

稀土丁戊橡胶性能及在胎面胶中应用的研究

焦志民¹, 李书琴¹, 于元章², 崔立强²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 中国石化齐鲁石化公司 研究院, 山东 淄博 255400)

摘要: 通过与俄罗斯丁戊橡胶和 BR 对比, 研究了国产新型稀土丁戊橡胶(Nd-BIR)的加工性能、未硫化胶性能和硫化胶物理性能, 并探讨了 Nd-BIR 在轮胎胎面胶中的应用。结果表明, Nd-BIR 混炼包辊性好, 混炼功耗低, 混炼胶片表面光滑平整; 胶料硫化速度快, 硫化曲线平坦, 门尼焦烧时间长; 硫化胶撕裂强度高, 耐疲劳、耐磨耗和耐老化性能好, 压缩生热低, 低温性能极佳。NR/Nd-BIR(并用比 70/30 和 50/50)并用体系胎面胶硫化速度快, 焦烧时间长; 硫化胶强伸性能好, 耐磨、耐老化、耐疲劳和抗湿滑等性能满足轮胎胎面要求。Nd-BIR 用于轮胎胎面胶中是可行的。

关键词: 稀土丁戊橡胶; BR; NR; 胎面胶; 加工性能; 未硫化胶性能; 物理性能

中图分类号: TQ333.99; TQ336.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)08-0462-05

随着高速公路的不断发展和世界能源的日趋紧张, 提高行驶速度、降低能耗已成为汽车工业的发展目标。为此, 除要提高汽车的机械性能和燃油燃烧效率外, 还要降低轮胎的滚动阻力和改善干、湿路面牵引性。子午化、轻量化虽可以极大地改善轮胎性能和降低能耗, 但新型合成橡胶的开发和应用对高性能轮胎的发展也十分重要。

稀土丁戊橡胶(Nd-BIR)具有滚动阻力低、低温性能优异、耐屈挠龟裂和耐割口增长性能好等特点, 已成为引人关注的高性能、全天候轮胎用新型合成橡胶品种。为推广 Nd-BIR 的应用, 我们对中国石化齐鲁石化公司研究院开发的 Nd-BIR 进行了加工性能、未硫化胶性能和硫化胶物理性能研究, 并探讨了 Nd-BIR 在轮胎胎面胶中的应用。现将研究情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

Nd-BIR, 牌号 FF-12, FF-14 和 FF-15; 丁二烯/异戊二烯摩尔比 80/20; 牌号 FF-17 和 FF-18; 丁二烯/异戊二烯摩尔比 85/15, 中国石化齐鲁石化公司研究院提供。BR, 牌号 BR9000, 中国石化齐鲁石化公司合成橡胶厂产品。俄罗斯丁戊橡胶(BIR), 俄罗斯合成橡胶研究院产品。

1.2 配方

试验配方: 生胶 100; 炭黑 60; 硬脂酸 2; 氧化锌 3; 硫黄 1.5; 促进剂 0.9; 软化剂 15。

轮胎胎面胶配方: NR/SR 100; 炭黑 50; 硬脂酸 3; 氧化锌 5; 硫黄 1.2; 促进剂 1; 软化剂 6; 防老剂 3; 防护蜡 1。

1.3 试验设备

XK-150 型开放式炼胶机(蒸汽加热, 辊筒速比 1:1.4); 日本上岛门尼粘度试验机; 孟山都 MDR-100S 硫化仪; Brabender Plasti-Corder 密炼机(转子速度 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 填充因数 0.75); MH-74 阿克隆磨耗试验机; XP-16 橡胶疲劳试验机; 压缩疲劳试验机; 橡胶脆性试验机; MB 摆锤式摩擦因数测定仪。

1.4 性能测试

生胶、未硫化胶和硫化胶性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 试验配方胶料性能

2.1.1 加工性能和未硫化胶性能

(1) 开炼工艺性能

采用的开炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 薄通 2 次 $\xrightarrow{4 \sim 7 \text{ min}}$ 软化剂、炭黑 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 压炼

作者简介: 焦志民(1965-)男, 北京人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 学士, 从事橡胶原材料和制品的研究工作。

促进剂、硫黄^{5 min}→薄通 6 次, 下片。试验得出, Nd-BIR 包辊后呈透明状, 加入配合剂后, 胶料包辊性较好; 加入炭黑后, FF-12, FF-14 和 FF-15 混炼胶与俄罗斯 BIR 混炼胶一样, 表面光滑平整且无破边现象; FF-17 和 FF-18 混炼胶虽然表面较光滑, 但有破边现象; BR 混炼胶出现较严重的脱辊现象。这表明, FF-12, FF-14 和 FF-15 的开炼工艺性能与俄罗斯 BIR 基本一致, 优于 BR。

(2)密炼工艺性能

采用的密炼工艺为: 生胶^{加压 1 min}→炭黑、氧化锌、硬脂酸^{加压 7 min}→排胶至开炼机。其余配合剂在开炼机上加入。Nd-BIR 的密炼工艺参数见表 1。

表 1 Nd-BIR 的密炼工艺参数					
胶种	排胶温度/℃	排胶成团性	胶种	排胶温度/℃	排胶成团性
FF-12	110	良	FF-17	110	良
FF-14	108	优	FF-18	110	优
FF-15	109	优	BR	109	良

从表 1 可以看出, Nd-BIR 密炼胶的排胶温度与 BR 一致, 排胶成团性优于 BR。密炼机的混炼功率曲线表明, Nd-BIR 的密炼功耗与 BR 基本一致。另外, 开炼机压出的 Nd-BIR 胶片表面光亮平整。

(3)门尼粘度

生胶和混炼胶(采用开炼工艺混炼)的门尼粘度见表 2。从表 2 可以看出, FF-12 和 FF-15 的生胶门尼粘度较大, FF-14 和 FF-17 的生胶门尼粘度与 BR 相近, FF-18 的生胶门尼粘度较大, 但 5 种 Nd-BIR 的生胶门尼粘度均小于俄罗斯 BIR; FF-12, FF-14和FF-17的混炼胶门尼粘度较相应

胶种	门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	
	生胶	混炼胶
FF-12	40.8	71.0
FF-14	44.3	69.0
FF-15	40.9	66.0
FF-17	42.9	82.0
FF-18	51.0	62.0
BR	43.0	61.0
俄罗斯 BIR	66.0	—

的生胶大幅度增大, 因此 Nd-BIR 胶料混炼过程中应注意调整工艺条件。

(4)硫化特性

胶料的硫化仪数据见表 3。从表 3 可以看出, Nd-BIR 胶料的硫化速度、焦烧时间基本相同, 均与俄罗斯 BIR 胶料相当, 而硫化速度略快于、焦烧时间略短于 BR 胶料; Nd-BIR 胶料的 M_L 和 M_H 均与 BR 胶料接近, 说明 Nd-BIR 胶料的交联密度与 BR 胶料基本一致。

表 3 试验配方胶料的硫化仪(145 ℃)数据				
胶种	$M_L/(dN \cdot m)$	$M_H/(dN \cdot m)$	t_{10}/min	t_{90}/min
FF-12	12.30	35.72	9.3	19.0
FF-14	11.48	34.54	9.5	19.5
FF-15	11.36	34.62	9.5	19.5
FF-17	12.10	34.82	9.5	19.0
FF-18	13.40	36.02	9.9	19.9
BR	11.24	34.36	10.5	21.0
俄罗斯 BIR	14.54	32.83	8.0	19.5

2.1.2 硫化胶性能

硫化胶的物理性能见表 4。从表 4 可以看出, FF-14 和 FF-18 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率高于或大于 FF-12, FF-15 和 FF-17 硫化胶, 低于或小于 BR 和俄罗斯 BIR 硫化胶; 撕裂强度低于俄罗斯 BIR 硫化胶, 高于 BR 硫化胶。FF-17 和 FF-18 硫化胶的耐磨性能与俄罗斯 BIR 和 BR 硫化胶一致, 而 FF-12, FF-14 和 FF-15 硫化胶的耐磨性稍差; Nd-BIR 硫化胶的压缩温升和变形明显小于 BR 硫化胶, 低温和耐疲劳性能与 BR 硫化胶基本一致, 抗湿滑性能优于 BR 硫化胶。可以得出, FF-14 和 FF-18 硫化胶的综合性能较好。

2.2 在胎面胶中的应用

胎面是轮胎直接与地面接触并暴露在外的部分, 因此要求胎面具有良好的耐磨、耐刺扎和耐老化等性能。目前, 轮胎胎面的主体材料主要采用 NR/BR, NR/E-SBR 和 NR/S-SBR 并用体系。为推广 Nd-BIR 的应用, 我们在胎面胶中进行了 NR/Nd-BIR 并用体系试验。

2.2.1 胶料硫化特性

NR 与 Nd-BIR、BR 和俄罗斯 BIR 并用的胎面胶料硫化特性见表 5 和 6。从表 5 和 6 可以看出, NR/Nd-BIR 并用体系胶料的硫化速度比

表 4 试验配方硫化胶物理性能

项 目	FF-12	FF-14	FF-15	FF-17	FF-18	BR	俄罗斯 BIR
硫化时间(145℃)/min	25	25	25	35	35	35	35
邵尔 A 型硬度/度	61	59	60	61	61	58	62
拉伸强度/MPa	13.7	15.2	14.3	14.6	15.2	16.9	20.1
扯断伸长率/%	426	460	452	447	464	563	544
300%定伸应力/MPa	8.6	8.1	8.3	8.6	8.1	7.7	9.5
扯断永久变形/%	6	5	8	8	7	11	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	71.0	64.5	65.2	65.3	67.3	62.1	73.4
回弹值/%	47	46	44	43	43	41	47
脆性温度/℃	-70(未断)	-70(未断)	-70(未断)	-70(未断)	-70(未断)	-70(未断)	-70(未断)
屈挠龟裂寿命/万次	51	51	51	51	51	51	51
阿克隆磨耗量/cm ³	0.046	0.041	0.052	0.035	0.037	0.035	0.031
密度/(Mg·cm ⁻³)	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.13
压缩生热试验(负荷 1 MPa; 冲程 4.45 mm; 恒温温度 55℃)							
温升/℃	39.6	40.6	41.4	40.4	40.7	60.7	37.5
变形/%	5.6	7.1	7.6	6.3	6.7	14.3	13.8
最终压缩率/%	13.9	16.2	16.3	14.3	14.0	27.0	5.4
相对摩擦因数							
干水泥路面	1.000	1.000	1.113	1.075	1.113	1.000	0.938
湿水泥路面	0.476	0.381	0.571	1.191	0.905	1.000	0.818
干柏油路面	0.712	0.763	0.940	1.034	0.932	1.000	1.036
湿柏油路面	1.125	1.125	1.000	0.875	1.000	1.000	1.000
热空气老化后(100℃×48 h)							
拉伸强度变化率/%	-36	-46	-36	-43	-52	-25	-18
扯断伸长率变化率/%	-61	-68	-64	-66	-71	-65	-47

表 5 胎面胶料的硫化仪(143℃)数据之一

胶种	$M_L/(dN\cdot m)$	$M_H/(dN\cdot m)$	t_{10}/min	t_{90}/min
FF-14	11.00	31.54	9.2	14.8
FF-17	9.83	30.87	7.2	14.6
FF-18	11.59	31.33	7.7	15.9
BR	11.16	30.73	8.2	16.4
俄罗斯 BIR	10.68	35.13	5.5	11.8

注: NR 与 Nd-BIR、BR 和俄罗斯 BIR 的并用比为 70/30。

表 6 胎面胶料的硫化仪(143℃)数据之二

胶种	$M_L/(dN\cdot m)$	$M_H/(dN\cdot m)$	t_{10}/min	t_{90}/min
FF-14	12.14	32.20	8.0	16.8
FF-17	11.29	31.64	8.4	16.4
FF-18	13.27	33.49	7.7	16.8
BR	11.46	30.72	8.8	17.6
俄罗斯 BIR	12.47	35.53	5.9	12.5

注: NR 与 Nd-BIR、BR 和俄罗斯 BIR 的并用比为 50/50。

NR/BR 并用体系胶料快;并用比为 70/30 的 NR/Nd-BIR 胶料硫化速度比并用比为 50/50 的 NR/Nd-BIR 胶料快;NR/Nd-BIR 并用体系胶料的硫化速度比 NR/俄罗斯 BIR 并用体系胶料慢。另外,从硫化曲线看,并用比为 70/30 和 50/50 的并

用体系胶料均有较好的硫化平坦性,其焦烧时间由长到短的顺序分别为 NR/FF-14, NR/BR, NR/FF-17, NR/FF-18, NR/俄罗斯 BIR 和 NR/BR, NR/FF-17, NR/FF-18, NR/FF-14, NR/俄罗斯 BIR。

2.2.2 硫化胶性能

NR 与 Nd-BIR、BR 和俄罗斯 BIR 并用的胎面硫化胶性能见表 7 和 8。从表 7 可以看出,当并用比为 70/30 时, NR/Nd-BIR 并用体系硫化胶的拉伸强度稍低于 NR/BR 并用体系硫化胶,略高于 NR/俄罗斯 BIR 并用体系硫化胶,撕裂强度低于 NR/BR 并用体系硫化胶,耐磨性能优于 NR/BR 和 NR/俄罗斯 BIR 并用体系硫化胶;NR/FF-18 并用体系硫化胶耐老化性能最好;各并用体系硫化胶的扯断伸长率、低温性能、耐疲劳性能、抗湿滑性能和压缩生热性能差异不大。

从表 8 可以看出,当并用比为 50/50 时, NR/Nd-BIR 并用体系硫化胶的拉伸强度与 NR/BR 并用体系硫化胶相当,而略低于 NR/俄罗斯 BIR 并用体系硫化胶;其它物理性能与并用比为70/

表 7 胎面硫化胶物理性能之一

项 目	NR/ FF-14	NR/ FF-17	NR/ FF-18	NR/ BR	NR/ 俄罗斯 BIR
邵尔 A 型硬度/ 度	65	64	64	64	69
拉伸强度/ MPa	26. 1	27. 6	25. 1	27. 2	24. 6
扯断伸长率/ %	610	626	580	648	483
300%定伸应力/ MPa	10. 2	8. 6	10. 9	9. 9	12. 9
500%定伸应力/ MPa	20. 7	20. 8	21. 0	20. 1	—
扯断永久变形/ %	24	20	16	23	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	75. 2	78. 1	72. 1	88. 3	76. 1
回弹值/ %	39	40	41	39	41
脆性温度/ °C	— 63	— 65	— 64	— 65	— 62
屈挠龟裂寿命/ 万次	51	51	51	43. 5	51
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 076	0. 089	0. 077	0. 085	0. 090
压缩生热试验(负荷 1 MPa; 冲程 4. 45 mm; 恒温室温度 55 °C)					
温升/ °C	38. 0	37. 9	38. 1	38. 3	33. 5
变形/ %	6. 8	6. 9	7. 2	7. 7	4. 5
最终压缩率/ %	18. 9	17. 1	17. 2	20. 8	12. 3
相对摩擦因数					
干水泥路面	0. 907	1. 442	1. 000	1. 395	1. 000
湿水泥路面	0. 857	1. 286	1. 000	1. 286	0. 929
干柏油路面	0. 828	0. 983	1. 000	0. 948	1. 034
湿柏油路面	1. 038	0. 923	1. 000	1. 038	0. 846
热空气老化后(100 °C× 48 h)					
拉伸强度变化率/ %	— 21	— 26	— 12	— 16	— 10
扯断伸长率变化率/ %	— 29	— 31	— 20	— 24	— 31

注: NR 与 N+ BIR、BR 和俄罗斯 BIR 的并用比为 70/ 30。硫化条件为 145 °C× 25 min。

表 8 胎面硫化胶物理性能之二

项 目	NR/ FF-14	NR/ FF-17	NR/ FF-18	NR/ BR	NR/ 俄罗斯 BIR
邵尔 A 型硬度/ 度	63	63	64	63	68
拉伸强度/ MPa	23. 3	23. 1	23. 0	23. 0	25. 4
扯断伸长率/ %	583	582	583	607	524
300%定伸应力/ MPa	8. 5	8. 9	9. 1	8. 6	12. 5
500%定伸应力/ MPa	17. 5	18. 7	18. 9	17. 8	24. 6
扯断永久变形/ %	17	15	15	18	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78. 4	83. 0	75. 9	100. 7	73. 4
回弹值/ %	41	41	42	40	42
脆性温度/ °C	— 70(未断)	— 70(未断)	— 70(未断)	— 70(未断)	— 64
屈挠龟裂寿命/ 万次	51	51	51	51	51
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 062	0. 068	0. 058	0. 059	0. 154
压缩生热试验(负荷 1 MPa; 冲程 4. 45 mm; 恒温室温度 55 °C)					
温升/ °C	37. 9	41. 1	37. 6	41. 9	31. 8
变形/ %	6. 9	7. 2	6. 3	8. 7	4. 1
最终压缩率/ %	17. 1	17. 2	16. 0	20. 3	13. 3
相对摩擦因数					
干水泥路面	0. 764	1. 055	1. 000	1. 127	0. 945
湿水泥路面	1. 600	1. 200	1. 000	1. 400	1. 300
干柏油路面	0. 918	0. 902	1. 000	0. 852	0. 820
湿柏油路面	0. 893	0. 851	1. 000	0. 928	0. 786
热空气老化后(100 °C× 48 h)					
拉伸强度变化率/ %	— 18	— 23	— 20	— 29	— 29
扯断伸长率变化率/ %	— 25	— 29	— 30	— 33	— 42

注: NR 与 N+ BIR、BR 和俄罗斯 BIR 的并用比为 50/ 50。硫化条件为 145 °C× 25 min。

30 的硫化胶表现一致。

3 结论

- (1)Nd-BIR 混炼包辊性好,混炼功耗低,混炼胶表面光滑平整,具有良好的加工性能。
- (2)Nd-BIR 胶料硫化速度快,硫化曲线平坦,门尼焦烧时间长,但门尼粘度较相应的生胶增幅较大,应注意调整硫化体系及混炼工艺条件。
- (3)Nd-BIR 硫化胶撕裂强度高,耐疲劳、耐磨

- 和耐老化性能好,压缩温升高,低温性能极佳。
- (4)Nd-BIR 与 NR 相容性好。NR/Nd-BIR 并用体系胎面胶料硫化速度快,焦烧时间长。
- (5)NR/Nd-BIR 并用体系胎面硫化胶强伸性能好,耐磨、耐老化、耐疲劳、抗湿滑等性能满足轮胎产品要求。
- 因此,作为合成橡胶新品种,Nd-BIR 用于轮胎胎面胶中是可行的。

收稿日期: 2002-02-28

60 目鞋材再生胶在 NR/BR 并用胶中的应用

中图分类号: TQ335⁺2 TQ332; TQ333.2 文献标识码: B

为利于环保,我们探讨了用机械粉碎法制备的 60 目鞋材毛边再生胶在 NR/BR 并用胶中的应用,现将研究情况简介如下。

1 试验配方

1[#]配方为:NR 57;BR 43;60目再生胶 85;白炭黑 42;环烷烃加工油 5.7;防老剂SP 1;氧化锌(A级) 5;石蜡 0.57;硬脂酸 0.57;抗喷霜剂 2;白炭黑活性剂AK(多元胺类衍生物) 2;树脂 5;硫黄 2;促进剂TS 0.2;促进剂DM 1.5;促进剂D 0.25。2[#]配方为:除耐磨剂 GQ-69S {分子式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3]S_x$ } 用量为 2 份外,其余同 1[#]配方。

2 混炼工艺

混炼分两段进行。一段密炼工艺为:NR 塑炼胶和 BR $\xrightarrow{\leq 0.5\text{ min}}$ 再生胶、树脂 $\xrightarrow{0.5\sim 1\text{ min}}$ 白炭黑、耐磨剂、加工油、防老剂、氧化锌、石蜡、硬脂酸、白炭黑活性剂和抗喷霜剂 $\xrightarrow{1\sim 4\text{ min}}$ 压砣提起,清扫,压砣压下 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 压砣提起,清扫,压砣压下 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 排料(6 min 完成)。要说明的是,由于再生胶用量较大,每车胶料的投料量应比一般胶料大 10%~20%且必须借助压砣的压力加压混合,以使胶料内部产生足够的剪切力,才能使胶料良好

分散。另外,如果排料时胶料没有结团,可适当延长混炼时间。

二段混炼可采用密炼和开炼两种工艺。密炼工艺为:一段混炼胶、促进剂和硫黄 $\xrightarrow{\leq 1.5\text{ min}}$ 排料(温度控制在 80℃以下)。开炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{\leq 5\text{ min}}$ 促进剂、硫黄 $\xrightarrow{5\sim 20\text{ min}}$ 调小辊距,打三角包数次 $\xrightarrow{20\sim 30\text{ min}}$ 下片。要注意的是,开炼辊温不能太高,以免出现焦烧现象。

3 硫化胶性能

试验配方硫化胶性能见表 1。由表 1 见,两个配方硫化胶的性能都较好;但与 1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶拉伸强度、撕裂强度高,阿克隆磨耗量小,这是耐磨剂 GQ-69S 能改善白炭黑表面活性,提高白炭黑与橡胶交联程度的缘故。

表 1 硫化胶性能

性 能	1 [#] 配方	2 [#] 配方
邵尔 A 型硬度/度	64	65
拉伸强度/MPa	9.8	11.8
扯断伸长率/%	450	440
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44.1	49.0
阿克隆磨耗量/cm ³	0.90	0.55

注:二段混炼采用密炼工艺;硫化条件为 155℃×8 min。

4 结语

采用二段密炼工艺,NR/BR 并用胶中可加入高达 85 份的 60 目鞋材再生胶,且硫化胶性能较好。

(台湾华之范实业有限公司 文忆湘供稿)