

新产品 新技术

低凝胶含量顺丁橡胶性能评价

张新军¹, 马维德¹, 周志峰¹, 李花婷¹, 刘 尚²

(1 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2 中国石油上海销售公司, 上海 200031)

摘要: 对齐鲁石化公司所产不同门尼粘度的低凝胶含量顺丁橡胶(BR)进行了性能评价。在试验所采用的几种牌号 BR 中, 齐鲁石化生产的低凝胶含量的低门尼粘度 BR 具有加工性能良好、硫化速度快、拉断永久变形小、在苛刻条件下耐磨性能好等优点, 但是压缩生热较高、滚动阻力稍大、硬度较小, 并且强度稍低。低凝胶含量的充油 BR 具有加工性能好、强度高、耐老化性能好等优点。低凝胶含量的中门尼粘度 BR 的加工性能良好, 拉断永久变形小、耐磨性能较好。

关键词: 低凝胶含量; 顺丁橡胶; 门尼粘度

BR 中的凝胶一般分为紧密凝胶和疏松凝胶两类。当 BR 中紧密凝胶含量太高时, 会严重损害其加工性能, 如门尼粘度值相同的生胶, 紧密凝胶含量高的胶料挤出速度会明显下降, 辊压工艺性能也变差; 生胶的粘附性下降, 混炼胶的收缩率增大, 胶料生热提高及光亮程度变差。疏松凝胶的最大危害是破坏 BR 质量控制参数之间的规律, 严重干扰 BR 生产、加工及应用中的质量控制。此外, 相对分子质量相同的 BR 中, 含有疏松凝胶的生胶门尼粘度增高, 塑性下降, 硬度增大, 粘附性下降, 塑炼初期包辊性不好, 胶料出现空洞, 表面粗糙; 疏松凝胶含量多也会使硫化胶机械降解程度加大, 其拉伸强度、定伸应力、弹性等降低。总之, 决定 BR 性能的各种因素中, 凝胶含量的重要性仅次于平均相对分子质量, 所以在 BR 的合成与应用过程中, 要严格控制凝胶含量。

据不完全统计, 国外 BR 牌号多达 70 多种, 其特点是将产品的顺式含量、门尼粘度划分得很细, 以满足不同用户的需求。而我国镍系 BR (NiBR) 工业化生产虽然已经有 30 年的历史, 但目前国产 NiBR 只有中门尼粘度 (40 ~ 50) 的 BR9000, BR9001 和 BR9004B 等几个产品, 远远不能满足国内轮胎行业的需求。轮胎生产除需要中门尼粘度的 NiBR 外, 还需要一定量的低门尼粘度 NiBR, 以改善橡胶的加工性能, 降低混

炼能耗。现在国内轮胎厂使用的低门尼粘度 NiBR 均从国外进口。针对我国 BR 生产能力较大, 但是品种单一, 缺乏竞争力的现状, 开发不同门尼粘度、多种牌号的 BR 已势在必行。齐鲁石化公司橡胶厂正是在此形势下开发了低凝胶含量的不同门尼粘度的 NiBR。本工作对齐鲁石化公司生产的低门尼粘度、中门尼粘度和充油高门尼粘度三种低凝胶含量的 NiBR 进行了综合性能评价。

1 实验

1.1 试验用胶

本工作的试验用胶为中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂开发的低凝胶含量的三种不同门尼粘度的 NiBR, 并选择国内某公司生产的 BR9000 和国外某公司生产的充油高门尼粘度 BR1441 作为对比样, 详见表 1。

表 1 试验用胶

序号	特点或牌号	外观	充油	生产商	配方编号
1	低凝胶含量 低门尼粘度	白	否	齐鲁橡胶厂	QLBR-1
2	低凝胶含量 中门尼粘度	白	否	齐鲁橡胶厂	QLBR-2
3	低凝胶含量 充油高门尼粘度	黑	是	齐鲁橡胶厂	QLBR-3
4	BR9000	白	否	国内某公司	QLBR-4
5	BR1441	黑	是	国外某公司	QLBR-5

1.2 试验配方与混炼工艺

评价混炼胶和硫化胶性能的试验配方采用 GB/T 8660—1998《乳液聚合型丁二烯橡胶(BR)评价方法》(idt ISO 2476:1996)中的标准试验配方:生胶 100,氧化锌 3,硫黄 1.5,硬脂酸 2,工业参比炭黑(IRB No. 7) 60,促进剂 NS 0.9;非充油胶中另加环烷油 15。

胶料混炼按上述标准的方法 B 进行。初混炼在 1.57 L 的本伯里密炼机中进行,温度 80 °C,转子转速 100 r · min⁻¹;终炼及生胶包辊性测试在 XK-160 型开炼机上进行。

1.3 性能测试

门尼粘度和门尼松弛采用北京友深电子仪器厂 M200E 型门尼粘度计测试,试验温度 100 °C,松弛时间 120 s。

混炼胶的流变性能采用孟山都加工性能试验机(MPT)测试。毛细管直径为 0.0591 in(1.5 mm),长径比 20 : 1,试验温度 100 °C,柱塞下压速度 I, II, III和 IV 分别为 0.02(0.5), 0.2(5.1), 0.6(15.2)和 2(50.8) in · min⁻¹(mm · min⁻¹)。

室内磨耗与湿滑性能采用荷兰 VMI 公司生产的室内磨耗机进行测试。

本工作中其它有关生胶、混炼胶和硫化胶各种性能的测试,均按相应的国家标准或行业标准中的有关规定进行。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 生胶门尼粘度、门尼粘度差(ΔML)和门尼松弛

生胶门尼粘度、ΔML 试验结果列于表 2。门尼松弛由于松弛时间过短无法做出。生胶门尼粘度与聚合物的相对分子质量及其分布有关,ΔML 的值为负,表明门尼粘度是下降的,差值越大表明加工性能越好。从结果可以看出,QLBR-2,QLBR-1

表 2 生胶门尼粘度和 ΔML

项 目	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
[ML(1+4)100 °C]	41	55	41	45	39
ΔML	-15	-18	-13	-6	-9
[ML(1+1.5)100 °C]	49	62	47	48	43
[ML(1+15)100 °C]	34	44	34	42	34

注:ΔML=[ML(1+15)100 °C]-[ML(1+1.5)100 °C]

和 QLBR-3 胶料的加工性能较好。如果其余结构参数相差不大,当凝胶存在时,胶料的门尼粘度值会相对高,但是疏松凝胶容易降解,会导致胶料的门尼粘度大幅下降。试验中 QLBR-2 低凝胶含量中门尼粘度 BR 的 ΔML 值最大,这有可能是因为胶料中微小凝胶或高分子长支链降解,但其门尼粘度[ML(1+15)100 °C]与 QLBR-4 对比样品 BR9000 相近。低门尼粘度的 BR 平均相对分子质量小,强度小,容易加工;此外,加入填充油使生胶的强度下降,因为填充油掺入橡胶中能降低分子间的摩擦作用,增大了橡胶分子间的距离,减弱分子间作用力,使大分子链容易滑动,从而增大了塑性,降低了门尼粘度,使加工性能变好。

2.1.2 包辊性

在密炼过程中,充油的两种生胶中,QLBR-3 不结团,QLBR-5 稍散,在开炼机上两者都不包辊。其余 3 种生胶密炼与开炼表现都较好。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 混炼胶门尼粘度及门尼松弛

混炼胶门尼粘度及门尼松弛的试验结果见表 3。充油胶是填充油与高门尼粘度 BR 共凝聚而成,虽然填充油对橡胶有一定的湿润作用,使混炼胶门尼粘度下降,但是影响并不大,所以两种充油胶的混炼胶门尼粘度还是较高。从门尼松弛面积可以看出,低门尼粘度 BR 的加工性能较好。

表 3 混炼胶门尼粘度与门尼松弛

项 目	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
[ML(1+4)100 °C]	45	54	72	60	75
门尼松弛					
<i>t</i> ₇₀ /s	4	4	3	4	3
<i>t</i> ₈₀ /s	6	5	4	4	4
截距 <i>k</i>	39.7	47.5	63.3	52.3	65.1
斜率 <i>a</i>	-0.40	-0.42	-0.43	-0.47	-0.45
门尼松弛面积 <i>A</i>	1.104	1.234	1.590	1.150	1.529

2.2.2 硫化特性

混炼胶的硫化特性试验结果见表 4。

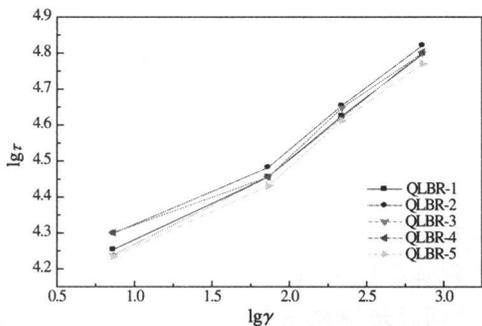
从表中可以看出,两种充油 BR 的硫化速度较快,焦烧时间稍短。一般情况下,BR 充油后,门尼焦烧时间缩短,硫化速度加快,这是所用油品含有大量的多环芳烃的缘故。低门尼粘度 BR 由于低分子链运动能力更强,硫化速度稍快。

表4 混炼胶硫化特性

项 目	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
硫化仪数据(160 °C)					
$M_L / (N \cdot m)$	0.87	1.10	1.30	1.08	1.31
$M_H / (N \cdot m)$	1.83	2.31	2.53	2.62	2.82
t_{s1} / min	5.58	5.80	4.55	5.70	4.58
t_{50} / min	7.30	7.85	5.77	8.07	6.07
t_{90} / min	9.82	10.73	7.15	11.0	7.37
V_c	23.6	20.3	38.5	18.9	35.9
门尼焦烧(120 °C)					
t_5 / min	64	63	50	63	54
$\Delta t_{30} / \text{min}$	12	12	6	11	6

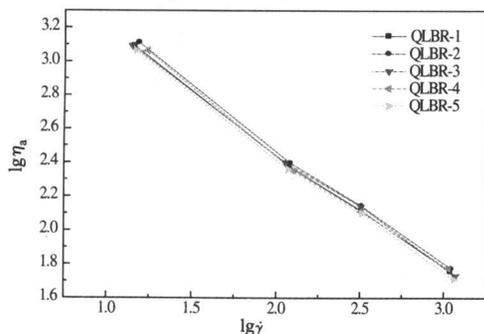
2.2.3 流变性能

混炼胶流变性能试验结果见图1~2和表5。图1为混炼胶的流变曲线,图2为混炼胶的粘度曲线。表5列出了流变试验中不同柱塞下压速度下的混炼胶出口膨胀率。



τ —剪切应力; $\dot{\gamma}$ —剪切速率。

图1 混炼胶流变曲线



η_a —表观粘度; $\dot{\gamma}$ —非牛顿剪切速率。

图2 混炼胶粘度曲线

表5 不同挤出速度下混炼胶出口膨胀率

挤出速度	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
I	21.3	22.3	18.7	20.3	11.7
II	23.1	25.2	22.7	22.4	17.8
III	24.4	25.3	23.3	23.2	18.8
IV	25.6	36.2	25.3	24.4	22.2

测定混炼胶的流变性能可以预测胶料加工性能的好坏。在低剪切速率下,胶料的表观粘度和剪切应力相对较高,有利于胶料保持挺性,使胶料在成型过程中不会有明显的变形;在高剪切速率下胶料的表观粘度和剪切应力相对较低,有利于提高胶料的挤出速度并保持胶料的表面光洁度。从图1和图2来看,各胶样随剪切速率的增大,剪切应力加大而表观粘度下降,表现上没有明显差异。

从挤出胶条外观看,国外产BR1441的挤出外观较好,表面光滑,无破裂;其次是齐鲁石化橡胶厂所产充油BR,但是它与其他3种非充油BR并无很大差别。总体来说,国产BR挤出后外观破裂现象很严重。这可能是国产胶的相对分子质量较大或者分布较宽,粘弹性高导致的。此外高粘弹性也会导致挤出膨胀较大,充油胶挤出膨胀较小是因为高门尼粘度BR添加填充油后,增加了橡胶的塑性和加工流动性,所以半成品表面光滑,变形也小。变形特点从表5中也可以看出。两种充油胶的出口膨胀率较小,尤其是BR1441;低凝胶中门尼粘度BR的出口膨胀率较大,其余2种BR的膨胀率居中,三者差距不大。

需要指出的是,国外产品BR1441在挤出过程中,剪切应力值在每一段中都很稳定,表现出胶料性能均匀一致,在此点上,国产胶的质量还需要进一步改进。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶的拉伸应力-应变性能试验结果见表6。从表中可以看出:(1)两种充油胶的硬度明显高于其他3种胶,而低门尼粘度BR的硬度最小,其余两种胶料的硬度相差不大;(2)两种充油胶的定伸应力和拉伸强度也明显高于其他3种胶,其中又以国外所产的BR1441稍高,国内某公司生产的BR9000高于齐鲁产低凝胶中门尼粘度BR,定伸应力最小的是低门尼粘度BR,这与门尼粘度低,力学性能较差是相符的,低门尼粘度BR由于较多的游离末端使得炭黑可填充量降低(有试验表明最大用量为40份),当炭黑用量过大时,胶料的拉伸强度和拉断伸长率都急剧下降;(3)BR9000的拉断伸长率较高,BR1441较小,其余三种胶相差不大;(4)低门尼粘度BR、低凝胶中

门尼粘度 BR 和 BR1441 的拉断永久变形较小,三者相差不大,而其余 2 种 BR 的拉断永久变形稍大,数值也比较接近;(5)配方 QLBR-3~5 胶料的撕裂强度稍高,数值接近,QLBR-2 胶料的撕裂强度稍高于 QLBR-1 胶料。

硫化胶其它的物理性能见表 7。从表 7 中可以看出:(1)BR9000 的回弹值高,其次是低凝胶中门尼粘度 BR 和低门尼粘度 BR,而两种充油胶的回弹值稍低;(2)齐鲁石化所产的低门尼粘度 BR 与中门尼粘度 BR 耐磨性能较好,稍优于对比

表 6 不同硫化时间下硫化胶的拉伸应力-应变性能

项 目	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
邵尔 A 型硬度/度					
25 min	53	54	65	56	68
35 min	56	57	65	60	68
50 min	56	57	65	60	68
100%定伸应力/MPa					
25 min	1.53	1.64	2.50	1.81	2.86
35 min	1.73	1.93	2.36	2.27	2.99
50 min	1.86	2.06	2.43	2.12	3.08
300%定伸应力/MPa					
25 min	7.12	7.45	11.1	8.35	13.0
35 min	8.33	8.84	11.0	10.1	13.2
50 min	8.60	9.48	11.5	10.4	13.8
拉伸强度/MPa					
25 min	10.5	11.8	13.8	14.9	18.3
35 min	12.1	12.2	15.5	15.8	16.7
50 min	10.2	12.1	16.4	15.8	17.4
拉断伸长率/%					
25 min	418	441	383	508	444
35 min	416	404	414	436	394
50 min	365	370	426	432	390
拉断永久变形/%					
25 min	9	3	11	11	5
35 min	6	6	10	8	5
50 min	3	7	8	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)					
35 min	34	37	41	43	42

表 7 硫化胶的其它物理性能

项 目	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
回弹值/%	43	45	40	47	41
磨耗量/cm ³	0.013	0.013	0.015	0.014	0.016
屈挠龟裂裂口长度 (1万次)/cm	15.3	16.1	16.7	14.6	19.7
压缩生热					
温升/°C	50.1	45.3	43.5	41.3	44.7
终动压缩率/%	21.8	17.3	9.6	11.1	5.6
永久变形/%	14	10	6	8	4

的 BR9000,两种充油 BR 的耐磨性能稍差,其中以齐鲁产品稍好;(3)国内某公司所产的 BR9000 的耐屈挠龟裂性能较好,其次是低凝胶低门尼粘度 BR 和中门尼粘度 BR,两种充油 BR 稍差,齐鲁产品相对稍好;(4)齐鲁所产低门尼粘度 BR 的压缩生热较高,BR9000 的生热较低,两种充油胶与低凝胶中门尼粘度 BR 居中,但相差均不大,低门尼粘度 BR 生热高是由于添加炭黑量比较大,其游离末端不能承受时,炭黑形成了连续相,内摩擦加大(有实验表明当炭黑用量超过 40 份时,压缩生热会急剧上升)。

2.3.2 老化性能

硫化胶的老化性能见表 8。两种充油胶的耐老化性能较好,其中齐鲁产品更好一些;再其次是低凝胶中门尼粘度 BR、低门尼粘度 BR、BR9000,低门尼粘度 BR 的拉断伸长率下降较大,其老化后性能实际最差。综合来看,齐鲁所产充油 BR 的耐老化性能最好,老化后性能下降幅度小,实际结果较好。

2.3.3 磨耗性能

硫化胶室内磨耗性能与抗湿滑性能结果分别见表 9 和 10。

表 8 硫化胶 100 °C×24 h 老化后性能

项 目	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
拉伸强度/MPa	7.49	8.41	13.1	9.67	12.4
变化率/%	-38	-31	-16	-39	-26
拉断伸长率/%	177	210	262	218	226
变化率/%	-57	-48	-37	-50	-43

表 9 硫化胶耐磨水平

项目	QLBR-1	QLBR-2	QLBR-3	QLBR-4	QLBR-5
条件 1	100.0	117.5	119.7	90.1	116.2
条件 2	100.0	94.8	89.8	96.9	84.4

注:条件 1 为速度 10 km·h⁻¹,倾角 9°,模拟轮胎的综合使用条件;条件 2 为速度 25 km·h⁻¹,倾角 16°,模拟轮胎的苛刻使用条件。

表 10 硫化胶抗湿滑性能

配方编号	侧滑因数	配方编号	侧滑因数
QLBR-1	0.558	QLBR-4	0.534
QLBR-2	0.549	QLBR-5	0.586
QLBR-3	0.595		

注:测试条件为速度 6 km·h⁻¹,负荷 75 N,倾角 16°,温度 20 °C,侧滑因数越大,抗湿滑性越好。

从表 9 中可以看出,在苛刻条件下,齐鲁所产低门尼粘度 BR 有很好的耐磨性能,充油胶尤其是 BR1441 的耐磨性能则稍差;在综合条件下,两种充油胶和低凝胶中门尼粘度 BR 则显示了很好的耐磨性能,表明充油胶很好地保持了 BR 耐磨性能好的优点,并且齐鲁所产 3 种 BR 的耐磨性能均优于 BR9000。

从表 10 可见,两种充油胶的抗湿滑性能是最好的,然后依次是齐鲁所产低门尼粘度 BR、低凝胶中门尼粘度 BR, BR9000 在此方面表现稍差。

2 3 4 滚动阻力

滚动阻力试验结果见表 11。

表 11 硫化胶滚动阻力

配方编号	滚动阻力/(J·r ⁻¹)	配方编号	滚动阻力/(J·r ⁻¹)
QLBR-1	1 80	QLBR-4	1 40
QLBR-2	1 70	QLBR-5	1 61
QLBR-3	1 80		

试验结果表明, BR 9000 的滚动阻力较小,再依次是 BR 1441、低凝胶中门尼粘度 BR, 而低门尼粘度 BR 和齐鲁所产充油 BR 的滚动阻力较高,这可能是其硫化胶较小的硬度导致动态变形较大引起的。

3 结论

1. 齐鲁石化公司橡胶厂所生产的低凝胶含量低门尼粘度 BR 在所试的几种胶中具有加工性能良好、硫化速度快、拉断永久变形小、在苛刻条件下耐磨性能好等优点,但是压缩生热较高,滚动阻力稍大,硬度较小,并且强度稍低,这也是低门尼粘度 BR 所不可避免的问题。

2. 齐鲁石化公司橡胶厂所生产的低凝胶含量的充油 BR 具有加工性能、强度性能、耐老化性能好等优点,混炼胶挤出性能与进口胶有一定差距,但在所试国产胶中较好,但其在混炼过程中不结团,开炼时不包辊,硫化胶耐磨性能、耐屈挠龟裂性能稍差,滚动阻力稍高。

3. 在试验所用几种胶料中,齐鲁石化公司橡胶厂所产低凝胶含量中门尼粘度 BR 加工性能良好,拉断永久变形小,耐磨性能较好,其它性能比较均衡。

4. 齐鲁石化公司橡胶厂开发的低凝胶含量的不同门尼粘度 NBR 不仅填补了国内空白,还可以增强国内产品的市场竞争力,发展前景良好。

美国软管市场将保持增长

据 BBC 公司的聚合物软管研究报告称,2007 年美国国内对聚合物软管的需求量为 80 400 万磅,到 2012 年将增加到 86 900 万磅,年均增长率为 1.6%。报告将聚合物软管按热固性弹性体软管、非弹性体热塑性树脂软管和热塑性弹性体软管分成 3 部分。

其中,非弹性体热塑性树脂软管占整体市场的最大份额,2007 年达到 45 700 万磅,2012 年预计会增加到 46 900 万磅,年均增长率为 1.7%。热固性弹性体软管居第二位,2007 年是 27 900 万磅,2012 年会达到 29 800 万磅,年均增长率为 1.3%。热塑性弹性体软管所占市场份额最小,但其增长速度最快,2007 年是 6 800 万磅,2012 年将增加到 7 500 万磅,年均增长率为 2%。

聚合物软管主要应用于汽车、水力、工业和消费/保健领域。以上领域的创新成为推动聚合物软管持续增长的重要因素,而新材料的开发助推了这种增长。

杨 静

米其林临时关闭罗马尼亚轮胎厂

米其林罗马尼亚公司近日宣布,由于市场对轮胎需求量的不断减少,该公司决定临时关闭罗马尼亚的 3 家轮胎厂。(1)Silcania(Zalau)轮胎厂:建于 1981 年,生产载重汽车/公共汽车子午线轮胎和工业车辆子午线轮胎,日产能达到 3 000 条。(2)Victoria(Prahova)轮胎厂:建于 1939 年,生产机动车辆轮胎和轻型载重汽车轮胎,日产能达到 11 840 条;(3)TofanRecap 轮胎厂:以轮胎翻新业务为主。

罗永浩