

钕系顺丁橡胶性能试验

杨树田

(辽宁轮胎集团有限责任公司, 朝阳 122009)

摘要 对钕系顺丁橡胶(NdBR)进行生胶和胶料性能试验,并与常规使用的镍系顺丁橡胶(NiBR)进行对比。结果表明,NdBR相对分子质量明显高于NiBR,且胶料耐热氧化性优于NiBR。针对轮胎胎面胶配方中掺用50份NdBR-3后其胶料加工性能不如NiBR的问题,改变加工条件,使其加工性能达到或超过NiBR,硫化胶耐磨性、耐疲劳性能和耐屈挠龟裂性能以及耐热空气老化性能优于NiBR,用其制做9.00-20里程试验轮胎,其耐磨性比NiBR对比轮胎提高16.9%。

关键词 BR,钕系顺丁橡胶,镍系顺丁橡胶,门尼粘度,加工性能,耐磨性

随着我国高等级公路和汽车工业的迅速发展,对提高轮胎抗湿滑性、降低滚动阻力及保护环境方面提出了更高的要求,因此,选择合适的轮胎胶种是十分重要的。

据文献[1]介绍,钕系顺丁橡胶(NdBR)具有较好的抗湿滑性和较低的滚动阻力,硫化胶综合物理性能较好,其中耐热空气老化性、耐磨性、耐疲劳性能优于传统使用的镍系顺丁橡胶(NiBR)^[2]。

辽宁轮胎集团有限责任公司对锦州石油化工公司研究开发的NdBR工业化产品进行了性能试验,并与轮胎工业广泛使用的NiBR进行了对比与评价。

1 实验

1.1 主要原材料

NiBR和NdBR为锦州石油化工公司产品,其中NiBR为1997年3月产品,牌号为BR9000,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为48.0;NdBR为1981年采用溶液聚合技术生产的产品,牌号为BR9100,门尼粘度[ML(1+4)100℃]:NdBR-1为35.5,NdBR-2为40.5,NdBR-3为45.5。

1.2 试验配方

(1)硫化胶试验配方为:BR 100;硫黄

1.5;促进剂CZ 0.9;氧化锌 4;硬脂酸 2;防老剂A 1.0;炭黑N330 50。

(2)胎面胶试验配方为:NR 50;NdBR-3(或NiBR) 50;硫黄 1.0;促进剂NOBS 0.95;氧化锌 4.0;硬脂酸 3.0;防老剂4010NA 1.0;防老剂A 1.5;芳烃油 5.0;石蜡 1.0;炭黑 50。

1.3 试验方法

(1)不溶物质量分数。分别取一小块NdBR和NiBR,在室温(26℃)下,置于甲苯溶液(质量分数为0.002)中溶解12h后,进行超滤(温度为46℃,微孔超滤膜孔径为0.45μm)。超滤前后从乌氏粘度计流出的时间为 t_1 和 t_2 , t_2 表征粘均相对分子质量的大小, t_2 越大,粘均相对分子质量越大,($t_1 - t_2$)表征不溶物质量分数,即($t_1 - t_2$)越大,不溶物质量分数越大。

(2)热稳定性。将NdBR-3和NiBR分别制成2mm厚的哑铃状试样,放置于100℃的热空气老化箱内,老化时间为5,10,15和20h,然后计算出凝胶的质量分数,观察变化规律,研究其热稳定性。

(3)其它试验均按有关国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 胶样的化学分析

2.1.1 挥发分质量分数和总灰分质量分数

挥发分质量分数和总灰分质量分数的测定结果见表1。由表1可见,NdBR挥发分以NdBR-1最小,NdBR-2最大。与NiBR比较,

作者简介 杨树田,男,1957年出生。高级工程师。大学本科(函授)毕业。主要从事橡胶配方设计,新型原材料开发应用等方面的技术工作。曾于1996年获得全国化工优秀质量管理成果一等奖,并被授予辽宁省经济建设服务先进个人称号和奖章,1997年获得辽宁省职工自学成才奖,吉林省长春市科技进步一等奖。已发表论文61篇。

表 1 总灰分和挥发分质量分数测定

胶 样	挥发分质量	总灰分质量	外 观
	分数 $\times 10^2$	分数 $\times 10^2$	
NdBR-1	0.14	0.66	深黄色块状
NdBR-2	0.40	1.18	中黄色块状
NdBR-3	0.22	0.65	深黄色块状
NiBR	0.08	0.02	乳白色块状

NdBR 的挥发分质量分数大。从总灰分质量分数分析,NdBR-3 最小,NdBR-2 最大,且 NdBR 的总灰分质量分数比 NiBR 大得多。

2.1.2 不溶物质量分数

不溶物质量分数的测定结果见表 2。由表 2 可见,NdBR 的 t_2 明显大于 NiBR,显示了 NdBR 具有较大相对分子质量的特点,其中,NdBR-3 胶样 t_2 最大,即相对分子质量较大,且 NdBR 的($t_1 - t_2$)值明显大于 NiBR。

表 2 各胶样不溶物测试结果

胶 样	t_1	t_2	$t_1 - t_2$
NdBR-1	264.2	219.6	44.6
NdBR-2	272.2	220.6	51.6
NdBR-3	280.5	230.0	50.5
NiBR	234.9	219.5	15.4

注:1) 26℃时溶液从乌氏粘度计流出的时间 $t_0 = 144.6$ s;2) NdBR-1 有不溶小颗粒,NdBR-2 摇晃才溶。

2.1.3 热稳定性

老化后 NdBR-3 和 NiBR 的凝胶质量分数的测定结果见表 3。由表 3 可见,随着热空气老化时间的延长,凝胶质量分数逐渐增大,其中 NdBR-3 凝胶质量分数远远低于 NiBR,这表明 NdBR-3 热稳定性明显优于 NiBR。

表 3 NdBR-3 和 NiBR 的凝胶质量分数

老化时间/h	NdBR-3	NiBR
5	0.390	0.541
10	0.450	0.567
15	0.482	0.587
20	0.521	0.679

2.2 胶料物理性能

对 NdBR-1,NdBR-2,NdBR-3 和 NiBR 硫化胶物理性能进行试验,结果见表 4。由表 4 可见,NdBR 的 M_L 随着门尼粘度的增大而增大, M_H , t_{10} 和 t_{90} 与 NiBR 相近,强伸性能和抗疲劳性能优于 NiBR,这与有关文献^[3]报道是一致的。与 NiBR 相比,NdBR 具有较好的耐热空气老化性,其中 NdBR-3 最好。

表 4 NdBR 各胶样胶料物理性能

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-3	NiBR
硫化仪数据(147℃)				
$M_L/(N \cdot m)$	2.05	2.14	2.32	1.87
$M_H/(N \cdot m)$	7.49	6.58	7.60	7.72
t_{10}/min	4.7	5.1	4.7	4.7
t_{90}/min	10.6	10.7	10.7	11.2
硫化胶物理性能(145℃×30 min)				
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.12	1.12	1.12	1.12
拉伸强度/MPa	16.4	17.1	15.2	15.0
扯断伸长率/%	417	451	413	419
300%定伸应力/MPa	10.4	10.0	9.0	9.3
扯断永久变形/%	3.6	4.8	4.0	4.8
邵尔 A 型硬度/度	65	62	65	65
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.045	0.037	0.043	0.043
200%拉伸疲劳				
寿命/次	3 617	849	3 257	1 797
回弹值/%	46	45	48	45
热空气老化后(100℃×72 h)				
拉伸强度/MPa	8.5	10.4	11.8	9.8
扯断伸长率/%	200	222	234	218
扯断永久变形/%	1.2	1.6	2.4	1.4
邵尔 A 型硬度/度	68	67	70	69

2.3 轮胎胎面胶加工工艺性能试验

采用轮胎胎面胶试验配方对 2 种混炼胶胎面挤出工艺性能进行试验,结果见表 5。由表 5 可见,含有 NdBR-3 的混炼胶胎面挤出工艺性能远不如 NiBR,挤出外观表面粗糙、破边。为提高塑性,将挤出温度降至 116℃,挤出机螺杆转速降至 $21 r \cdot min^{-1}$,上述情况没有明显改善。将其重新返炼,再次挤出后,NdBR-3 混炼胶获得与 NiBR 相同的挤出工艺性能。

表 5 两种混炼胶挤出工艺性能(第 1 次)

项 目	NdBR-3	NiBR
混炼胶塑性值	0.19	0.20
混炼胶填充因数	1.067	1.067
挤出温度/℃	138	135
挤出机螺杆转速/($r \cdot min^{-1}$)	34	34
返炼前胎面挤出外观质量	劣	优
返炼后胎面挤出外观质量	优	—

为提高 NdBR-3 混炼胶的填充因数,进行第 2 次挤出工艺性能试验,结果见表 6。由表 6 可见,当 NdBR-3 的混炼填充因数由 1.067 提高到 1.131 后,不仅明显改善了胎面挤出工艺性能,而且 NdBR-3 与炭黑的结合胶质量分数超过了 NiBR 的水平, M_L 亦达到了 NiBR 的水平。

此后采用相同的方法,多次进行胎面挤出

表 6 混炼胶胎面挤出工艺性能(第 2 次)

项 目	NdBR-3	NiBR
混炼胶填充因数	1.131	1.067
炭黑与橡胶结合胶质量分数	0.502 1	0.451 6
硫化仪数据(147 °C)		
$M_L/(N \cdot m)$	8.9	8.9
混炼胶塑性值	0.19	0.20
挤出温度/°C	124	120
挤出机螺杆转速/($r \cdot min^{-1}$)	28	28
胎面挤出时外观质量	优	优

工艺性能试验,结果表明提高NdBR-3混炼胶填充因数,可改善胎面挤出工艺性能,即改善了含NdBR-3混炼胶中炭黑的分散性,提高了硫化胶的耐磨性、耐疲劳性能和耐屈挠龟裂性能,热空气老化后的性能优于NiBR。辽宁轮胎集团有限责任公司用其制做9.00-20里程试验轮胎,其耐磨性比NiBR对比轮胎提高16.9%。

3 结论

(1)NdBR与NiBR相比,由于NdBR分子中顺式-1,4结构摩尔分数较大,相对分子质量及其分布特征不同,因此NdBR具有优异的抗湿滑性、耐磨性、抗疲劳性能及耐老化性能,又

有优越的耐热氧老化性及较低的滚动阻力。

(2)轮胎胎面胶配方中,NdBR-3用量为50份时,在相同的工艺条件下,挤出工艺性能远远不如NiBR。通过调整配方,提高混炼胶填充因数,改进混炼工艺,可以获得优异的挤出工艺性能,并使硫化胶耐老化、抗疲劳性能及耐磨性得到显著改善,这主要是由于炭黑与橡胶结合胶质量分数达到或超过NiBR水平所致。至于加入加工助剂对胶料挤出工艺性能的影响程度,尚需进一步验证。

致谢 本研究得到了北京橡胶工业研究设计院高级工程师刘润祺和其他有关同志的帮助和大力支持,特此表示感谢。

参考文献

- 1 傅彦杰,赵振华,曹振纲.国产稀土钕系BR性能研究.轮胎工业,1997,17(3):164
- 2 范汝良.橡胶配合加工技术讲座第3讲聚丁二烯橡胶.橡胶工业,1997,44(12):752
- 3 Lauretti E.采用钕系聚丁二烯橡胶改善轮胎耐疲劳性能.谭向东译.轮胎工业,1995,15(7):425

第十届全国轮胎技术研讨会论文

Experimental Study on NdBR Properties

Yang Shutian

(Liaoning Tire Group Co., Ltd. 122009)

Abstract An experimental study was made on the properties of raw NdBR and its compound by using conventional NiBR as control. The results showed that the molecular weight of NdBR was significantly higher than that of NiBR and the thermal-oxidative ageing property of NdBR compound was better than that of NiBR compound;the processibility of the tread compound with 50 parts of NdBR-3 was poorer than that of equivalent NiBR tread compound, but it could reach or exceed that of the latter by adjusting the processing conditions;the wear resistance, fatigue property, flexing crack resistance and hot air ageing property of NdBR vulcanizate were better than those of NiBR vulcanizate;the wear resistance of 9.00-20 test tire made with NdBR was 16.9% higher than that of NiBR control tire.

Keywords BR, NdBR, NiBR, Mooney-viscosity, processibility, wear resistance

日本合成橡胶扩大生产

英国《欧洲橡胶杂志》1998年180卷6期2页报道:

日本合成橡胶公司(JSR)计划扩大其茨木厂EPDM的生产能力。该项目计划投资2.5亿日元,约增加5000t生产能力,使该品牌

EPDM生产能力达到3万t,JSR总生产能力达到7万t。据国际合成橡胶协会(IISRP)统计,茨木厂生产能力为2万t,JSR八日市合成橡胶厂的生产能力为4.5万t。

(涂学忠译)