

# 稀土异戊橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用研究

周志峰,李花婷,张新军,马维德  
(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

**摘要:**研究稀土异戊橡胶(NdIR)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中部分替代天然橡胶(NR)。结果表明,与NR胶料相比,NdIR用量为20~40份的NR/NdIR并用胶的混炼工艺性能、自黏性和混炼胶强度接近,硫化胶的物理性能相当或有所改善。在全钢载重子午线轮胎胎面胶中可用20~40份NdIR等量替代NR。

**关键词:** 稀土异戊橡胶;天然橡胶;全钢载重子午线轮胎;胎面胶

顺式1,4-结构聚异戊二烯,即异戊橡胶(IR)因其分子结构和性能与天然橡胶(NR)接近,是NR的最佳替代胶种,适用于轮胎、胶鞋、胶带和胶管等制品。但由于全钢载重子午线轮胎要求胎面混炼胶自黏性好和强度高,硫化胶定伸应力大以及抗撕裂性能、抗切割性能和抗刺扎性能好,因而限制了IR在全钢载重轮胎中的大量应用,目前IR仅在半钢载重子午线轮胎和斜交轮胎胎面胶、胎体胶和带束层胶中部分替代NR<sup>[1-4]</sup>。新型高性能IR开发及其替代NR的研究已成为轮胎工业的重要课题<sup>[5-10]</sup>。

中国石化北京化工研究院燕山分院成功开发出不同门尼黏度的窄相对分子质量分布新型稀土异戊橡胶(NdIR)。本课题探讨NdIR在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的适用性。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR,牌号SMR20,马来西亚产品;NdIR,顺式含量98%,相对分子质量远大于45万,相对分子质量分布指数小于3,门尼黏度[ML(1+4)100℃]70,中国石化北京化工研究院燕山分院产品;其他均为轮胎工业常用原材料。

### 1.2 试验配方

基本配方:生胶,100;补强填充剂,55;硫化剂,3;其它,15;合计,173。1#,2#,3#,4#,5#试验配方的NR/NdIR并用比分别为100/0,80/20,70/30,60/40,50/50。

### 1.3 试样制备

胶料采用二段混炼工艺。一段混炼在1.57 L本伯里密炼机中进行,初始温度为80℃,转子转速为80 r·min<sup>-1</sup>,混炼工艺为:生胶塑炼→小料、2/3炭黑→清扫→剩余炭黑和小料→排胶,排胶温度不能高于155℃,总混炼时间不超过6.5 min。

二段混炼在XK-160型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通6次→下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化温度为151℃。

### 1.4 性能测试

混炼胶门尼黏度采用M200E型门尼黏度计(北京友深电子仪器有限公司产品)测试;混炼胶硫化特性采用C2000E型硫化仪(北京友深电子仪器有限公司产品)测试;混炼胶自黏性采用胶料自黏性测试仪(北京万汇一方科技发展有限公司)

司产品)测试,试验压合时间 5 s;硫化胶抗切割性能采用抗切割试验机(北京万汇一方科技发展有限公司产品)测试,试验转速  $725 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,打击速度  $120 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$ ,时间 15 min;硫化胶动力学性能采用 DMTA-IV 型黏弹谱仪(美国 Rheometric Scientific 公司产品)测试,试验温度  $-80 \sim +100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,频率 10 Hz,温升速率  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,形变 0.2%;其它性能按相应国家或行业标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混炼胶性能

#### 2.1.1 混炼工艺性能

一段密炼中, NR/NdIR 并用胶混炼及结团

性较好。二段开炼中, NR/NdIR 并用胶包辊性良好,配合剂也易于混合,挤出胶片光泽度良好,收缩率小于 NR 胶料,这说明并用胶挤出尺寸稳定性好,也是 NdIR 加工性能优势之一。

#### 2.1.2 门尼黏度和硫化特性

混炼胶的门尼黏度和硫化特性见表 1。可以看出,与 NR 胶料相比, NdIR 用量不超过 40 份的 NR/NdIR 并用胶门尼黏度增大,门尼焦烧时间  $t_5$  和正硫化时间  $t_{90}$  缩短,  $M_L$ ,  $M_H$ ,  $t_{s1}$  和  $t_{10}$  相差不大。

从混炼胶性能可知,微观结构和宏观结构的差异导致 NR/NdIR 并用胶与 NR 胶料的硫化特性有一定差异,但通过调整配方可以减小这种差异。

表 1 混炼胶的门尼黏度和硫化特性

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方	5# 配方
门尼黏度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$ ]	51	53	58	60	60
门尼焦烧时间(120 $^\circ\text{C}$ )					
$t_5/\text{min}$	28	26	26	27	32
$\Delta t_{30}/\text{min}$	5	7	7	7	7
硫化仪数据(151 $^\circ\text{C}$ )					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.19	10.04	9.97	10.60	10.09
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	35.2	33.36	37.22	33.61	29.16
$t_{s1}/\text{min}$	3.10	3.18	3.08	3.47	4.12
$t_{10}/\text{min}$	4.27	4.45	4.35	4.77	5.40
$t_{90}/\text{min}$	9.62	7.22	9.42	7.60	8.25

#### 2.1.3 结合胶含量

结合胶含量反映填料对橡胶的亲合力,显示填料对胶料的补强性能。按照公开文献<sup>[11]</sup>测试方法测定混炼胶的结合胶含量,结果见表 2。可以看出, NdIR 用量不超过 30 份, NR/NdIR 并用胶的结合胶含量与 NR 胶料接近; NdIR 用量达到 40 份后,并用胶的结合胶含量比 NR 胶料大。究其原因, NR 的非橡胶组分含有大量极性分子,这些极性分子吸附填料中的极性填料,占据填料

表面的空隙,限制橡胶与填料的渗透结合,因此 NR 胶料的结合胶含量较低。 NdIR 用量不超过 30 份时,并用胶的 NR 用量较大,并用胶的结合胶含量与 NR 胶料接近。 NdIR 用量达到 40 份后,并用胶中极性分子含量减小,橡胶与填料结合的作用力增大,结合胶含量随之增大;此外, NdIR 混炼时易氧化断链,形成活性自由基,这些自由基又能与填料表面发生较强的吸附而形成结合胶,也有利于提高并用胶的结合胶含量。

试验表明,通过调整配方可以使 NdIR/NR 并用胶获得更大填料-橡胶作用力,从而提高胶料的补强效应。

#### 2.1.4 强度

混炼胶强度可用拉伸强度和屈服强度表征。混炼胶的强度试验结果见表 3。可以看出,与 NR

表 2 混炼胶的结合胶含量 %

配方编号	数值	配方编号	数值
1#	9.78	4#	17.4
2#	10.9	5#	16.2
3#	7.65		

表3 混炼胶强度

MPa

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方	5# 配方
拉伸强度	1.208	1.274	1.317	1.271	0.655
屈服强度	0.206	0.242	0.255	0.301	0.250

胶料相比,NdIR 用量不超过 40 份的 NR/NdIR 并用胶的拉伸强度和屈服强度较高,NdIR 用量为 50 份的并用胶拉伸强度降低近 50%,但试验时仍有明显的拉伸结晶现象。这一点与 NR/SBR 并用胶不同,SBR 用量为 50 份时 NR/SBR 并用胶几乎没有拉伸结晶现象,说明在常温下 IR 比 SBR 更能产生诱导结晶作用。

混炼胶强度对全钢载重子午线轮胎的加工成型十分关键,混炼胶强度较大,可以保证未硫化坯胎在成型、存贮过程中所需的挺性,避免胎坯变软、塌陷等问题。

### 2.1.5 自黏性

混炼胶的自黏性见表 4。可以看出,NR/NdIR 并用胶的自黏性良好,与 NR 胶料基本相当。

## 2.2 硫化胶性能

### 2.2.1 溶胀指数

可以用溶胀指数来表征硫化胶的交联密度,溶胀指数越小,表示交联密度越大。硫化胶的溶胀指数见表 5。可以见出,NR/NdIR 并用胶的交

表4 混炼胶的自黏性

N

配方编号	数值	配方编号	数值
1#	2.64	4#	2.53
2#	—	5#	2.73
3#	2.81		

表5 硫化胶的溶胀指数

配方编号	数值	配方编号	数值
1#	2.75	4#	2.74
2#	2.77	5#	2.81
3#	2.71		

注:胶料硫化条件为 151 °C × 30 min。

联密度与 NR 胶料相当。

### 2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表 6。可以看出,与 NR 胶料相比,NR/NdIR 并用胶的硬度、100%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、弹性相近,耐磨性能较好,生热略有升高,这是并用胶良好的填料补强效应(结合胶含量较大)和拉伸应变

表6 硫化胶的物理性能

MPa

项 目	1# 配方		2# 配方		3# 配方		4# 配方		5# 配方	
硫化时间(151 °C)/min	30	50	30	50	30	50	30	50	30	50
邵尔 A 型硬度/度	67	68	67	68	68	67	68	68	67	67
100%定伸应/MPa	3.28	3.32	3.28	3.39	3.38	3.65	3.68	3.56	3.13	3.01
300%定伸应/MPa	15.2	14.9	14.6	14.8	14.8	15.7	14.9	14.5	13.3	13.3
拉伸强度/MPa	27.4	26.0	27.5	27.2	27.6	27.5	27.1	25.1	26.5	27.6
拉断伸长率/%	525	495	546	516	529	519	526	497	549	573
拉断永久变形/%	18	15	19	14	18	19	20	14	17	20
撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> )	108		109		118		108		104	
回弹值/%	43		45		45		41		44	
阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>	0.232		0.210		0.199		0.229		0.209	
压缩疲劳生热 <sup>1)</sup> /°C	26.4		28.2		27.1		27.9		28.8	
切割试验质量损失率/%	2.90		1.84		3.01		1.58		2.76	
屈挠裂口次数/万次										
1 级裂口	1.5		4.5		3.0		1.5		3.0	
6 级裂口	15.0		22.5		15.0		15.0		18.0	

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 °C。

结晶效应所致。

也可以看出,并用胶的撕裂性能、抗切割性能、耐屈挠性能等并不随 NR/NdIR 并用比递增出现较规律的变化,这与 NR/SBR 和 NR/BR 并用胶的性能变化趋势不同, NR/SBR 和 NR/BR 并用胶的性能随并用比的变化而规律变化<sup>[12]</sup>。分析认为, NR/NdIR 并用胶的性能变化影响因素较复杂。首先,在生胶结构上, SBR 或 BR 分子结构与 NR 完全不同,因此并用胶体现出 SBR 或 BR 分子结构的性能特点,并随并用比的变化,性能明显变化。而 IR 分子结构与 NR 相同,在很多性能上是没有根本区别的;其次, IR 和 NR 在混炼时均会发生分子链断链(这与 SBR 或 BR 不同),导致橡胶网络进一步复杂化,因为橡胶分子链不仅发生断裂,也会重新结合;最后,在硫化时因双键浓度分布不同, SBR 或 BR 与 NR 很难实

现共硫化,但从理论上讲, NR 和 IR 的双键浓度分布相当,且 IR 与 NR 相容性良好, IR 与 NR 有可能实现共硫化。

总体而言,采用适当的并用比并调整配方, NR/NdIR 并用胶性能可达到良好的平衡,达到 NR 胶料的性能水平。

### 2.2.3 耐热老化性能

硫化胶的耐热老化性能见表 7。可以看出, NR/NdIR 并用胶的耐热老化性能与 NR 相近。

### 2.2.4 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能见表 8。其中,  $T_g$  为玻璃化温度。可以看出, NR/NdIR 并用胶的  $T_g$  与 NR 相近, 0 °C 时的  $\tan\delta$  基本一致, 60 °C 时的  $\tan\delta$  也相差不大, 这表明 NR/NdIR 并用胶具有与 NR 胶料相当的动态力学性能, 使用性能稳定。

表 7 硫化胶 100 °C × 48 h 老化后的性能

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方	5# 配方
拉伸强度/MPa	18.9	19.5	18.8	18.6	15.5
变化率/%	-31.0	-29.1	-31.8	-31.3	-41.5
拉伸伸长率/%	314	326	304	326	256
变化率/%	-40.2	-40.3	-42.5	-38.0	-53.3
撕裂强度/MPa	45	51	42	44	41
变化率/%	-58.3	-53.2	-64.4	-59.3	-60.6

注:硫化条件 151 °C × 30 min。

表 8 硫化胶的动态力学性能

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方	5# 配方
$T_g$ / °C	-38	-37	-37	-37	-37
0 °C 时的 $\tan\delta$	0.225	0.229	0.217	0.221	0.223
60 °C 时的 $\tan\delta$	0.174	0.174	0.158	0.160	0.167

注:同表 7。

## 3 结论

NdIR 部分替代 NR 用于全钢载重子午线轮胎胎面胶的研究表明:与 NR 胶料相比,当 NdIR 用量 20~40 份时, NR/NdIR 并用胶的混炼工艺性能、自黏性和混炼胶强度接近,硫化胶的物理性能相当或有所改善。用 20~40 份 NdIR 等量替代 NR 可满足全钢载重子午线轮胎胎面胶的工艺性能和物理性能要求。

## 参考文献:

- [1] 傅彦杰,刘润祺,龚怀耀,等.俄罗斯异戊橡胶性能试验[J].橡胶工业,1995,42(3):140-143.
- [2] 魏廷贤. IR 在轮胎胶料中的应用[J].轮胎工业,2002,22(6):341-343.
- [3] 叶李青,任福君,贺惠英,等. IR 在轿车子午线轮胎带束层胶中的应用[J].轮胎工业,2008,28(9):539-542.
- [4] 孙文会. 聚异戊二烯橡胶在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用研究[J].橡胶科技市场,2010,(24):14-16.
- [5] 于琦周,李柏林,李桂连,等.相对分子质量对稀土异戊橡胶

- 性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(4): 4-7.
- [6] 于琦周, 李柏林, 张新惠, 等. 国产稀土异戊橡胶的性能 [J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(5): 7-11.
- [7] Philippe Laubry, Fanny Barbotin, Ulrich E, *et al.* Synthetic branched polyisoprenes and process for obtaining them[P]. USA; USP 20050261453, 2005-11-24.
- [8] Adel Farhan halasa, Wen-liang Hsu, Ulrich E, *et al.* Synthetic polyisoprene rubber[P]. USA; USP 20050137338, 2005-06-23.
- [9] Adel Farhan halasa, Wen-liang Hsu, Ulrich E, *et al.* Synthetic polyisoprene rubber[P]. USA; USP 20060074207, 2006-04-06.
- [10] Eiju Suzuki. Rubber composition and tire using the same [P]. USA; USP 20080190532, 2008-08-14.
- [11] 王雪飞, 周志诚, 周淑华, 等. 原位接枝改性炭黑补强 NR 结构与性能的研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(1): 5-9.
- [12] 赵红娟. 不同组分及硫化条件对轮胎胎面胶料物理性能的影响[J]. 橡胶参考资料, 2001, 31(3): 24-29.

## 行业动态

### 双星东风轮胎总公司 5 项核心技术通过鉴定

双星集团双星东风轮胎总公司科技成果鉴定会日前召开。十堰市科技局、青岛科技大学、山东省橡胶行业协会、湖北汽车工业学院、十堰职业技术学院、十堰市东森密封件有限公司和双星集团技术开发中心等单位的领导和专家参与鉴定。

与会领导及专家一致认为:双星东风轮胎总公司彩色轮胎的开发与研制、新型节能低温混炼系统工艺技术的开发、半钢子午线轮胎胎面胶条缠绕系统的研制 3 个项目达到国际先进水平;高性能 30 和 25 系列半钢子午线轮胎的开发与研制、多机种复合联动线的研制 2 个项目达到国内领先水平。双星东风轮胎总公司所申报的 5 个项目均通过鉴定。

彩色轮胎的开发与研制突破了轮胎为黑色的

传统模式,引领轮胎工业发展新潮流。新型节能低温混炼系统工艺技术使混炼胶均匀性和生产效率提高,轮胎耐磨性改善。半钢子午线轮胎胎面胶条缠绕系统改变了成型工艺,推动了半钢子午线轮胎加工工艺技术进步,降低了劳动强度,实现了减员增效。多机种复合联动线减少了炼胶次数,延长了低温下混炼时间,大大提升了炭黑的分散性能、胶料的物理性能和动态力学性能等。半钢子午线轮胎胎面胶条缠绕系统和多机种复合联动线已综合应用到半钢子午线轮胎部件的批量生产,轮胎产品质量稳定、可靠,推动了半钢子午线轮胎加工设备的进步,具有推广价值。高性能 30 和 25 系列半钢子午线轮胎耐久性能改善,胎肩及胎圈脱空、胎圈裂等质量问题减少。

王开良 张贞勇

### REACH 法规限制物质将扩展

欧盟 REACH 法规自 2008 年 6 月 1 日正式实施起,便成为轮胎产品进入欧盟市场的最大绿色障碍。对于组成轮胎的助剂类产品,需要完成 REACH 注册,由此,轮胎成品便要承担应对高关注度物质(SVHC)和多环芳烃(PAHs)的责任义务。

目前,REACH 法规候选物质还在更新中。在继 2012 年 6 月欧盟化学品管理署(ECHA)发

布第 7 批 SVHCD 的 13 种物质以后,欧盟方面还在一直寻找剩余的 SVHC,力图实现 2012 年末 REACH 法规候选物质清单物品更新到 136 种的要求。2012 年 9 月 3 日,ECHA 就 54 种拟进入第 8 批候选清单的物质进行 45 天的公众咨询。如果公众对这批物质不存在异议,再加上现有的 84 种物质,可以实现欧洲委员会将清单物品扩大到 136 种的要求。

程 繁