

钕系 BR 的基本特性与应用性能试验

傅彦杰¹, 乔三阳², 刘燕生³, 庄建东³, 赵冬梅³

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 中国石油锦州石油化工公司, 辽宁 锦州 121001; 3. 北京首创轮胎有限公司, 北京 100085)

摘要:对锦州石油化工公司生产的 3 种不同门尼粘度的钕系 BR(NdBR)从微观结构到生胶混炼性能、硫化胶静态和动态性能等进行了全面的剖析试验。结果表明,与镍系 BR(NiBR)相比,NdBR 的平均相对分子质量高,混炼胶强度与挺性明显改善,但挤出工艺稍差;硫化胶拉伸强度、弹性、生热、滚动阻力、动态力学等性能均良好,显示了典型的钕系 BR 性能特征,NdBR 是一种比 NiBR 更为优良的 BR。

关键词:合成橡胶;BR;钕系 BR;镍系 BR;胎面胶;性能

中图分类号: TQ330.34;TQ333.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8171(2001)02-0085-06

中国石油锦州石油化工公司历经 20 余年的开发研究,终将以稀土钕有机复合物为主要催化体系的顺丁橡胶(NdBR)商品化并投放市场,填补了我国商品 NdBR 的空白,同时也将我国 BR 的生产推向世界前列。

1998 年锦州石油化工公司以“锦龙”为商标,将牌号为 BR9100 的 3 个不同门尼粘度的 NdBR 商品同时面市。北京橡胶工业研究设计院对这 3 个 NdBR 商品进行分子微观结构、工艺性和硫化胶物理性能等全面的性能剖析,并以我国轮胎行业现生产轮胎 BR/NR 并用胎面胶配方进行了加工性能和硫化胶特性的对比试

验。

本试验在基本特性与应用性能试验中,将台湾奇美公司生产的 NdBR 与锦州石油化工公司生产的 NdBR 进行了对比。需要说明的是,台湾奇美公司的 NdBR 所采用的生产技术与锦州石油化工公司同出一家,因而,对比试验所反映的 3 个 NdBR 商品的基本特性与应用性能更具普遍性与可比性。

1 实验

1.1 原材料

试验所用橡胶样品的详细情况见表 1。

表 1 试验胶样

商品牌号	催化体系	门尼粘度[ML(1+4)100]	样品简称	生产厂家
BR9000	镍系(Ni)	43.9	NiBR	锦州石油化工公司(优级品)
BR9100 41 [#]	钕系(Nd)	39.5	NdBR-41	锦州石油化工公司
BR9100 47 [#]	钕系(Nd)	46.6	NdBR-47	锦州石油化工公司
BR9100 53 [#]	钕系(Nd)	52.6	NdBR-53	锦州石油化工公司
KIBIPOL PR-040	钕系(Nd)	38.7	NdBR-T	台湾奇美公司

1.2 试验配方与胶料混炼

基本特性试验胶料以等同采用 ISO 2467:1996 的我国即将实施的新国标“丁二烯橡胶

(BR)——溶液聚合型——评价方法”规定的标准配方进行配合。标准配方为:BR 100;氧化锌 3;通用参比炭黑(No.6) 60;ASTM 103[#]油 15;硬脂酸 2;硫黄 1.5;促进剂 NS 0.9。胶料混炼按该新标准所规定的“混炼方法 A:密炼机混炼”中的二段混炼程序进行。

应用性能试验胶料以国内轮胎行业现生产

作者简介:傅彦杰(1939-),男,山东高密人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,现主要从事橡胶厚制品硫化程度最佳匹配的技术服务和系列硫化测温仪的销售工作。

9.00 - 20 轮胎通用的 BR/NR (并用比为 50/50) 胎面胶配方进行配合。配方为:BR 50; NR 50;硬脂酸 2;氧化锌 4;防老剂 4010 1.5;防老剂 RD 1.5;防老剂 H 0.3;石蜡 1;中超耐磨炭黑 50;高芳烃油 6;促进剂 NOBS 0.9;硫黄 1.2。胶料混炼采用密炼机并参照现生产常用的二段混炼工艺进行。

两种配合胶料均使用英国 BR 1.57 L 密炼机进行混炼。密炼室温度为 50 ,转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 性能测试

(1) 链节结构

链节结构采用日本 SHIMADZU IR-435 型红外分光光度计测定。

(2) 相对分子质量及其分布

相对分子质量及其分布采用日本日立 635 型高压液相色谱仪进行测定,流动相为四氢呋喃,柱温为 25 ,用 Waters 745B 进行数据处理。

(3) 粘均相对分子质量

粘均相对分子质量的测定采用乌氏粘度计法,溶剂为甲苯,试验温度为 30 。

(4) 门尼松弛试验

以美国孟山都 MV2000 型门尼粘度计在 100 下进行生胶与混炼胶的门尼松弛试验,松弛时间为 60 s。

(5) 生胶与混炼胶的加工性能分析

采用美国孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪,对生胶与混炼胶进行不同温度与不同频率扫描。

(6) 挤出试验

挤出试验参照 ASTM D 2230—90,以 XJ-G65 型挤出机,用 Garvey 口型进行胶样混炼胶的挤出工艺试验,转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,机身、机头和口型温度分别为 40 ~ 50, 60 ~ 75 和 85 ~ 95 。

(7) 滞后损失

采用日本 DCS-500 型通用材料试验机于室温下进行硫化胶的滞后圈测定,形变速度为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,伸缩量程为 100 %。

(8) 抗臭氧老化性能

用橡胶臭氧老化试验机测定抗臭氧老化性能。动态和静态拉伸均为 40 %,温度为 40 ,臭氧质量分数为 400×10^{-8} ,时间为 17 h。

(9) 动态高温快速老化试验

采用孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪,胶样在模腔中先以其正硫化条件硫化后,降温至 40 ,再以不同的频率、应变、温度条件进行扫描,测定其动态力学性能,然后升温至 190 并保持 10 min 的高温老化,再降温至 40 ,进行上述相同条件的动态扫描,比较老化前后在各种条件扫描中动态力学性能的变化。

(10) 抗刺扎试验

抗刺扎试验在电子拉力机上进行,以 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度,用尖端面积为 0.5 mm^2 的钝针刺扎 2 mm 厚的胶片,最终计算出刺穿单位厚度胶片所用力的大小。

(11) 滚动阻力

采用自由滚动法^[1]测定滚动阻力。

(12) 抗滑性

以 BM 型摆式摩擦因数测定仪,在干、湿沥青路面上测定抗滑性。

(13) 动态力学性能

采用以下两种仪器测定动态力学性能:

以日本 DDV- 型粘弹谱仪,对硫化胶在 - 120 ~ 120 之间连续测定,频率为 11 Hz,升温速率为 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

以孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪,采用通用的试验条件,即频率、温度、振幅等诸因素的不同组合,对硫化胶进行多因素扫描对比,温度限于 40 ~ 140 范围。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 分子微观结构

胶样分子结构参数与生产的基本特性如表 2 所示。由表 2 可见,锦州的 3 个 NdBR 胶样与 NdBR-T 几乎具有一样的分子微观结构,它们的分子链具有比 NiBR 更为规整的特点。分子链结构规整性对弹性体的高度定向和结晶能力可产生决定性作用。

2.1.2 相对分子质量及其分布

表 2 所示的 4 个 NdBR 的相对分子质量显

著高于 NiBR,在 3 个锦州 NdBR 中,随门尼粘度的升高,其相对分子质量相应增大。

相对分子质量分布指数表明,3 个锦州 NdBR 的相对分子质量分布指数不仅显著地大于 NiBR,也明显大于 NdBR-T,3 个锦州胶样之间,NdBR-41 与 NdBR-53 相近,大于 NdBR-47。

上述相对分子质量及其分布的不同决定了

胶样间加工性能与硫化胶物理性能的差异。

2.1.3 抗冷流性、门尼粘度变化(ΔML)和生胶屈服强度

生胶的冷流曲线如图 1 所示。由图 1 可见,3 个锦州 NdBR 具有极佳的抗冷流性,明显优于 NiBR;NdBR-41 即使在 60 天的测定中,外形尺寸也未发生变化,这对生胶的存贮极为

表 2 胶样分子结构参数与生胶的基本特性

项 目	NiBR	NdBR-41	NdBR-47	NdBR-53	NdBR-T
顺式-1,4 结构质量分数	0.957	0.973	0.972	0.972	0.972
反式-1,4 结构质量分数	0.023	0.020	0.021	0.020	0.022
1,2 结构质量分数	0.020	0.007	0.007	0.008	0.006
$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	2.50	3.81	4.11	4.31	2.92
$\bar{M}_\eta \times 10^{-4}$	25.1	65.2	72.8	77.3	44.6
相对分子质量分布指数	4.21	10.0	8.34	10.9	5.8
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100]$	43.9	39.5	46.6	52.6	38.7
$\Delta \text{ML}[2 \sim 16 \text{ min}]$	5.1	1.9	2.5	3.2	3.7
屈服强度/kPa	110	113	134	156	121
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.02	0.28	0.10	0.30	0.28
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0.32	0.31	0.32	0.44	0.48
2,4,6 结构质量分数 $\times 10^2$	0.60	0.62	0.48	0.60	0.36

有利。NdBR-T 的抗冷流性不如 NiBR,静置至 30 天前后试块即已坍塌。5 个胶样抗冷流性的差别主要与其相对分子质量分布的宽窄和支化程度有关^[2]。

胶样的门尼粘度曲线如图 2 所示。由表 2 和图 2 可以看出,NdBR 胶样在 ΔML 测定中,其转矩下降速率要低于 NiBR,而主要表征支化程度和凝胶含量的 ΔML ^[3,4]也相对较低,这反

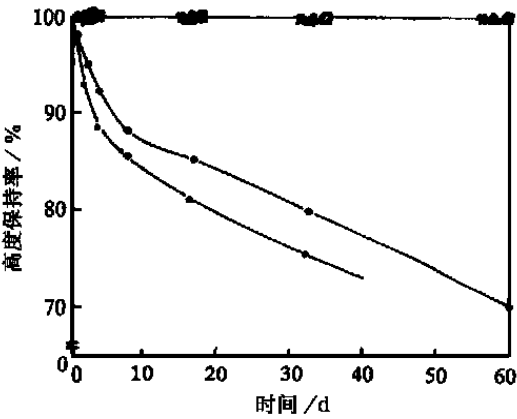


图 1 生胶的冷流曲线

○—NiBR; ●—NdBR-T; ×—NdBR-41;
—NdBR-47; □—NdBR-53;

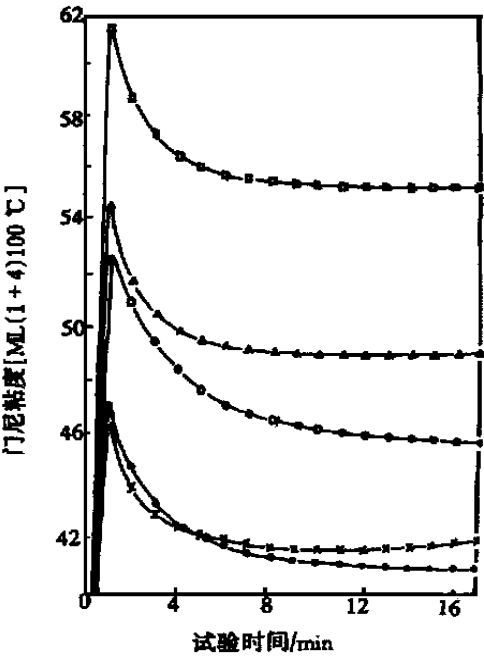


图 2 胶样门尼粘度曲线

注同图 1

映出 NdBR 胶样的支化程度或凝胶含量比 NiBR 相对低些。

2.1.4 化学分析

表 2 所示 5 个胶样的化学分析结果均符合

GB 8659—88《丁二烯橡胶 BR9000 (顺丁橡胶)》中优级品的技术要求,只是 NdBR 的灰分质量分数略高于 NiBR。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 加工性能

对不同橡胶而言,加工性能主要指混炼时配合剂混入橡胶的特性。挤出和压延的速度、半成品的收缩性与膨胀性也是粘弹体橡胶在加工过程中其粘性与弹性的不同表现。

采用孟山都 MV2000 型门尼粘度试验机所进行的门尼松弛试验,可以很好地描述合成橡胶加工性能的表现。表 3 示出了 5 个胶样的生胶、全 BR 与 BR/NR (并用比 50/50) 胎面混炼胶的门尼松弛试验结果,并以双对数坐标表示松弛函数所特有的一些参数。其中,松弛时间是在负载应变中,应力衰减到某一固定比例 (本试验为 70%) 所需的时间,而截距与斜率是对松弛函数的对数采用线性回归分析,由回归

表 3 生胶、全 BR 与 BR/NR 胎面胶门尼松弛试验结果

项 目	NiBR	NdBR-41	NdBR-47	NdBR-53	NdBR-T
生胶					
松弛时间 (t_{70}) / s	6.0	5.3	5.9	7.3	3.4
门尼粘度 [ML (1+4) 100]					
截距	23.2	23.0	26.0	27.5	22.7
斜率	- 0.67	- 0.72	- 0.68	- 0.61	- 0.99
面积	202	176	223	280	96
混炼胶					
松弛时间 (t_{70}) / s	19.9	42.8	52.9	50.8	15.2
门尼粘度 [ML (1+4) 100]					
截距	41.5	46.4	52.3	64.5	40.5
斜率	- 0.40	- 0.32	- 0.30	- 0.31	- 0.44
面积	733	1 036	1 319	1 500	642
BR/NR 并用胶					
松弛时间 (t_{70}) / s	15.5	14.3	18.5	18.2	10.5
门尼粘度 [ML (1+4) 100]					
截距	31.2	37.5	37.6	42.7	33.4
斜率	- 0.44	- 0.45	- 0.41	- 0.42	- 0.51
面积	479	577	646	729	438

注:松弛时间短、截距小、斜率大、面积小的加工性能好。

直线计算而得,它们均受聚合物相对分子质量分布、支化程度、平均相对分子质量、微观结构和凝胶的制约,在配合胶料中还受配合差异、加工条件等因素的影响,这些参数都可单独描述胶料加工性能的优劣,但作为回归直线下所围成的面积,即上述参数组合体的应力松弛面积,用以衡量加工性能的相关行为时,则优于上述任一单纯的参数。

从表 2 和 3 可以看出,无论是生胶还是全 BR 和 BR/NR (并用比 50/50) 的加工性能,在 3 个锦州 NdBR 中,随门尼粘度的降低而其加工性能有所改善,但 NdBR-41 稍差于 NiBR,而 NdBR-T 却较好于前 4 个胶样。只不过上述差别在 BR/NR 并用胶中不如生胶和单独使用

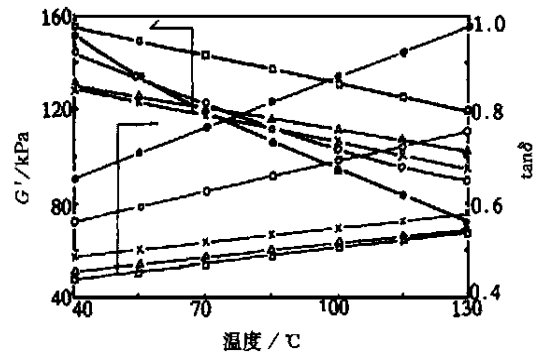
BR 混炼胶中那样明显。

另外,采用孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪对所试胶样进行了不同温度与频率的扫描对比,其中弹性模量 (G) 不利于加工性能,损耗因子 ($\tan\delta$) 的大小可表征加工性能的优劣。

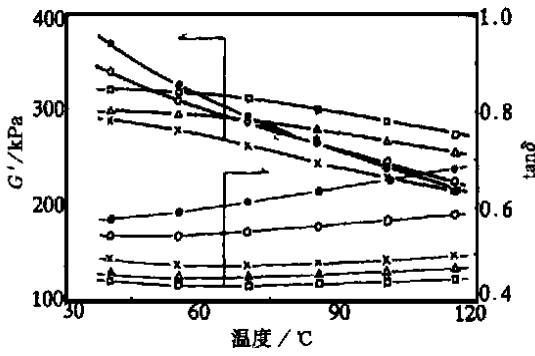
生胶及混炼胶的温度、频率扫描图如图 3 和 4 所示。图 3 和 4 反映出各胶样无论是在生胶,还是在两种配合胶料中,随操作温度的提高, G 降低, $\tan\delta$ 增大。这说明适当提高温度可以改善其加工性能。若以剪切频率的高低表示加工操作中工艺速度的快慢,则加快工艺速度,加工性能逐渐变差。

从图 3 和 4 中还可以看出,在上述两种条件的扫描中,各胶样在生胶与两种混炼胶中均

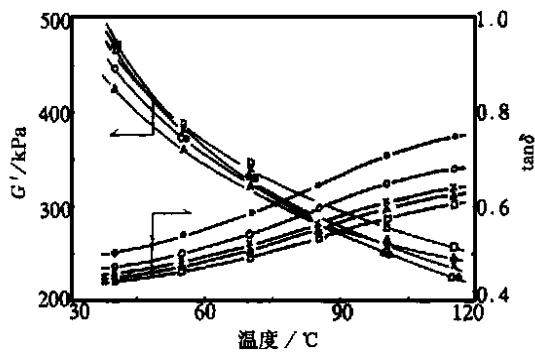
重复了门尼松弛试验的测定结果,即 3 个锦州 NdBR 胶样随门尼粘度的降低,加工性能有所改善,但仍稍差于 NiBR,也不如 NdBR-T。同样,在 BR/NR 并用胶中上述胶样间的差异不如生胶或单独使用 BR 混炼胶中那样明显,说明在实际使用中,由于掺用 NR,锦州 NdBR 的加工性能获得更明显的改善,使其接近 NiBR 或 NdBR-T 的水平。



(a) 生胶



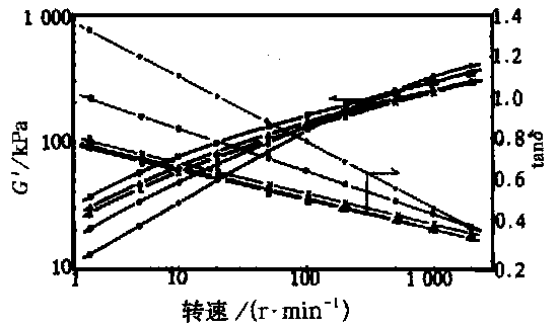
(b) 全 BR



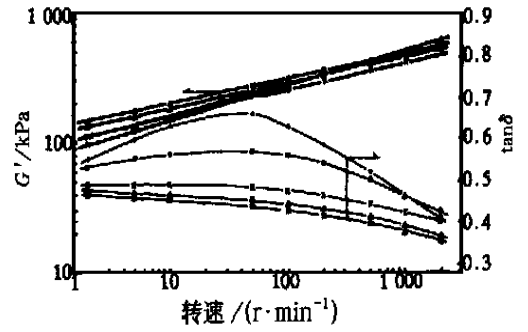
(c) BR/NR

图 3 温度扫描对比(60 r·min⁻¹, 0.5)

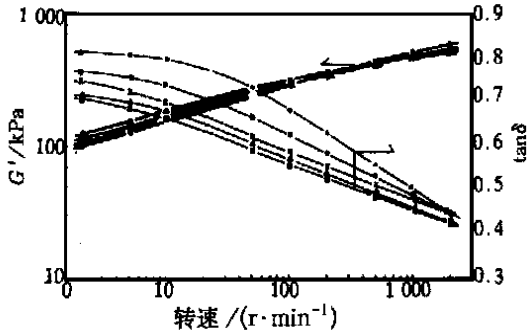
注同图 1



(a) 生胶



(b) 全 BR



(c) BR/NR

图 4 频率扫描对比(100 , 0.5)

注同图 1

另外,无论在生胶还是两种配合胶料中,NdBR-T 的加工性能受温度与速度的影响程度要甚于 NiBR,更甚于 3 个锦州 NdBR。

上述胶样间加工性能的差异,主要与其相对分子质量及其分布的差别相关。试验中发现,NdBR-T 相对分子质量及其分布指数均大于 NiBR,其加工性能也较好于 NiBR,说明 NdBR 平均相对分子质量与其分布范围或它们之间的良好匹配,是使 NdBR 具有比 NiBR 更好加工性能的主要因素。

(未完待续)

Basic characteristics and performance of NdBR

FU Yan-Jie¹, QIAO San-yang², LIU Yan-sheng³, ZHUANG Jian-dong³, ZHAO Dong-mei³

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China; 2. Jinzhou Petro-Chemical Company, Jinzhou 121001, China; 3. Beijing Shouchuang Tire Co., Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract : A comprehensive analytical test was made on the micro-structures, the mixing process, and the static and dynamic properties of vulcanizates for 3 types of NdBRs with different Mooney-viscosity from Jinzhou Petro-Chemical Company. It was found through the test that NdBR showed higher average molecular weight, improved green strength and stiffness, but somewhat poorer extrudability when compared to NiBR; the tensile strength, elasticity, heat build-up, rolling resistance and dynamic properties of NdBR vulcanizate were superior to those of NiBR vulcanizate.

Keywords : SR; BR; NdBR; NiBR; tread

大中华橡胶厂完成爆破拆房

中图分类号:F27 文献标识码:D

有着72年历史的大中华橡胶厂的最后一批厂房于2000年11月30日完成定向爆破。原址将建一座规划面积近8万m²、具有法国园林风格的徐家汇公园。为感谢大中华橡胶厂为橡胶工业和绿化事业作出的贡献,公园将保留一座高31m的砖石结构烟囱,以示纪念。

有着中国民族轮胎工业摇篮之誉的大中华橡胶厂始建于1928年,第一条国产“双钱牌”轮胎于1934年制造。

原大中华橡胶厂党委书记、现上海市委常委、副市长韩正等领导亲临现场观看了这次爆破。

(上海橡胶工业同业公会 卞少谋供稿)

我国摩托车生产概况

中图分类号:TQ330.38+9 文献标识码:D

据不完全统计,我国已上国家光盘目录的摩托车整车生产企业从1987年的78家猛增到现在的137家,还有200多家前店后厂、产量形不成规模的企业不在此列。目前各地在建摩托车项目还有27个,规模可达408万辆。

我国摩托车生产能力已达1500万辆,可

生产15种排量、1000多种车型。1999年产量1126.9万辆,同比增长28.15%,占世界产量的50%。其中年产量超过20万辆的企业有21家,占全行业产量的60%以上。两轮摩托车产量1073.4万辆,占95.25%;三轮摩托车产量53.55万辆,占4.75%。1999年销量达1117.5万辆,同比增长26.13%。我国已连续7年产销量居世界第一,预计今后15年内将保持持续增长势头。

目前我国具有一定能力的摩托车零配件生产企业5000多家,以江苏、浙江、重庆较为集中。

1999年年底,我国摩托车保有量5100万~5200万辆,千人保有量42.5~43辆,我国摩托车市场潜力很大。据测算,我国摩托车产量每年以10%左右的速度增长为宜。

另外,据海关统计,2000年1~10月,我国摩托车出口已达139万辆,是1999年全年出口量的5.39倍,出口金额5.45亿美元,分别同比增长820.3%和609.6%,平均单价391.8美元,预计2000年出口可高达150万辆。摩托车零部件出口创汇1.39亿美元。

(摘自《中国汽车报》,2000-12-14)