

国产低顺式顺丁橡胶 BR A45RE 在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中的应用

吴洪全, 张建勋, 黄义钢, 林向阳, 姜 杰

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要:研究国产低顺式顺丁橡胶 BR A45RE 在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中的应用。结果表明, 与进口同类产品相比, 国产 BR A45RE 的胶料加工性能、物理性能以及成品轮胎性能相当, BR A45RE 可以满足胎圈护胶的使用要求。

关键词:低顺式顺丁橡胶; 全钢载重子午线轮胎; 胎圈护胶

随着我国化学工业的快速发展, 全钢载重子午线轮胎胶料使用的通用橡胶、补强剂、促进剂、加工助剂等大部分原材料已实现了国产化, 且产品性能接近或达到国际水平, 而部分特殊合成橡胶, 如异戊橡胶和低顺式顺丁橡胶(BR)等正在或即将实现国产化。BR A45RE 是中国石化上海高桥石化公司引进日本旭化成公司技术而开发的低顺式 BR 新产品, 该产品的顺式含量为 35%~40%、门尼黏度[ML(1+4)100 °C]为 40~50, 均与进口产品相近。本工作以同类进口产品为对比样, 研究国产 BR A45RE 在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

国产低顺式 BR, 牌号 A45RE, 中国石化上海高桥石化公司产品; 进口低顺式 BR; 天然橡胶(NR), 牌号 SMR20, 马来西亚产品; 炭黑 N375, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 芳烃油, 山东天源化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表 1。

1.3 主要设备和仪器

XKR-150 型开炼机, 广东湛江机械厂产品;

表 1 试验配方 份

组 分	试验配方 1	试验配方 2
国产 BR A45RE	70	0
进口低顺式 BR	0	70
NR	30	30
炭黑 N375	80	80
芳烃油	4	4
其它	20.39	20.39
合计	204.39	204.39

GK400N 型密炼机和 KGS150/16D 型销钉式冷喂料挤出压延机, 德国克虏伯公司产品; GK255N 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; MDR2000E 型硫化仪、MV2000 型门尼黏度仪和 TENSOMETER2000 型电子拉力机, 美国阿尔法科技有限公司产品; 1.0 MN 蒸汽平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; 401B 型老化试验箱, 江都试验机械厂产品; 回弹性测试仪, 意大利 GIBITRE 公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在开炼机上分两段混炼。一段混炼加料顺序为: NR 和低顺式 BR→硬脂酸、树脂、氧化锌等小料→炭黑→芳烃油→下片。一段混炼胶停放 8 h 后进行二段混炼, 二段混炼加料顺序为: 一段混炼胶→促进剂和硫黄→下片。

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 $45\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为: NR 和低顺式 BR → 部分炭黑和氧化锌、树脂等小料 → 芳烃油 → 排胶 ($155 \sim 165\text{ }^{\circ}\text{C}$); 二段混炼在 GK400N 型密炼机中进行, 转子转速为 $40\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为: 一段混炼胶 → 剩余炭黑 → 排胶 ($145 \sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$); 三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行, 转子转速为 $20\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序: 二段混炼胶 → 硫黄和促进剂 → 排胶 ($95 \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家或企业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

低顺式 BR 的理化分析结果见表 2。可以看

表 2 低顺式 BR 的理化分析结果

项 目	国产 BR A45RE	进口 低顺式 BR	企业标准
外观	白色块状	白色块状	白色块状
挥发物含量/%	0.48	0.20	≤0.50
灰分含量/%	0.04	0.02	≤0.15
门尼黏度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	44	46	40~50

出: 与进口低顺式 BR 相比, 国产 BR A45RE 的挥发物含量略大, 灰分含量和门尼黏度相近, 国产 BR A45RE 的理化性能达到企业内控标准。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表 3。可以看出: 在未硫化胶性能方面, 与进口低顺式 BR 胶料相比, 国产 BR A45RE 胶料的门尼焦烧时间稍长, t_{10} 和 t_{90} 稍短, M_H 稍大; 在硫化胶性能方面, 与进口低顺式 BR 胶料相比, 国产 BR A45RE 胶料的撕裂强度和定伸应力稍大, 其余性能相差不大。

表 3 小配合试验结果

项 目		国产 BR A45RE				进口低顺式 BR	
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min		32.30				30.35	
硫化仪数据(151 ℃)							
M_H /(dN · m)		26.25				24.29	
M_L /(dN · m)		4.67				4.75	
t_{10} /min		8.68				9.57	
t_{90} /min		19.55				20.79	
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40	
密度/(g · cm ⁻³)		1.159				1.157	
邵尔 A 型硬度/度		78	78	78	77	78	79
100%定伸应力/MPa		3.4	3.5	3.5	3.1	3.4	3.4
300%定伸应力/MPa		14.5	15.0	14.7	12.8	13.8	13.7
拉伸强度/MPa		19.5	18.3	18.2	18.5	18.2	17.9
拉断伸长率/%		412	367	369	434	400	384
拉断永久变形/%		12	12	12	16	12	12
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)		65				48	
回弹值/%		34				34	
100 ℃×48 h 老化后							
邵尔 A 型硬度/度		82				82	
100%定伸应力/MPa		6.1				5.3	
拉伸强度/MPa		18.8				17.3	
拉断伸长率/%		287				293	
拉断永久变形/%		12				12	
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)		37				38	
回弹值/%		37				39	

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,进行了车间大配合试验,结果见表 4。可以看出:在未硫化胶性能方面,与进口低顺式 BR 胶料相比,国产 BR A45RE

胶料的 M_L 稍小,其余性能相差不大;在硫化胶性能方面,与进口低顺式 BR 胶料相比,国产 BR A45RE 胶料的撕裂强度稍大,其余各项性能无显著差异。

表 4 大配合试验结果

项 目	国产 BR A45RE				进口低顺式 BR	
门尼黏度[MS(1+3)100 ℃]		77			76	
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)		23.43			24.40	
硫化仪数据(151 ℃)						
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		26.34			28.21	
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		4.62			5.78	
t_{10}/min		5.28			5.28	
t_{90}/min		12.33			12.55	
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/(g · cm ⁻³)		1.158			1.162	
邵尔 A 型硬度/度	78	77	78	78	77	80
100%定伸应力/MPa	3.5	3.3	3.5	3.5	3.4	3.6
300%定伸应力/MPa	14.7	15.0	15.0	14.6	15.0	14.3
拉伸强度/MPa	18.3	18.4	17.8	17.8	18.8	17.7
拉断伸长率/%	365	367	351	362	378	372
拉断永久变形/%	8	8	8	8	8	8
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)		44			41	
回弹值/%		35			35	
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度		82			84	
100%定伸应力/MPa		5.7			6.1	
拉伸强度/MPa		16.0			16.3	
拉断伸长率/%		248			248	
拉断永久变形/%		4			4	
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)		37			36	
回弹值/%		37			37	

2.4 批量试验

根据大配合试验结果,进行批量应用试验,结果见表 5。可以看出:在未硫化胶性能方面,与进口低顺式 BR 胶料相比,国产 BR A45RE 胶料的门尼焦烧时间稍短,其余性能相差不大;在硫化胶性能方面,与进口低顺式 BR 胶料相比,国产 BR A45RE 胶料的定伸应力稍小、拉断伸长率稍大,其余性能相差不大。

2.5 工艺性能

在销钉式冷喂料双复合挤出机上进行半成品挤出及工艺性能对比试验。在相同挤出线速度下,与进口低顺式 BR 胶料相比,国产 BR A45RE

胶料挤出温度、电流等指标没有明显变化;挤出半成品表面光滑、无气泡,尺寸稳定,断面致密;半成品成型过程中接头黏性较好,成型胎坯在硫化前的存放过程中未出现胎圈护胶接头开裂现象,硫化后轮胎外观质量正常。

2.6 成品轮胎性能

使用国产 BR A45RE 试制了一批 12R22.5 DSR266(16PR)成品轮胎,随机抽取 1 条试验轮胎进行了室内胎圈耐久性能试验,结果见表 6。可以看出,采用 BR A45RE 试制的轮胎胎圈耐久性能较采用进口低顺式 BR 制造的轮胎好。

(下转第 23 页)

正常,而综合耐老化性能优于正常产品。

RD 胶料,防老剂 CX-40 体现出防老剂 CX-40 较强的综合防护性能。

- 3 结论
- (1)从小配合试验和大配合试验都可以看出,防老剂 CX-40 胶料的硫化特性、物理性能、耐磨性能和耐热氧化性能与防老剂 RD 胶料相当。

(2)防老剂 CX-40 胶料的耐屈挠性能、耐天候老化性能和耐臭氧老化性能明显优于防老剂

(3)在成品试验中,防老剂 CX-40 胶料制备的自行车轮胎表现出较好的耐老化性能。

(4)防老剂 CX-40 的价格低于防老剂 RD,防老剂 CX-40 胶料的成本比防老剂 RD 胶料低 0.05 元 · L⁻¹,在大规模的工业生产中具有一定的经济效益。

~~~~~

(上接第 16 页)

| 表 5 批量试验结果                    |      |             |      |      |          |      |
|-------------------------------|------|-------------|------|------|----------|------|
| 项 目                           |      | 国产 BR A45RE |      |      | 进口低顺式 BR |      |
| 门尼焦烧时间 t <sub>5</sub> (127 ℃) |      | 22.73       |      |      | 25.82    |      |
| 硫化仪数据(151 ℃)                  |      |             |      |      |          |      |
| M <sub>H</sub> /(dN · m)      |      | 26.21       |      |      | 25.18    |      |
| M <sub>L</sub> /(dN · m)      |      | 4.46        |      |      | 4.37     |      |
| t <sub>10</sub> /min          |      | 7.76        |      |      | 7.69     |      |
| t <sub>90</sub> /min          |      | 17.60       |      |      | 16.44    |      |
| 硫化时间(151 ℃)/min               | 20   | 30          | 40   | 20   | 30       | 40   |
| 密度/(g · cm <sup>-3</sup> )    |      | 1.153       |      |      | 1.159    |      |
| 邵尔 A 型硬度/度                    | 77   | 78          | 78   | 77   | 77       | 78   |
| 100%定伸应力/MPa                  | 3.7  | 3.8         | 3.9  | 4.2  | 4.3      | 4.3  |
| 300%定伸应力/MPa                  | 15.3 | 15.5        | 15.9 | 17.2 | 17.9     | 17.3 |
| 拉伸强度/MPa                      | 19.1 | 19.8        | 19.1 | 19.6 | 19.6     | 18.7 |
| 拉断伸长率/%                       | 370  | 378         | 352  | 342  | 334      | 323  |
| 拉断永久变形/%                      | 4    | 4           | 4    | 8    | 4        | 4    |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> )  |      | 44          |      |      | 42       |      |
| 回弹值/%                         |      | 37          |      |      | 37       |      |
| 100 ℃×48 h 老化后                |      |             |      |      |          |      |
| 邵尔 A 型硬度/度                    |      | 83          |      |      | 83       |      |
| 100%定伸应力/MPa                  |      | 7.3         |      |      | 7.8      |      |
| 拉伸强度/MPa                      |      | 18.1        |      |      | 17.9     |      |
| 拉断伸长率/%                       |      | 245         |      |      | 212      |      |
| 拉断永久变形/%                      |      | 4           |      |      | 4        |      |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> )  |      | 42          |      |      | 36.2     |      |
| 回弹值/%                         |      | 37.9        |      |      | 37.7     |      |

| 表 6 12R22.5 DSR266 轮胎胎圈耐久性能 |             |          |
|-----------------------------|-------------|----------|
| 项 目                         | 国产 BR A45RE | 进口低顺式 BR |
| 累计行驶时间/h                    | 81.10       | 79.27    |
| 累计行驶里程/km                   | 2433        | 2378     |
| 试验结束状况                      | 胎圈裂         | 胎圈裂      |

注:按企业标准 DST/QAC 7.3—03709 试验,试验条件:轮胎充气压力 600 kPa,试验负荷 6700 kg(标准负荷的 200%),试验速度 30 km · h<sup>-1</sup>。

3 结语

国产低顺式 BR A45RE 在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中的应用试验表明,与进口低顺式 BR 胶料相比,国产 BR A45RE 的胶料加工性能、物理性能以及成品轮胎性能相当。我公司已在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中批量使用国产低顺式 BR A45RE。