

钕系顺丁橡胶的性能研究

刘海燕,胡尊燕*,王中亚,皇甫民豪,王玉强,陈双喜

(山东玉皇化工有限公司,山东 菏泽 274000)

摘要:考察国产钕系顺丁橡胶(NdBR)各项性能,并与进口 NdBR 及镍系顺丁橡胶(NiBR)进行对比。结果表明:与 NiBR 相比,NdBR 具有较高的顺式 1,4-结构含量和平均相对分子质量,相对分子质量分布较窄;NdBR 与炭黑的结合能力强,加工性能好;NdBR 的门尼焦烧时间和硫化速率均能满足安全加工的需要;国产 NdBR 硫化胶的物理性能可达国外同类产品水平。

关键词:钕系顺丁橡胶;门尼松弛;门尼焦烧;加工性能

中图分类号:TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)05-0294-04

据中投顾问公司发布的《2010—2015 年中国合成橡胶行业投资分析及前景预测报告》显示,我国顺丁橡胶(BR)产能约占世界总产能的 10%,仅次于美国,居世界第 2 位。目前,国产 BR 主要以镍系 BR(NiBR)为主,生产能力约占世界总产能的 50%,产品品种较单一,因此,在满足国内 NiBR 市场需求的基础上,加快钕系、锂系等 BR 的产业化进程^[1-5],是我国 BR 产业的发展趋势。

随着我国高性能轮胎产业发展的需要及欧盟轮胎标签法的限制,轮胎工业对合成橡胶的品种和质量提出了越来越高的要求;高速公路的发展也对轮胎用胶抗湿滑、环保及节能的要求更加苛刻^[6-8]。而稀土 BR 由于耐磨耗、耐疲劳、低生热和低滚动阻力等性能优异,符合轮胎节能、降耗的环保要求,受到国内外轮胎行业的重视,并且稀土 BR 与丁苯橡胶共混性较好,用作轮胎原材料可极大地提高轮胎的质量和性能,需求量也越来越大^[9-11]。

20 世纪 60 年代,中科院长春应用化学研究所就已经发现了稀土络合催化剂,并开展了稀土催化剂用于丁二烯聚合的系列研究,70 年代展开了稀土 BR 及充油稀土 BR 的研究与开发,中试取得成功。但由于各种条件制约,稀土橡胶工业化生产没有顺利进行下去^[12-15]。目前,国内稀土

BR 的试验研究和工业化进程较国外相对落后,充分利用我国富饶的稀土资源以及在稀土催化合成橡胶领域的技术优势,加快稀土 BR 产业化步伐意义重大^[16-17]。

本工作对国产窄分布钕系顺丁橡胶(NdBR)的生胶性能、加工性能和物理性能进行探讨,并与其他牌号 BR 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NdBR,牌号 BR9001 YH1,YH2 和 YH3,山东玉皇化工有限公司产品;牌号 CB24,德国朗盛公司产品;牌号 BR40,意大利埃尼公司产品。NiBR,牌号 BR9000,山东玉皇化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NdBR 100,8[#]工业参比炭黑 60,氧化锌 3,硬脂酸 2,ASTM 103[#]环烷油 15,硫黄 1.5,促进剂 NS 0.9。

1.3 主要设备与仪器

XSS-300 型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;NO. 191-WMW-6X 型开炼机,日本安田公司产品;GT-7080S2 型门尼粘度试验机和 GT-M2000A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;TYC-7-PC 型电热平板硫化机,宁波东毓油压机械股份有限公司产品;AGS-J-5KN 型拉力试验机,日本岛津公司产品;1515/2414 型凝胶渗透色谱仪,美国 Waters

作者简介:刘海燕(1983—),女,山东菏泽人,山东玉皇化工有限公司工程师,硕士,主要从事高性能橡胶的合成及加工工作。

* 通信联系人

公司产品;FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼。首先在转矩流变仪中加入小料、炭黑和操作油,混炼均匀后,在开炼机上加入硫黄和促进剂,制得混炼胶。将混炼胶停放过夜,返炼,测定胶料门尼粘度和硫化特性。

胶料在电热平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶基本性能

生胶的结构参数和粘度见表 1。

表 1 生胶的结构参数和粘度

项 目	YH1	YH2	YH3	CB24	BR40	NiBR
顺式 1,4-结构质量分数	0.974 6	0.978 4	0.975 2	0.967 2	0.976 0	0.964 8
1,2-结构质量分数	0.005 1	0.004 6	0.004 5	0.004 9	0.005 6	0.021 4
反式 1,4-结构质量分数	0.020 3	0.017 0	0.020 4	0.027 9	0.018 5	0.013 8
数均相对分子质量×10 ⁻⁵	2.367	2.280	2.665	2.346	2.091	1.036
重均相对分子质量×10 ⁻⁵	5.250	5.509	5.662	5.104	5.416	4.173
相对分子质量分布指数	2.22	2.42	2.21	2.18	2.59	4.03
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	42.6	47.7	52.0	45.0	45.9	44.8
旋转粘度/(mPa·s)	120	155	200	140	145	80

从表 1 可以看出:YH1,YH2 和 YH3 的顺式 1,4-结构含量和相对分子质量及分布与 CB24 和 BR40 相差不大;与 NiBR 相比,相同门尼粘度的 NdBR 具有较高的相对分子质量、较窄的相对分子质量分布和较低的乙烯基含量。从表 1 还可以看出,NdBR 的旋转粘度均比门尼粘度相当的 NiBR 高,这可能是由于 NdBR 较 NiBR 相对分子质量高、相对分子质量分布窄的缘故。

2.2 门尼粘度

不同薄通次数下生胶的门尼粘度见表 2。

表 2 不同薄通次数下生胶的门尼粘度
[ML(1+4)100 ℃]

薄通次数	YH1	YH2	YH3	CB24	BR40	NiBR
0	42.6	47.7	52.0	45.0	45.9	44.8
10	42.5	47.5	52.3	44.9	45.8	43.5
20	42.2	47.6	51.8	44.8	45.7	42.0
30	41.8	47.7	51.7	44.6	45.7	41.9
40	42.8	47.5	51.9	44.6	45.5	41.8
50	42.6	47.6	52.2	44.5	45.4	41.5

从表 2 可以看出,随着薄通次数(30 次以内)的逐渐增大,各 NdBR 生胶的门尼粘度稍有下降,但降幅不大,说明 NdBR 在辊筒上的机械降解不明显,这主要是由于其链结构规整、顺式含量高、支化度低及相对分子质量分布较窄的缘故。

此外,起始门尼粘度不同的 NdBR 在过辊薄通中门尼粘度降幅相差不大,即降解速率相当,说明其支化链含量基本相同。而 NiBR 的门尼粘度降幅较大,这可能是由于 NiBR 属于不可塑聚合物且具有长链支化的缘故。综上所述,薄通对加工性能有较大影响,但当薄通次数超过 30,生胶门尼粘度基本不变,机械降解基本达到平衡。

2.3 门尼松弛

生胶的门尼松弛性能见表 3,其中 k 为截距、 a 为斜率、 A 为面积。

门尼松弛曲线的 k,a 和 A ,受聚合物平均相对分子质量分布、微观结构、支化程度、凝胶含量等因素的制约,且均可单独用来表征胶料的加工性能, k 越小、 a 绝对值越大、 A 越小,加工性能越好。从表 3 可以看出,各 NdBR 生胶在门尼松弛试验中测得的门尼粘度值与生胶门尼粘度相差均不大,说明各生胶的初始收缩性好,内在质量均较好;从 a 和 A 数据可以看出,YH1,YH2 和 YH3 的加工性能更好,且所有 NdBR 的加工性能均优于 NiBR。

2.4 门尼焦烧

混炼胶的门尼焦烧特性见表 4。

焦烧时间是橡胶加工中需要控制的主要参数之一。从表 4 可以看出:YH3 试样的门尼粘度最

表 3 生胶的门尼松弛性能

项 目	YH1	YH2	YH3	CB24	BR40	NiBR
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	43.0	48.2	52.5	45.3	46.2	46.7
k	19.23	16.58	20.07	16.40	19.71	20.73
a	-0.562 6	-0.576 7	-0.520 2	-0.465 2	-0.492 0	-0.407 5
A	263.50	221.62	298.34	273.85	310.52	395.78

表 4 混炼胶的门尼焦烧特性(120 ℃)

项 目	YH1	YH2	YH3	CB24	BR40	NiBR
门尼粘度[ML(1+60)120 ℃]	63.6	70.5	74.2	64.8	66.6	50.7
t_5/min	27.26	29.41	27.22	34.20	34.55	47.08
t_{10}/min	29.37	31.35	29.20	36.22	37.01	49.46
t_{35}/min	33.17	35.07	32.49	39.54	40.26	53.43
$\Delta t_{30}/\text{min}$	5.91	5.66	5.27	5.34	5.71	6.35

大,说明其与炭黑的结合性较好,而其余 NdBR 与炭黑的结合性也均比 NiBR 好;YH2 试样的硫化速率指数 Δt_{30} 最小,说明其硫化速率最快。胶料的焦烧性能通常用 120 ℃时的门尼焦烧时间 t_5 表示,从表 4 可以看出,各胶料的 t_5 均长于 20 min,能够满足加工需要。

2.5 加工工艺性能

在混炼加工过程中,NdBR 在较宽的宽度和辊距范围内均具有较好的包辊行为,粘性大,混炼时吃料快,能改善混炼时炭黑等配合剂在生胶相中的分散度与分散效果,与炭黑结合能力强,混炼胶的门尼粘度高。

2.6 硫化特性

胶料的硫化特性见表 5。

表 5 胶料的硫化特性(150 ℃)

项 目	YH1	YH2	YH3	CB24	BR40	NiBR
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.31	0.36	0.36	0.37	0.34	0.29
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.99	2.11	2.03	2.08	2.00	1.79
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.68	1.75	1.67	1.71	1.66	1.50
t_{10}/min	8.7	9.0	8.5	9.1	8.3	9.3
t_{90}/min	21.2	20.8	20.9	22.0	20.2	23.5

从表 5 可看出,与 NiBR 相比,NdBR 的 t_{90} 较短, t_{10} 也相应较短, M_H 较大,这有利于提高轮胎的尺寸稳定性。 $M_H - M_L$ 反映了化学交联密度的大小,从表 5 可以看出,YH2 试样的化学交联密度最大,说明其与炭黑的结合能力较强。

2.7 物理性能

硫化胶的物理性能见表 6。

表 6 硫化胶的物理性能

项 目	YH1	YH2	YH3	CB24	BR40	NiBR
邵尔 A 型硬度/度	69	70	66	68	69	65
300%定伸应力/ MPa	11.80	12.22	11.70	11.65	11.55	10.25
拉伸强度/MPa	19.69	20.78	19.75	19.36	18.86	17.66
拉断伸长率/%	461	455	446	448	431	430
撕裂强度(直角形)/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	48	45	43	45	46	36

从表 6 可以看出,YH1,YH2 和 YH3 硫化胶的物理性能与 CB24 和 BR40 硫化胶相当,拉伸强度略高于后者,但均高于 NiBR。从表 6 还可以看出,不同门尼粘度的 NdBR 物理性能相差不大,说明在一定门尼粘度范围内,NdBR 的物理性能相对稳定,生产中可以根据需要灵活调节门尼粘度。

3 结论

(1)与 NiBR 相比,NdBR 具有较高的顺式 1,4-结构含量和相对分子质量、较低的乙烯基含量,相对分子质量分布较窄。

(2)门尼松弛试验表明,NdBR 与炭黑的结合能力强,加工性能好。

(3)门尼焦烧和硫化特性测试结果表明,NdBR 硫化速率快,门尼焦烧时间能够满足加工安全性需要。

(4)NdBR 硫化胶的物理性能优良,可达到国外同类产品水平,甚至有所突破。

参考文献:

[1] 张波.我国稀土顺丁橡胶的技术进展[J].石油化工,2008,37(9):522-524.
[2] 姜连升,乔三阳.发展稀土顺丁橡胶符合国情[J].合成橡胶工业,1992,15(6):321.
[3] 张爱民.我国合成橡胶发展的主要品种的结构比例与市场需求分析[J].石化技术,1996,3(3):147-154.
[4] Rüdiger Engehausen,Adrian Rawlinson,Jürgen Trimbach.轮

胎用橡胶的发展[J]. 涂学忠,译. 轮胎工业,2002,22(9):526-527.

[5] Sumner A J M. 聚丁二烯橡胶在轮胎中的应用趋势[J]. 刘丽,闰新杰,译. 轮胎工业,1997,17(9):520.

[6] 杨树田,许广森,包喜英,等. 钕系 BR 的基本性能与实用性能研究[J]. 轮胎工业,2001,21(12):713-719.

[7] 杨树田. 钕系顺丁橡胶在 9.00—20 轮胎中的应用[J]. 弹性体,1999,9(1):33-35.

[8] 邹明清,傅建华,李永炽. 钕系顺丁橡胶在轮胎胎冠中的应用[J]. 轮胎工业,2001,21(1):32-35.

[9] 张新惠,蔡洪光,李柏林,等. 稀土 BR/SBR 共混胶的性能[J]. 合成橡胶工业,1996,19(5):278-280.

[10] 魏金柱,廖玉珍,胡振亚. 稀土顺丁橡胶的链结构、分子量及其分布与性能的关系[J]. 合成橡胶工业,1983,6(3):214-218.

[11] 蒋芝兰,张守信,林云青. 窄分子量分布稀土顺丁橡胶的合成及其性能[J]. 合成橡胶工业,1990,14(1):11-14.

[12] Jiang L S,Zhang X Q,Dong W M,et al. Methods for Preparing a Rare-earth Cis-1,4-Polybutadiene Rubber with a Controlled Molecular Weight distribution [P]. USA : USP 7288611B2,2007-10-30.

[13] 李波,董为民,石路颖,等. 中国稀土顺丁橡胶的工业化开发[J]. 合成橡胶工业,2008,31(1):1-4.

[14] 林海. 钕系稀土顺丁橡胶工业化设计发展建议[J]. 硅谷,2009(12):104-105.

[15] 宋玉萍,华伦松,雷娟,等. 国产工业化稀土顺丁橡胶的基本性能[J]. 合成橡胶工业,2012,35(5):339-342.

[16] 姜连升. 顺丁橡胶的高性能化[J]. 合成橡胶工业,1997,20(4):253-256.

[17] 陈文启,王佛松. 稀土络合催化合成橡胶[J]. 中国科学 B 辑,2009,39(10):1006-1027.

收稿日期:2014-11-22

Study on Properties of NdBR

LIU Hai-yan ,HU Zun-yan ,WANG Zhong-ya ,HUANGFU Min-hao ,WANG Yu-qiang ,CHEN Shuang-xi
(Shandong Yuhuang Chemical Co. Ltd. ,Heze 274000,China)

Abstract: The properties of domestic NdBR were studied and compared with imported NdBR and NiBR. The results showed that the physical properties of domestic NdBR were similar to those of the imported NdBR. In general, the cis-1,4 content and average molecular weight of NdBR were higher than those of NiBR, respectively, and the molecular weight distribution was narrower. The bonding with carbon black and processing property of NdBR were excellent. The Mooney scorch time and curing rate of domestic NdBR could meet the need of processing requirements.

Key words: NdBR; Mooney relaxation; Mooney scorch; processing property

一种制作矿用橡胶软管的模具及生产工艺

中图分类号: TQ336.3 文献标志码: D

由洛阳超拓实业有限公司申请的专利(公开号 CN 103522561A,公开日期 2014-01-22)“一种制作矿用橡胶软管的模具及生产工艺”,提供了一种制作矿用橡胶软管的模具及生产工艺。具体流程为:清理芯轴→刷硅油→裁剪内胶片并贴合在芯轴上→裁剪帘布并缠绕→裁剪外胶片并挤压→双侧工装内法兰内部填满胶并与工装外法兰固定→转动手柄,缠绕水包布→加热硫化制得产品。采用该工艺可以更方便地生产橡胶软管,解决了现有橡胶软管制备成本较高的问题。

(本刊编辑部 赵 敏)

橡胶密封单向阀

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由苏州市依星橡塑有限公司申请的专利(公开号 CN 103486304A,公开日期 2014-01-01)“橡胶密封单向阀”,涉及的橡胶密封单向阀包括阀体、管道接头、环状管芯、橡胶阀芯、连接杆、支架和弹簧。其中,阀体两侧设有管道接头,阀体内侧设有环状管芯,管芯后端设有支架,支架轴心与阀体中心轴线设有连接杆,连接杆一端连接弹簧,另一端安装橡胶阀芯。该橡胶密封单向阀具有结构紧凑、可靠性和密闭性好、使用寿命长以及成本低廉等优点。

(本刊编辑部 赵 敏)