

国内外 BR 的质量剖析

傅彦杰, 赵振华, 曹振纲
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 对国内外 12 种 BR 进行了质量剖析。结果表明, 与国外 NiBR 相比, 国产 NiBR 的相对分子质量和微观结构规整性大致相近, 而相对分子质量分布明显较宽, 加工工艺性能相同或稍好, 硫化胶的综合性能也大致相近, 耐疲劳性能极佳, 但生热稍高; 不同催化体系 BR 的加工性能从好到差的顺序为: NiBR→NdBR→CoBR→TiBR; 硫化胶综合性能从好到差的顺序为: NdBR→NiBR→CoBR→TiBR。
关键词: BR; 催化体系; 质量; 剖析
中图分类号: T Q333. 2 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)01-0014-05

在中国合成橡胶协会咨询服务部的组织协调下, 我们对国内外不同催化体系 BR 的质量水平进行了剖析。选取国内 5 个厂家生产的 BR 样品及部分国外 BR 样品, 对微观结构、加工性能及硫化胶综合性能等进行了比较, 其目的是了解国外 BR 的发展水平与实际产品质量水平以及我国镍系 BR 的总体质量水平和产品

特点, 从而为我国 BR 生产的发展和产品质量水平的提高提供参考。

1 实验

1.1 胶样

选取 12 个胶样进行试验, 胶样具体指标见表 1。

表 1 12 种胶样的具体指标

编号	商品牌号	催化体系	生产商	顺式质量分数 * ML(1+4)100 ℃ *	简称
1	BR 9000	Ni	国内 A 合成橡胶厂	0.97	45±5 NiBR-1
2	BR 9000	Ni	国内 B 合成橡胶厂	0.97	45±5 NiBR-2
3	BR 9000	Ni	国内 C 合成橡胶厂	0.97	45±5 NiBR-3
4	BR 9000	Ni	国内 D 合成橡胶厂	0.97	45±5 NiBR-4
5	BR 9000	Ni	国内 E 合成橡胶厂	0.97	45±5 NiBR-5
6	JSR BR01	Ni	日本合成橡胶株式会社	0.96	44 BR01
7	KOSYN KBR01	Ni	韩国合成橡胶工业有限公司	0.96	44 KBR01
8	Budene 1208	Ni	美国固特异轮胎橡胶公司	0.97	45 1208
9	Taktene 220	Co	德国拜耳公司	0.98	40 CoBR
10	Europrene CIS	Ti	意大利某公司	0.93	45 TiBR
11	Europrene NEO-CIS 40	Nd	意大利某公司	0.98	43 NdBR-1
12	Europrene NEO-CIS 60	Nd	意大利某公司	0.98	63 NdBR-2

注: * 产品说明书值。

1.2 配方

按国家标准 GB 8660—88 规定的标准配方进行 BR 的配合试验。

1.3 主要试验项目和方法

(1) 相对分子质量及其分布: 采用美国 Wa-

ters-150C 型 GPC 仪进行测定。

(2) 分子微观结构: 红外光谱 (IR) 采用日本 IR 435 型红外分光光度计进行测定; ¹³C-核磁共振 (¹³C-NMR) 谱采用德国 Bruker AM-500 MHz 核磁共振谱仪进行测定。

(3) 冷流性: 用胶块平置法进行测定。

(4) 热质量损失: 用美国 TGS-2 型热分析

作者简介: 傅彦杰(1939-)男, 山东高密人, 北京橡胶工业研究设计院高级工程师, 主要从事合成橡胶的应用开发工作。

仪测定。

(5)密炼工艺性: 工艺性能采用 Brabender Plasti-Corder 工艺性能试验机进行测定。

(6)流变性能: 以孟山都加工性能测定仪进行测定。

(7)挤出性能试验: 以 XJ-G-65 型挤出机用 Garvey 口型进行。

(8)混炼胶强度: 采用日本 DCS-500 型通用材料试验机进行测定。

(9)滚动阻力: 用自由滚动法测定。

(10)抗湿滑性: 以 BM 型摆式摩擦系数仪进行测定, 试验在沥青路面和洒水条件下进行。

(11)抗臭氧老化性能: 采用国产橡胶臭氧老化试验机于动态和静态条件下进行测定。

(12)大气老化裂口试验: 自然状态下进行。

(13)滞后损失: 采用日本 DCS-500 型通用材料试验机进行测定。

(14)动态粘弹谱: 采用日本 DDV-II 型粘弹谱仪进行测定。在 11 Hz 和 $-150 \sim +150$ °C 之间连续记录。

混炼胶和硫化胶的其它性能均按相应国家标准或部颁标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 相对分子质量及其分布

国产 NiBR 的重均相对分子质量大小不一, 其范围与国外 NiBR 和 TiBR 相一致, 但其数均相对分子质量较低。两个 NdBR 具有较高的相对分子质量, CoBR 的相对分子质量较低。

国产 NiBR 的相对分子质量分布均比国外同类产品宽。在国外胶样中, TiBR 和 NdBR-2 的相对分子质量分布最窄, NdBR-1 最宽, BR01, KBR01, 1208 和 CoBR 基本相近而且居中。

国产 NiBR 的高、低相对分子质量的级分均明显高于国外胶样。

2.2 分子微观结构

(1)顺式-1, 4 结构质量分数

5 个国产胶样的顺式-1, 4 结构质量分数与国外 NiBR 及 CoBR 基本相同, 约为 0.96; TiBR 最小, 只有 0.92; 两个 NdBR 未显示出稀土 BR

最高可达 0.99 的高顺式水平, 而与 NiBR 大致相同。

(2)序列结构

在丁二烯的聚合中, 只有顺式-1, 4、反式-1, 4 和 1, 2 三种连接方式。由 BR 的 ^{13}C -NMR 谱可以发现, 4 种催化体系的丁二烯绝大部分都是 1, 4 聚合, 只是顺式和反式的键合几率不尽相同, 而 1, 2 与 1, 4 链节间的键合几率也有相当差异。其中国产 NiBR 与 BR01 顺式和反式排列及 1, 2 与 1, 4 链节间结点质量分数几乎相同, 说明国产 BR 与 BR01 链结构的规整程度也基本相同。

TiBR 的结构规整性最差, CoBR 的结构规整性最好, NdBR 与 NiBR 大致相近, 未能显示出稀土 BR 所具有的结构规整性最为优良的特色。

2.3 凝胶质量分数

采用 GPC 定性地分析胶样微凝胶的质量分数。12 个胶样的胶液经 G_2 和 G_4 漏斗过滤时的难易程度以及在分离柱中的堵柱现象各有不同。

5 个国产胶样和 NdBR 难于过滤, 在分离柱中堵柱现象也较严重, BR01 和 KBR01 次之, 而 1208, CoBR 和 TiBR 的上述现象不明显。

2.4 抗冷流性、 ΔML 和机械降解性

一般认为, BR 的抗冷流性与其相对分子质量分布和支化度有明显的相关性, 而 ΔML 和机械降解性则与支化度和凝胶质量分数相关。

5 个国产 NiBR 的抗冷流性有明显差异, 其中 NiBR-2 的抗冷流性最佳; NiBR-1 和 NiBR-3 的抗冷流性最差; NiBR-4 和 NiBR-5 的抗冷流性居中, 且与 BR01 和 KBR01 相近; 1208 的冷流现象最严重。

在门尼粘度大致相同的前提下, 不同催化体系 BR 的抗冷流性由好变差依次为: CoBR $\rightarrow$ NiBR $\rightarrow$ NdBR $\rightarrow$ TiBR。

胶样的 ΔML 和机械降解性与冷流性试验结果也有一定的对应关系。一般抗冷流性最好的胶样, 其 ΔML 和机械降解指数也高, 从而说明其支化度或凝胶质量分数也高。

2.5 热质量损失

12 个胶样的生胶热稳定性大致相近,但开始产生质量损失的温度却相差较大,国产 NiBR-1, NiBR-2, NiBR-3 和 NdBR-1 在很低温度下开始损失质量,说明其低挥发分质量分数较高。NdBR 未显示出热稳定性优于传统 BR 的特点。

2.6 挥发分与总灰分

国产 NiBR-1, NiBR-2, NiBR-3 和 NdBR-1 在 12 个胶样中的挥发分质量分数稍高且相近。国产 NiBR 的灰分质量分数明显低于国外胶样。

2.7 玻璃化温度

各胶样的玻璃化温度大致相近,均显示出了高顺式 BR 优异的低温特性。

2.8 加工工艺性能

(1) 开炼机混炼

在 NiBR 中,虽然国产 NiBR-1, NiBR-3, NiBR-4 与 BR01 的相对分子质量分布有明显的差异,但均具有良好的开炼机混炼工艺性能;NiBR-2 和 NiBR-5 的相对分子质量分布较宽,但由于其凝胶质量分数或支化度较高,因此其工艺性能稍差。在 8 个 NiBR 胶样中,1208 具有最佳的混炼工艺性能。CoBR 的混炼工艺性能比 NiBR 差,可能与其支化度或凝胶质量分数较高有关。TiBR 反映了典型的不可塑化橡胶的工艺特点,由于其相对分子质量分布较窄,因此在 12 个胶样中,其混炼工艺性能最差。NdBR 的混炼工艺性能与 NiBR 大致相同。

不同催化体系 BR 的开炼机混炼工艺特性从好到差的顺序为: NiBR, NdBR $\rightarrow$ CoBR $\rightarrow$ TiBR。

(2) 密炼机混炼

在 12 个胶样的 Brabender 密炼机混炼过程功率曲线中,除 CoBR 和 TiBR 胶样有一定的炭黑混入时间外,其它各胶样的表现大致相同,并未显示出明显的第二功率峰;在第一功率峰之后,炭黑已在橡胶中达到一定程度的分散而直接进入转矩平衡区,这说明它们的密炼工艺性能较好。其中 1208 以更短的时间进入转矩平衡区,具有更好的密炼工艺性能。

另外,国产 NiBR 的平衡转矩和密炼温升要比国外胶样低,说明它们在密炼过程中有较好的流动性。

(3) 挤出工艺

5 个国产 NiBR 具有较好的挤出工艺性能,挤出速度、收缩性和口型膨胀等性能均优于 3 个国外 NiBR。在国外 NiBR 胶样中,1208 和 BR01 的挤出工艺性能稍好,KBRO1 较差。CoBR 的挤出工艺性能基本与 BR01 相似,唯有挤出物外观较差。

不同催化体系 BR 的挤出工艺性能由好变差的顺序为: NiBR $\rightarrow$ CoBR $\rightarrow$ NdBR $\rightarrow$ TiBR。

2.9 流变性

12 个胶样均显示出切力变稀的非牛顿流体属性。8 个 NiBR 的流变曲线与粘度曲线无大的差别。而 TiBR 与 NdBR 有较明显的切变性,CoBR 切变性最不明显。

2.10 未硫化胶强度与门尼粘度增长

8 个 NiBR 和 CoBR 的未硫化胶强度大致相近,且处于较低水平;虽然 TiBR 的屈服强度较高,但扯断伸长率却最小,说明其断裂能并非很高。

在 12 个胶样中, NdBR, 尤其是高门尼粘度 NdBR-2 具有最高的强度值。12 个胶样的净强度均为负值,说明它们自身的内聚能不大,与工业炭黑的相互作用力也较小,在拉伸过程中无结晶现象产生。拉伸强度与混炼胶门尼粘度增长有较好的相关性。混炼胶门尼粘度的增长幅度与生胶的抗机械降解性相关。

2.11 粘性

国产 NiBR 的自粘性与 BR01, KBRO1 和 CoBR 相同。1208 由于粘度较低,分子在贴合面之间的相互迁移较容易,因此具有较高的自粘性。

在 12 个胶样中, TiBR 的自粘性最差,低门尼粘度的 NdBR-1 与 NiBR 相近,高门尼粘度的 NdBR-2 则有好的自粘性。各胶样在与 NR/BR 并用胶的硫化粘合时,均显示出了优良的粘合性。

2.12 硫化特性

国产 NiBR 的硫化速度与焦烧速度均比

BR01, KBR01 和 CoBR 要慢。TiBR 与 NdBR 的硫化特性相近, 在 12 个胶样中的硫化速度最快, 焦烧时间最短。

2.13 硫化胶性能

(1) 强伸性能

国产 NiBR 与国外同类产品相比, 拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率和撕裂强度等强伸性能均显示出相同的水平。

CoBR 的拉伸强度稍低于 NiBR。在 12 个胶样中, TiBR 的拉伸强度最低。NdBR, 尤其是高门尼粘度的 NdBR-2 的拉伸强度最高, 约比 NiBR 高 2~3 MPa。

(2) 耐磨性

12 个胶样显示了几乎相同的高耐磨性。不同催化体系 BR 的耐磨性并无大的差别。

(3) 耐疲劳性

疲劳试验结果显示, 5 个国产 NiBR 及 1208 均显示出了优良的耐疲劳性, 远远优于 BR01 和 KBR01。在 12 个胶样中, CoBR 与 TiBR 的耐疲劳性较差。NdBR 的耐疲劳性优于 BR01 但比国产 NiBR 要差。

(4) 耐热老化性能

不同老化条件的试验结果表明, TiBR 与 NdBR-1 的耐热老化性能稍差, NdBR-2 较好, 其它各胶样大致相近而且居中。

(5) 耐臭氧老化性

NdBR-2 的耐臭氧老化性稍好, 1208 稍差, 其它胶样均相近似。

(6) 大气老化裂口

12 个胶样的开始裂口时间和裂口扩展状态几乎相同, 说明它们的耐大气老化性能基本相同。

(7) 弹性和生热

胶样的弹性与生热性具有一定的相关性。国产 NiBR 的生热性稍高于国外同类产品, 这与其相对分子质量分布较宽以及低相对分子质量级分的质量分数较大使硫化网络比较稀疏, 网络中弹性有效部分的密度下降有关。

虽然 CoBR 的弹性与上述胶样相近, 但生热性在 12 个胶样中最高。TiBR 在传统 BR 中有最高的弹性, 因此生热性也最低。NdBR 在

12 个胶样中的弹性最高, 其生热也明显低于其它胶样。

(8) 滞后损失

在滞后损失测定中, 12 个胶样的滞后损失差别基本上遵循疲劳生热试验的差别规律。

(9) 抗湿滑性与滚动阻力

各胶样在干路面上的抗滑性几乎无高低之分, 但在湿路面上的抗滑性却有较大的差异。8 个 NiBR 的抗湿滑性与 CoBR 大致相同, 但 TiBR 和 NdBR 具有比前两者更优异的抗湿滑性, 高门尼粘度 NdBR-2 的抗湿滑性约比 NiBR 和 CoBR 高出 20%。

胶样的滚动阻力也有较大的差别, 其表现规律几乎与抗湿滑性试验的差别一致。

胎面胶的抗湿滑性与滚动阻力是一对相互矛盾的特性。TiBR 和 NdBR 与 NiBR 和 CoBR 相比, 在具有较高弹性、较低生热性的同时, 又兼具较高的抗湿滑性和较低的滚动阻力。

2.14 动态力学性能

从复合模量温度谱上可以清楚地观察到, 8 个 NiBR, CoBR 和 NdBR 的松弛强度基本相同。唯有 TiBR 较低, 这是由于它的顺式质量分数较小、反式和 1,2 链节质量分数较高、分子内旋转势垒增大、柔顺性降低、松弛时间较长的缘故。

除 TiBR 外, 各胶样的冷冻结晶速度大致相同, 但相对结晶度却稍有差别, 其中 NiBR-2, BR01 和 1208 的结晶度较大, NiBR-3, NiBR-5 和 NdBR-1 的结晶度较小, 其它各胶样的结晶度相近且居中。不同催化体系 BR 的结晶度似乎无规律可循。TiBR 之所以无结晶现象产生, 主要是由于其顺式链节质量分数较小。

由胶样损耗因子 ($\tan \delta$)-温度谱可以清楚地观察到, 疲劳生热与 $\tan \delta$ 值有很好的依赖性, TiBR 与 NdBR 的生热最低, $\tan \delta$ 值最小。

$\tan \delta$ 与胶料滚动阻力相关, $\tan \delta$ 值越大, 滚动阻力越大。8 个 NiBR 以及 CoBR 的 $\tan \delta$ 值大致相近, 且明显高于 TiBR 和 NdBR, 这一结果与滚动阻力的实测结果有良好的对应性。

胶料的抗湿滑性与滚动阻力还可用 0 和 50 °C 时的 $\tan \delta$ 值表征, 0 °C 左右的 $\tan \delta$ 值越

大,抗湿滑性越好,而 50℃左右的 $\tan \delta$ 值越小,滚动阻力越低。滚动阻力和抗湿滑性最佳平衡时胶料的 $\tan \delta$ 值在 $-30 \sim +15^{\circ}\text{C}$ 时应大,在 $50 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 时则应小。在 12 个胶样中,8 个 NiBR 与 CoBR 在 $-30 \sim +70^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的 $\tan \delta$ 值始终比 TiBR 和 NdBR 高,而后两者不仅具有最低的滚动阻力,同时具有最好的抗湿滑性,达到了最佳的平衡。

2.15 综合比较

不同催化体系 BR 胶样的主要性能比较见表 2。5 种国产 NiBR 胶样的性能比较见表 3。

表 2 主要性能比较				
项 目	1	2	3	4
相对分子质量	NdBR	NiBR, TiBR	CoBR	—
相对分子质量分布 ¹⁾	NdBR	NiBR, CoBR	TiBR	—
分子链规整性	CoBR	NdBR, NiBR	TiBR	—
抗冷流性 ²⁾	CoBR	NiBR	NdBR	TiBR
混炼工艺性	NiBR, NdBR	CoBR	TiBR	—
挤出工艺性	NiBR	CoBR	NdBR	TiBR
生胶强度 ²⁾	TiBR	NdBR	NiBR, CoBR	—
自粘性 ²⁾	NdBR	NiBR, CoBR	TiBR	—
强伸性能	NdBR	NiBR, CoBR	TiBR	—
耐疲劳性 ¹⁾	NdBR	NiBR	CoBR	TiBR
生热性	NdBR, TiBR	NiBR	CoBR	—
抗湿滑性	NdBR, TiBR	—	NiBR, CoBR	—
滚动阻力	NdBR, TiBR	—	NiBR, CoBR	—
动态力学性能	NdBR, TiBR	—	NiBR, CoBR	—

注: 1) 国外胶样; 2) 在门尼粘度相同时; 1, 2, 3 和 4 表示相对分子质量由高到低, 相对分子质量分布由宽到窄, 其它性能由优到差。

3 结论

(1) 与国外 NiBR 相比, 国产 NiBR 的相对分子质量和微观结构规整性大致相近, 而相对分子质量分布明显较宽, 加工工艺性能相同或稍好, 硫化胶综合性能也大致相近, 尤其是拉伸强度几乎相同, 耐疲劳性能极佳, 但生热稍高。

(2) 不同催化体系 BR 的加工性能从好到差的顺序为: NiBR → NdBR → CoBR → TiBR; 硫化胶综合性能从好到差的顺序为: NdBR → NiBR → CoBR → TiBR。

(3) 我国 5 个厂家 NiBR 胶样的性能稍有差别。

表 3 国内产品性能比较				
项 目	1	2	3	4
相对分子质量	NiBR-1	NiBR-3	—	—
	NiBR-2	NiBR-4		
		NiBR-5		
相对分子质量分布	NiBR-1	NiBR-3	NiBR-4	—
		NiBR-2	NiBR-5	
分子链规整性	相近	—	—	—
抗冷流性	NiBR-2	NiBR-4	NiBR-1	—
		NiBR-5	NiBR-3	
混炼工艺性	NiBR-1	NiBR-2	—	—
	NiBR-3	NiBR-5		
	NiBR-4			
挤出工艺性	NiBR-1	NiBR-5	—	—
	NiBR-2			
	NiBR-3			
	NiBR-4			
生胶强度	相近	—	—	—
自粘性	NiBR-1	NiBR-2	NiBR-4	—
	NiBR-3		NiBR-5	
强伸性能	NiBR-2	NiBR-1	—	—
	NiBR-4	NiBR-3		
	NiBR-5			
耐疲劳性	NiBR-4	NiBR-2	NiBR-3	NiBR-5
	NiBR-1			
生热性	NiBR-3	NiBR-1	NiBR-2	—
		NiBR-4		
		NiBR-5		
抗湿滑性	相近	—	—	—
滚动阻力	NiBR-1	NiBR-2	—	—
	NiBR-3			
	NiBR-4			
	NiBR-5			
动态力学性能	相近	—	—	—

注: 1, 2, 3 和 4 同表 2。

(4) 国外 3 种 NiBR 的性能有一定差异, 其中 1208 的顺式-1, 4 结构质量分数比 BR01 和 KBR01 稍高, 其工艺和硫化胶综合性能从好到差的顺序为: 1208 → BR01 → KBR01。

(5) 在本次试验中, NdBR 未能显示出稀土 BR 比传统 BR 分子链规整程度高、加工性能好、耐磨性能优异的特点, 但其硫化胶综合性能, 特别是低生热性、抗湿滑性和滚动阻力达到了良好的平衡。

致谢: 在本研究工作中, 中国合成橡胶协会、中科院化学所、中科院长春应用化学所、北京化工大学、北京服装学院、锦州石化公司等单位给予了大力协作与帮助, 特致谢意。

收稿日期: 1999-08-28