

国产稀土钕系 BR 性能研究

(二) 工艺性能

傅彦杰 赵振华 曹振纲

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 对两个国产钕系 BR(NdBR) 胶样进行工艺性能试验,并和门尼粘度 (ML) 与之相对应的国外同类型产品和国产商品镍系 BR(NiBR) 进行比较。结果表明,开炼、密炼、挤出、流变等工艺加工性能,国产 NdBR 胶样与国外同类型产品基本相同,其中,低 ML 胶样比高 ML 者好,但比国产 NiBR 稍差。国产 NdBR 的自粘性和未硫化胶强度较高于国外同类型产品,明显高于 NiBR;硫化速度和焦烧速度与国外同类型产品相近,比 NiBR 快。

关键词 BR, NdBR, NiBR, 工艺加工性能

本工作第一部分^[1]对两个不同门尼粘度 (ML) 的国产钕系 BR(NdBR) 胶样,以及与之对应的国外同类橡胶和国产镍系 BR(NiBR) 进行了生胶特性对比。本文则对这些胶样进行了工艺性能的对比。

1 实验

1.1 橡胶样品

NdBR-1, ML 为 43.3; NdBR-2, ML 为 62.1, 国产。NdBR-40, ML 为 45.0; NdBR-60, ML 为 64.7, 进口。NiBR(商品), ML 为 45.8, 国产。

1.2 试验配方

按 GB8660—88《溶液聚合 BR 试验配方和硫化特性评价》规定的标准配方进行配合,即:BR 100;氧化锌 3;炭黑(ASTM 工业参比炭黑 6[#]) 60;硬脂酸 2;操作油 15;促进剂 NS 0.9;硫黄 1.5。

1.3 试验方法

(1) 混炼工艺试验。以 Brabender Plasti-

Corder 工艺性能试验机进行密闭式混炼工艺试验。混炼温度 60, 转速 $50\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) 流变性试验。以孟山都加工性能测定仪测定流变性能。毛细管直径 $D = 1.5\text{mm}$, 长径比 $L/D = 20$, 试验温度为 100, 柱塞下降速度为 0.3, 25.4, 50.8 和 76.2 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 剪切速率为 $3.6 \sim 1\,095.5\text{s}^{-1}$ (共分 4 档)。

(3) 挤出工艺试验。以 XJ-G65 型挤出机, 用 Garvey 口型进行挤出工艺试验。转速 $20\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 各区温度:机身 (45 ± 5) ; 机头 (65 ± 5) ; 口型 (75 ± 5) 。

(4) 其它试验均按相应的规定或标准进行。

2 结果与讨论

2.1 开炼机混炼行为

在 XK-160 型开炼机上所试胶样的混炼行为如表 1 所示。4 个 NdBR 胶样显示了与 NiBR 大致相似的混炼行为。其中, 国外高 ML 的 NdBR-60 似乎稍微差些。

2.2 密炼行为

由图 1 可见, 所试胶样的 Brabender 功耗曲线中, 各胶样均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

作者简介 傅彦杰, 男, 58 岁。高级工程师。已发表论文 50 余篇, 多篇被美国《化学文摘》(CA) 收录, 译著 60 余万字。省部级鉴定成果 3 项。主要从事 SR 的应用开发, 主持开发和推广实用效果较好的科研项目有橡胶厚制品(轮胎等)在非等温硫化中的温度测定、等效硫化时间计算及其最佳硫化匹配技术等。

表 1 胶样开炼机混炼时的辊筒行为

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
生胶塑炼	包辊, 胶片稍破	包辊, 胶片稍破	包辊	包辊, 胶片破	包辊
加助剂	包辊	包辊	包辊	包辊	包辊
加炭黑	脱辊	脱辊	脱辊	脱辊	脱辊
加硫黄	包辊	包辊	包辊	包辊	包辊
电机电流/ A	6. 0	6. 5 ~ 7. 0	6. 0	6. 5	6. 0
混炼胶片外观 *	优	优	优	良	良 ~ 优
最小包辊辊距/ mm	> 3. 0	> 3. 0	> 3. 0	> 3. 0	> 3. 0

注: *分为优、良、中、差、劣 5 个等级。

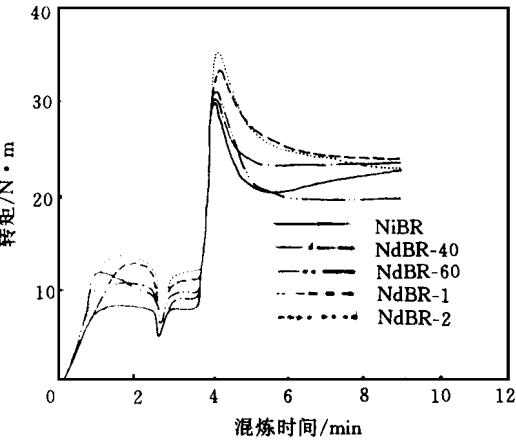


图 1 胶样的 Brabender 功率曲线

一定程度的均匀分散,而直接进入转矩平衡区,这表明所试胶样均具有良好的密炼工艺性。此外,所有胶样的炭黑混入速度大致相同。

如表2所示,4个NdBR不论是在生胶捏炼阶段的功耗,还是它们的总功耗,以及密炼温升,均明显高于 NiBR,其中国产 NdBR-1,

尤其是 NdBR-2 还分别高于 *ML* 与其相对应的国外 NdBR 胶样。

就排胶结团性而言,低 *ML* 的 NdBR-1 与 NdBR-40 相同,且在所试胶样中最佳。高 *ML* 的 NdBR-2 与 NiBR 相同,比 NdBR-60 好。

2.3 挤出工艺性能

所试胶样混炼胶的挤出性能如表 3 所示。NdBR 的挤出速度、胶料收缩性和口型膨胀性等均不如 NiBR 优良。国产 NdBR 的收缩性和口型膨胀性与国外同类型胶样大致相当,但挤出速度稍低。

挤出物外观质量,国产高 *ML* 的 NdBR-2 和国外低 *ML* 的 NdBR-40 可与 NiBR 相媲美,而国产低 *ML* 的 NdBR-1 和国外高 *ML* 的 NdBR-60 略差些。

2.4 流变性能

由图 2 流变曲线和粘度曲线可以看出,4 个 NdBR 与 NiBR 一样,均显示出剪切应力变稀的非牛顿流体的流动属性,它们的剪切应力(τ)和表观粘度(η_a)与剪切速率($\dot{\gamma}$)有

表 2 胶样 Brabender 密炼行为

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
功率积分值/ N·m					
捏炼	6909(145)	7880(166)	6238(131)	6710(141)	4759(100)
加助剂	9708	11052	8650	9156	6764
加炭黑	47518	50847	44466	42332	40347
排胶	48612(120)	50970(126)	44800(110)	42667(105)	40575(100)
密炼室温升/	87. 2	86. 9	86. 5	86. 2	75. 3
排胶结团性	优	良	优	中	良

注:括号内为以 NiBR 为 100 的指数。

表 3 胶样混炼胶挤出工艺性能

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
挤出速度/ cm·min ⁻¹	239	223	274	271	342
g·min ⁻¹	362	352	517	429	441
收缩率/ %	12.7	19.4	13.7	17.0	7.7
口型膨胀率/ %	233	243	236	245	199
挤出胶条外观评价 (ASTM D2230—90)					
A 评价法 ¹⁾	(4,3,3,4) 14	(4,4,3,4) 15	(4,4,4,4) 16	(4,4,3,4) 15	(4,4,4,4) 16
B 评价法 ²⁾	7-B	10-A	10-A	10-B	10-A

注:1) 评价项目为 4 项,分别为膨胀与孔隙性、边、表面、棱角,(4,4,4,4) 16 为满分,最佳;2) 评价项目 2 项,即角(10 个等级,10 最佳)和表面(A~E5 个等级,A 最佳)。

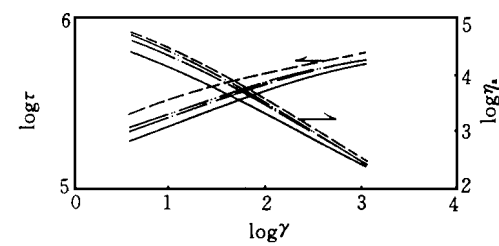


图 2 胶样的流变曲线与粘度曲线

——NiBR; — — —NdBR-1,NdBR-40; — · —NdBR-60;
——NdBR-2

明显的相关性,τ 与 η_a 均随 γ̇ 的增大而分别增大和降低。

在 5 个胶样中,其流变曲线和粘度曲线稍有差别。当 γ̇ 相同时,NdBR 的 τ 和 η_a 均居于 NiBR 的上方,而国产 NdBR-1 和 NdBR-2 又居于国外 NdBR-40 和 NdBR-60 之上。说明它们的流动性不如 NiBR 那样好,这与在 Brabender 试验中它们之间的功耗曲线差异是相吻合的。

NdBR 胶样,尤其是国产胶样,随着 γ̇ 的增大,其 η_a 的下降速率要比 NiBR 的快些,粘度曲线呈收敛型,这说明其非牛顿性比较明显。

国产 NdBR 胶样在不同 γ̇ 下的挤出物外观与膨胀率,均比国外同类胶样稍差,比 NiBR 更差,这说明它们具有比 NiBR 强的弹性记忆效应。挤出工艺试验的差别也与此相同。

2.5 未硫化胶强度与门尼粘度

由图 3 可见,NdBR 具有比 NiBR 高的未硫化胶强度,国外 NdBR 与 NiBR 的净强度(拉伸强度-屈服强度)均呈负值,而国产 NdBR 的未硫化胶强度不仅显著高于 NiBR,而且也明显高于国外同类型胶样。它们的应力-应变曲线也有明显区别,国产 NdBR 在经屈服强度之后,随着应变的增大,强度值仍继续增大,即它们的净强度均呈正值,显示它们在大变形下的应力远高于对比胶样。这反映了上述胶样之间自身内聚能以及与炭黑相互

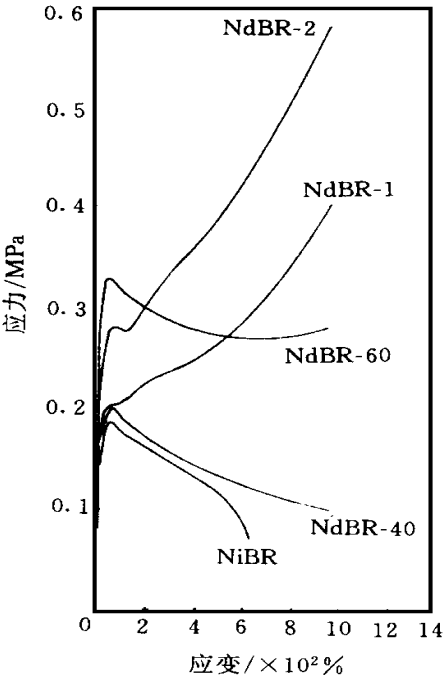


图 3 胶样未硫化胶应力-应变曲线

作用的不同,估计还与国产 NdBR 分子量高、分子量分布中超高分子量级分较高、在拉伸过程中易与炭黑相互缠结形成所谓的“物理交联”的能力,或因其分子链的规整程度较高易于形成局部拉伸结晶有关。

国产 NdBR 中,NdBR-2 的未硫化胶强度明显高于 NdBR-1,这一差别主要与其 ML 即分子量的高低相对应。

另外,各胶样混炼胶的 ML 比生胶有一定程度的增大(见表 4),增幅的大小反映了橡胶与炭黑之间相互作用的高低。其规律性大致与未硫化胶强度的试验结果相近。

表 4 混炼胶门尼粘度[ML (1 + 4) 100]					
项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
生胶	43.3	62.1	45.0	64.7	45.8
混炼胶	79.1	100.7	72.2	90.2	61.2
增大值	35.8	38.6	27.2	25.5	15.4
增幅/ %	82.7	62.2	60.4	39.4	33.6

表 6 胶样的硫化特性					
项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-3	NdBR-4	NiBR
流变仪试验(145)					
$M_L/ N \cdot m$	1.7	2.0	1.7	2.0	1.6
$M_H/ N \cdot m$	3.8	4.5	4.4	4.5	4.0
t_{10}/ min	12.1	12.3	10.2	9.9	14.2
t_{90}/ min	21.7	21.7	19.9	19.5	25.6
门尼焦烧试验(120)					
t_5/ min	42.1	40.7	35.7	33.6	47.2
t_{35}/ min	46.6	46.3	41.7	39.8	53.7
$\Delta t_{30}/ min$	4.5	5.6	6.0	6.2	6.5

比国外同类型胶样稍长。

3 结论

(1)综合开放式和密闭式混炼、挤出和胶料流变性等工艺试验结果,国产 NdBR 与国外同类型产品基本相同,其中低 ML 胶料稍优于高 ML 者,但它们均比 NiBR 稍差。

(2)国产 NdBR 的自粘性与未硫化胶强度均高于国外同类型胶样,更高于 NiBR。

2.6 粘合性

由表 5 可见,国产 NdBR 的自粘性均高于国外同类型胶样,更高于 NiBR。这与未硫化胶强度试验结果有一定的相似性。

表 5 胶样的粘合性		
胶样	混炼胶自粘强度/ kN · m ⁻¹	硫化胶粘合性 *
NdBR-1	0.32	均剥离不开,BR 一侧拉断
NdBR-2	0.37	
NdBR-40	0.23	
NdBR-60	0.33	
NiBR	0.22	

注:与 NR/BR = 70/30 轮胎胎面胶料硫化粘合。

各胶样在与 NR/BR = 70/30 的并用胶硫化粘合时,均显示了极佳的粘合性。

2.7 硫化特性

由表 6 可见,两个国产 NdBR 胶样的硫化特性和焦烧特性大致相同,它们的正硫化时间(t_{90})和焦烧时间(t_5)均比 NiBR 短,而

(3)国产 NdBR 与国外同类型胶样基本相同,与 NiBR 相比,具有硫化速度较快、焦烧时间较短的特点。

参考文献

1 傅彦杰等. 国产稀土钕系 BR 性能研究(一)生胶性能. 轮胎工业,1997;17(3):164~167

收稿日期 1996-11-03