

稀土异戊橡胶/天然橡胶并用胶性能研究

石路颖¹,李花婷²,林曙光¹,刘 峰¹,郭中台¹,孙 虹¹

(1. 中国石油锦州石化公司,辽宁 锦州 121001;2. 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)/天然橡胶(NR)并用胶的性能,并与 NR 进行对比。结果表明:NdIR/NR 并用胶混炼工艺性能、硫化特性和流变性能与 NR 胶料相当;NdIR/NR 并用胶物理性能、耐热空气老化性能、耐切割性能、滚动阻力和动态力学性能与 NR 硫化胶基本一致,NdIR 可部分或全部替代 NR。

关键词:稀土催化剂;异戊橡胶;天然橡胶;并用胶

中图分类号:TQ332;TQ333.3 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2012)00-0024-04

异戊橡胶(IR)与天然橡胶(NR)分子结构相近,能够替代 NR 用于轮胎、胶管、胶带和胶鞋等诸多领域,是合成橡胶中综合性能最好的品种之一,其产量居合成橡胶中的第 3 位^[1]。目前,世界上只有钛系催化聚合 IR 实现了工业化生产,其与 NR 的并用胶性能十分优异^[2]。20 世纪 60 年代以来,中国石油锦州石化公司与中国科学院长春应用化学研究所合作,先后开发出了镍系顺丁橡胶、稀土顺丁橡胶和高乙烯基聚丁二烯橡胶等许多胶种^[3-6]。在此基础上,中国石油锦州石化公司又对稀土催化剂合成 IR 进行了系统研究,并在 40 L 连续聚合装置中进行了中试生产,成功生产出稀土 IR(NdIR)。

本工作研究 NdIR/NR 并用胶的性能,并与 NR 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NdIR,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 68,中国石油锦州石化公司中试产品;NR,1[#]烟胶片,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 78,马来西亚产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

1.3 试样制备

胶料按常规工艺混炼,初炼在密炼机中进行,

作者简介:石路颖(1963—),女,天津人,中国石油锦州石化公司高级工程师,学士,从事橡胶的合成及性能研究工作。

表 1 试验配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NR	100	85	70	70
NdIR	0	15	30	30
炭黑 N375	60	60	60	0
炭黑 N220	0	0	0	60

注:配方其余组分和用量为氧化锌 4,硬脂酸 2,芳烃油 5,硫黄和促进剂 2.8,其他 4。

终炼在开炼机上进行。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 145℃×15 min。

1.4 性能测试

胶料硫化特性采用 C2000E 型硫化仪(北京友深电子仪器有限公司产品)进行测试;胶料流变性能采用 Instron 3211 型毛细管流变仪(美国英斯特朗公司产品)进行测试,毛细管直径为 1.595 1 mm,长度为 25.557 5 mm,试验温度为 100℃。

硫化胶耐切割性能采用 RCC-1 型动态切割试验机(北京万汇一方科技发展有限公司产品)进行测试,橡胶轮转速为 725 r·min⁻¹,打击频率为 2 Hz,时间为 15 min;硫化胶滚动阻力采用 RSS-II 型橡胶滚动阻力试验机(北京万汇一方科技发展有限公司产品)进行测试,试验负荷为 15 MPa,试验速度为 400 r·min⁻¹,试验时间为 30 min;硫化胶动态力学性能采用 DMTA-IV 型粘弹谱仪(美国 Rheometric Scientific 公司产品)进行测试,试验温度为-80~+100℃,升温速率为 2℃·min⁻¹,应变为 0.2%。

2 结果与讨论

2.1 未硫化胶性能

2.1.1 混炼工艺性能

NdIR/NR 并用胶密炼过程中密炼机电流与 NR 胶料相近,排胶结团性优良,外观更加光亮。在开炼机上混炼时,加入炭黑 N375 和 N220 的 NdIR/NR 并用胶包辊性均优良,与 NR 胶料基本没有差别,配合剂易于混入,吃料速度相差不大,胶片光泽度好于 NR 胶料。由此可见,NdIR/NR 并用胶显示出优良的混炼工艺性能,且加入炭黑 N375 和 N220 的胶料混炼工艺性能接近。

2.1.2 硫化特性

NR 和 NdIR/NR 并用胶的硫化特性如表 2 所示。

表 2 NR 和 NdIR/NR 并用胶硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间(120 ℃)/min				
t_5	29	25	25	25
Δt_{30}	5	4	5	4
硫化仪数据(145 ℃)				
$M_L/(N \cdot m)$	0.605	0.760	0.840	0.830
$M_H/(N \cdot m)$	1.885	2.090	2.380	2.085
$M_H-M_L/(N \cdot m)$	1.280	1.330	1.540	1.255
t_{10}/min	5.28	5.03	4.42	5.06
t_{50}/min	6.48	6.19	6.08	6.22
t_{90}/min	8.17	7.43	8.14	8.07

从表 2 可以看出:NdIR/NR 并用胶的焦烧时间与 NR 胶料接近,硫化速度也相差无几;加入炭黑 N375 和 N220 的并用胶硫化特性和门尼焦烧时间基本相同;NdIR/NR 并用胶的 M_L 和 M_H-M_L (4[#] 配方除外)略高于 NR 胶料,这表明并用胶的流动性稍逊于 NR 胶料,但交联密度高于 NR 胶料。

2.1.3 流变性能

NR 和 NdIR/NR 并用胶剪切应力(τ)与剪切速率($\dot{\gamma}$)的关系如图 1 所示,表观粘度(η_a)与 $\dot{\gamma}$ 的关系如图 2 所示。

从图 1 和 2 可以看出:NR 和 NdIR/NR 并用胶均显示出剪切变稀特征;在相同的试验条件下,NdIR/NR 并用胶的流动曲线接近,说明其流变性能接近;在高剪切速率下,NR 胶料的 τ 和 η_a 略

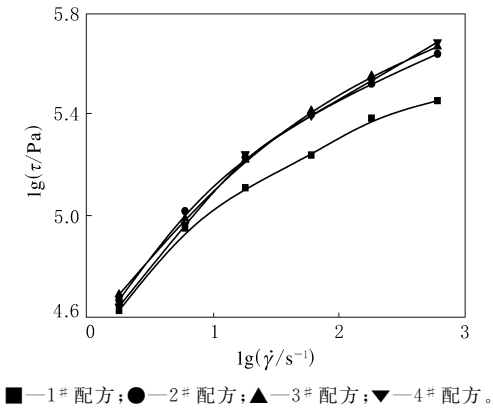
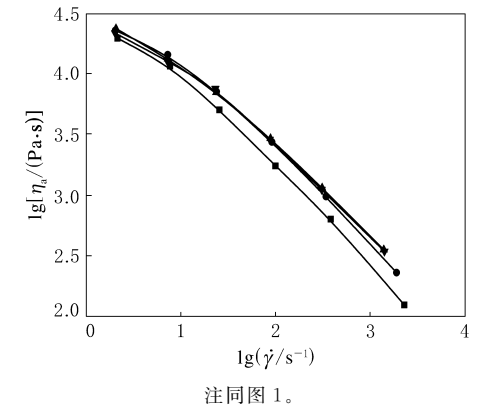


图 1 NR 和 NdIR/NR 并用胶 $lg\tau$ - $lg\dot{\gamma}$ 曲线



注同图 1。

图 2 NR 和 NdIR/NR 并用胶 $lg\eta_a$ - $lg\dot{\gamma}$ 曲线

小于 NdIR/NR 并用胶,但差别并不大,并用胶和 NR 胶料均显示出良好的加工性能。

不同挤出速率挤出试样外观如图 3 所示。

从图 3 可以看出,不同配方胶料挤出试样表面均光滑,无明显差异。

综上所述,NdIR/NR 并用胶流变性能与 NR 胶料基本一致,加工性能优良。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

NR 和 NdIR/NR 并用胶的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出:与 NR 硫化胶相比,NdIR/NR 并用胶的常规物理性能接近,仅撕裂强度稍低,这可能是由于 NdIR 分子结构与 NR 存在差异所致;NdIR/NR 并用胶的耐磨性能优于 NR 硫化胶,特别是加入炭黑 N220 的并用胶耐磨性能更佳;加入炭黑 N375 的 NdIR/NR 并用胶的回弹值和生热与 NR 硫化胶相近,但加入炭黑 N220

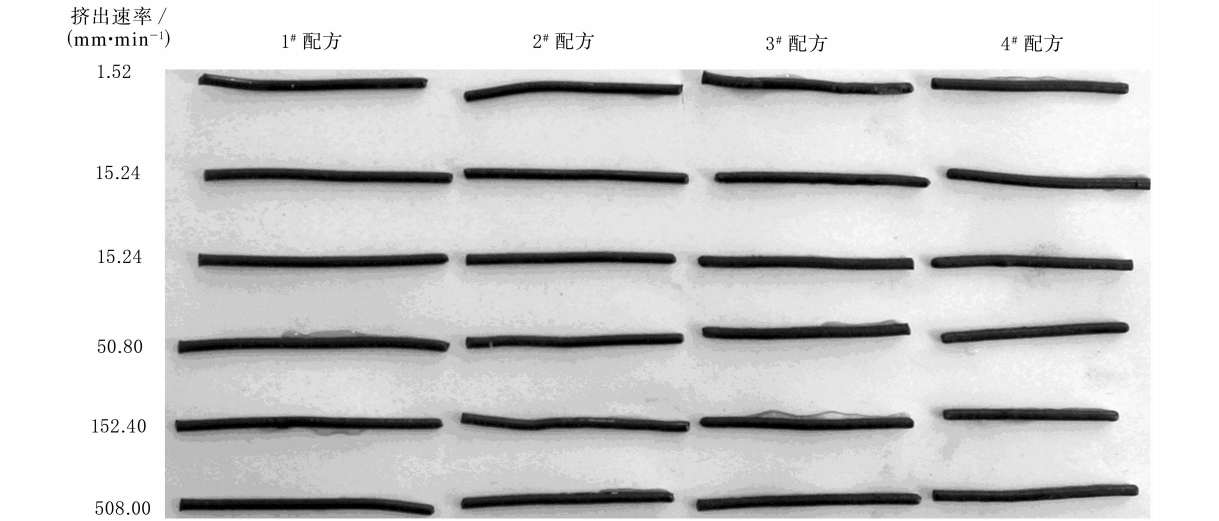


图 3 不同挤出速率挤出试样的外观

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
邵尔 A 型硬度/度	70	71	71	71
100%定伸应力/MPa	3.51	3.98	4.14	3.47
300%定伸应力/MPa	14.5	15.5	15.5	14.5
拉伸强度/MPa	26.2	25.1	26.6	26.8
拉断伸长率/%	544	502	545	554
拉断永久变形/%	25	20	23	21
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	122	107	115	109
回弹值/%	43	43	42	38
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25	0.19	0.24	0.16
压缩疲劳试验 ¹⁾				
升温/℃	33.4	33.1	34.1	39.4
终动压缩率/%	11	8	8	10
永久变形/%	4.4	3.4	3.9	6.2
100℃×24 h 热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-19	-13	-21	-18
拉断伸长率变化率/%	-34	-30	-37	-37
100℃×48 h 热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-29	-27	-37	-22
拉断伸长率变化率/%	-42	-44	-54	-44
100℃×72 h 热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-36	-33	-42	-36
拉断伸长率变化率/%	-54	-54	-42	-36

注:1)负荷 1 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55℃。

的并用胶回弹值稍低,生热稍大;总体来说,NdIR/NR 并用胶的耐热空气老化性能与 NR 硫化胶相当。

2.2.2 耐切割性能

NR 和 NdIR/NR 并用胶的耐切割性能如表

4 所示。

从表 4 可以看出,加入炭黑 N220 的 NdIR/NR 并用胶质量损失率略小,加入炭黑 N375 的并用胶质量损失率略大。总体来说,NdIR/NR 并用胶的耐切割性能与 NR 硫化胶接近,通过调整炭黑品种可改善并用胶耐切割性能。

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
试验前质量/g	25.098 9	25.289 9	25.308 0	25.313 9
试验后质量/g	24.293 2	24.456 6	24.395 0	24.613 0
质量损失率/%	3.21	3.29	3.61	2.77

2.2.3 滚动阻力

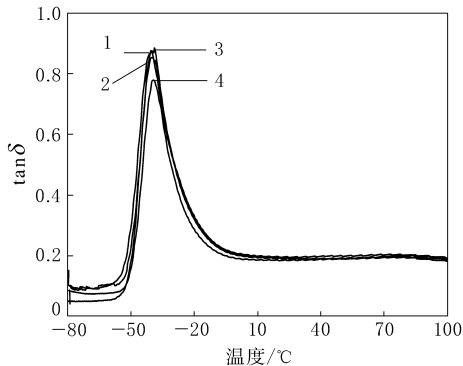
NR 和 NdIR/NR 并用胶的滚动阻力如表 5 所示。

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
滚动阻力/(J·r ⁻¹)	1.93	1.83	1.81	1.95
动态变形/mm	37.08	36.83	33.53	31.75
动态生热/℃	16.6	15.4	14.6	12.5

从表 5 可以看出:采用炭黑 N375 的 NdIR/NR 并用胶滚动阻力略低于 NR 硫化胶;采用炭黑 N220 的并用胶滚动阻力与 NR 硫化胶接近;NdIR/NR 并用胶的动态生热略低于 NR 硫化胶。总体来说,并用胶的滚动阻力与 NR 硫化胶相差不大。

2.2.4 动态力学性能

NR 和 NdIR/NR 并用胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图 4 所示,动态力学性能参数如表 6 所示。



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#]。

图 4 NR 和 NdIR/NR 并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线

表 6 NR 和 NdIR/NR 并用胶动态力学性能参数

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$\tan\delta$				
0℃	0.204	0.205	0.200	0.189
60℃	0.198	0.191	0.191	0.190
玻璃化温度(T_g)/℃	-40.6	-40.7	-40.2	-40.0

轮胎的各种行驶性能与不同温度下硫化胶的 $\tan\delta$ 值密切相关^[7],0℃时的 $\tan\delta$ 值可以表征抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性越好;60℃时的 $\tan\delta$ 值反映了滚动阻力,其值越小,滚动阻力越小; T_g 则能表征耐磨性能,其值越小,耐磨性能有可能越高。

从表 6 可以看出,NdIR/NR 并用胶 0 和 60℃时的 $\tan\delta$ 值以及 T_g 与 NR 硫化胶十分相近,即并用 NdIR 后,硫化胶的动态力学性能基本保持不变。

3 结论

(1)NdIR/NR 并用胶的混炼工艺性能、硫化特性、流变性能与 NR 胶料相当,加工性能良好。

(2)NdIR/NR 并用胶的物理性能、耐热空气老化性能、耐切割性能、滚动阻力和动态力学性能与 NR 硫化胶基本一致,NdIR 可部分或全部替代 NR。

参考文献:

[1] 王曙光,宗成中,王春英,等. 顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶研究进展[J]. 科技资讯,2007,23(5):37-39.

[2] 李省岐. 国内外碳五资源利用综述[J]. 山东化工,2000,29(5):12-14,25.

[3] 刘亚东,黄淑琴,赵洪刚. 充油稀土顺丁橡胶的加工工艺性质[A]. 稀土催化合成橡胶文集[C]. 北京:科学出版社,1980:297.

[4] 傅彦杰,乔三阳,刘燕生,等. 钹系 BR 的基本特性与应用性能试验[J]. 轮胎工业,2001,21(2):85-90.

[5] 张新惠,李柏林,蔡洪光. 新癸酸钹系顺丁橡胶的性能 [J]. 合成橡胶工业,2001,24(1):18-21.

[6] 张新惠,刘亚东. 分子结构对 1,2-聚丁二烯性能的影响[J]. 应用化学,1988,5(4):37-41.

[7] Nordsiek K H, Wolpers J. High T_g Polyisoprenes for Superior Wet Grip of Tire Treads[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1990,43(9):755-760.

收稿日期:2011-07-08

Properties of NdIR/NR Blends

SHI Lu-ying¹, LI Hua-ting², LIN Shu-guang¹, LIU Feng¹, GUO Zhong-tai¹, SUN Hong¹

(1. Jinzhou Petrochemical Company, PetroChina, Jinzhou 121001, China; 2. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The properties of NdIR/NR blend were investigated, and compared with those of NR. The results showed that, the mixing behavior, curing behavior and rheological behavior of NdIR/NR blend were similar to those of NR compound; the physical properties, thermal aging property, cut resistance, rolling resistance and dynamic property of NdIR/NR blend also showed no difference from those of NR vulcanizate; so the NdIR could be used to partially or completely replace NR.

Key words: rare-earth catalyst; IR; NR; blend