

溴化丁基橡胶对天然橡胶基并用胶性能的影响

曹仁伟¹, 尹田雨¹, 赵慧², 陈家辉², 张凯¹, 赵素合¹, 赵秀英^{1*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:以溴化丁基橡胶(BIIR)等量替代天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR), 分别制备NR/BIIR和NR/BR/BIIIR并用胶, 研究并用胶的物理性能、耐热空气老化性能和动态力学性能的变化。结果表明:与NR胶料和NR/BR并用胶分别相比, NR/BIIIR和NR/BR/BIIIR并用胶的物理性能略有下降, 耐热空气老化性能大幅度提升, 抗湿滑性能提高、滚动阻力变化不大;当BIIR用量分别为10和15份时, NR/BIIIR和NR/BR/BIIIR并用胶的耐热空气老化性能较好。

关键词:溴化丁基橡胶; 天然橡胶; 顺丁橡胶; 物理性能; 耐热空气老化性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ332.1⁺2; TQ333.2/.6

文章编号: 1000-890X(2019)09-0661-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0661

现代高速公路的发展和车辆行驶速度的提高, 对轮胎的综合使用性能和寿命提出了更高的要求。轮胎在室外使用过程中难以避免地受到雨雪淋洗、风吹日晒和臭氧侵袭, 在滚动过程中产生周期性应力应变, 这些因素极易使轮胎发生老化^[1]。老化直接影响轮胎的性能和使用寿命, 轮胎老化是关乎轮胎安全的一个重要因素^[2]。

天然橡胶(NR)由于综合性能优异几乎应用于轮胎的每个部件胶料中, 顺丁橡胶(BR)由于其出色的弹性也大量被应用于轮胎胶料中。NR和BR分子链中均含有大量的双键, 因而NR和BR的耐老化性能差, 易出现老化现象。溴化丁基橡胶(BIIR)的研究始于20世纪50年代, 产业化生产始于20世纪70年代^[3]。BIIR是由IIR分子链双键附近的氢原子被溴原子取代而制得的, 与IIR相比, BIIR的硫化性能改善, 热稳定性和与其他橡胶并用的相容性提高^[4-9]。BIIR属于碳链饱和的非极性橡胶, 分子链中含有极少量的双键, 具有优异的耐老化性能。

本工作将BIIR等量替代NR和BR, 分别制备NR/BIIIR和NR/BR/BIIIR并用胶, 以期获得可用于轮胎部件的耐老化性能好的胶料。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]烟胶片, 云南天然橡胶产业股份有限公司产品; BIIR(牌号2030)和BR(牌号9000), 德国朗盛公司产品。

1.2 配方

1[#]配方: NR/BIIIR(变并用比) 100, 炭黑N375 70, 氧化锌 8, 防老剂4020 1, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1, 促进剂DM 0.5。

2[#]配方: NR/BR/BIIIR(变并用比) 100, 炭黑N330 70, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂4020 1, 防老剂RD 1, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1, 促进剂DM 0.5。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm两辊开炼机, 广东湛江机械制造集团公司产品; 350×350型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; MR-C3型无转子硫化仪, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; CMT4104型微控电子万能材料试验机, 深圳新三思计量技术有限公司产品; RZH-1001型热氧老化箱, 天津天宇实验仪器有限公司产品; VA3000型动态机械分析仪, 法国01dB-Metravib公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上依次加入生胶、小料、炭黑混炼, 最后加入促进剂和硫黄进行混炼, 待胶料混炼均

作者简介: 曹仁伟(1992—), 男, 山东德州人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事溴化丁基橡胶的改性及轮胎性能研究工作。

*通信联系人(zhaoxy@mail.buct.edu.cn)

匀后薄通5次、打三角包3~5次,下片。胶料在无转子硫化仪中测定硫化特性(151℃),室温下停放24 h后在平板硫化机上硫化制样,硫化条件为151℃/15 MPa×(t_{90} +2 min)。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

按照GB/T 531.1—2008测定胶料的邵尔A型硬度;按照GB/T 528—2009测定胶料的拉伸应力应变性能,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

1.5.2 热空气老化性能

按照GB/T 3512—2014测定胶料的热空气老化性能,老化条件为100℃×48 h。

1.5.3 动态力学性能

对试样进行温度扫描,采用拉伸模式,测试应变为0.01%,频率为10 Hz,温度范围为-80~80℃,升温速率为3℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 NR/BIIR并用胶

2.1.1 物理性能

不同并用比的NR/BIIR并用胶的物理性能如表1所示。

表1 不同并用比的NR/BIIR并用胶的物理性能

项 目	NR/BIIR并用比			
	100/0	95/5	90/10	85/15
邵尔A型硬度/度	68	69	69	71
300%定伸应力/MPa	18.5	18.4	18.0	17.2
拉伸强度/MPa	22.6	21.1	21.3	20.4
拉断伸长率/%	373	359	367	338

从表1可以看出,随着BIIR用量的增大,NR/BIIR并用胶的邵尔A型硬度逐渐增大,300%定伸应力和拉伸强度呈下降趋势,但降幅不大。与NR胶料相比,NR/BIIR并用胶的拉断伸长率减小;当BIIR用量为15份时,NR/BIIR并用胶的300%定伸应力减小7.0%,拉伸强度减小9.7%,拉断伸长率减小9.4%。分析原因,BIIR的强度性能比NR差,NR/BIIR并用胶的物理性能较NR胶料下降。

2.1.2 热空气老化性能

不同并用比的NR/BIIR并用胶热空气老化后的物理性能变化如表2所示。

从表2可以看出,与老化前NR胶料相比,老化

表2 不同并用比的NR/BIIR并用胶热空气老化后的物理性能变化

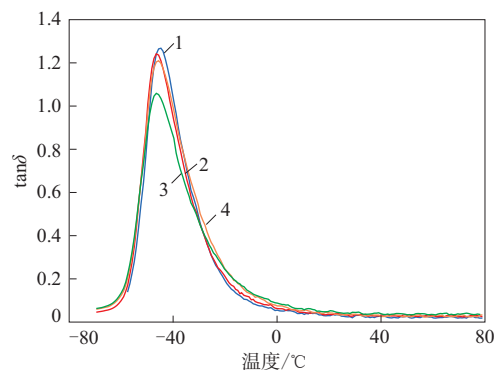
项 目	NR/BIIR并用比			
	100/0	95/5	90/10	85/15
邵尔A型硬度变化/度	+4	+3	+1	-1
拉伸强度下降率/%	57.5	42.2	16.9	19.1
拉断伸长率下降率/%	71.3	68.2	50.9	61.2

后NR胶料的性能下降严重,邵尔A型硬度增大4度,拉伸强度下降率为57.5%,拉断伸长率下降率为71.3%。随着BIIR用量的增大,老化后NR/BIIR并用胶的物理性能明显提高;当BIIR用量为10份时,老化后NR/BIIR并用胶的物理性能下降率较小,与老化后NR胶料相比,拉伸强度下降率减小40.6%,拉断伸长率下降率减小20.4%。

2.1.3 动态力学性能

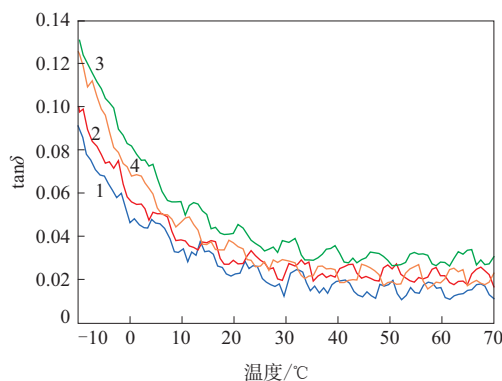
NR/BIIR并用胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图1所示,局部放大曲线如图2所示。

胶料0℃时的tanδ表征抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;60℃时的tanδ表征滚动阻



NR/BIIR并用比: 1—100/0; 2—95/5; 3—90/10; 4—85/15。

图1 NR/BIIR并用胶的tanδ-温度曲线



注同图1。

图2 NR/BIIR并用胶的tanδ-温度曲线局部放大

力,其值越小,滚动阻力越低。从图2可以看出:NR/BIIR并用胶0℃时的 $\tan\delta$ 均比NR胶料大,说明NR/BIIR并用胶的抗湿滑性能提高;NR/BIIR并用胶60℃时的 $\tan\delta$ 也均比NR胶料大,但仍具有低滚动阻力特性。

2.2 NR/BR/BIIR并用胶

2.2.1 物理性能

不同并用比的NR/BR/BIIR并用胶的物理性能如表3所示。

表3 不同并用比的NR/BR/BIIR并用胶的物理性能

项 目	NR/BR/BIIR并用比				
	50/50/0	50/45/5	50/40/10	50/35/15	50/30/20
邵尔A型硬度/度	72	74	75	78	80
100%定伸应力/MPa	7.0	6.8	6.7	6.4	6.2
拉伸强度/MPa	19.4	18.6	18.1	17.5	17.6
拉断伸长率/%	270	249	236	232	224

从表3可以看出:随着BIIR用量的增大,NR/BR/BIIR并用胶的邵尔A型硬度逐渐增大,100%定伸应力和拉伸强度呈下降趋势,但降幅不大,拉断伸长率逐渐减小;当BIIR用量为15份时,NR/BR/BIIR并用胶的拉伸强度降幅最大,为9.8%;当BIIR用量为20份时,NR/BR/BIIR并用胶的100%定伸应力和拉断伸长率降幅最大,分别为11.4%和17.0%。

相界面结合是影响并用胶性能的重要因素^[10]。与NR/BR并用胶相比,NR/BR/BIIR并用胶物理性能下降的原因主要是BIIR分子含有溴原子,有一定的极性,而NR和BR是非极性分子,因此BIIR与NR和BR之间相容性较差,界面结合不牢。

2.2.2 热空气老化性能

不同并用比的NR/BR/BIIR并用胶热空气老化后的物理性能变化如表4所示。

从表4可以看出,与老化前NR/BR并用胶相比,老化后NR/BR并用胶性能下降严重,邵尔A型

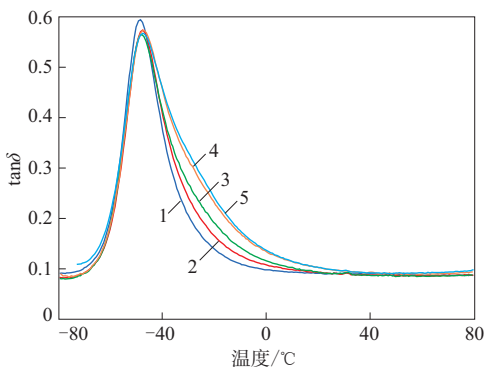
表4 不同并用比的NR/BR/BIIR并用胶热空气老化后的物理性能变化

项 目	NR/BR/BIIR并用比				
	50/50/0	50/45/5	50/40/10	50/35/15	50/30/20
邵尔A型硬度变化/度	+7	+6	+6	+4	+5
拉伸强度下降率/%	21.1	8.6	6.6	9.1	4.5
拉断伸长率下降率/%	41.9	41.0	38.1	33.6	45.1

硬度增大7度,拉伸强度下降率为21.8%,拉断伸长率下降率为41.9%。随着BIIR用量的增大,老化后NR/BR/BIIR并用胶的物理性能明显提高;当BIIR用量为15份时,老化后NR/BR/BIIR并用胶物理性能下降率较小,与老化后NR/BR并用胶相比,拉伸强度下降率减小12.0%,拉断伸长率下降率减小18.3%,说明NR/BR/BIIR并用胶的耐热空气老化性能提高。

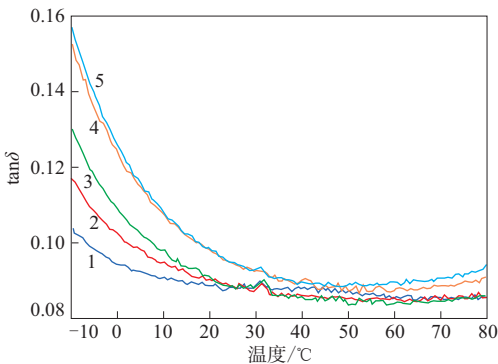
2.2.3 动态力学性能

NR/BR/BIIR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图3所示,局部放大曲线如图4所示。



NR/BR/BIIR并用比: 1—50/50/0; 2—50/45/5; 3—50/40/10; 4—50/35/15; 5—50/30/20。

图3 NR/BR/BIIR并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线



注同图3。

图4 NR/BR/BIIR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线局部放大

从图4可以看出:NR/BR/BIIR并用胶0℃时的 $\tan\delta$ 均比NR/BR并用胶大,说明NR/BR/BIIR并用胶的抗湿滑性能提高;随着BIIR用量的增大,NR/BR/BIIR并用胶在60℃的 $\tan\delta$ 先减小后增大,但变化幅度不大,即NR/BR/BIIR并用胶的滚动阻力变化不大。

3 结论

以BIIR等量替代NR和BR分别制备的NR/BIIR和NR/BR/BIIR并用胶的物理性能略有下降,耐热空气老化性能大幅度提升,抗湿滑性能提高、滚动阻力变化不大;当BIIR用量分别为10和15份时,NR/BIIR和NR/BR/BIIR并用胶的耐热空气老化性能较好。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 32-33, 112-113.
- [2] 贺年茹, 李红伟, 孙炳光, 等. 美国公路交通安全管理局轮胎老化研究报告[J]. 中国橡胶, 2015, 31(12): 8-12.
- [3] 崔小明. 溴化丁基橡胶的配合加工及应用(一)[J]. 橡胶科技, 2009, 7(6): 10-12.
- [4] 杨丹, 贾德民. HIIR的性能与应用研究概况[J]. 橡胶工业, 2005, 52(3): 180-183.
- [5] 单保涛. 溴化丁基橡胶的合成与结构性能表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [6] 王海涛, 丁乃秀, 高立君. 国产溴化丁基橡胶2032微观结构及性能的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 35-38.
- [7] Chu ChiaYeh, Vukov RI. Determination of the Structure of Butyl Rubber by NMR Spectroscopy[J]. Macromolecules, 1985, 18(7): 1 423-1 430.
- [8] Storey R F, Lee Y. Sulfonation of Tert-alkyl Chlorides: Application to the Tert-chloride Terminated Polyisobutene System[J]. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1991, 29(3): 317.
- [9] 王永洪. 端羟基聚丁二烯桥接2,2'-甲撑(或硫代)双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的合成及其对天然橡胶抗热氧老化作用的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [10] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 10-11, 87-88.

收稿日期: 2019-03-24

Effect of BIIR on Properties of NR-based Blends

CAO Renwei¹, YIN Tianyu¹, ZHAO Hui², CHEN Jiahui², ZHANG Kai¹, ZHAO Suhe¹, ZHAO Xiuying¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: NR/BIIR and NR/BR/BIIR blends were prepared and the physical properties, heat air aging resistance and dynamic mechanical properties of the blends were investigated. The results showed that, compared with the compound without BIIR, the physical properties of the respective blend with BIIR decreased slightly, the hot air aging resistance increased significantly, the wet-skid resistance was improved, and the rolling resistance changed little. When the BIIR amounts in the NR/BIIR and NR/BR/BIIR blends were 10 and 15 phr, respectively, the heat air aging resistance of the blends were excellent.

Key words: BIIR; NR; BR; physical property; heat air aging resistance; dynamic mechanical property

一种芳纶浆粕与玄武岩短纤维定向增强的橡胶复合材料及其制备方法 由青岛科技大学申请的专利(公开号 CN 107652494A, 公开日期 2018-02-02)“一种芳纶浆粕与玄武岩短纤维定向增强的橡胶复合材料及其制备方法”, 涉及的橡胶复合材料配方为: 氯丁橡胶 100, 补强剂 20~100, 玄武岩短纤维 1~20, 芳纶浆粕 1~20, 硅烷偶联剂 1~3, 硬脂酸 1, 增塑剂 1~10, 防老剂 1~4, 硫化剂 5~10。本发明通过将芳纶浆粕与玄武岩短纤维并用, 克服了单用玄武岩短纤维的橡胶复合材料易脆断、模量低和单用芳纶浆粕的橡胶复合材料屈挠性能差、形

变大、价格高的缺点。该橡胶复合材料的加工性能优良, 物理性能(芳纶浆粕和玄武岩短纤维沿哑铃形拉伸试样拉伸方向取向)为: 邵尔A型硬度 70~80度, 拉伸强度(室温) 10~15 MPa, 拉伸伸长率 200%~300%, 撕裂强度 60~70 kN·m⁻¹, 屈挠次数 1 000~6 000, 动刚度 3 000~5 000 kN·m⁻¹[采用MTS试验机测试, 试验条件为负荷 (2 500±200) N, 频率 20 Hz, 转速 1 000 r·min⁻¹]。该橡胶复合材料的各项性能满足传动带使用要求。

(本刊编辑部 赵 敏)