

镍系充油 BR 的基本性能试验研究

傅彦杰 赵振华

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

翁锁海 范 涛

(山东齐鲁石油化工公司橡胶厂, 淄博 255438)

韩 雷 沈世刚

(桦林集团有限责任公司 157032)

摘要 对镍系充油 BR 的基本性能和实用性能进行了系列研究。结果表明, 齐鲁镍系充油 BR(OEBR) 与日本某公司镍系充油 BR(BR31)和日本某公司钴系充油 BR(BR1441)相比, 微观结构基本相同, 但 OEBR 具有相对分子质量较大、凝胶或支化程度较低的特点; 加工性能相近; 硫化胶静态力学性能中的拉伸强度、抗疲劳性、回弹性、生热等性能优于 BR31 而与 BR1441 相当。由动态力学性能试验结果预测的轮胎胎面胶特性中, OEBR 抗湿滑性与 BR31 和 BR1441 相似, 但滚动阻力低于 BR1441, 更低于 BR31。与非充油国产镍系 BR 相比, 充油 BR 的加工性能和硫化胶拉伸性能、耐磨性等基本相近, 动态模量、抗湿滑性、牵引性、耐臭氧老化性较好, 生热较低, 但抗疲劳性稍差。

关键词 镍系 BR, 充油 BR, 镍系充油 BR, 基本性能

早在 1969 年我国就开始了镍系充油 BR 的研究工作, 并取得了许多重要成果, 但至今仍未形成工业化生产。为填补我国镍系充油 BR 的空白, 满足橡胶加工行业, 尤其是轮胎行业对充油 BR 的迫切需要, 齐鲁石化公司橡胶厂经过多年的研究开发, 于 1997 年以 BR 现有生产装置成功地批量生产了填充 37.5 份高芳烃油的镍系充油 BR。本工作对该胶进行了基本性能和实用性能的研究。

基本性能试验中的胶样, 除有该充油 BR 外, 还选择了一直为我国充油 BR 当作参比胶样的日本某公司填充 37.5 份高芳烃油的镍系 BR31, 以及日本某公司填充 37.5 份高芳烃油的钴系 BR1441, 作为主要对比胶样。另外, 还以齐鲁石油化工公司橡胶厂同期生产的非充油镍系 BR(优级品)胶样, 与之进行充油 BR 与非充油 BR 的性能比较。

为能在较高层次与较宽的范围内考察试验胶样与对比胶样之间的异同及其性能特征, 开展了剖析方式的试验研究。以 BR 主要应用于轮胎的性能为主, 从微观结构到加工性和硫化

胶综合性能, 进行了多方面的比较。

1 实验

1.1 原材料

填充 37.5 份高芳烃油的镍系 BR: 门尼粘度[ML(1+4)100 °Q] 为 39, 齐鲁石油化工公司橡胶厂中试产品, 试验中编号为 OEBR; 填充 37.5 份高芳烃油的镍系 BR31: 门尼粘度[ML(1+4)100 °Q] 为 35, 日本产; 填充 37.5 份高芳烃油的钴系 BR1441: 门尼粘度[ML(1+4)100 °Q] 为 39, 日本产; 非充油镍系 BR9000: 门尼粘度[ML(1+4)100 °Q] 为 42, 齐鲁石油化工公司橡胶厂产品。

1.2 试验配方与胶料混炼

以参照 ISO 2467(1996)标准即将实施的我国新订国家标准“丁二烯橡胶(BR)-溶液聚合型-评价方法”规定的标准试验配方进行配合, 其中充油 BR 按该标准中规定的“充油胶标准配方”配合, BR9000 按该标准中规定的“非充油胶标准配方”配合。两种标准配方的差别, 仅是充油 BR 中不配入 15 份操作油。

混炼胶按该新订标准规定的“混炼方法 A: 密炼机混炼”二段混炼程序进行混炼。使用英国 BR1.57 L 密炼机混炼, 密炼室温度为 50 °C, 转子转速为 80 r·min⁻¹。

作者简介 傅彦杰, 男, 59 岁。高级工程师。主要从事轮胎用合成橡胶的应用开发和橡胶厚制品硫化温度与等效硫化时间的测定等工作。已发表论文 50 余篇。

1.3 试验仪器与条件

(1)分子微观结构。采用日本 IR435 型红外分光光度计测定。

(2)相对分子质量与相对分子质量分布。用乌氏粘度计法测定,以甲苯作溶剂,测定 $[\eta]$,按 $[\eta] = kM^\alpha$, 计算 M_n (式中 $k = 3.05 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.725$)。相对分子质量分布曾先后在 5 个著名的实验室进行过凝胶渗透色谱(GPC)测定,最终也未测得充油 BR 的分布参数。

(3)加热减量。采用美国 PE 公司 TGS-2 型热重分析仪(TGA)测定,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,最终温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$,介质为空气。

(4)油析移试验。在生胶冷流试验中,参照建筑行业测定密封油膏油析出的相关标准方法,按时观察置于胶块之下滤纸的油痕迹,以油浸透的滤纸张数与油痕析出的范围,分辨油析移的程度。

(5)采用 Brabender Plasti-Corder 工艺性能试验机进行密闭式混炼的工艺试验,密炼室温为 $60\text{ }^\circ\text{C}$,转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(6)流变性。采用孟山都加工性能测定仪进行测定。毛细管尺寸:直径为 1.50 mm , 长径比为 20,温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,剪切速率分为 $7.3, 73, 219$ 和 730 s^{-1} 四档。

(7)生胶与混炼胶的门尼松弛试验。用孟山都 MV2000 型门尼粘度计测定,松弛时间为 60 s 。

(8)挤出试验。采用 XJ-G-65 型挤出机,用 Garvey 口型进行挤出工艺试验,转速 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,机身、机头、口型温度分别为 $50, 65$ 和 $75\text{ }^\circ\text{C}$,允许偏差为 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(9)硫化特性采用孟山都 MDR2000 型无转子硫化仪于 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定。

(10)滚动阻力用自由滚动法^[1]测定。

(11)抗滑性采用 BM 型摆式摩擦因数测定仪在洒水条件下于沥青路面测定。

(12)抗臭氧老化性。采用橡胶臭氧老化试验机测定。动态、静态均拉伸 40% ,温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,臭氧质量分数为 2×10^{-6} ,时间为 24 h 。

(13)滞后损失。采用日本 DCS-500 型通用材料试验机于室温下测定。形变速度为 0.5

$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$,伸缩量程为 100% 。

(14)动态力学性能。采用日本 DDV-II 型粘弹谱仪(MTS)对硫化胶在 $-150 \sim +150\text{ }^\circ\text{C}$ 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,对生胶、混炼胶和硫化胶进行多因素的扫描对比。温度限于室温 $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(15)生胶、混炼胶和硫化胶其它性能的测定,均按相关的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 分子微观结构

表 1 所示为胶样的分子结构参数。由表 1 所见,OEBR 的微观结构与 BR31 相近,链结构规整性比 BR9000 稍高,但低于 BR1441。OE-BR 的平均相对分子质量最大。充油 BR 平均相对分子质量大于 BR9000 的测定结果,显示了充油胶基础胶相对分子质量最基本的特点。

表 1 胶样分子结构参数				
项 目	BR9000	OEBR	BR 31	BR1441
顺式-1,4 结构质量分数	0.949	0.958	0.957	0.970
反式-1,4 结构质量分数	0.026	0.024	0.030	0.020
1,2-结构质量分数	0.025	0.018	0.013	0.010
$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	2.54	3.66	2.84	3.15
$M_n \times 10^{-4}$	25.6	42.3	29.9	34.4
凝胶质量分数 $\times 10^2$	0.89	2.74	1.64	3.19

注: *未通过 IG_2 烧结滤斗(孔径为 $10 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$)的部分。

在相对分子质量分布测定中,充油 BR 虽经反复过滤,但仍无法顺利通过 GPC 柱,甚至出现堵柱现象,尤以 OEBR 为甚。这也从一个侧面反映出充油 BR 基础胶在平均相对分子质量、相对分子质量分布、凝胶质量分数及支化程度以及它们之间协同效应等方面不同于非充油 BR 的特点。

2.1.2 冷流性、门尼粘度差值、机械降解性和凝胶质量分数

图 1 所示为胶样的冷流曲线。

由图 1 可见,尽管 OEBR 在 4 个胶样中具有最高的平均相对分子质量,但却表现出最明显的冷流性。一般认为冷流性与相对分子质量

分布的宽窄和支化程度相关^[3],而支化程度和凝胶质量分数的大小与门尼粘度[ML(1+2.5)100℃]与门尼粘度[ML(1+16)100℃]的差值(用ΔML表示,以下相同)和机械降解性相关^[2,4,5]。

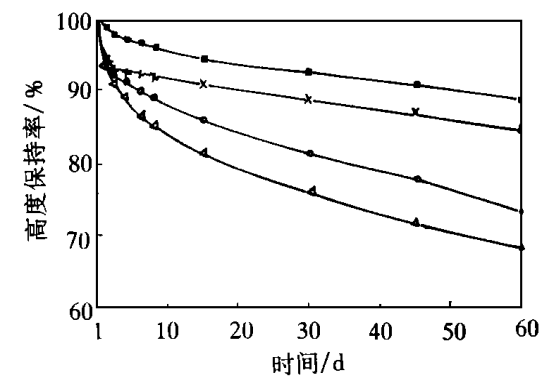


图 1 胶样的冷流曲线

■—BR1441; ×—BR31; ○—BR9000; △—OEBR

表 2 所示为胶样的 ΔML 和机械降解性。由表 2 可见, OEBR 的 ΔML 大致与 BR31 和 BR1441 相近而稍高于 BR9000, 机械降解指数却较低于 BR31 和 BR1441 并稍高于 BR9000。根据上述结果, 结合充油 BR 在门尼粘度和平均相对分子质量等方面的差异, 可以初步认为, OEBR 的宏观结构具有高平均相对分子质量、低支化程度和凝胶质量分数的同时, 还具有相对分子质量分布较窄的特点, 表 1 中凝胶质量分数的实测结果基本与此分析吻合。

表 2 胶样的 ΔML 和机械降解性

项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
门尼粘度				
[ML(1+2.5)100℃]	43	39.5	37.5	39.5
[ML(1+16)100℃]	38	31	31	32
[ML(1+4)100℃]	42	39	35	39
薄通 30 次后	37	32	27	29
ΔML	5.0	8.5	6.5	7.5
降解指数/%	11.9	17.9	22.9	25.6

2.1.3 热重损失

表 3 所示为胶样的加热减量。由表 3 可见, 胶样在空气中恒速加热时, TGA 曲线上的加热减量显示有 3 个阶段, 第 1 阶段的减量(指质量减小, 下同)可以看作主要是油的挥发, 当然也包括一定程度的橡胶减量和橡胶中配合剂的减量, 因而在该阶段充油与非充油 BR 的 TGA 曲线有显著差异。第 2 阶段减量主要是

BR 分解的结果, 第 3 阶段主要是裂解物的进一步炭化以至燃烧的结果。由此可见, 充油 BR 的耐热空气老化性, 即热解稳定性大致相近, 均低于非充油 BR。

表 3 胶样的加热减量

项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
温度/℃				
开始减量	253	135	155	185
减量 1%	342	196	251	247
减量 25%	451	429	434	435
减量 50%	457	448	448	451
分解温度/℃	447	432	438	433
600℃时残余物质分 数×10 ²	0.91	0.27	1.84	0.89
第 1 阶段				
起始温度/℃	214	216	209	233
结束温度/℃	428	341	347	319
减量/%	4.4	11.9	10.2	7.6
第 2 阶段				
起始温度/℃	428	405	396	396
结束温度/℃	480	481	483	484
减量/%	83.1	67.9	73.2	75.7
第 3 阶段				
起始温度/℃	480	481	483	484
结束温度/℃	587	592	588	574
减量/%	12.3	16.4	13.5	1.9

开始减量与减量 1% 的温度, OEBR 低于 BR31 和 BR1441, 估计这与其所充油品中低挥发分质量分数的大小有关。充油 BR 开始减量时的温度低于非充油 BR, 也主要是油品的挥发所致。以 600℃ 时的残余物的质量分数表征胶样的灰分质量分数时, OEBR 的灰分质量分数在充油 BR 中是最小的。

2.1.4 化学分析结果

表 4 所示为胶样的化学分析结果。由表 4 可见, 4 个胶样均符合该标准优级品的技术指标(参见 GB 859—88 规定的挥发分与总灰分 2 项化学分析结果)。其中 3 个充油 BR 的油质量分数基本相同, 并与 0.272 7(=37.5/137.5) 的标准值也相差无几。

表 4 胶样的化学分析结果

项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
灰分质量分数×10 ⁴	4.7	4.7	9.2	9.9
挥发分质量分数×10 ³	3.7	3.4	1.7	0.7
油质量分数	—	0.287 0	0.280 2	0.271 5

2.1.5 油析移试验

充油 BR 在经过 100 天的试验过程中, OE-

BR 与 BR31 和 BR1441 均未发现有油析出的痕迹,说明 OEBR 质地紧密,油与胶的相容性极好,与 BR31 和 BR1441 具有同样良好的充油稳定性。

2.2 加工性能与混炼胶性能

2.2.1 工艺加工性能

以 MV2000 型门尼粘度计和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,分别对生胶与混炼胶以剪切动态模量试验方式进行松弛试验,结果如表 5 所示。表中所列数据是经双对数坐标将门尼松弛曲线处理成直线后的一些参数,它们均可反映出粘弹体粘性与弹性分量的高低,其中,松弛时间是在负载应变中应力衰减到某一固定值所需的时间,它和直线的截距(在本试验中用转矩表征其大小)与斜率都与加工性相关^[6],若在对生胶的试验中,截距与斜率可反映凝胶质量分数与支化程度的高低^[7]。作为上述参数组合体的“应力松弛面积”(在本试验中为直线下的面积,用转矩与时间的乘积表征其大小),用其衡量加工性的相关程度,要优于上述任一单纯的参数。

表 5 所示为胶样应力松弛试验结果。由表 5 可见,OEBR 所有松弛性能参数均优于 BR31

表 5 胶样的应力松弛试验结果

项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
生胶 ¹⁾				
松弛时间(t_0)/s	9.6	10.5	16.7	15.7
转矩/($\text{dN}\cdot\text{m}$)	27.5	26.8	25.1	27.4
斜率	-0.53	-0.51	-0.43	-0.44
转矩与时间乘积/ ($\text{dNm}\cdot\text{s}$)	55.2	55.9	62.0	66.8
混炼胶 ¹⁾				
松弛时间(t_0)/s	24.4	37.9	47.6	46.8
转矩/($\text{dN}\cdot\text{m}$)	29.4	43.5	32.5	41.3
斜率	-0.38	-0.33	-0.31	-0.31
转矩与时间乘积/ ($\text{dNm}\cdot\text{s}$)	82.8	143.5	110.6	143.0
混炼胶 ²⁾				
松弛时间(t_0)/s	0.51	0.94	1.12	0.81
转矩/($\text{dN}\cdot\text{m}$)	2.94	3.37	3.20	3.07
斜率	-0.52	-0.48	-0.42	-0.43
转矩与时间乘积/ ($\text{dNm}\cdot\text{s}$)	3.76	4.32	4.15	3.98

注: 1) 试验仪器为 MV2000 型门尼粘度计, 试验温度为 100 ℃; 2) 试验仪器为 RPA2000 型橡胶加工分析仪, 试验温度为 100 ℃, 应变为 5°角。

和 BR1441, 而与 BR9000 一致, 反映出 OE-BR 生胶优良的加工性能,同时,截距和斜率的测定结果也表明 OEBR 的凝胶质量分数或支化程度在 3 个充油胶样中是较低的。这与前述的测定结果是相吻合的。OEBR 的混炼胶加工性能稍低于 BR31 而与 BR1441 大致相近, 与非充油 BR9000 相比, 充油 BR 稍逊。

另外, 还以 RPA2000 型橡胶加工分析仪对 4 种胶样的生胶和混炼胶进行了温度与频率扫描的对比。试验结果中的弹性转矩 (S') (乘以相应的系数, 可直接换算成弹性模量) 高, 对胶料加工性能不利, 而损耗因子 ($\tan \delta$) 的高低可反映出加工性能的优劣^[8]。图 2 所示为生胶 RPA 频率扫描对比图。由图 2 可见, 随着频率的增大, 生胶试验中 S' 增大而 $\tan \delta$ 降低, 说明生胶样的加工性能均随着加工速度的增大而降低。OEBR 在很低的频率区表现出良好的加工性能, 但随着频率的增大, 其降低的程度比 BR31 和 BR1441 明显。图 3 所示为生胶 RPA 温度扫描对比图。由图 3 可见, 随着加工温度的升高, S' 降低而 $\tan \delta$ 增大, 生胶加工性能改

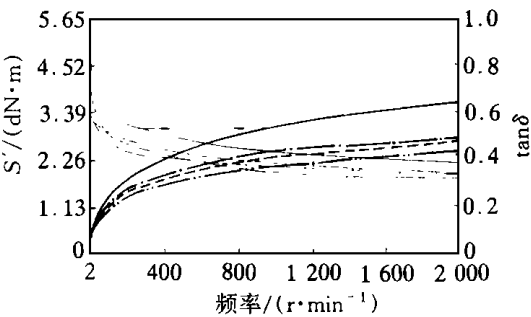


图 2 生胶 RPA 频率扫描对比图
—BR9000; —°—OEBR; — · · —BR31; --BR1441。
条件为 100 ℃, 0.5°角

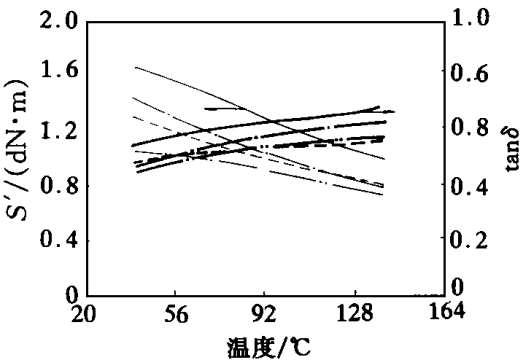


图 3 生胶 RPA 温度扫描对比图
—BR9000; —°—OEBR; — · · —BR31; --BR1441。
条件为 60 r·min⁻¹, 0.5°角

善。3 个充油胶样中,OEBR 表现最佳,且对温度的敏感性也较明显。扫描试验结果表明,充油 BR 生胶加工性能稍低于非充油 BR。

图 4 所示为混炼胶 RPA 频率扫描对比图,图 5 所示为混炼胶 RPA 温度扫描对比图。

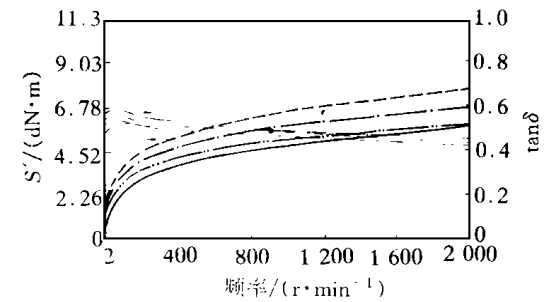


图 4 混炼胶 RPA 频率扫描对比图
注同图 2

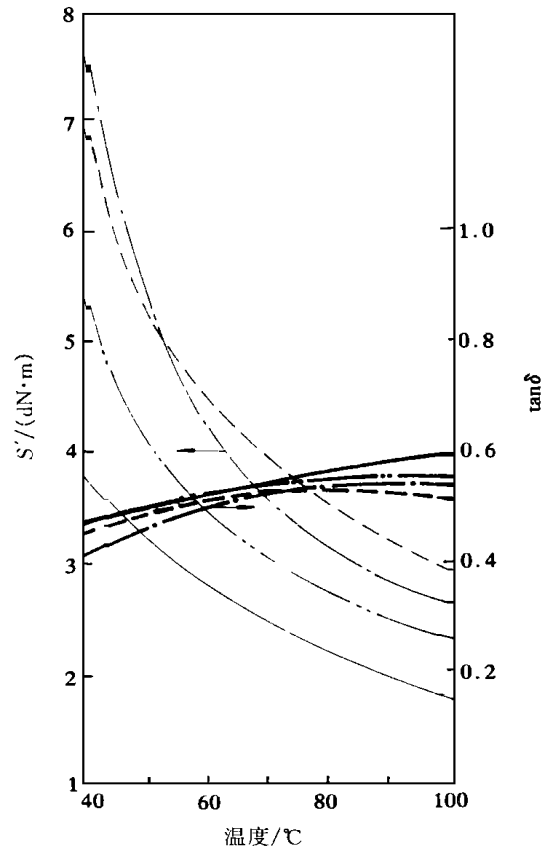


图 5 混炼胶 RPA 温度扫描对比图
注同图 3

由图 4 和 5 可见,胶样混炼胶与生胶一样,加工性能随着频率的增大而降低,随着温度的升高而提高,不过胶料间的差异不如生胶那样明显。若主要以 $\tan \delta$ 的高低来讨论工艺性能的高低,可以发现:充油 BR 的差别并不甚明

显,仔细类比后可以看到 OEBR 稍优于 BR1441 而稍低于 BR31。

在对混炼胶的扫描对比中,仍然反映出充油 BR 的加工性能稍低于非充油 BR。可见,充油橡胶的加工工艺性能未必都能优于原胶的水平。

2.2.2 混炼行为

在 Brabender 密炼试验中,加入炭黑出现明显第 1 功率峰后,充油 BR 均有第 2 功率峰出现,然后再转入转矩平衡区,即表示炭黑已获得良好分散。从表征炭黑混入难易的第 2 功率峰出现的时间[即所谓的 BIT(炭黑混入时间)]来看,OEBR 大于 BR31 和 BR1441。BR9000 未出现明显的第 2 功率峰,说明炭黑在第 1 功率峰之后便在橡胶中达到良好的均匀分散,而直接进入转矩平衡区,从而显示了充油 BR 与非充油 BR 不同的密炼行为。充油 BR 具有大致相同的密炼温升与排胶结团性,但混炼总功耗以 OEBR 最低(见表 6)。

表 6 胶样 Brabender 密炼行为				
项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
混炼功率积分值/J				
捏炼	9 709	6 927	7 154	5 686
相对值 ¹⁾	100	71	74	59
小药	19 731	14 217	14 512	15 766
炭黑混匀,排胶	85 837	75 967	79 330	84 643
相对值	100	89	92	99
密炼室温升/℃	93	95	96	96
排胶结团性 ²⁾	良	优	优	优

注: 1) 指以 BR9000 为 100 时的相对指数; 2) 优劣分为优、良、中、差、劣 5 个等级。

在密炼机混炼过程中,OEBR 在初混炼期间的转矩低于 BR31 和 BR1441,但在稍经停放后的终混炼期间,其转矩反高于 BR31 和 BR1441,这与后述的混炼胶门尼粘度增大和炭黑结合胶质量分数有完全一致的规律性。在整个密炼期间,OEBR 的密炼温升一直低于 BR31 和 BR1441,另外它的排胶结团性低于 BR31 而与 BR1441 接近。但在经开炼机压片之后,充油 BR 胶片表面均平整光亮,显示了良好的混炼工艺性。

综上所述,OEBR 的混炼行为与 BR31 相比稍差,但与 BR1441 相近。

2.2.3 流变性

与采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪施加交变剪切应力以测得混炼胶动态力学性能来表征其工艺性能一样,在流变仪试验中,随着切变速率(γ)的增大,4 种胶样的切应力(τ)增大而表观粘度(η_a)降低,并具有大致相近的流变行为。挤出物外观在前 3 档切变速率下,4 个胶样大致相似,但在第 4 档高切变速率时,OEBR 的挤出物外观与 BR9000 相似,出现了一定程度的扭曲。

2.2.4 挤出

表 7 所示为胶样的挤出性能。由表 7 可见,OEBR 的挤出速度与 BR1441 相似,较低于 BR31 和 BR9000,而挤出物收缩率与 BR9000 相同,高于 BR31 和 BR1441,口型膨胀率与 BR31 和 BR1441 相当且优于 BR9000,挤出物外观与 BR31 和 BR9000 相同,明显优于 BR1441。

综合而言,OEBR 的挤出性能稍低于 BR31,但优于 BR1441。

表 7 胶样的挤出性能				
项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
挤出速度				
长度/($\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)	3.72	3.43	3.75	3.54
质量/($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	412	343	399	390
胶条收缩率/%	10.5	10.2	4.3	4.9
口型膨胀率/%	194.0	167.7	166.4	173.5
挤出物外观评价				
第 1 种方法 ¹⁾	15a	15a	15a	13b
第 2 种方法 ²⁾	10-A	9-A	10-A	6-A

注:1)数据代表膨胀与孔隙性、边、表面、棱角的评分,(4,4,4,4),16 为满分(即最佳),a 为(3,4,4,4),b 为(3,2,4,4);2)数字代表角,1→10,10 个等级,10 为最佳;英文字母代表表面,A→E,5 个等级,A 为最佳。

2.2.5 混炼胶其它性能

由于补强性炭黑的混入,混炼胶的门尼粘度总是比生胶有一定程度的提高,这主要是由于橡胶分子链与活性炭黑之间的作用所致。表 8 所示为胶样混炼胶性能。由表 8 可见,OEBR 混炼胶的门尼粘度增大幅度高于 BR31 和 BR1441,更高于 BR9000。作为橡胶与炭黑化学吸附结果的炭黑结合胶,以往多作为衡量炭黑补强特性或炭黑活性的标志,然而在相同炭黑条件下,它或许也可作为不同橡胶与炭黑结

合能力的一种标志。表 8 中炭黑结合胶质量分数的差别与门尼粘度增大、混炼胶强度等的差异有较好的相关性。

表 8 胶样混炼胶性能				
项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
门尼粘度[ML(1+4)100℃]				
生胶	44.8	40.4	36.6	40.2
混炼胶	58.9	77.4	63.4	72.2
涨幅/%	31.5	91.6	73.2	79.6
炭黑结合胶的质量分数	0.327	0.449	0.394	0.374
物理性能				
屈服强度/MPa	0.16	0.25	0.23	0.27
拉伸强度/MPa	0.10	0.16	0.15	0.31
扯断伸长率/%	530	440	420	930
净强度 ¹⁾ /MPa	-0.06	-0.09	-0.08	0.04
粘合强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	0.46(胶断)	0.33	0.36	0.28
胶片收缩率 ²⁾ /%				
片状	42.7	32.7	32.7	37.0
圆状	51.6	41.0	38.1	43.9
外观				
	平整	平整	平整	平整
	光亮	光亮	光亮	光亮

注:1)净强度为拉伸强度与屈服强度的差值;2)在 XK-160 型开炼机上,采用停车取片法测定胶片收缩率。

表 8 中还列出了开放式炼胶机上胶片收缩率的测定结果,与挤出试验基本相似,OEBR 虽然比 BR31 稍差,但优于 BR1441。

与以往试验不同,对 BR 而言,混炼胶强度较高时,一般其自粘性也较高,但本试验中充油 BR 的混炼胶强度大致相当或稍高于 BR9000,但其自粘性却低于 BR9000,估计与充油胶的基础胶相对分子质量较大和由于油的缘故而妨害了 BR 分子链在粘合界面之间的相互迁移的能力有关。

2.2.6 硫化特性

表 9 所示为胶样硫化仪与门尼焦烧试验结果。由表 9 可见,OEBR 的硫化速度基本与 BR31 和 BR1441 相同,并较快于 BR9000。焦烧时间(t_5)也基本同此规律。

在不同硫化区段的 S' 和 $\tan \delta$ 曲线中, S' 最低时 $\tan \delta$ 的大小可以表征其加工性能的优劣。由表 9 可见,与前述工艺试验结果相一致,OEBR 加工性能稍差于 BR31,而与 BR1441 相同。充油 BR 与 BR9000 相比,也同样显示了稍差的结果。

表 9 胶样硫化仪与门尼焦烧试验结果

项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
硫化仪数据(145 ℃)				
最低转矩区				
$S'/(dN \cdot m)$	2.33	3.50	2.88	3.49
$S''/(dN \cdot m)$	1.51	2.10	1.82	2.07
$\tan \delta$	0.647	0.599	0.633	0.593
最高转矩区				
$S'/(dN \cdot m)$	14.44	18.78	16.97	20.08
$S''/(dN \cdot m)$	1.14	1.34	1.27	1.23
$\tan \delta$	0.079	0.072	0.075	0.061
$t_{10}/\min$	10.0	8.9	9.3	9.2
$t_{30}/\min$	14.3	11.8	12.3	11.2
$t_{90}/\min$	21.4	17.6	17.9	17.8
门尼焦烧数据(120 ℃)				
$t_5/\min$	44.9	36.7	39.4	38.7
$t_{35}/\min$	52.8	41.2	44.3	44.1
$\Delta t_{30}/\min$	7.9	4.5	4.9	5.4
最低粘度(M_v)	47.7	65.1	57.4	64.6

注: S'' 为损耗模量。

2.3 硫化胶性能

表 10 所示为胶样硫化胶的物理性能。由表 10 可见:

①OEBR 的拉伸强度、定伸应力、硬度等高于 BR31,而稍低于 BR1441。

与非充油 BR9000 相比,充油 BR 表现出拉伸强度与撕裂强度基本接近,而硬度和定伸应力较高、扯断伸长率较低的特点。

②充油 BR 显示了与非充油 BR 相同的高耐磨性。

③ OEBR 的抗疲劳性优于 BR31 和 BR1441,且非充油 BR 抗疲劳性优于充油 BR。

④硫化胶的回弹性与生热具有一定的相关性。OEBR 回弹性高于 BR31 而与 BR1441 相近,生热低于 BR31 而与 BR1441 相近。OEBR 与 BR31 在回弹性和生热方面的上述差别,除与其相对分子质量分布有关外,还由于 OEBR 的凝胶质量分数和支化程度较低、相对分子质量较大造成,或许还由于其相对分子质量及其分布之间的某种程度的匹配,致使硫化胶分子链末端数较少,降低了链末端的阻碍作用,从而使其具有高弹性、抗疲劳、低生热的优点。

在周期性变形中,橡胶被连续拉伸和恢复时吸收和释放的能量之差(即所谓“滞后圈”的大小),表征橡胶滞后损失消耗于分子之间的内摩擦程度,它最终导致橡胶在动态条件下的生热。OEBR 的滞后损失低于 BR31,而接近于 BR1441,,这一结果与生热试验结果基本相符,但充油 BR 高于 BR9000 的结果,却与生热试验相反。

胶样的老化性能试验结果见表 11。由表 11 可见,在 2 种不同条件的热老化试验中,OE- BR 的耐老化性与 BR31 相近且优于 BR1441。在臭氧老化试验中,OEBR 稍差于 BR31 和 BR1441。在大气裂口试验中,OEBR 的表现与 BR31 相同而稍差于 BR1441。

表 10 胶样硫化胶的物理性能													
项 目	BR9000			OEBR			BR31			BR1441			
硫化时间(145 ℃)/min	25	35	50	25	35	50	25	35	50	25	35	50	
邵尔 A 型硬度/度	59	59	59	64	66	65	65	65	63	66	67	67	
拉伸强度/M Pa	15.0	18.0	16.2	16.5	17.1	16.7	15.5	15.7	16.5	17.1	18.8	18.2	
扯断伸长率/%	455	486	452	409	401	408	411	423	435	380	408	356	
300%定伸应力/M Pa	8.4	9.3	8.5	11.2	12.6	11.5	10.7	12.1	10.9	13.0	13.3	14.2	
扯断永久变形/%	5	6	6	6	6	5	7	7	7	4	5	6	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	—	45.2	—	—	43.0	—	—	44.4	—	—	46.1	—	
回弹值/%	—	48	—	—	46	—	—	43	—	—	47	—	
阿克隆磨耗量/cm ³	—	0.015	—	—	0.014	—	—	0.015	—	—	0.011	—	
割口长度(屈挠 50 000 次)/mm	—	16.1	—	—	20.7	—	—	21.3	—	—	22.0	—	
疲劳生热(1 MPa 4.45 mm)													
温升/℃	—	25	—	—	23	—	—	25	—	—	24	—	
变形/%	—	4.4	—	—	3.2	—	—	4.5	—	—	3.2	—	
最终压缩率/%	—	23.1	—	—	16.9	—	—	19.8	—	—	13.1	—	
相对滞后损失/%	—	100	—	—	135	—	—	147	—	—	128	—	

表 11 胶样的耐老化性能				
项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
100 ℃× 24 h 老化后				
拉伸强度/MPa	14. 2	15. 9	14. 9	15. 4
拉伸强度变化率/%	— 21. 1	— 7. 0	— 3. 9	— 18. 1
扯断伸长率/%	304	281	327	239
扯断伸长率变化率/%	— 37. 4	— 29. 9	— 22. 7	— 41. 4
80 ℃× 168 h 老化后				
拉伸强度/MPa	12. 5	15. 1	15. 6	15. 3
拉伸强度变化率/%	— 30. 6	— 11. 7	— 0. 6	— 18. 6
扯断伸长率/%	326	280	326	283
扯断伸长率变化率/%	— 31. 5	— 31. 2	— 22. 9	— 30. 6
臭氧老化因数				
动态	0. 60	0. 63	0. 69	0. 67
静态	0. 61	0. 69	0. 75	0. 74
大气裂口试验(72 d) *				
拉伸(25%)	中小裂	小裂	小裂	微裂
弯曲	中小裂	小裂	小裂	微裂

注: * 参照美国 ASTM D 5168—83 方法进行试验。

与BR9000相比, 充油 BR 的耐热、抗臭氧和大气裂口等耐老化性能表现较佳。

表 12 所示为胶样的抗滑性和滚动性试验结果。由表 12 可见, 无论是干路面还是湿路面, 充油 BR 的抗滑性大致相当, 且均优于非充油 BR。

在滚动试验中, OEBR 的滚动阻力低于 BR31 而稍高于 BR1441。充油 BR 显示了滚动阻力高于非充油 BR 的特点。

表 12 胶样的抗滑性和滚动性				
项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
摩擦因数				
干路面	0. 650	0. 693	0. 701	0. 689
湿路面	0. 220	0. 286	0. 272	0. 267
滚动距离/m	8. 29	7. 74	6. 92	8. 20

表 13 所示为胶样的动态粘弹性能。由表 13 可见, 充油 BR 的玻璃化温度 (T_g) 几乎一样, 且高于非充油 BR。

在胶样 MTS 动态力学试验中, 在试验温度范围内, 可以观察到由玻璃态向高弹态转变时, 充油与非充油 BR 的 T_g 具有不同的表现, 而充油 BR 之间却无大差别, 由复合模量温度谱可以更清楚地看到在玻璃化转变的高温侧, 非充油 BR9000 出现一个弱峰, 这是因为高规整性的 BR 具有很强的结晶能力^[3], 在 MTS 试验的冷冻进程中, 由结晶导致模量和内耗的突变而造成的, 而充油BR均无此明显的结晶现

表 13 胶样的动态粘弹性				
项 目	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
$T_g/℃$	— 91. 4	— 82. 6	— 82. 9	— 82. 8
$\tan \delta$				
— 30 ℃	0. 165	0. 113	0. 118	0. 116
— 20 ℃	0. 126	0. 112	0. 114	0. 106
0 ℃	0. 116	0. 099	0. 104	0. 100
60 ℃	0. 097	0. 082	0. 100	0. 089
100 ℃	0. 095	0. 075	0. 097	0. 070
损耗模量 $E_2/\text{M Pa}$				
— 30 ℃	7. 34	4. 13	4. 49	4. 88
— 20 ℃	1. 88	3. 36	3. 54	3. 61
0 ℃	1. 46	2. 32	2. 48	2. 68
60 ℃	1. 09	1. 33	1. 63	1. 60
100 ℃	1. 01	1. 02	1. 32	1. 00
复合模量 $E/\text{M Pa}$				
— 30 ℃	45. 3	36. 9	38. 4	42. 4
— 20 ℃	15. 0	30. 3	31. 3	34. 4
0 ℃	12. 7	23. 7	24. 1	27. 1
60 ℃	11. 4	16. 4	16. 5	18. 2
100 ℃	10. 7	14. 1	13. 7	14. 5

象, 仅 BR1441 残留微弱的冷冻结晶能力。BR 结晶能力主要取决于分子链中顺式结构质量分数的大小^[3], 尽管充油 BR 的顺式-1, 4 结构质量分数稍高于 BR9000, 它们未能明显地出现结晶现象, 估计主要是高芳烃油的充入, 妨碍了其在冷冻条件下的结晶形成。

轮胎的牵引性、滚动性、转向性、耐磨性等特性, 均取决于轮胎材料的动态力学性能。

可以从实验室测到的胶料动态粘弹性能获得的能量损耗函数来预测轮胎的性能特征^[9]。表 14 所示为通过胶样动态力学性能预测的胎面胶特性及所用公式。利用表 13 所列出的不同温度下的测定结果和表 14 列出的计算公式, 进一步分析了胶样的动态力学性能。由表 14 可见, 4 个胶样湿牵引性的预测值与表 12 的实测结果大致相当, 即充油 BR 基本相近, 且明显优于 BR9000。干牵引性的预测值, 充油 BR 之间差异不大而与表 12 的实测结果一致, 但它们明显低于非充油 BR 的预测结果, 却与表 12 相差甚大。在冰路面上的牵引性与转向性, 充油 BR 之间大致相近, 均明显优于 BR9000。预测的滚动阻力, 充油 BR 中, OEBR 稍优于 BR1441, 而较优于 BR31。这一结果与表 12 结果基本相近, 但却与 BR9000 的比较结果不尽相同。

以孟山都RPA2000型橡胶加工分析仪进

表 14 由胶样的动态力学性能预测的胎面胶特性及计算公式

项 目	计算公式	BR9000	OEBR	BR31	BR1441
牵引性					
湿态	$E_2/E^{0.1}(0\text{ }^{\circ}\text{C})$	1.13	1.69	1.80	1.93
干态 $\times 10^3$	$E_2/E^{1.8}(0\text{ }^{\circ}\text{C})$	15.0	7.8	8.1	7.1
冰面 $\times 10^2$	$1/E(-30\text{ }^{\circ}\text{C})$	2.20	2.71	2.60	2.36
转向系数	$E(60\text{ }^{\circ}\text{C})$	1.14	1.64	1.65	1.82
滚动阻力	$E_2/E^{0.8}(60\text{ }^{\circ}\text{C})$	0.156	0.143	0.173	0.157

行的剪切动态力学性能测试中,对4个胶样硫化胶分别进行了温度、频率和振幅的扫描对比,结果见图6~8。试验中,3种因素所选定的试验范围,基本可以表征出汽车轮胎在行驶中变形频率、轮胎温升和载荷由低到高的水平范围。

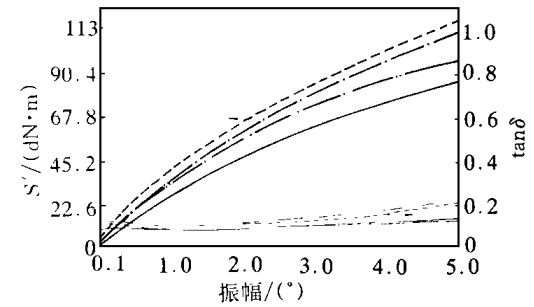


图 6 胶样硫化胶 RPA 振幅扫描对比
—BR9000; —·—OEBR; ···—BR31; - - -BR1441。
条件为 100 ℃, 60 r·min⁻¹

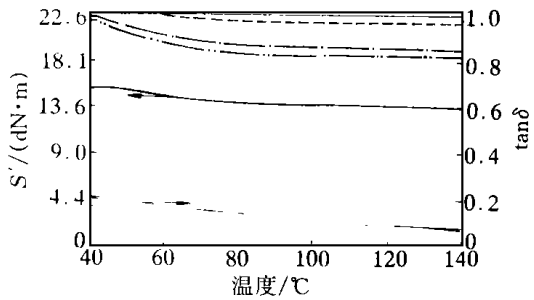


图 7 胶样硫化胶 RPA 温度扫描对比
注同图 3

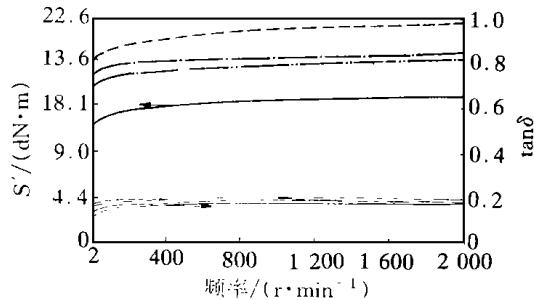


图 8 胶样硫化胶 RPA 频率扫描对比
—BR9000; —·—OEBR; ···—BR31; - - -BR1441。
条件为 80 ℃, 0.5°角

由图6~8可见:①在上述3种因素扫描的宽范围内, S' 的高低顺序,毫无例外地均呈BR1441>OEBR>BR31>BR9000的规律。较高的弹性模量对于轮胎在高速、高温、高载荷行驶中的尺寸稳定性是极为有益的,并有利于轮胎安全作业的危险极限和轮胎最大应力极限的改善。因而就这一特性而言,充油BR优于非充油BR,OEBR稍低于BR1441但优于BR31。②在3种因素扫描中,各胶样之间 $\tan \delta$ 的差异各不相同。在温度扫描中,充油BR之间的 $\tan \delta$ 几乎无差异显示;频率扫描中,在较低频率区,OEBR的 $\tan \delta$ 低于BR31,更低于BR1441,但在较高频率区,则变为OEBR低于BR31而高于BR1441;在振幅扫描中,OEBR的 $\tan \delta$ 始终低于BR1441而更低于BR31。一般地说,充油BR的 $\tan \delta$ 在3种因素扫描中,均显示了充油BR略高于非充油BR的特点。

上述试验中各胶样表现在 $\tan \delta$ 测定结果上的差异,与硫化试验中的 S' 和 $\tan \delta$ 、生热、滞后损失、滚动阻力、MTS测得的 $\tan \delta$ 温度谱等试验结果大致相当。

3 结论

(1)OEBR的分子微观结构与BR31和BR1441基本相同,但它具有平均相对分子质量大、凝胶质量分数或支化程度较低的特点。

(2)OEBR生胶加工性能优于BR31和BR1441,但混炼胶加工性稍差于BR31而与BR1441相近。综合而言,充油BR的加工性能基本相近。

(3)硫化胶静态力学性质中,OEBR的拉伸强度、抗疲劳性、弹性、生热、滚动阻力等性能优于BR31而与BR1441相当,而耐磨性、抗湿滑性、耐老化性等与BR31和BR1441大致相近。

在动态力学性能试验中,OEBR在模拟轮胎各种使用条件下所测得的 S' 均高于BR31

而低于 BR1441。根据动态力学性能预测的轮胎胎面胶特性表明, OEBR 的抗滑性(干滑、湿滑、冰面、转向等)与 BR31 和 BR1441 基本相似, 但 OEBR 的滚动阻力优于 BR1441, 更优于 BR31。

(4)充油 BR 与非充油 BR 相比, 加工性能大致相似, 硫化胶的拉伸性能、耐磨性等性能基本相近, 动态模量、抗湿滑性、冰面牵引性、转向性、耐热耐臭氧老化性等性能较好, 虽然滚动阻力、滞后损失及动态力学性能测定中的 $\tan \delta$ 较高, 但并未影响其较低的生热性, 唯抗疲劳性较非充油 BR 低。

(5)OEBR 充分显示了充油 BR 的固有特征并具备了优良的综合性能, 而与 BR31 和 BR1441 大致相近, 是一种性能优良的轮胎用胶。

致谢 本文曾得到中国石化锦州石油化工有限公司乔三阳教授级高级工程师、北京轮胎厂副总工刘燕生高级工程师、燕山石化公司橡胶厂研究所所长罗尚德高级工程师、北京橡胶工业研究设计院副总工陈志宏教授级高级工程师和主任工程师龚怀耀高级工程师及北京化工大学、北京服装学院、青岛第二橡胶厂等专家和单位的大力帮助, 在此表示感谢。

参考文献

- West J R, Mccormick C E. Relationship of carbon black properties to rolling resistance of tread compounds. *Elastomerics*, 1979, 111(7): 30
- 乔三阳. 顺丁橡胶中凝胶含量对性能的影响. *合成橡胶工业*, 1980, 3(5): 317
- 加尔莫诺夫 И Б. 合成橡胶. 秦怀德译. 北京: 化学工业出版社, 1988. 66
- Chakravarty S N, Mustafi S K. Effect of micro and macro structure of high cis-polybutadiene on truck tyre compound property. In: Organization Committee of IRC' 92 International Rubber Conference. Beijing, 1992. 52
- 周凤柱. 顺丁橡胶浓溶液流变性质与结构参数及 ΔM_L , $\Delta \Sigma ML$ 的关系. *合成橡胶工业*, 1991, 14(2): 134
- Henri B. MV2000 Mooney viscometer Mooney relaxation measurements on raw and compounded rubber stocks. In: the Rubber Division, American Chemical Society 136th Meeting. Detroit Michigan. Oct. 17 ~ 20, 1989. No. 74
- Friedersdorf C B, Duvdevani I. The application of Mooney relaxation to quality control of elastomers. In: the Rubber Division, American Chemical Society 145th Meeting. Chicago Illinois, May 19 ~ 22, 1994. No. 4
- John A S, Henry A P. New test results from rotorless curemeters In: the Rubber Division, American Chemical Society 136th Meeting. Detroit. Michigan. Oct. 17 ~ 20, 1989. No. 78
- Evans L R. 轮胎用超高补强沉淀法白炭黑. 曾泽新编译. *轮胎工业*, 1997, 17(2): 85

第十届全国轮胎技术研讨会论文(三等奖)

Experimental Study on Basic Properties of Oil-extended Ni-BRs

Fu Yanjie and Zhao Zhenhua

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Weng Suohai and Fan Tao

(Shandong Qilu Petrochemical Co., Zibo 255438)

Abstract A series studies were made on the basic and practical properties of oil-extended Ni-BRs and the oil-extended Ni-BR(OEBR) from Qilu Petrochemical Co. was compared to the oil-extended Ni-BR(BR31) and the oil-extended Co-BR(BR1441) from Japan. The results showed that the microstructure and processibility of three BRs were similar; OEBR featured higher molecular weight, lower gel content and less branching; the tensile strength, fatigue properties, resilience and heat build-up of OEBR were better than those of BR31 and similar to those of BR1441; the wet skid resistance of OEBR was similar to that of BR31 and BR1441, but its rolling resistance was lower than that of BR1441 and much lower than that of BR31. OEBR gave similar processibility, tensile strength and wear resistance, better dynamic modulus, wet skid resistance, traction, ozone resistance and heat build-up, but poor fatigue properties when compared to nonoil-extended Ni-BR from China.

Keywords Ni-BR, oil-extended BR, oil-extended Ni-BR