

国产稀土钕系 BR 性能研究

(三) 硫化胶性能

傅彦杰 赵振华 曹振纲

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 对国内外钕系 BR(NdBR)及国产镍系 BR(NiBR)进行硫化胶性能对比试验。结果表明,国产 NdBR 硫化橡胶显示了典型稀土 BR 的一系列特征,与国外同类型产品相当,而与 NiBR 相比,具有拉伸强度和回弹值高、疲劳生热性低、动态力学性能好、抗湿滑性与滚动阻力之间平衡等特点,虽然耐热、耐臭氧及耐大气裂口性与 NiBR 相近,但长时间的室外自然老化性能却比 NiBR 稍差,其中门尼粘度 (ML)较高的国产 NdBR 胶样在所试胶样中显示了最佳的综合性能。

关键词 BR, NdBR, NiBR, 硫化橡胶

溶聚橡胶的加工行为主要取决于分子的宏观结构,而硫化胶性能除此外,还更多地受分子微观结构的影响。本工作前两部分^[1,2]对国产钕系 BR(NdBR)、国外同类型胶样及国产镍系 BR(NiBR)的微观结构、宏观结构及工艺加工性能进行了考察,并分析了它们之间的差异。本文则主要对这些胶样的硫化胶性能进行对比。

1 实验

1.1 橡胶样品

NdBR-1, 门尼粘度 (ML) 为 43.3; NdBR-2, ML 为 62.1, 国产。NdBR-40, ML 为 45.0; NdBR-60, ML 为 64.7, 进口。NiBR, ML 为 45.8, 国产。

1.2 配方

胶料按 GB8660—88《溶液聚合 BR 试验配方和硫化特性评价》规定的标准配方进行

配合,即:BR 100;氧化锌 3;炭黑(ASTM 工业参比炭黑 6[#]) 60;硬脂酸 2;操作油 15;促进剂 NS 0.9;硫黄 1.5。

1.3 试验方法

(1) 臭氧老化试验。耐臭氧老化性用国产橡胶臭氧老化试验机测定。试验条件:拉伸变形(动态、静态) 40%, 温度 40, 臭氧浓度 4×10^{-6} , 时间 16h。

(2) 大气老化裂口试验。将 1mm × 10mm × 60mm 的矩形试样拉伸 50%, 于室外呈 45°角朝南放置, 观察裂口开始出现时间及其扩展状态。

(3) 阳光曝露试验。参照 GB/T14835—93《硫化橡胶在玻璃下耐阳光曝露试验方法》规定, 在不设顶罩玻璃的条件下, 将哑铃形试样自然曝露 12 个月后, 测定拉伸性能的变化率。

(4) 滞后损失。以日本 DCS-500 型通用材料试验机于室温下测定滞后损失, 变形速度 500mm min⁻¹, 伸缩量程 100%。

(5) 滚动阻力。用自由滚动法^[3]测定滚动阻力。

(6) 抗湿滑性。以 BM 型摆式摩擦系数测定仪于柏油路面在洒水条件下测定抗湿滑

作者简介 傅彦杰,男,58岁。高级工程师。已发表论文 50 余篇,多篇被美国《化学文摘》(CA)收录,译著 60 余万字。省部级鉴定成果 3 项。主要从事 SR 的应用开发,主持开发和推广实用效果较好的科研项目有橡胶厚制品(轮胎等)在非等温硫化中的温度测定、等效硫化时间计算及其最佳硫化匹配技术等。

性。

(7) 动态粘弹性。以日本 DDV- 型粘弹谱仪测定动态粘弹性。频率 11Hz,升温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,在 $-150\sim+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内连续记录数据。

(8) 其它各种性能的测定均按相关的国标或规定进行。

2 结果与讨论

2.1 强伸性能

由表 1 可知,与国产 NiBR 相比,国产 NdBR 两个不同 ML 的胶样与国外同类型胶样一样,具有拉伸强度和定伸应力较高、扯断伸长率与扯断永久变形较低的特点,而高 ML 的胶样拉伸强度和定伸应力比低 ML 者高,扯断伸长率低。当以相同 ML 的胶样进行比较时,国产 NdBR 与国外胶样处于同一水平。

高 ML 的 NdBR-2 和 NdBR-60 的拉伸强度值比 NiBR 约高 3MPa。这种拉伸强度得到明显改善的 BR,为以更高比例掺用于轮胎用胶中提供了极为有利的条件。

表 1 胶样硫化胶物理机械性能

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
邵尔 A 型硬度/度	57	62	62	61	60
拉伸强度/MPa	16.9	18.3	16.5	18.0	15.1
扯断伸长率/%	614	506	590	472	678
300%定伸应力/MPa	5.9	8.2	6.7	7.8	5.1
扯断永久变形/%	13	10	12	9	16
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	45.3	53.9	48.8	49.9	46.2
回弹值/%	42	49	47	48	42
200%疲劳/次数	4115(52)	4210(53)	8547(107)	7469(94)	7966(100)
磨耗量(1.61km)/ cm^3	0.013	0.013	0.017	0.015	0.014
压缩屈挠试验					
温升/	44.0	37.0	43.5	40.0	51.0
终动压缩率/%	20.4	12.0	15.1	12.5	20.6
永久变形/%	5.8	3.2	5.2	3.5	7.5

注:1)硫化条件:145 $^{\circ}\text{C}\times 35\text{min}$;2)括号内数值是以 NiBR 为 100 的相对指数。

2.2 耐磨耗性能

如表 1 所示,所试各胶样显示了几乎相同的高耐磨性,即 NdBR 与 NiBR 相比,未发现有更高耐磨性的特点。

2.3 抗疲劳性能

由表 1 可以看出,在拉伸 200%的往复疲劳试验中,国外两个 NdBR 胶样与 NiBR 具有大致相当的抗疲劳性能,但国产两个 NdBR 胶样的抗疲劳性能却较差。

2.4 回弹性和生热

硫化橡胶的回弹性与生热具有一定的相关性。由表 1 可见,NdBR 胶样的回弹值比 NiBR 的高,温升也明显比 NiBR 的低。

NdBR 胶样中,ML 相当的国内外胶样

之间进行比较时,低 ML 的 NdBR-1 的回弹值和温升均比 NdBR-40 的高,而高 ML 的 NdBR-2 的回弹值比 NdBR-60 的高,温升却比 NdBR-60 的低。

在所试胶样中,国产 NdBR-2 具有最高的回弹值和最低的温升。

2.5 滞后损失

在周期性变形中,橡胶被连续拉伸和恢复时吸收和释放的能量之差,即所谓的“滞后圈”的大小,表征橡胶滞后损失消耗于分子间的内摩擦程度,它最终导致橡胶在动态条件下的生热。由表 2 可见,所试胶样的有效弹性与滞后损失的差异,基本遵从疲劳生热试验结果的差别规律。

表 2 胶样的滞后损失 %

胶 样	有效弹性	滞后损失
NdBR-1	83.7	16.3
NdBR-2	85.0	15.0
NdBR-40	83.6	16.4
NdBR-60	83.8	16.2
NiBR	80.6	19.4

2.6 耐老化性能

在不同条件下,对所试胶样进行老化试验,结果如表 3 所示。

由表 3 可作出如下一些分析。

(1) 热空气老化试验。综合较高温度(100)短时间(24h)和较低温度(80)长

表 3 胶样老化试验结果

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
热老化试验					
100 ×24h					
拉伸强度/ MPa	14.3	16.8	12.2	17.4	14.3
拉伸强度变化率/ %	- 15.4	- 8.2	- 26.1	- 3.3	- 5.3
扯断伸长率/ %	466	425	382	503	525
扯断伸长率变化率/ %	- 24.1	- 16.0	- 35.3	+ 6.6	- 22.6
80 ×168h					
拉伸强度/ MPa	15.7	17.3	15.7	16.6	15.1
拉伸强度变化率/ %	- 7.1	- 5.5	- 4.8	- 7.8	0
扯断伸长率/ %	462	452	478	486	539
扯断伸长率变化率/ %	- 24.8	- 10.7	- 19.0	+ 2.1	- 20.5
阳光曝露试验(12 个月)					
拉伸强度/ MPa	13.3	12.5	11.0	10.6	12.6
拉伸强度变化率/ %	- 21.3	- 31.7	- 33.3	- 41.1	- 16.6
扯断伸长率/ %	425	329	344	314	462
扯断伸长率变化率/ %	- 30.8	- 35.0	- 41.7	- 33.5	- 31.9
臭氧老化系数					
动态	0.61	0.59	0.66	0.73	0.74
静态	0.68	0.76	0.73	0.81	0.64

注:试样硫化条件:145 ×35min。

时间(168h)两种条件热老化试验结果,NdBR 胶样中,低 ML 的两个国内外胶样相近,而与 NiBR 具有大致相似的耐热老化性能。高 ML 的两个国内外胶样也相近,具有比 NiBR 稍优的耐热老化性能。

(2) 臭氧老化试验。试验中,所试各胶样的开始出现裂口时间及裂口的扩展速度与状态大致相近,以臭氧老化后应力保持系数的大小评定其耐臭氧老化能力时,两个国产 NdBR 胶样的动态和静态耐臭氧老化性与国外低 ML 的 NdBR-40 和 NiBR 基本相当,而比国外 ML 高的 NdBR-60 稍差。

(3) 阳光曝露试验。在经过一年时间的室外曝露自然老化后,各胶样的耐自然老化

能力显示出了一定差异:两个国产 NdBR 胶样分别稍优于 ML 与其相当的国外 NdBR 胶样,而低 ML 者又稍优于高 ML 者,4 个 NdBR 胶样均比 NiBR 胶样差。

(4) 大气老化裂口试验。所试 NdBR 与 NiBR 胶样显示了相同的裂口开始出现时间和裂口扩展速度与状态,反映了它们具有基本相同的抗大气老化裂口性。

2.7 抗滑性能和滚动阻力

由表 4 可以看出,NdBR 与 NiBR 在干路面上的抗滑性基本无高低之分,但在湿路面上却有很大差异,所试 4 个 NdBR 胶样显示了大致相同的水平,而明显高于 NiBR,其优良的抗湿滑性大约比 NiBR 高出 20 个百分

表 4 胶样的抗滑性与滚动性

性 能	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
抗滑性					
干路面					
摩擦系数	0.77	0.78	0.77	0.77	0.77
相对指数	100	101	100	100	100
湿路面					
摩擦系数	0.32	0.32	0.31	0.32	0.26
相对指数	123	123	119	123	100
滚动性					
滚动距离/cm	539	699	659	697	583
相对指数	92	120	113	120	100

注:相对指数均以 NiBR 为 100。

点。

胶样的滚动阻力也有较大差异。NdBR 与 NiBR 比较,除低 *ML* 的国产 NdBR-1 胶样外,其它各胶样显示了较低的滚动阻力,其中国产高 *ML* 的 NdBR-2 与 *ML* 相同的国外 NdBR-60 具有相同的滚动阻力,在所试胶样中显示出了最佳水平。

轮胎胎面胶的抗湿滑性与滚动阻力是一对相互矛盾的特性,NdBR 与 NiBR 相比,在

具有较高回弹性、较低生热的同时,又兼有较高的抗湿滑性和较低的滚动阻力,这对安全性、牵引性、滚动阻力、耐磨性等性能有更高要求的现代汽车轮胎而言,无疑是更符合使用要求的 BR 品种。

2.8 玻璃化温度

由表 5 可见,两个国产 NdBR 胶样的玻璃化温度 (T_g) 大致相同,均显示了高顺式 BR 优异的低温特性。

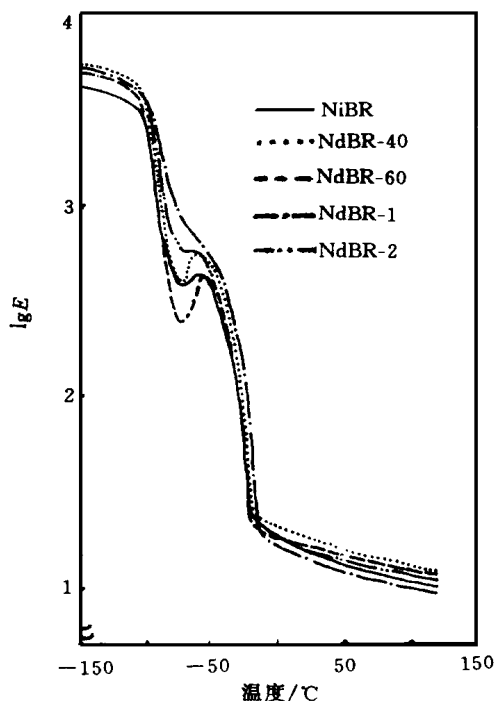
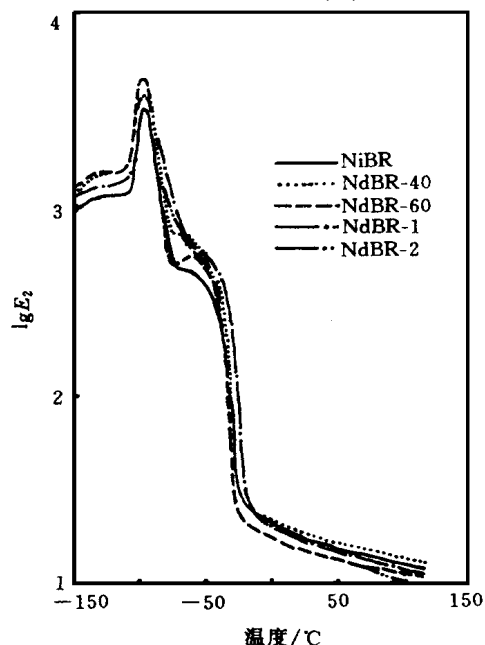
表 5 不同温度下胶样的损耗角正切($\text{tg}\delta$)测定值

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
$\text{tg}\delta$					
- 30	0.139	0.135	0.136	0.132	0.133
0	0.128	0.1028	0.107	0.099	0.118
50	0.130	0.087	0.108	0.093	0.124
70	0.127	0.100	0.104	0.097	0.128
100	0.112	0.088	0.104	0.097	0.125
$T_g/^\circ\text{C}$	- 88.2	- 89.1	- 91.1	- 91.0	- 91.1

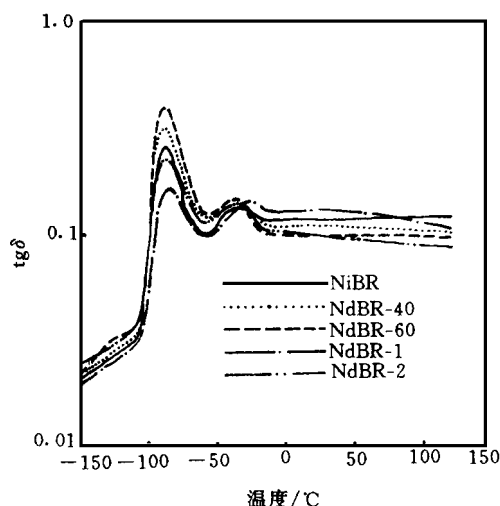
2.9 动态力学性能

图 1~3 是两个国产 NdBR 胶样与 3 个对比胶样的动态力学温度谱。在试验温度内,可以观察到各谱图中由玻璃态向高弹态转变时的 T_g 并无明显差别。与损耗模量 (E_2) 和 $\text{tg}\delta$ 峰值相对应的复合模量 (E),在此期间发生突变,约下降 3 个数量级。高弹态和玻璃态平衡模量之差称为松弛强度^[3]。由图 1 可见,5 个胶样玻璃态模量的高低顺序与高弹态大致相同,因此它们的模量之差也大致相近,可见其松弛强度也基本相近。

在上述各谱图中,在玻璃化转变的高温侧均存在一个弱峰,这是由于结晶导致模量和内耗的突变而出现的。以动态复合模量温度谱可以更清楚地观察 BR 的冷冻结晶过程,从而可测得开始结晶温度(弱峰峰底位置)、结晶完成温度(弱峰峰顶位置)和相对结晶量(峰底与峰顶高度之差)^[4]。如图 1 所示,各胶样弱峰出现的位置,甚至峰底、峰顶的位置均大致相同,说明它们的结晶速度基本无大差异。但其相对结晶量却有一定差别,并按 NdBR-60 →NdBR-40 →NiBR →Nd

图1 胶样动态复合模量(E)温度谱图2 胶样动态损耗模量(E_2)温度谱

BR-2 → NdBR-1 的顺序而逐渐降低。这反映了国产 NdBR, 尤其是 NdBR-1 胶样的冷冻结晶性低于国外 NdBR 和 NiBR 这一事实。

图3 胶样损耗因子 $\text{tg} \delta$ 温度谱

结合国产 NdBR 有较高的顺式-1,4 含量的测定结果,发现这与结晶速度和最大结晶度随链中顺式链节含量的减小而剧降的认识^[5]是相矛盾的,其原因尚待今后进一步考察。

如表 5 和图 3 所示,各胶样的 $\text{tg} \delta$ 对温度有明显的依赖性,在 $-30 \sim 100$ 的选定温度区内,均随温度的升高而减小,并逐渐趋于平衡。

鉴于疲劳温升与 $\text{tg} \delta$ 值呈线性关系^[6],参照生热试验的测定条件,在选定温度区内,可以观察到疲劳温升的高低与胶样 $\text{tg} \delta$ 的大小是相吻合的。

已知 $\text{tg} \delta$ 与胶样的滚动阻力有定量关系, $\text{tg} \delta$ 越大,滚动阻力越高^[7]。各胶样的 $\text{tg} \delta$ 值与滚动阻力的实测值基本相对应。

橡胶的抗湿滑性与滚动阻力还可用 0 和 50 时的 $\text{tg} \delta$ 值来评价。0 左右的 $\text{tg} \delta$ 值越大,则抗湿滑性越好,50 左右的 $\text{tg} \delta$ 值越小,则滚动阻力越低^[8~10]。本试验中,国产高 ML 的 NdBR-2 与 ML 相近的国外 NdBR-60 一样,其 $\text{tg} \delta$ 值在 0 与 50 时均低于国产低 ML 的 NdBR-1 和国外 NdBR-40,更低于 NiBR。但与 NiBR 相比,它们在具有最低滚动阻力的同时,又兼有最高的抗湿滑性,

并可使二者取得最佳平衡,这有悖于上述论述,也许是 NdBR 性能的独特之处。

3 结论

(1)所试国产 NdBR 胶样,与国外同类型产品一样,具有典型稀土 BR 的一系列特征。拉伸性能高于 NiBR,其中高 ML 的 NdBR 胶样的拉伸强度比 NiBR 约高 3MPa。

NdBR 的回弹性、疲劳生热性、动态力学性能,尤其是抗湿滑性与滚动阻力之间的平衡性等,均优于 NiBR。

(2)国内外 NdBR 胶样的耐热、耐臭氧、耐大气老化裂口等老化性能与 NiBR 基本相近,但抗长时间的自然老化性却比 NiBR 稍差。

(3)NdBR 中,就硫化橡胶综合性能而言,高 ML 胶样比低 ML 者稍好。低 ML 胶样中,国产胶样不如国外胶样,但高 ML 胶样中,国产胶样则比国外胶样稍好。

参考文献

1 傅彦杰等. 国产稀土钕系 BR 性能研究(一) 生胶性能. 轮胎工业,1997;17(3):164~167

2 傅彦杰等. 国产稀土钕系 BR 性能研究(二) 工艺性能. 轮胎工业,1997;17(4):220~223

3 West J R and Mccorimick C E. Relationship of carbon black properties to rolling resistance of tread compounds. Elastomerics,1979;111(7):30

4 倪少儒等. 1,2-聚丁二烯的动态性能. 合成橡胶工业,1987;10(1):41

5 杨毓华等. NiBR 的长链支化对缠结及其它性能的影响. 合成橡胶工业,1989;12(5):311

6 加尔莫诺夫 И Б 秦怀德等译. 合成橡胶. 北京:化学工业出版社,1988:15

7 化工部北京橡胶工业研究设计院. DM-1 型动态模量仪及其应用研究. 橡胶工业,1977;14(3):39

8 龚怀耀等. 中乙烯基聚丁二烯橡胶的工艺特性. 合成橡胶工业,1987;10(6):431

9 武玉斌等. 第三篇 高聚物共混:HVBR 与 BR 溶液共沉制备共沉型乙烯基聚丁二烯橡胶. 95CRC,桂林,1995:5

10 Buckler E J *et al.* Developments in synthetic "tire" rubber. Elastomerics,1982;114(11):17

收稿日期 1996-12-03

Study on Properties of NdBR Made in China
Part. 3 Properties of Vulcanizate

Fu Yanjie, Zhao Zhenhua and Cao Zhengang

(Beijing Research and Desing Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract A comparative test has been made on the properties of vulcanizates base on NdBRs made in China and abroad and NiBR made in China. The results show that the vulcanizate base on NdBR made in China exhibits the characteristics of the typical rare-earth BR; its properties are similar to those of the corresponding products made abroad; it possesses higher tensile strength and resilience, lower fatigue heat build-up, better dynamic properties, more balanced relationship between wet grip and roll resistance, similar heat resistance, ozone resistance and atmospheric cracking resistance, but poor long period outdoor weathering property when compared with NiBR made in China; among all samples, the sample based on NdBR made in China shows the optimal comprehensive properties.

Keywords BR, NdBR, NiBR, vulcanizate