance. The dynamic mechanical properties of the two tread compounds were balanced, and the rolling resistance was equal. But when the carbon black N234/silica blend ratio was high (35/45 and 55/25), the NdBR-1[#]/SSBR tread compound had better wet skid resistance.

Key words: high Mooney viscosity; NdBR; SSBR; tread compound; silica; carbon black; dynamic mechanical property

大陆扩展轻型载重轮胎产品线 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年7月1日报道如下。

大陆轮胎美洲公司为轻型载重轮胎市场推出两款新轮胎:用于皮卡和全规格SUV的TerrainContact H/T轮胎(见图1)和为CUV和小型SUV设计的CrossContact LX25轮胎(如图2所示)。这两款轮胎相结合可以覆盖84%的公路/地

形(H/T)轮胎。这两款轮胎均于2019年7月1日推出。

TerrainContact H/T轮胎是一款用于皮卡和全规格SUV的新豪华H/T全天候轮胎,可以用“强劲、耐久、安静”3个词来描述。

TerrainContact H/T轮胎的特点是采用大陆强化胎面寿命和耐久性能的TractionPlus专利技术。大陆称其内部试验显示,与Defender LTX M/S, Geolander H/T G056 和 Wrangler SR-A 的265/65R18 T轮胎相比,该轮胎的湿地制动性能较佳。

该轮胎现有24个公制规格和10个LT公制规格,轮辋直径为406~559 mm(16~22英寸)。

CrossContact LX25轮胎替换上代CrossContact LX20轮胎用于CUV和小型SUV。大陆内部试验表明,与Premier LTX, Scorpion Verde All Season Plus, Ecopia H/L 422 Plus 和 Assurance CS Fuel Max的235/60R18 H轮胎相比,该轮胎的胎面寿命较长。

该轮胎行驶噪声低,操纵灵敏,采用EcoPlus技术,相对上代产品CrossContact LX20改进了湿地制动性能。该轮胎的特点是采用大陆的快速查看显示仪(QuickView Indicators),便于司机掌握轮胎性能状态。

CrossContact LX25轮胎是一个规格扩张的产品线,速度级别为T—V,现有40个规格,轮辋直径为406~559 mm(16~22英寸)。

(吴秀兰摘译 赵敏校)



图1 TerrainContact H/T轮胎



图2 CrossContact LX25轮胎