

钕系 BR 的基本特性与应用性能试验(续完)

傅彦杰¹, 乔三阳², 刘燕生³, 庄建东³, 赵冬梅³

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 中国石油锦州石油化工公司, 辽宁 锦州 121001; 3. 北京首创轮胎有限公司, 北京 100085)

中图分类号: TQ330.34; TQ333.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-8171(2001)04-0209-06

(接上期)

2.3.10 玻璃化温度(T_g)与结晶性

全 BR 和 BR/NR 并用胶的玻璃化温度与结晶性如表 11 所示。由表 11 可见, 4 个 NdBR 与 NiBR 的 T_g 几乎一致。由于 T_g 是其最低工作温度, 因而表明 5 个胶样具备基本一样的耐寒性。

全 BR 和 BR/NR 粘弹谱仪损耗因子温度谱如图 8 所示。由图 8 和表 11 可见, 在动态粘弹谱仪测得的损耗温度谱中, 以玻璃化转变高温侧弱峰出现位置所表征的结晶速度^[5], 各胶样间差异不大, 以弱峰高度表征的相对结晶量^[5]各胶样间尚有差异。

由于 BR/NR 并用胶多属于微观不均相混合体系, 因而会有两个分别与这两组分相对应的 T_g , 在确定 T_g 的损耗温度谱中, \tan 高峰值相为连续相, 低峰值相为分散相, 两相若有部分混溶时, 往往会使两相 T_g 相互靠拢。从表 11 与图 8 结果可以推断, 本试验各 BR 胶样在

与 NR 并用体系中, 与 NR 的混合状态可以说几乎一样。

2.3.11 动态力学性能

行驶中的汽车轮胎主要承受交变应力作用, 与经受缓慢而非振荡的外力作用、反映应力与应变关系的静态力学性能不同, 动态力学性能则是讨论橡胶在周期性外力作用下作周期变形时, 应力、应变、损耗与时间温度等因素之间的关系。轮胎的牵引性、滚动性、转向性、耐磨性等特性, 均取决于轮胎材料的动态力学性能, 可从实验室测得胶料的动态力学性能预测和评估轮胎的实用性能^[6]。

图 9 示出了各胶样在两种配合胶料中以粘弹谱仪所测得的动态力学温度谱, 表 12 则示出了通过粘弹谱仪测定结果所预测的轮胎各项性能。两种配合均显示 NdBR 具有比 NiBR 更佳滚动性、低生热性和高速行驶性, 其中 NdBR-T 与 NdBR-47 具有相近的水平, 这与前述滚动阻力与生热性的实测结果完全相符。干牵

表 11 全 BR 和 BR/NR 并用胶的玻璃化温度(T_g)与结晶性

项 目	NiBR	NdBR-41	NdBR-47	NdBR-53	NdBR-T
全 BR					
玻璃化温度(T_g)/	- 90.6	- 90.6	- 90.7	- 90.8	- 90.7
T_g 时的 \tan	0.283	0.627	0.257	0.322	0.436
结晶开始温度/	- 60.7	- 54.6	- 60.7	- 57.8	- 60.7
弱峰高度	0.023	0.007	0.023	0.022	0.014
BR/NR 并用胶					
BR 相温度/	- 90.7	- 90.8	- 90.8	- 90.8	- 90.7
BR 相 T_g 时的 \tan	0.101	0.089	0.083	0.087	0.102
NR 相温度/	- 54.7	- 54.7	- 54.8	- 54.8	- 54.7
NR 相 T_g 时的 \tan	0.552	0.482	0.474	0.488	0.502

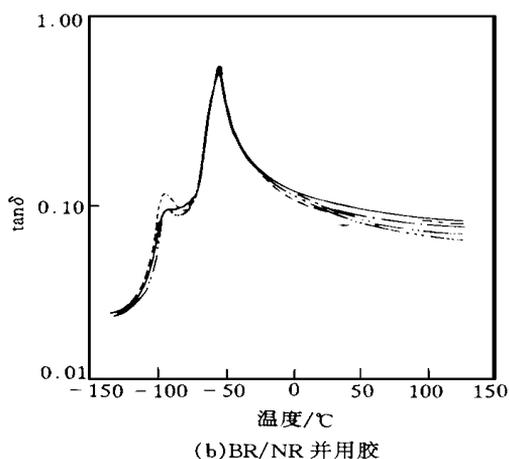
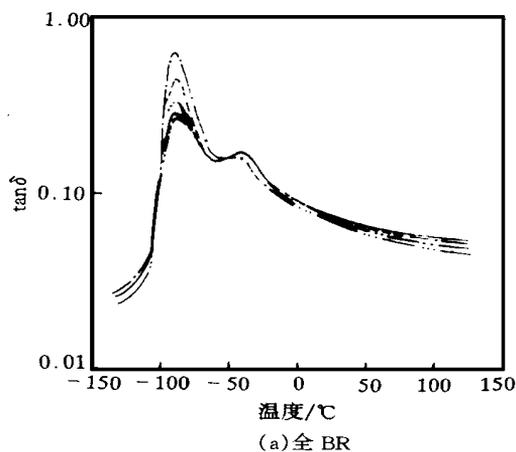


图 8 粘弹谱仪损耗因子温度谱

— NiBR; ⊗ — NdBR-41; ⊗ ⊗ — NdBR-47;
 ⊗ ⊗ ⊗ — NdBR-53; - - - NdBR-T;

引性与干操纵性和抗干滑性的实测结果相近,但湿牵引性与湿操纵性则与抗湿滑性的实测结果相差甚大。至于其它预测结果各胶样在两种配合中也各有不同,但这些差异似乎并不十分明显。

胶料的动态力学性能强烈地依赖诸如温度、频率和应变振幅等测试条件。以孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪进行的动态力学性能测定中,对所试胶样在两种配合胶料中分别进行了温度、频率和振幅的扫描对比,3 种因素所选定的试验范围,基本可模拟汽车轮胎在实际行驶中的速度、温升与荷载由低到高的水平范围。另外,在上述各种因素扫描中,同时还进行了胶料快速老化前后动态性能(如 G' 与 $\tan \delta$) 的比较,它可以模拟胶料在轮胎使用初期

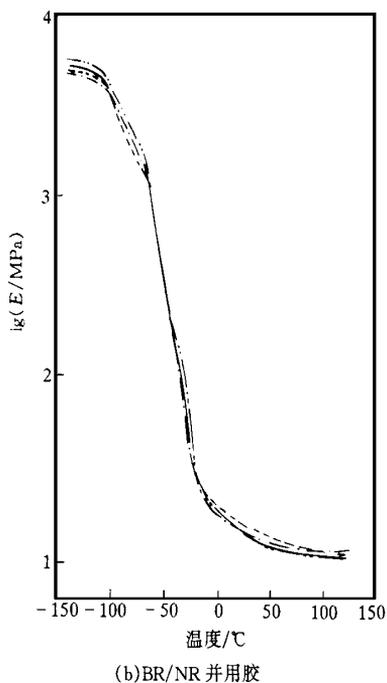
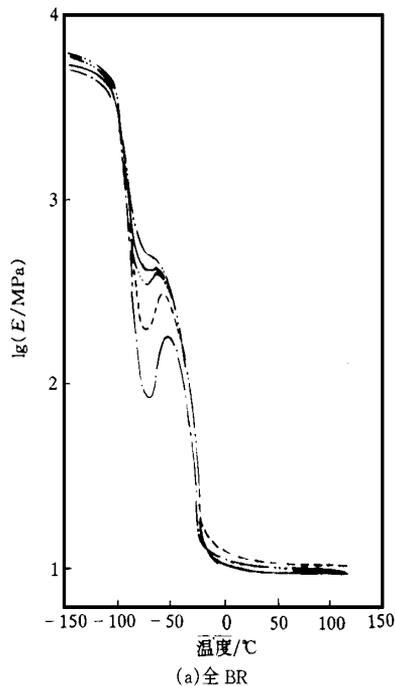


图 9 粘弹谱仪复合模量温度谱

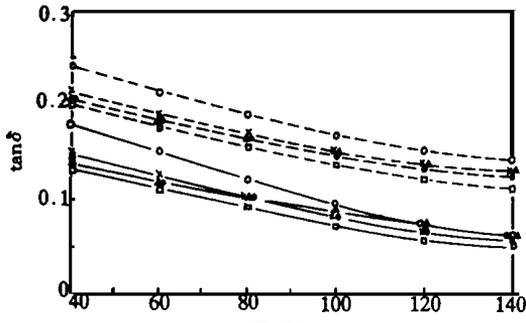
注同图 8

与后期动态力学性能的变化趋势。 $\tan \delta$ 是胶料损耗模量 (G'') 与弹性模量 (G') 之比,是滞后性的一种量度,因而也是一种橡胶胶料在变形过程中能量损耗的量度。上述试验的测定结果见图 10 ~ 15。

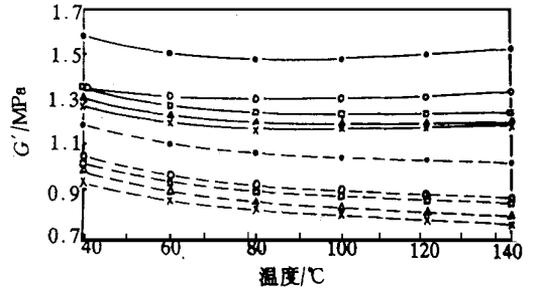
表 12 全 BR 和 BR/NR 由动态粘弹性能预测的胎面胶特性

胎面胶特性	粘弹性预测参数		胶 样				
	参数 ¹⁾	期望方向	NiBR	NdBR-41	NdBR-47	NdBR-53	NdBR-T
全 BR							
滚动阻力、生热性、高速行驶性	75 下的 $\tan \delta$ ²⁾	低	0.119	0.101	0.102	0.093	0.096
湿牵引性和湿操纵性	0 下的 \tan	高	0.080	0.085	0.081	0.076	0.081
干牵引性	25 下的 \tan	高	0.063	0.076	0.074	0.070	0.068
干操纵性	25 下的 E	高	9.2	10.7	10.3	9.9	11.8
冰雪面牵引性	-25 下的 E	低	21.1	13.0	26.1	23.5	18.3
转向因数	25 下的 E	高	9.2	10.7	10.3	9.9	11.8
耐磨性	T_g	低	-90.6	-90.6	-90.7	-90.8	-90.7
乘坐舒适性	25 下的 E	低	9.2	10.7	10.3	9.9	11.8
BR/NR 并用胶							
滚动阻力、生热性、高速行驶性	75 下的 $\tan \delta$ ²⁾	低	0.182	0.186	0.172	0.168	0.177
湿牵引性和湿操纵性	0 下的 \tan	高	0.106	0.094	0.102	0.093	0.098
干牵引性	25 下的 \tan	高	0.092	0.090	0.085	0.082	0.096
干操纵性	25 下的 E	高	13.2	14.8	14.1	12.8	15.4
冰雪面牵引性	-25 下的 E	低	30.6	55.8	53.8	43.8	38.5
转向因数	25 下的 E	高	13.2	14.8	14.1	12.8	15.4
耐磨性	T_g ³⁾	低	-54.7	-54.7	-54.8	-54.8	-54.7
乘坐舒适性	25 下的 E	低	13.2	14.8	14.1	12.8	15.4

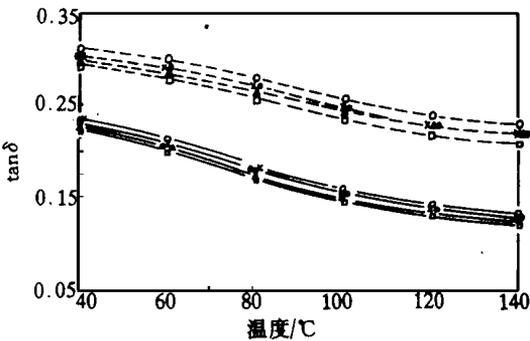
注:1) \tan 为损耗因子, E 为复合模量, T_g 为玻璃化温度;2) 由 RPA 测得;3) 所列数据为 NR 相的 T_g 。



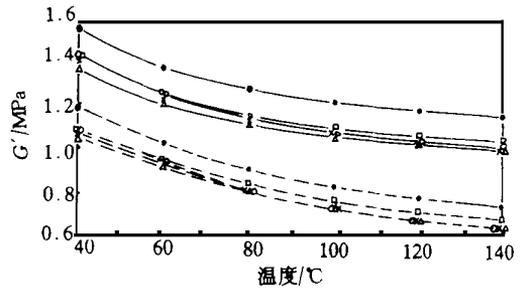
(a)全 BR



(a)全 BR



(b)BR/NR 并用胶



(b)BR/NR 并用胶

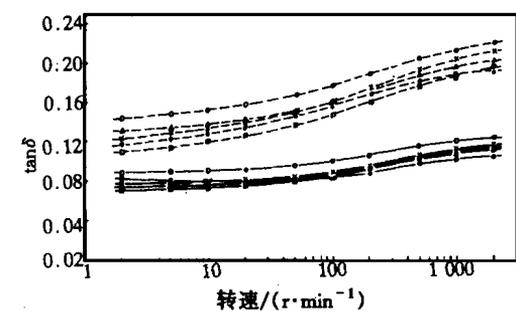
图 10 硫化胶老化前后 $\tan \delta$ -温度扫描曲线对比 ($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}, 0.5 \text{ J}$)

● — NiBR; × — NdBR-41; — NdBR-47;
— NdBR-53; — NdBR-T。
— 老化前; - - - 老化后

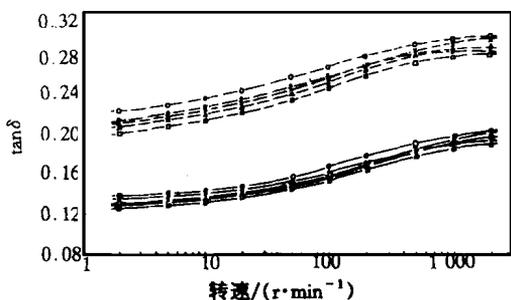
图 11 硫化胶老化前后 G' -温度扫描曲线对比 ($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}, 0.5 \text{ J}$)

注同图 10

各胶样的两种配合胶料,随温度的升高, \tan 和 G' 均呈下降趋势(见图10和11),随频率的增大, \tan 相应增大而 G' 变化较小(见图12和13);随应变振幅的增大, \tan 和 G' 分别增大和降低(见图13~15),当增至1时, \tan



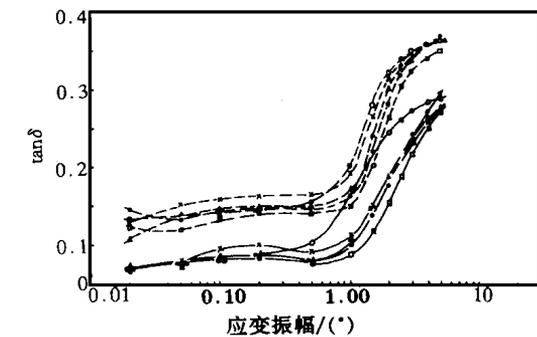
(a)全 BR



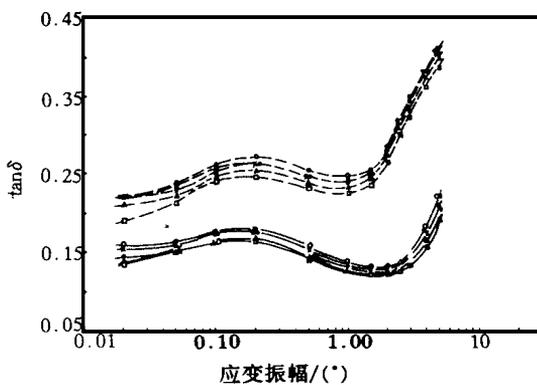
(b)BR/NR 并用胶

图 12 老化前后 $\tan \delta$ -频率扫描曲线对比(100, 0.5)

注同图 10



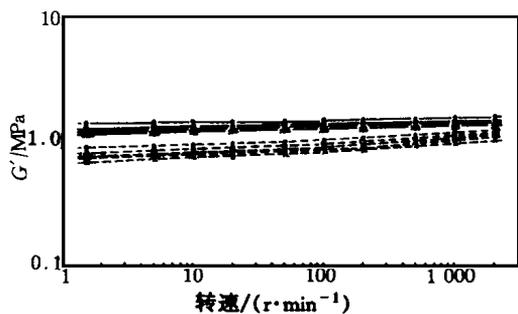
(a)全 BR



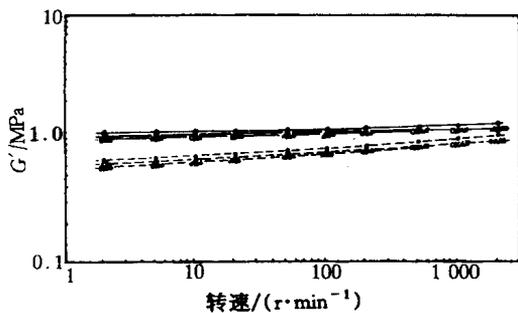
(b)BR/NR

图 14 胶料老化前后 $\tan \delta$ -应变扫描曲线对比(100, 60 r·min⁻¹)

注同图 10



(a)全 BR



(b)BR/NR 并用胶

图 13 胶料老化前后 G' -频率扫描曲线对比(100, 0.5)

注同图 10

陡然上升,这也表明胶料应变幅度或汽车轮胎负荷的极限。各图还清楚地显示出在不同因素扫描中,不仅各胶样随扫描条件的变化,其动态力学性能响应趋势都极为相似,而且胶样间的差别规律也大致相同,即 NdBR 的 $\tan \delta$ 值总是低于 NiBR,3 个锦州 NdBR 中,随门尼粘度的升高 $\tan \delta$ 愈低,而 NdBR-T 基本介于 NdBR-41 和 NdBR-47 之间; G' 则 NdBR-T 较高于 3 个锦州 NdBR, NiBR 处于二者之间。

胶料经加速热老化后, $\tan \delta$ 值明显增大, G' 则降低,虽然胶样之间仍然重复着老化前的差异,但其间差距有所增大,尤其是 $\tan \delta$ 值在老化后的增大幅度, NiBR 比 NdBR 要稍大些,说明 NiBR 在老化后动态条件的生热增幅要较大于 NdBR。

此外,无论在老化前还是在老化后的上述差别,在各种因素扫描中,单独使用 BR 时,各胶样间的差异要比并用胶明显。

粘弹谱仪和动态力学性能测定结果,与前

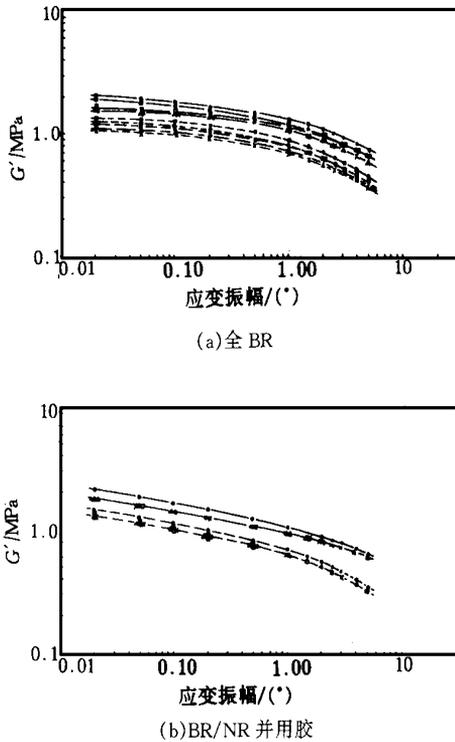


图15 全BR老化前后 G' -应变扫描
曲线对比(100°C , $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)
注同图10

述拉伸强度、耐磨性、与帘线粘合性、抗疲劳、生热、滚动阻力、抗湿滑性等测定结果,尤其是NdBR均优于NiBR的事实说明,NdBR比NiBR更适用于载重轮胎和轿车轮胎胎面、胎侧、胎体胶,这与文献报道相同。因而NdBR更符合对安全性、牵引性、滚动性、耐用性等有更高要求现代轮胎的用胶要求。

3 结论

(1) 锦州石油化工公司3个牌号的NdBR商品胶样与NiBR相比,具有分子链规整性更佳、平均相对分子质量高、相对分子质量分布更宽的特点,显示了典型稀土BR的分子结构特征,它们随门尼粘度的上升,平均相对分子质量增大,但分子链规整性与相对分子质量分布变化不明显。

台湾NdBR-T分子链规整性与锦州产品相同,相对分子质量高于NiBR但比NdBR-41低,相对分子质量分布比NiBR宽但比锦州NdBR窄。

(2) 就加工性能而言,5个胶样的混炼性差异不大。由于锦州NdBR具有比NiBR较高的弹性记忆效应,因而在挤出或压延操作中,虽然外观质量较好,但存在着速度较慢、收缩性与挤出口型膨胀性较高的缺点。在BR/NR并用胶中,其缺点有明显的改善,而使胶样间的差别变得更小。锦州NdBR中,门尼粘度的降低对上述缺点有一定程度的改善。台湾NdBR-T样的加工性能稍优于锦州产品。

此外,在两种配合胶料中,锦州NdBR具有比NiBR和NdBR-T高的生胶强度和混炼胶挺性及更安全的焦烧性,这对胶料存放安全性和轮胎的成型操作性以及胎坯的停放都很有益。

(3) 锦州中高门尼粘度的NdBR硫化胶除具有比NiBR显著高的拉伸强度外,还有弹性高、生热低、滚动阻力低、抗湿滑性高等优点,显示了稀土BR典型的优良特性。另外,其抗屈挠裂口性、与帘线的粘合性、抗臭氧性与大气老化裂口性也较优良的特点,表明锦州NdBR不仅适用于轮胎胎面胶,同样也适合胎体与胎侧的实用要求。

NdBR-T虽然门尼粘度很低,但其上述综合性能大致与NdBR-47相近。

(4) 两种配合胶料的动态粘弹谱仪试验结果表明,3个锦州NdBR,尤其是高门尼粘度的产品,具有比NiBR更佳的动态性能,各胶样预测的各项轮胎应用性能,基本重现了半成品实测结果的差异。

在动态力学性能试验中,以模拟汽车轮胎在实际应用中的温度、速度、荷载由低到高水平范围的各种因素扫描中,锦州中高门尼粘度的NdBR在单独使用BR和BR/NR并用胶中,均展现了 $\tan\delta$ (即滞后损失性)低于NdBR-T更低于NiBR的优点,而高温老化后动态性能比NiBR更佳。

(5) 锦州NdBR,尤其是高门尼粘度产品在BR/NR并用的应用配合胶料中,不仅具有比NiBR好的静态力学性能,动态力学性能也有良好表现,比NiBR更符合对各项应用性能有更加苛刻要求的现代轮胎的用胶要求。

致谢:本工作曾得到北京服装学院王锐副教授

和北京橡胶工业研究设计院龚怀耀高级工程师、高称意高级工程师等专家的全力帮助,在此深表谢忱。

参考文献:

- [1] West J R, Mccorimick C E. Relationship of carbon black properties to rolling resistance of tread compounds[J]. *Elastomerics*, 1979, 111(7):30.
- [2] 乔三阳. 顺丁橡胶中凝胶含量对性能的影响[J]. *合成橡*

胶工业, 1980, 3(5):317.

- [3] 加尔莫诺夫. 合成橡胶[M]. 秦怀德译. 北京:化学工业出版社, 1988. 66.
- [4] 周凤柱. 顺丁橡胶浓溶液流变性质与结构参数及 ML, ML 的关系[J]. *合成橡胶工业*, 1991, 14(2):134.
- [5] 杨毓华. 镍系顺丁橡胶的长链支化对链缠结及其他性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 1989, 12(5):311.
- [6] Hong W S. 用动态粘弹性能预测轮胎使用性能[J]. 吴秀兰译. *轮胎工业*, 1996, 16(1):17.

收稿日期:2000-10-20