

白炭黑补强体系高门尼粘度稀土顺丁橡胶性能研究

赵天琪¹, 周志峰¹, 张志强²

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 研究白炭黑补强体系高门尼粘度稀土顺丁橡胶(NdBR)/天然橡胶(NR)并用胶的混炼工艺和性能。结果表明, 两种高门尼NdBR/NR并用后均有较高的耐磨性能、较好的滚动阻力性能和较佳的动态力学性能。其中NdBR-1#的动态力学性能更佳, NdBR-2#的优势在于能进一步提高抗裂口增长性能。

关键词: 高门尼粘度; 稀土顺丁橡胶; 白炭黑; 耐磨性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ333.2; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2018)00-0000-04

绿色轮胎是目前轮胎发展的主要方向, 它不仅指低滚动阻力节省燃油的轮胎, 更延伸到了对轮胎原材料的要求、轮胎安全性能及轮胎寿命周期过程。然而由于低滚动阻力轮胎配方中要用到白炭黑, 不可避免地造成轮胎的耐磨性能和疲劳寿命下降。稀土顺丁橡胶(NdBR)因具有优异的低滚动阻力和耐磨性能, 正逐步成为轮胎用标准低滚动阻力材料^[1]。

国内对NdBR的研究报道很多, 陈建煌^[2]的研究表明, 高门尼粘度NdBR具有较好的综合性能。张一峰等^[3]指出, 与广泛使用的镍系顺丁橡胶相比, NdBR可减少轮胎滞后损失和内生热、降低滚动阻力, 提高轮胎耐磨性能和抗湿滑性能, 改善轮胎胎冠胶崩花掉块、胎侧胶龟裂现象, 提高轮胎耐久性能和高速性能。中国科学院长春应用化学研究所和中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司(以下简称锦州石化)进行了很多相关研究^[4-5], 涉及到NdBR的牌号、结构参数、性能特点及NdBR在轮胎方面的应用效果和发展前景。当前国内对高门尼粘度NdBR的文献报道较少, 涉及到其结构与性能^[1]、所用的催化剂及制备方法^[6]和聚合方法^[7]。国外关于NdBR的研究在化学改性和新型结构等方面^[8-9], 不断突破配方性能。当前,

对白炭黑补强体系高门尼粘度NdBR的研究较少, 但其潜在的性能优势, 如耐磨性能和滚动阻力等, 已逐渐成为NdBR的研究方向。

本工作主要研究白炭黑补强体系高门尼粘度NdBR/天然橡胶(NR)并用胶的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

高门尼粘度NdBR-1#、高门尼粘度NdBR-2#, 锦州石化提供; NR, SMR20, 马来西亚产品; 炭黑N234, 美国卡博特公司产品; 白炭黑, 牌号175GR, 青岛罗地亚公司产品; 硅烷偶联剂Si69, 德国赢创工业集团产品。

1.2 配方

NR 70, NdBR 30, 炭黑N234 25, 白炭黑 30, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1.5, 防老剂4020 2, 微晶蜡 1, 硫黄 1.4, 促进剂NS 1.6。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 1.57 L本伯里密炼机, 英国Farrel Bridge公司产品; M200E型门尼粘度计和C2000E型硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; Instron 3211型拉力试验机, 美国Instron公司产品; RSS-II橡胶滚动阻力试验机和耐切割试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; 动态机械热分析仪DMTA IV, 美国Rheometric Scientific有限公司产品。

作者简介: 赵天琪(1988—), 女, 辽宁锦州人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师, 硕士, 主要从事合成橡胶的加工应用性能研究、热塑性弹性体的开发和研究工作。

E-mail: zhaotianqiztq@163.com

1.4 试样制备

配方采用3段混炼工艺混炼。一段混炼在1.57 L本伯里密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,生胶塑炼0.5 min后加入全部炭黑、氧化锌、硬脂酸,混炼2 min;再加入白炭黑和硅烷偶联剂,混炼2.5 min;之后加入微晶蜡和防老剂,混炼1 min;胶料的混炼温度不高于160℃时即可排胶。二段混炼同样在1.57 L本伯里密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,加入一段混炼胶,混炼2 min,提压砣清扫后压砣,继续混炼1 min后排胶。三段混炼在XK-160型开炼机上进行,加料顺序为二段混炼胶、硫黄和促进剂,薄通6次后下片。

1.5 性能测试

(1) 门尼粘度和门尼松弛: 试验温度 100℃, 松弛时间 120 s。

(2) 硫化特性: 硫化温度 160℃, 硫化时间 60 min。

(3) 滚动阻力: 试验时间 30 min, 试验负荷分别15和30 MPa, 试验速度 400 r·min⁻¹。

(4) 抗切割试验: 转速 725 r·min⁻¹, 打击速度 120 次·min⁻¹, 试验时间 15 min。

(5) 动态力学性能: 频率 10 Hz, 应变 0.25%, 升温速率 3℃·min⁻¹, 温度 -90~+100℃。

胶料其他各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NdBR生胶性能

NdBR-1[#]和NdBR-2[#]的门尼粘度和相对分子质量分布如表1所示。

表1 NdBR生胶门尼粘度和相对分子质量分布

项 目	NdBR-1 [#]	NdBR-2 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	67	72
GPC分析		
M_w/M_n	3.26	2.31

从表1可以看出,从生胶门尼粘度测试和凝胶渗透色谱(GPC)分析得知,NdBR-1[#]相对分子质量分布相对较宽,门尼粘度较低;NdBR-2[#]相对分子质量分布相对较窄,门尼粘度较高。

2.2 NdBR/NR并用胶性能

2.2.1 混炼性能

NdBR/NR胶料的混炼性能如表2所示,胶料的开炼机压片外观如图1所示。

表2 NdBR/NR胶料的混炼性能

项 目	NdBR-1 [#] /NR	NdBR-2 [#] /NR
生胶塑炼电流/A	11	10
加入炭黑电流/A	20~17	21~16
清扫后电流/A	23~22	22~22
排胶温度/℃	150	150
排胶结团性	较散	较散

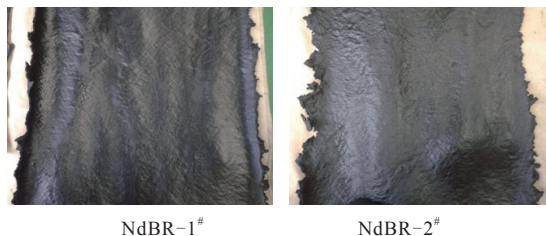


图1 胶料的开炼机压片外观

从表2和图1可以看出,填充部分白炭黑后,胶料的粘结性较差,结团性降低,开炼机上易脱辊,压出胶片表面粗糙,收缩性大,且门尼粘度越高,工艺性能越差。因此,对于填充白炭黑的高门尼粘度NdBR/NR并用胶,需要考虑对混炼工艺和配方进行优化,从而改善白炭黑与NdBR和NR的结合力较差、粘结性不足的缺陷。

2.2.2 加工性能与硫化特性

NdBR/NR混炼胶的加工性能和硫化特性如表3所示。

从表3可以看出,在含有部分白炭黑的胶料中,胶料的门尼粘度高,特别是高门尼粘度NdBR-2[#]/NR混炼胶的门尼粘度更高,这可从NdBR-2[#]较窄的相对分子质量分布以及较高的生胶门尼粘度得到解释。两种高门尼粘度NdBR混炼胶的硫化特性较为接近,门尼焦烧时间基本相同。

2.2.3 物理性能

NdBR/NR硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,两种高门尼粘度NdBR/NR硫化胶性能接近,由于白炭黑与NR和BR的相互作用较弱,胶料的性能如拉伸强度、拉断伸长率等有所降低。白炭黑胶料的总体耐磨性能高,在填充白炭黑的NdBR/NR配方中,高门尼粘度NdBR-1[#]

表3 NdBR/NR混炼胶加工性能和硫化特性		
项 目	NdBR-1 [#] /NR	NdBR-2 [#] /NR
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	94	110
门尼应力松弛		
t_{70}/s	5	5
t_{80}/s	7	6
截距 k	87.5	101.8
斜率 α	-0.6	-0.6
面积 A	1 265	1 473
门尼焦烧时间/min		
t_5	33	32
Δt_{30}	5	5
硫化仪数据(160℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	21.99	25.03
$F_{max}/(dN \cdot m)$	42.36	44.79
t_{s1}/min	2.17	2.30
t_{10}/min	2.50	2.59
t_{90}/min	4.05	4.02

的老化性能略高。

2.2.4 抗裂口增长和抗切割性能

NdBR/NR硫化胶的抗裂口增长和抗切割性

表4 NdBR/NR硫化胶的物理性能		
项 目	NdBR-1 [#] /NR	NdBR-2 [#] /NR
硫化胶性能(151℃×30 min)		
邵尔A型硬度/度	67	67
100%定伸应力/MPa	3.49	3.63
300%定伸应力/MPa	15.2	15.2
拉伸强度/MPa	17.9	18.3
拉断伸长率/%	350	351
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	52
阿克隆磨耗量/cm ³	0.132	0.142
回弹值/%	57	56
压缩温升 ¹⁾ /℃	36.9	37.4
100℃×24 h老化后		
拉伸强度/MPa	19.5	16.6
拉伸强度变化率/%	9	-9
拉断伸长率/%	285	247
拉断伸长率变化率/%	-19	-30
100℃×48 h老化后		
拉伸强度/MPa	16.1	14.9
拉伸强度变化率/%	-10	-18
拉断伸长率/%	223	213
拉断伸长率变化率/%	-36	-39
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	49
撕裂强度变化率/%	-8	-6
硫化胶性能(151℃×50 min)		
邵尔A型硬度/度	66	67
100%定伸应力/MPa	3.13	3.28
300%定伸应力/MPa	13.8	14.0
拉伸强度/MPa	17.1	17.0
拉断伸长率/%	359	353

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃。

能如表5所示。

表5 NdBR/NR硫化胶的耐屈挠性能		
项 目	NdBR-1 [#] /NR	NdBR-2 [#] /NR
抗切割质量损失率/%	2.89	2.46
抗裂口增长性能/mm		
1万次	20.7	15.36
4万次	—	—
9万次	—	—
达到6级裂口屈挠次数/万次	13.5	16.0

注:硫化条件为151℃×30 min。

从表5可以看出,在填充白炭黑的NdBR/NR配方中,门尼粘度较高的NdBR-2[#]抗裂口增长和耐屈挠龟裂性能优于NdBR-1[#]。

2.2.5 滚动阻力

NdBR/NR硫化胶的滚动阻力采用15和30 MPa两种试验负荷测试,试验结果如表6所示。

表6 NdBR/NR硫化胶的滚动阻力		
项 目	NdBR-1 [#] /NR	NdBR-2 [#] /NR
试验负荷15 MPa		
功率损耗/(J·r ⁻¹)	1.31	1.27
动态变形/mm	1.84	1.88
表面温升/℃	11.4	11.1
试验负荷30 MPa		
功率损耗/(J·r ⁻¹)	3.21	3.14
动态变形/mm	2.71	2.73
表面温升/℃	29.3	28.6

注:硫化条件为151℃×35 min。

从表6可以看出,两种高门尼粘度NdBR/NR胶料的滚动阻力和温升均较低,显示出很好的低滚动阻力和低生热特性。

2.2.6 动态力学性能

NdBR/NR硫化胶的动态力学性能见表7。

表7 NdBR/NR硫化胶的动态力学性能		
项 目	NdBR-1 [#] /NR	NdBR-2 [#] /NR
$T_g/℃$	-47.8	-50.5
$\tan\delta$		
0℃	0.116	0.111
60℃	0.084	0.085

从表7可以看出,在白炭黑配方中,NdBR-1[#]/NR并用胶表现出较佳的动态力学性能,其60℃的损耗因子($\tan\delta$)较低,0℃的 $\tan\delta$ 又较高。总体来说,两种NdBR/NR硫化胶的动态力学性能相差无几,处于同等水平。

3 结论

(1) NdBR/NR并用胎面胶配方中,高门尼粘度NdBR-1[#]的胶料特点在于工艺性能和动态力学性能相对较好。

(2) 高门尼粘度NdBR-2[#]硫化胶性能的主要优势在于能进一步提高胶料的耐屈挠龟裂和抗裂口增长性能。

(3) 在白炭黑体系中,两种高门尼粘度NdBR/NR并用胶料均表现出较高的耐磨性能,较好的滚动阻力性能和较佳的动态力学性能。

参考文献:

- [1] 张志强,李波,赵天琪,等. 高门尼粘度稀土顺丁橡胶结构与性能研究[J]. 轮胎工业,2017,37(10):595-601.
- [2] 陈建煌. 国产稀土顺丁橡胶的基本特性及其填料补强的研究[D].

青岛:青岛科技大学,2013.

- [3] 张一峰,石路颖,吴浩. 稀土顺丁橡胶提升轮胎质量[J]. 中国石油石化,2005,9(1):57-58.
- [4] 刘泳涛,董为民. 稀土顺丁橡胶的性能和应用[J]. 合成橡胶工业,2008,31(5):325-331.
- [5] 张新惠,李柏林. 相对分子质量及其分布对稀土顺丁橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2007,30(5):391-394.
- [6] 齐晓梅,周鹏松. 用于制备高门尼稀土顺丁橡胶的催化剂及其制备方法[P]. 中国:CN 105777955 A,2016-07-20.
- [7] 齐晓梅,周鹏松. 高门尼稀土顺丁橡胶的聚合方法[P]. 中国:CN 105777963 A,2016-07-20.
- [8] Kwag G, Kim A, Lee S. Method of Preparation of Siloxane-Functionalized High 1,4-Cis Polybutadiene[P]. USA: USP 6624256 B2,2003-09-23.
- [9] 仓角纯子,真崎孝二. 轮胎胎侧用橡胶组合物和轮胎[P]. 中国:CN 101384659 A,2009-03-11.

收稿日期:2017-12-14

Study on Properties of High Mooney Viscosity Neodymium Butadiene Rubber With Silica Reinforcing System

ZHAO Tianqi¹, ZHOU Zhifeng¹, ZHANG Zhiqiang²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China, 2. CNPC Jinzhou Petrochemical Co., Ltd, Jinzhou 121001, China)

Abstract: The mixing processability and properties of high Mooney viscosity neodymium butadiene rubber (NdBR)/NR blends with silica reinforcing system were investigated. The results showed that, two kinds of high Mooney viscosity NdBR/NR blends both had high wear resistance, good rolling resistance and dynamic mechanical properties. In comparison, the dynamic mechanical properties of the NdBR-1[#] compound was better, the crack growth resistance of the NdBR-2[#] compound was better.

Key words: high Mooney viscosity; neodymium butadiene rubber; silica; wear resistance; rolling resistance