

NBR 丙烯腈含量对 NR/BR/NBR 并用胶性能的影响

王 林¹, 贾德民², 王小萍²

(1. 广州金发科技股份有限公司, 广东 广州 510520; 2. 华南理工大学 材料学院, 广东 广州 510640)

摘要:讨论 NBR 丙烯腈含量对 NR/BR/NBR 并用胶加工性能、物理性能和动态力学性能的影响。试验结果表明, 用少量(5 份)丙烯腈质量分数较大(0.35)的 NBR 等量替代 NR/BR 并用体系中的 NR, 并用胶 0℃时的 $\tan\delta$ 值增大, 耐热老化性能提高, 65℃时的 $\tan\delta$ 值和物理性能变化较小, 加工性能稍有降低。NR、BR 和少量丙烯腈含量较大的 NBR 并用, 可以获得抗湿滑性能较好、滚动阻力较小且性价比较理想的胎面胶。

关键词:NBR; NR; BR; 丙烯腈; 并用胶; 动态力学性能; 胎面胶

中图分类号:TQ333.7; TQ332; TQ333.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)11-0656-04

传统非极性橡胶(NR, SBR 和 BR)并用很难同时满足轮胎胎面胶抗湿滑性能和耐磨性能好、滚动阻力小的要求, 非极性橡胶、极性橡胶和树脂共混则是解决这个问题的可行性路线。Sattlemeyer R^[1,2] 和赵旭升^[3] 对共混胎面胶进行了系统研究, 发现通过改变共混体系中极性橡胶 NBR 用量, 尤其是改变树脂用量可以使共混胶的玻璃化温度 T_g 向高温方向移动, 从而调整共混胶 0 和 65℃附近的 $\tan\delta$ 值, 得到抗湿滑性能好和滚动阻力小的胎面胶。不过 NBR 与非极性橡胶之间的相容性差且价格较高, NBR 的加入导致了胎面胶部分物理性能降低和生产成本提高。宁凯军^[4] 则通过改变 NBR 用量来调整 NR/BR/NBR 并用胶的 T_g 。本课题探讨 NBR 丙烯腈含量对 NR/BR/NBR 并用胶加工性能、物理性能和动态力学性能的影响, 以期获得抗湿滑性能好和滚动阻力小的胎面胶。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 20# 标准胶, 马来西亚产品。BR, 牌号 9000, 中国石化上海高桥石化公司产品。NBR, 牌号 N41 和 N31, 丙烯腈质量分数分别为 0.29

和 0.33, 日本瑞翁公司产品; 牌号 N230 和 N220, 丙烯腈质量分数分别为 0.35 和 0.41, 日本合成橡胶公司产品。

1.2 配方

NR/BR/NBR 100, 硬脂酸 2.5, 氧化锌 4, 硫黄 1.5, 硫化剂 DTDM 0.5, 促进剂 NOBS 0.4, 炭黑 50, 芳烃油 10, 防老剂 4010NA 2, 石蜡 1.2。

1.3 试样制备

胶料在 $\Phi 160$ 型开炼机上混炼, 混炼工艺为: 薄通数次的 NBR 与塑炼 NR 混合→BR→石蜡→硬脂酸、氧化锌→防老剂、促进剂 NOBS→炭黑、芳烃油→硫化剂 DTDM→硫黄→薄通 6~8 次后均匀下片。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 143℃ $\times t_{90}$, 硫化胶停放过夜后使用。

1.4 性能测试

(1) RPA2000 型橡胶加工性能分析仪(美国埃迹法公司产品)的测试过程为: 胶料先在摆角 0.7°、时间 20 min、温度 100℃的条件下进行频率扫描, 测试未硫化胶的弹性模量 G' 和损耗因子 $\tan\delta$; 再在 160℃下硫化 8 min, 测得胶料硫化曲线; 然后降温至 50℃测试老化前硫化胶的 G' ; 最后将温度提高至 190℃加热 30 min, 再降温至 50℃测试老化后硫化胶的 G' 。

(2) 物理性能按相应国家标准测试。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59933060)

作者简介:王林(1973-), 男, 山东日照人, 广州金发科技股份有限公司工程师, 硕士, 从事橡塑材料的研究和开发工作。

(3) 动态力学分析 (DMA) 采用 V1.7F TA Instruments(美国 Universal 公司产品) 动态分析仪进行, 试验条件为: 频率 10 Hz, 温度 $-100 \sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用单悬臂模式。

2 结果与讨论

胎面胶一般采用 NR/BR 为主体材料。宁凯军^[4]用 0~15 份 NBR(丙烯腈质量分数 0.21) 等量替代 NR/BR 并用体系中的 NR 后, 胎面胶的物理性能基本不变, 而滚动阻力减小、抗湿滑性提高, 且 NBR 用量为 15 份时胎面胶的综合性能最佳。为保持该项工作的延续性, 本课题将 NR/BR/NBR 并用比确定为 65/20/15, 空白试样 NR/BR 并用比确定为 80/20。

2.1 加工性能

加工性能分析仪测试结果如图 1~4 所示。从图 1 可以看出, 与 NR/BR 并用胶相比, NR/BR/NBR 并用胶的 G' 增大, 说明胶料的加工性能降低、炭黑的分散性变差; 对于同一厂家的 NBR, 丙烯腈含量大, 并用胶的 G' 大。

从图 2 可以看出, 与 NR/BR 并用胶相比, NR/BR/NBR 并用胶的曲线斜率明显较小, 说明挤出性能较差; 虽然 N31 和 N230 的丙烯腈含量接近, 但由于不同厂家的合成方法不同, 其并用胶的曲线斜率差异较大。

从图 3 可以看出, 与 NR/BR 并用胶相比, NR/BR/NBR 并用胶的焦烧时间变化不大, 但硫化速度减慢, 原因是 NBR 加入导致并用胶双键数量减小, 不饱和度增大; 随着 NBR 丙烯腈含量

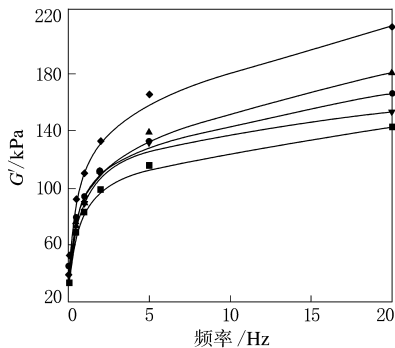


图 1 NR/BR/NBR 并用胶的 G' -频率曲线

NBR 牌号: ■—空白试样; ●—N41; ▲—N31;
▼—N230; ◆—N220。

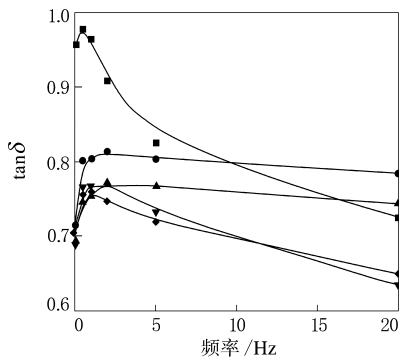


图 2 NR/BR/NBR 并用胶的 $\tan\delta$ -频率曲线

注同图 1。

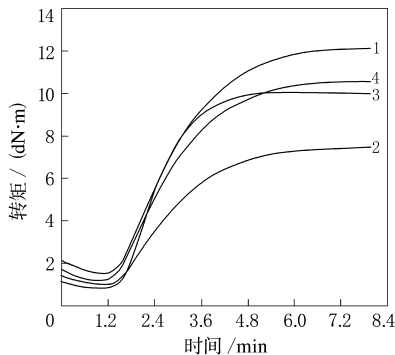


图 3 NR/BR/NBR 并用胶的硫化曲线

NBR 牌号: 1—空白试样; 2—N31; 3—N230; 4—N220。

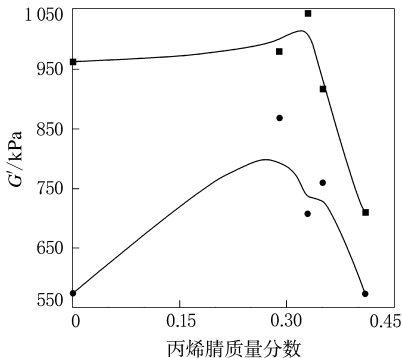


图 4 NR/BR/NBR 并用胶老化前后的 G'

■—老化前; ●—老化后。

增大, 总的说来, NR/BR/NBR 并用胶的转矩增大, 与 NR/BR 并用胶的转矩差异减小, 这是丙烯腈含量增大导致 NBR 极性和模量增大的结果。

从图 4 可以看出, 与 NR/BR 并用胶相比, NR/BR/NBR 并用胶老化后的 G' 降幅明显减小, 说明 NR/BR/NBR 并用胶的耐热老化性能提高。

2.2 物理性能

NBR 丙烯腈含量对 NR/BR/NBR 并用胶物

理性能的影响见表 1。从表 1 可以看出,随着 NBR 丙烯腈含量增大,并用胶的综合物理性能呈下降趋势,这是因为丙烯腈含量增大,NBR 极性增强,与 NR/BR 的相容性变差,但总的来说,NBR 用量为 15 份,丙烯腈含量对并用胶物理性能尤其是拉伸强度和拉断伸长率的影响不是很大。

表 1 NBR 丙烯腈含量对 NR/BR/NBR 并用胶物理性能的影响

项 目	NBR 丙烯腈质量分数				
	0	0.29	0.33	0.35	0.41
邵尔 A 型硬度/度	60	58	59	59	60
300%定伸应力/MPa	8.0	6.7	7.0	7.2	7.0
拉伸强度/MPa	22.0	20.1	19.2	20.0	21.0
拉断伸长率/%	600	610	610	620	610
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	102	91	94	93	89
拉断永久变形/%	32	36	28	40	40

2.3 动态力学性能

NR/BR/NBR 并用胶的 DMA 谱如图 5 所示,图中-40 和 0℃左右的玻璃化转变峰分别对应于 NR 和 NBR 的 T_g 。从图 5 可以看出,与 NR/BR 并用胶相比,NR/BR/NBR 并用胶有 2 个玻璃化转变峰;对于同一厂家的 NBR,丙烯腈含量增大,并用胶的第 2 个玻璃化转变峰向高温方向移动,0 和 65℃的 $\tan\delta$ 值增大,说明胶料的抗湿滑性能提高,但滚动阻力也增大。并用 5 份 N230 的并用胶第 2 个玻璃化转变峰基本在-10~0℃范围之内,该并用胶 0℃的 $\tan\delta$ 值虽小于并用 15 份 NBR 的 NR/BR/NBR 并用胶,但远高于 NR/BR 并用胶,且 65℃附近的 $\tan\delta$ 值也较小,同时验证其物理性能较好(见表 2)。可见,采用丙烯腈含量较大的 NBR 可以通过减小 NBR 用量,解决 NBR 与 NR 和 BR 相容性差而造成的并用胶加工性能和物理性能变差的问题,获得抗湿滑性能较好和滚动阻力较小的 NR/BR/NBR 并用胎面胶。但是 NBR 的丙烯腈质量分数不能过大,因为 NBR 是非结晶性无定形高聚物,丙烯腈含量过大的 NBR 会因极性和分子间作用力过大、柔性差、不饱和度过小而导致并用胶物理性能大幅度降低。

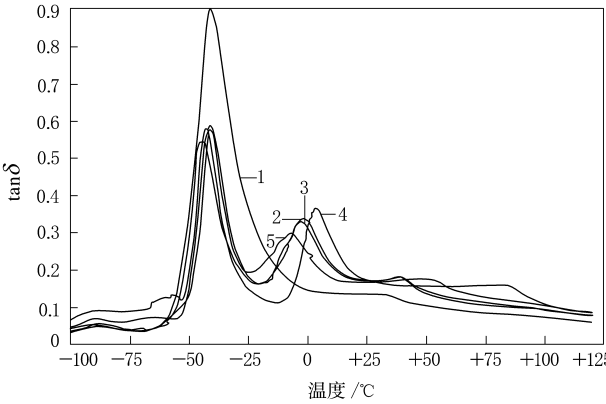


图 5 NR/BR/NBR 并用胶的 DMA 谱
NBR 牌号:1—空白试样;2—N31;3—N230;4—N220;
5—N230(NR/BR/NBR 并用比 75/20/5)。

表 2 NBR 用量对 NR/BR/NBR 并用胶物理性能的影响

项 目	NBR ¹⁾ 用量				
	0	5	10	15	25
邵尔 A 型硬度/度	60	61	62	59	62
300%定伸应力/MPa	8.0	8.3	8.2	7.2	5.8
拉伸强度/MPa	22.0	21.2	21.3	20.0	19.1
拉断伸长率/%	600	580	620	620	680
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	102	101	93	93	86
拉断永久变形/%	32	40	36	40	40

注:1)牌号 N230。

3 结论

NR、BR 和少量(5 份)丙烯腈质量分数较大(0.35)的 NBR 并用,可获得抗湿滑性能较好、滚动阻力较小且性价比较理想的胎面胶。

参考文献:

[1] Sattlemeyer R. Studie zur optimierung von laufflächenmischungen[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1994, 47(2): 111.
[2] Sattlemeyer R. Novolak resins in tread compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1994, 47(9): 469.
[3] 赵旭升. 高性能轮胎用橡胶共混胶的研究[D]. 广州:华南理工大学, 1998.
[4] 宁凯军. 改善轮胎胎面胶滚动阻力和湿抓着性的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2001.

Effect of acrylnitrile content in NBR on properties of NR/BR/NBR blend

WANG Lin¹, JIA De-min², WANG Xiao-ping²

(1. Guangzhou Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510520, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of the acrylnitrile content in NBR on the processibility, physical properties and dynamic properties of NR/BR/NBR blend was investigated. The results showed that the $\tan\delta$ at 0 °C of the blend increased, the thermal aging property improved, the $\tan\delta$ at 65 °C and the physical properties changed little, and the processibility decreased somewhat by using 5 phr of NBR with higher content (0.35) of acrylnitrile instead of the equal amount of NR in NR/BR blend, thus a tread stock with better wet traction, lower rolling resistance and reasonable performance/cost ratio was obtained.

Keywords: NBR; NR; BR; acrylnitrile; blend; tread

油田管道橡胶防腐技术获突破

中图分类号: TQ336.4+1 文献标识码: D

一条现代化橡胶硫化专业作业线近日在胜利油田油建公司正式投产启用并成功预制出首批钢管, 标志着我国油田在研究和应用新型钢管橡胶防腐技术方面获得重大突破。

钢质管道橡胶防腐技术是一种新型防腐工艺, 是利用胎面再生胶制成缠绕带, 将管道除锈涂刷底漆后, 把橡胶带缠绕在钢管上, 通过蒸汽硫化技术在钢管外部形成一定厚度的橡胶层, 从而达到防腐的目的。与传统的石油沥青及环氧煤沥青防腐技术相比, 此项新技术不仅绝缘好、吸水少、粘结牢、工艺简单, 而且具有钢管外部防腐层成型美观、涂层牢固、成本低廉、有利环保等优点, 代表了当前钢管外防腐技术发展趋势。

胜利油田早在 2002 年年初就瞄准了这一前瞻性课题, 投入巨大力量进行研究, 成功研制出除锈、涂胶、缠绕、硫化的“四步法”橡胶防腐技术工艺流程。采用这种新型橡胶防腐技术预制的钢管经过一系列工艺试验程序后, 可有效抗击外部破坏, 耐高压、耐侵蚀, 延长管材使用寿命。

(摘自《中国化工报》, 2004-09-20)

NSN 系列橡胶超耐磨补强剂应用效果良好

中图分类号: TQ330.38+3; TQ336.3 文献标识码: D

合肥开尔纳米公司应用自主生产的纳米级非晶氮化硅(平均粒径 20 nm)研制的 NSN 系列橡胶超耐磨补强剂经台架试验证明, 在主体材料为

EPDM 的波纹管中添加 1~1.5 份 NSN 粉末, 耐久性试验可达到 100 多万次, 而未添加 NSN 的波纹管耐久性试验只进行 20 万次便已破裂。目前 NSN 系列产品已经通过中试, 不久将批量投放市场。

(摘自《信息早报(化工专刊)》, 2004-09-14)

今年我国炭黑出口有望突破 7 万 t

中图分类号: TQ330.38+1 文献标识码: D

据中国海关公布的统计数字, 我国上半年进口炭黑 5.79 万 t, 出口 3.61 万 t。业内人士预测, 今年我国炭黑进口量会保持 2003 年的 13 万 t 水平, 而出口量会有较大幅度增长, 有望突破 7 万 t。

近年, 我国炭黑进口量一直保持在 12 万~13 万 t, 而出口量逐年大幅增长。2002 年进口 12.24 万 t, 出口 2.72 万 t; 2003 年进口 13.07 万 t, 出口 5.66 万 t。

(摘自《中国化工报》, 2004-09-06)

印度将对我橡胶助剂进行反倾销调查

中图分类号: TQ330.38+2~7 文献标识码: D

印度商工部日前决定对原产于我国的橡胶助剂进行反倾销立案调查。涉案产品海关编码为 381210, 381220, 381230, 293420 和 292520, 产品名称为 MOR, PX13 和 TDQ, 主要用于轮胎、胶带、胶鞋等橡胶制品。此案调查期为 2003 年 1 月 1 日至 2003 年 12 月 31 日。

(摘自《中国化工报》, 2004-09-07)