

国产丁戊橡胶与顺丁橡胶加工应用性能的对比研究

邵光谱, 丁乃秀*, 刘 莉, 刘光桦, 李荣勋, 孙立水, 李 伟

(青岛科技大学 高性能聚合物研究院, 山东 青岛 266042)

摘要: 对比研究国产丁戊橡胶(BIR)与顺丁橡胶(BR)的硫化特性、加工性能和物理性能, 并探讨BIR与BR在胎面胶中加工应用性能的差异。结果表明: 与BR相比, BIR的硫化速率大, 门尼粘度低, 加工性能好; BIR硫化胶的撕裂强度大, 压缩温升低, 耐疲劳性能好; 与NR/SBR/BR并用胶相比, NR/SBR/BIR并用胶的硫化速率大, 加工性能好, 耐疲劳性能和抗湿滑性能优异, 滚动阻力相当。

关键词: 丁戊橡胶; 顺丁橡胶; 并用; 加工性能; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.2; TQ333.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

随着高速公路的不断发展, 提高汽车行驶速度、降低汽车能耗已成为汽车工业的发展目标。降低轮胎滚动阻力和改善干湿路面牵引性能尤为重要, 新型合成橡胶的开发和应用对高性能轮胎的发展具有重要意义^[1]。

丁戊橡胶(BIR)是丁二烯与异戊二烯的共聚产物, 是我国尚未实现产业化的合成橡胶。BIR不仅具有优异的耐低温性能、耐疲劳性能和抗撕裂性能, 还具有良好的动态力学性能、耐磨性能和抗湿滑性能^[2]。本工作对中国石油石油化工研究院开发的BIR进行硫化特性、加工性能和物理性能的研究, 并探讨其在胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCR WF, 海南天然橡胶产业集团有限公司产品; BIR, 牌号8020, 中国石油石油化工研究院中试产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化齐鲁石油化工公司产品; 溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号2564S, 中国石油独山子石化公司产品; 炭黑N220, 美国卡博特有限公司产品。

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ230043); 青岛科技大学2015年绿色轮胎与橡胶协同创新中心开放课题(2015GTR0002)

作者简介: 邵光谱(1993—), 男, 山东淄博人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子材料的复合和改性研究。

*通信联系人(nxding1717@163.com)

1.2 试验配方

生胶 100, 炭黑N220 28, 白炭黑 25, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 微晶蜡 1, 短纤维 3, 硅烷偶联剂 8, 防老剂RD 1.5, 防老剂4020 2, 硫黄 1.6, 促进剂CZ 1.8, 抗硫化返原剂 0.5, 防焦剂CTP 0.15。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175BL型开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; GT-M2000A型无转子硫化仪、GT-7080S2型门尼粘度计和GT-TCS-2000型万能拉力机, 高铁检测仪器有限公司产品; MZ-4060型DIN磨耗机, 江都市明珠试验机械厂产品; EKT-2002GF型压缩发热试验机和EKT-2102DF型弯曲疲劳试验机, 华中科技大学产品; SDTA 861e型动态热机械分析仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

初混炼在密炼机中进行, 初始温度为70℃, 转速为60 r·min⁻¹。先用NR洗车, 排出洗车胶后加入生胶混炼1 min, 然后加入小料和白炭黑混炼4 min, 最后加入炭黑和偶联剂混炼2 min, 待温度升至120℃时排胶。

将混炼胶投入开炼机, 加入促进剂和硫黄, 混炼均匀并薄通数遍, 下片, 冷却停放; 采用平板硫化机进行硫化, 硫化条件为150℃/15 MPa×(t₉₀+2 min)。

1.5 性能测试

(1) 动态力学性能。测试条件为: 频率 10 Hz, 最大振幅 10 μm , 最大动态负荷 5 N, 温度范围 $-60\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$; 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) 胶料其他性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 BIR与BR加工应用性能对比

2.1.1 硫化特性

BIR和BR的硫化特性如表1所示。

表1 BIR和BR的硫化特性

项 目	BIR	BR
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.78	23.36
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.97	3.44
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.81	19.92
t_{10}/min	4.13	3.62
t_{90}/min	11.03	13.82

从表1可以看出: BR的 t_{90} 明显长于BIR, 说明BR的加工效率低, 能耗大; BIR的 t_{10} 较长, 即加工安全性好; BIR的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 较小, 即交联密度较小, 这可能是因为BIR与填料之间的物理或化学作用较弱。

2.1.2 门尼粘度和门尼松弛

BIR和BR的门尼粘度和门尼松弛见表2。

表2 BIR和BR的门尼粘度和门尼松弛

项 目	BIR	BR
ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$	65	72
门尼松弛参数		
截距	14.45	26.73
斜率	-0.257 6	-0.265 0
应力松弛面积	406.62	844.25

从表2可以看出, 与BIR相比, BR的门尼粘度较大, 这可能与BR的相对分子质量较大有关。门尼松弛试验参数可以反映橡胶加工性能优劣, 截距小、斜率绝对值大和应力松弛面积小, 则加工性能好, 而应力松弛面积优于上述单一参数, 可更好地衡量胶料的加工性能^[3]。由此可知, BIR的加工性能优于BR。

2.1.3 物理性能

BIR与BR硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出: BR硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度大于BIR硫化胶, 这可能是因为BR相对

表3 BIR与BR硫化胶的物理性能

项 目	BIR	BR
密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.15	1.14
邵尔A型硬度/度	66	68
300%定伸应力/MPa	10.0	11.6
拉伸强度/MPa	14.5	17.1
拉伸伸长率/%	427	393
回弹值/%	47	46
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	55	47
压缩永久变形/%	12	11
压缩升温/ $^{\circ}\text{C}$	19.6	21.7
辊筒磨耗体积/ cm^3	0.071	0.056
耐屈挠龟裂性能/万次	48	45

分子质量大, 分子间相互作用强; BIR硫化胶的拉伸伸长率大于BR硫化胶, 具有较优的回弹性; BIR硫化胶的撕裂强度明显大于BR硫化胶, 且BIR与BR硫化胶在辊筒磨耗体积与压缩永久变形相差不大的情况下, BIR硫化胶的耐屈挠龟裂性能较好, 压缩升温较低, 这可能是因为BIR在动态压缩力场下, 橡胶-炭黑相互作用较强, 减少了分子链与填料之间的内摩擦, 即生热较少, 因此BIR硫化胶的耐疲劳性能较好。

2.2 BIR与BR在胎面胶中的应用对比

目前, 用于轮胎胎面胶的主体材料主要采用NR/BR或NR/SBR/BR并用体系。本工作将进行NR/SBR/BIR与NR/SBR/BR并用体系对比试验, 探讨BIR和BR在胎面胶中加工应用性能的差异。试验中, NR/SBR/BIR并用比为50/20/30, NR/SBR/BR并用比为50/20/30。

2.2.1 硫化特性

NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的硫化特性如表4所示。

表4 NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的硫化特性

项 目	NR/SBR/BIR 并用胶	NR/SBR/BR 并用胶
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.44	20.71
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.09	2.62
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	17.35	18.09
t_{10}/min	4.3	4.1
t_{90}/min	11.6	12.3

从表4可以看出: 与NR/SBR/BR并用胶相比, NR/SBR/BIR并用胶的 t_{90} 略短, 即硫化速率较大; t_{10} 相差不大, 即加工安全性差别不大; $F_{\max}-F_L$ 值较小, 即交联密度较小。

2.2.2 门尼粘度和门尼松弛

NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的门尼粘度和门尼松弛见表5。

表5 NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的门尼粘度和门尼松弛		
项 目	NR/SBR/BIR 并用胶	NR/SBR/BR 并用胶
ML(1+4) 100 ℃	61.9	84.4
门尼松弛参数		
截距	8.63	17.63
斜率	-0.368 6	-0.381 9
应力松弛面积	181.30	358.40

从表5可以看出,NR/SBR/BR并用胶的门尼粘度较大,NR/SBR/BIR并用胶具有较好的加工性能。

2.2.3 物理性能

NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的物理性能如表6所示。

表6 NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的物理性能		
项 目	NR/SBR/BIR 并用胶	NR/SBR/BR 并用胶
密度/(Mg·m ⁻³)	1.15	1.15
邵尔A型硬度/度	68	67
300%定伸应力/MPa	9.5	9.0
拉伸强度/MPa	17.5	19.1
拉断伸长率/%	518	544
回弹值/%	37	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	74
辊筒磨耗体积/cm ³	0.192	0.188
屈挠龟裂性能/万次	32.5	31
压缩温升/℃	19.3	20.2

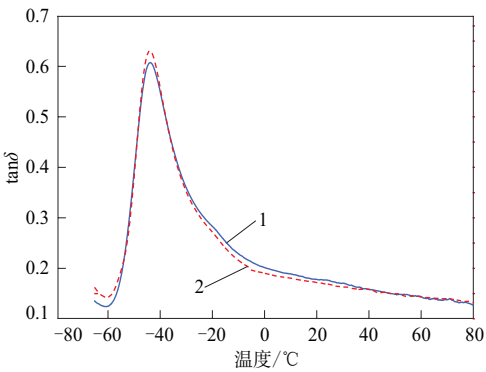
从表6可以看出:与NR/SBR/BR并用胶相比,NR/SBR/BIR并用胶的拉伸强度和拉断伸长率较小,这可能是因为BIR与NR和SBR的相容性较差;硬度和辊筒磨耗体积相差不大,撕裂强度较大,耐屈挠龟裂性能较好,压缩温升高。因此,BIR更适合在胎面胶中应用。

2.2.4 动态力学性能

通常情况下,60 ℃时的损耗因子(tanδ)值可以表征橡胶滚动阻力的大小,0 ℃时的tanδ值可以表征橡胶的抗湿滑性能^[4-7]。

NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的tanδ-温度曲线如图1所示。

从图1可以看出:NR/SBR/BIR和NR/SBR/



1—NR/SBR/BIR并用胶;2—NR/SBR/BR并用胶。

图1 NR/SBR/BIR和NR/SBR/BR并用胶的tanδ-温度曲线

BR并用胶的损耗峰值所对应的温度几乎相等,而NR/SBR/BIR并用胶的损耗峰值较小,这可能是因为NR/SBR/BIR并用胶中橡胶-填料相互作用强,分子有序度被破坏程度小;与NR/SBR/BR并用胶相比,NR/SBR/BIR并用胶0 ℃时的tanδ值较大,60 ℃时的tanδ值基本相等,即NR/SBR/BIR的滚动阻力与NR/SBR/BR并用胶相当,而抗湿滑性能较好,这可能是因为BIR中含有少量异戊二烯链节,适当降低了BR链段的高度规整性。

3 结论

(1) 与BR相比,BIR的硫化速率大,门尼粘度低,加工性能好;BIR硫化胶的撕裂强度大,压缩温升高,耐疲劳性能好。

(2) 与NR/SBR/BR并用胶相比,NR/SBR/BIR并用胶的硫化速率大,门尼粘度低,加工性能好,耐疲劳性能和抗湿滑性能优异,滚动阻力相当。

(3) BIR应用于轮胎胎面胶中是可行的,且比BR更适合。

参考文献:

[1] 焦志民,李书琴,于元章. 稀土丁戊橡胶性能及在胎面胶中应用的研究[J]. 橡胶工业,2002,49(8):462-466.

[2] 李艳芹,张华强,董静,等. 丁二烯-异戊二烯橡胶研究进展[J]. 当代化工,2011,40(2):186-189.

[3] 马维德,李花婷,李志刚,等. SBR1721与SBR1712的性能对比研究[J]. 轮胎工业,2003,23(5):277-282.

[4] 赵旭升,贾德民,罗远芳,等. NR/SBR共混物动态力学性能研究[J]. 橡胶工业,1999,46(2):75.

[5] 危银涛,杨挺青,马六成. 炭黑填充橡胶复合材料动态力学性能和

- 生热预报[J]. 橡胶工业, 2000, 47(2): 67-73.
- [6] 王若云, 贺建芸, 胡永康, 等. 轮胎胶料的动态力学性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 14-18.
- [7] 边慧光, 田晓龙, 汪传生, 等. 硫化温度对白炭黑配方胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 216-218.
- 收稿日期: 2018-03-01

Comparative Study on Processing and Application Properties between Domestic BIR and BR

SHAO Guangpu, DING Naixiu, LIU Li, LIU Guangye, LI Rongxun, SUN Lishui, LI Wei

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The curing characteristics, processing property and physical properties of domestic BIR were investigated and compared with those of domestic BR, and the differences of processing and application properties between BIR and BR applied to tread compounds were discussed. The results showed that, compared with BR, the curing rate of BIR was faster, Mooney viscosity was lower, and processing property was better. The tear strength of BIR vulcanizate was higher, compression temperature rise was lower, and fatigue resistance was better. Compared with NR/SBR/BR blend, the curing rate of NR/SBR/BIR was faster, processing property was better, fatigue resistance and wet skid resistance were superior, and rolling resistance was equal.

Key words: BIR; BR; blending; processing property; physical property; dynamical mechanical property