国产稀土钕系 BR 性能研究 (一) 生胶性能

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 对国产钕系 BR(NdBR) 与国外同类型产品和国产商品镍系 BR(NiBR) 进行生胶特性对比。结果表明,国产 NdBR 胶样的分子量和链结构规整性稍高于国外同类型产品,明显高于国产 NiBR。其分子量分布比国外同类型产品宽,但比 NiBR 窄。

关键词 BR,NdBR,NiBR,生胶特性

进入 90 年代,随着汽车行业突飞猛进的发展,对高速行驶轮胎的性能要求也日益严苛,在重视全面提高其性能的基础上,还要求其有超低滚动阻力,在干湿路面上有最佳的抗滑性等。这对轮胎用胶提出了全新要求。

西欧过去 10 年中开发的以含钕有机复合物作为催化剂的钕系 BR(NdBR),由于其分子链结构规整程度高,加工性能和硫化胶性能好,其中耐磨性、抗疲劳性、生热性和抗湿滑性优于传统型高顺式 BR[镍系 BR(NiBR)、钛系 BR(TiBR) 和钴系 BR(CoBR)],它的工业化生产,使传统型 BR 的实用质量达到了一个新高度,从而在很大程度上适应了现代汽车轮胎的用胶要求。据称现已有 10 万 t 以上的生产能力。

我国对稀土催化体系 BR 的研究开发已有多年的历史。最近我院开展了我国研制的 NdBR 试样的性能研究工作,对其进行了分子微观结构、工艺加工性能和硫化胶性能的多方面剖析试验,并与国外商品 NdBR 和我国橡胶行业广泛使用的国产 NiBR 进行了对比。

本文列出了这些胶样包括分子量分布和分子微观结构等在内的生胶特性的试验结果。

1 实验

1.1 橡胶样品

NdBR-1,门尼粘度 (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 试验方法

(1) 分子量及分子量分布。胶样分子量及分子量分布用美国 Waters-150C 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定。测定条件为:5×10^5 和 5×10^6 二柱串联,温度 25 ℃,溶剂 四氢呋喃,浓度 0.25mg·mL^{-1}。用分子量分布窄的 PS 标样进行标定,再按普适校正法进行计算。

(2) 分子微观结构。以日本 IR435 型红外分光光度计测定胶样分子微观结构。

(3) 冷流性。从原胶上切取尺寸为 30mm×30mm×40mm 的胶块,在室温下置于平面玻璃板上,按时测定高度,以测定高度/原高度的高度保持率 (%) 表征其抗冷流性

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。

的高低。

(4) ΔML。按 $\Delta ML = ML(1+2.5) - ML(1+16)$ 式进行测定。

(5) 抗机械降解性。将 150g 胶样在 XK-160 型开炼机上薄通 30 次。辊温　30 ℃,辊距　0.2mm。以薄通前后的 ML 变化率(%)即降解指数表示其抗机械降解性的大小。

(6) 热重损失。热重损失用美国 TGS-2 型热分析仪测定。升温速度　10 ℃·min^{-1},介质　空气,试样重量　约 7.5mg。

2　结果与讨论

2.1　分子量及分子量分布

国内外 NdBR 胶样及国产 NiBR 胶样的分子量与分子量分布参数如表 1 所示。由表 1 可见,NdBR 的分子量明显高于 NiBR,显示了典型稀土催化体系 BR 具有较高分子量的特点。其中,国产 NdBR 又高于国外胶样。

在对国产 NdBR 与对比胶样的 GPC 测定中,由于 NdBR-1 胶出现严重的堵柱现象,而未能测得其分子的宏观结构,估计是由于凝胶含量较高所致。

由表 1 和图 1 可见,ML 较高的国产 NdBR-2 分子量分布比 ML 与其相对应的国外 NdBR-60 稍宽,而明显地比 ML 低的 NdBR-40 和 NiBR 窄;高分子量级分含量明显高于对比胶样,低分子量级分含量高于国外 NdBR 而低于国产 NiBR。

2.2　分子微观结构

由表 2 可以看出,所试胶样的顺式-1,4 结构含量,虽然未显示出稀土BR最高可达

表 1　胶样分子量及分子量分布参数

项　目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
$\widetilde{M}_n \times 10^{-4}$	—	26.2	14.4	26.0	9.7
$\widetilde{M}_W \times 10^{-4}$	—	56.2	50.6	42.0	38.8
$\widetilde{M}_W / \widetilde{M}_n$	—	2.1	3.6	1.6	4.0
不同分子量级分所占比例/ %					
$M > 5 \times 10^6$	—	15.3	11.4	5.6	9.1
$M = 5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$	—	77.7	82.6	94.3	77.1
$M < 5 \times 10^4$	—	7.0	6.0	0.1	13.8

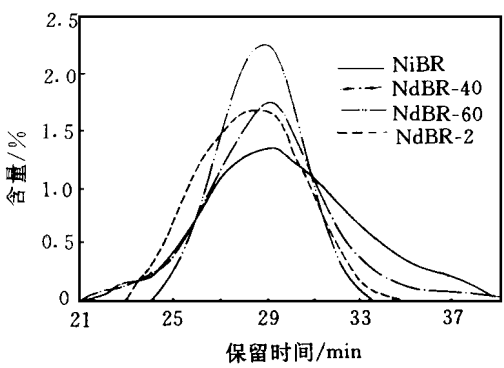

图 1　胶样的分子量分布

99 %的高顺式[1],但它们均高于 NiBR,其中国产 NdBR 在所试胶样中具有最高水平的顺式-1,4 结构含量,其反式-1,4 结构含量也低

表 2　胶样的微观结构参数

胶　样	结构含量/ %		
	顺式-1,4	反式-1,4	1,2 结构
NdBR-1	97.8	1.7	0.5
NdBR-2			
NdBR-40	96.4	2.9	0.7
NdBR-60	96.9	3.0	0.1
NiBR	95.6	2.3	2.1

于所有对比胶样,1,2 结构含量与国外胶样相当,但低于 NiBR,说明 NdBR 具有比 NiBR 更高的链结构规整性,其中国产 NdBR 稍优于国外胶样。

2.3　抗冷流性

BR 由于分子结构简单、玻璃化温度很低,在室温条件下也会出现冷流,这往往给运

输、储存、使用等带来许多麻烦。

由图 2 可见,所试胶样的抗冷流性有较大差异,国产 NdBR-1 与分子量分布相对最窄的国外 NdBR-60 具有最佳的抗冷流性,生胶块在 60d 的放置中几乎无任何变化,NdBR-2 次之,NiBR 再次之,而在 NdBR 胶样中分子量分布最宽的 NdBR-40 抗冷流性最差。

一般认为[2],BR 的抗冷流性与分子量分布的宽窄相关。分子量分布较宽者,由于高分子量级分的存在而具有一定的"支撑性",不易冷流。然而上述试验结果却难以用这一观点予以完满解释,这或许是稀土 BR 分子微观结构及分子量分布的宏观结构中,尚有与传统型 BR 不尽相同的结构所致。

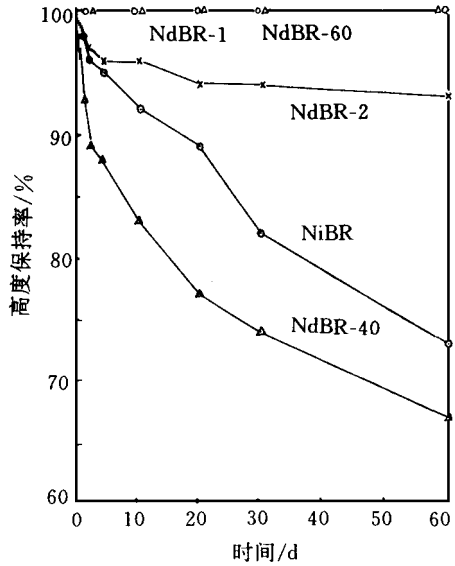

图 2 胶样的冷流曲线

2.4 ΔML 与机械降解性

Δ*ML* 与支化程度密切相关[3~5]。由表 3 可见,所试胶样的Δ*ML* 具有大致相近的试验结果。说明它们之间的支化程度也大致相当。

机械降解性与分子量分布的宽窄、平均分子量的高低、支化度的大小、凝胶含量的多寡等诸多因素相关[6]。所试胶样表现了大致相同的机械降解性,这大概是上述这些因素综合作用的结果,反映了它们之间具有相似的塑化倾向。

表 3 胶样的 ΔML 和机械降解性

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
ML (1 + 2.5) 100 ℃	44.2	64.1	46.0	65.8	47.2
ML (1 + 16) 100 ℃	40.8	59.3	43.3	62.6	42.1
Δ*ML*	3.4	4.8	2.7	3.2	5.1
ML (1 + 4) 100 ℃					
原胶	43.3	62.1	45.0	64.7	45.8
降解后	41.1	59.5	42.4	61.5	43.1
降解指数/ %	5.1	4.2	5.8	4.9	5.9

2.5 热重损失

由表 4 可见,国产 NdBR 的热稳定性

表 4 胶样的热失重

项 目	NdBR-1	NdBR-2	NdBR-40	NdBR-60	NiBR
105 ℃失重/ %	0	0	0.4	0	0.4
开始失重温度/ ℃	217	322	73	334	62
失重 1 %温度/ ℃	357	357	320	334	308
失重 20 %温度/ ℃	427	419	418	426	419
失重 50 %温度/ ℃	436	436	434	441	433
550 ℃时残重/ %	2.4	2.1	0.6	1.2	0.6

与国外胶样的大致相同,似乎比 NiBR 稍好些。但它们的开始失重温度却有明显差异,*ML* 较高的 NdBR-2 和 NdBR-60 相同,均有很高的开始失重温度,比 *ML* 较低的 NdBR-1 高,比 NdBR-40 更高。NiBR 最差,在 62 ℃时便开始失重,与 NdBR-40 相似,这估计主要是由于其低挥发分物质含量较高所致。

3　结论

(1)国产 NdBR 的分子量稍高于国外同类胶样,明显高于 NiBR,显示了稀土 BR 具有较高分子量的典型特点。其分子量分布比国外同类胶样宽,但比国产 NiBR 显著地窄。

(2) NdBR 具有比 NiBR 更优良的链结构规整性,而国产 NdBR 又高于国外同类胶样。

(3)所试胶料显示了差异较大的抗冷流性,但它们的支化程度与机械降解性及热稳定性等却大致相近。

参考文献

1　Fries H *et al*. Structure and properties of butadiene rubber. In: Rubber Division, American Chemical Society Cincinnat. Ohio, 1988: D 5090

2　加尔莫诺夫 И В 秦怀德等译 . 合成橡胶 . 北京:化学工业出版社,1988:150

3　加尔莫诺夫 И В 秦怀德等译 . 合成橡胶 . 北京:化学工业出版社,1988:157

4　周凤柱 . 顺丁橡胶浓溶液流变性质与结构参数及 ΔML, $\Delta \sum ML$ 的关系 . 合成橡胶工业,1991;14(2):134

5　Chakravarty S N *et al*. Effect of micro and macro structure of high *cis*-polybutadiene on truck tyre compound property. In: Organization Committee of IRC 92. International Rubber Conference, Bejing. 1992: 52

6　加尔莫诺夫 И В 秦怀德等译 . 合成橡胶 . 北京:化学工业出版社,1988:66

收稿日期　1996-10-03

国内消息

低断面无内胎子午线轮胎获国家科技进步二等奖

1996 年 12 月 18 日在人民大会堂举行的国家科学技术奖励大会上,化工部北京橡胶工业研究设计院和山东荣成橡胶厂共同开发的“65”和“60”系列低断面无内胎子午线轮胎获得国家科技进步二等奖,获奖单位的代表得到党和国家领导人江泽民、李鹏、胡锦涛等同志的接见。

随着汽车与公路事业的发展,对轮胎的高速安全、节省燃料、环境保护等性能提出了更高的要求。开发和生产新一代高性能子午线轮胎已成为世界上各大轮胎公司竞争的强有力手段。新一代高性能子午线轮胎采用低断面、无内胎结构。就轿车轮胎而言,断面结构由通常的“80”,“70”系列过渡到“65”,“60”甚至“55”,“50”系列,速度等级也由普通 S 级过渡到 H 和 V 级,并大幅度降低行驶滚动阻力。我国在高性能子午线轮胎方面还属空白,西方发达国家在高性能子午线轮胎的生产技术方面始终对我国实行技术封锁,国内先后引进的 11 条生产线均不含这类高性能子午线轮胎技术。

为了适应我国汽车工业配套的要求,北京橡胶工业研究设计院和荣成橡胶厂在高起点、高科技、高速度、高标准精神推动下,发扬勇攀高峰的精神,通过反复科学试验,于 1994 年研制成功低断面无内胎“65”,“60”系列子午线轮胎。与普通子午线轮胎相比,这种轮胎的滚动阻力降低 7 %～11 %,实际行驶寿命提高 30 %以上,产品质量与国外同类产品水平相当。该项成果曾获化工部科技进步二等奖。这种高性能子午线轮胎的研制成功,标志着我国子午线轮胎生产技术高起点的飞跃,充分显示了国产化子午线轮胎技术水平,为进一步开发各类高性能子午线轮胎打下了基础。

(摘自《中国化工报》,1996,12,20)