

SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的动态压缩性能研究

李波^{1,2,3}, 巩红光¹, 王奇^{1,2,3}, 周雷^{1,2,3}, 胡海华^{1,2,3}, 龚光碧^{1,2,3}

(1. 中国石油石油化工研究院, 甘肃 兰州 730060; 2. 合成橡胶工程研究中心, 甘肃 兰州 730060; 3. 甘肃省合成橡胶工程技术研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要:对比研究溶聚丁苯橡胶(SSBR)/稀土顺丁橡胶(NdBR)和SSBR/镍系顺丁橡胶(NiBR)并用胶在动态压缩条件下的形变、生热及粘弹性。结果表明:随着顺丁橡胶(BR)用量的增大,SSBR/BR并用胶的动态压缩形变减小,弹性改善,压缩疲劳温升高,储能模量增大,损耗因子($\tan\delta$)减小,损耗模量先减小后增大;与SSBR/NiBR并用胶相比,SSBR/NdBR并用胶具有更低的压缩疲劳温升、更小的压缩形变和 $\tan\delta$,形变回复能力更优,生热更低。

关键词:稀土顺丁橡胶;镍系顺丁橡胶;溶聚丁苯橡胶;并用胶;动态压缩性能

中图分类号:TQ333.1/.2

文章编号:1000-890X(2019)04-0256-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0256

稀土顺丁橡胶(NdBR)具有高的顺式1,4-结构含量和平均相对分子质量,但相对分子质量分布较窄^[1-2],加工性能较镍系顺丁橡胶(NiBR)略差,在国内轮胎行业的应用时间较短。

世界范围内环保法规的出台,对轮胎的滚动阻力、耐磨、生热等性能提出了愈加严苛的要求,NdBR符合高性能绿色轮胎对高速、安全、节能、环保的更高要求^[3-5]。在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中用NdBR等量替代NiBR,硫化胶弹性、DIN磨损指数和动态性能明显提高,轮胎的耐磨性能平均提高15%以上^[6]。NdBR分别在全天候轮胎和冬季轮胎等高性能轮胎胎面胶中应用,胎面胶的综合物理性能和耐热老化性能提高,滞后损失减小,生热降低,耐磨性能改善,成品轮胎的滚动阻力降低^[7]。NdBR在整个轮胎行业已经进入全面应用阶段。

本工作采用NdBR和NiBR分别与溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用,研究SSBR/顺丁橡胶(BR)并用胶的动态压缩性能。

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0307100)

作者简介:李波(1985—),男,甘肃庆阳人,中国石油石油化工研究院工程师,硕士,主要从事合成橡胶加工技术及胎面胶性能研究。

E-mail:libo_123321@126.com

1 实验

1.1 原材料

NdBR,牌号40,顺式1,4-结构质量分数为0.971,中国台湾奇美实业股份有限公司产品。NiBR,牌号9000,顺式1,4-结构质量分数为0.936;SSBR,牌号2557TH,中国石油独山子石化公司产品。炭黑N330,美国卡博特公司产品。白炭黑,牌号Zeosil 1165MP,法国索尔维公司产品。氧化锌、硬脂酸、促进剂TBBS和硫黄,兰州石化翔鑫有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方生胶采用SSBR/BR并用,其中BR占比(以生胶为基准)分别为7.7%,15.4%,23.1%和30.8%,配方其余组分(炭黑N330、白炭黑、氧化锌、硬脂酸、促进剂TBBS和硫黄)和用量相同。

1.3 试样制备

1.3.1 混炼胶

采用Thermo Fisher Scientific公司生产的多功能哈克转矩流变仪进行混炼胶制备,采用Banbury转子,转速为45 r·min⁻¹,控制最高混炼温度为110℃。混炼工艺为:加入生胶,混炼40 s后加入炭黑与白炭黑,混炼180 s后加入小料,混炼180 s后加入硫黄和促进剂,混炼3 min后出料,在开炼机上薄通5次,下片,完成混炼胶片(厚度3 mm)制备。

1.3.2 硫化胶

混炼胶停放24 h以上,采用中国台湾高铁检测仪器有限公司生产的GT-7104型电热平板硫化机硫化。圆柱体试样直径为(18±0.1) mm,高度为(25±0.1) mm,硫化条件为160 ℃×35 min;胶片试样厚度为2 mm,硫化条件为168 ℃×25 min。

1.4 性能测试

动态压缩试验采用德国DOLI公司生产的极限压缩屈挠试验机进行测试,环境温度 50 ℃,预热时间 30 min,测试时间 25 min,最大形变 50%,冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,频率 30 Hz。

2 结果与讨论

2.1 动态压缩形变分析

SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的压缩形变如表1所示。

表1 SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的压缩形变 %				
项 目	BR占比/%			
	7.7	15.4	23.1	30.8
SSBR/NdBR并用胶				
动态压缩形变				
初始值	-20.0	-17.5	-16.1	-15.6
结束值	-20.7	-18.1	-16.6	-16.5
静态压缩形变	-27.3	-24.9	-23.3	-23.0
SSBR/NiBR并用胶				
动态压缩形变				
初始值	-22.6	-19.8	-18.7	-16.2
结束值	-23.6	-20.8	-19.8	-17.0
静态压缩形变	-29.0	-26.4	-26.3	-22.9

对比表1两种并用胶在压缩结束和压缩初始时的形变可以发现,压缩结束时的形变均大于压缩初始时的形变。压缩初始时温度较低,结束时温度较高,通常温度高时橡胶形变更小,而表1数据出现相反结果,这可能是由于并用胶在不断压缩下发生了屈挠破坏,从而导致形变增大。

从表1可以看出,并用胶的动态压缩形变和静态压缩形变均随着BR用量的增大而减小,这是由于BR含有更多双键,能够提供更好的弹性的结果。从表1还可以看出,SSBR/NdBR并用胶的动态和静态压缩形变均小于SSBR/NiBR并用胶,这说明NdBR具有更好的压缩弹性,这可能是NdBR分子链中含有更多的顺式1,4-结构,且分子规整

所致。

2.2 动态压缩生热分析

SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的动态压缩疲劳温升如表2所示。

表2 SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的动态压缩疲劳温升 ℃				
并用胶	BR占比/%			
	7.7	15.4	23.1	30.8
SSBR/NdBR	28.9	30.1	30.6	33.6
SSBR/NiBR	31.8	32.9	32.5	33.3

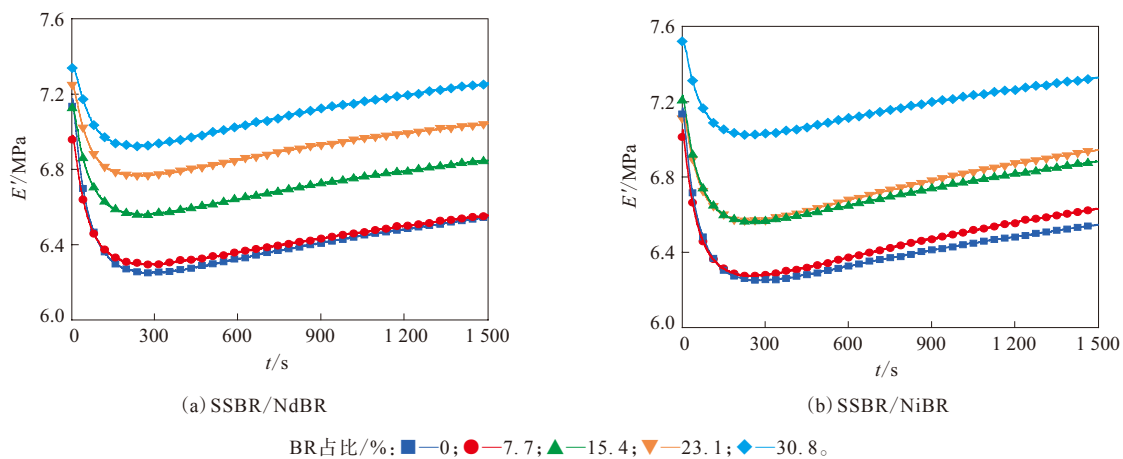
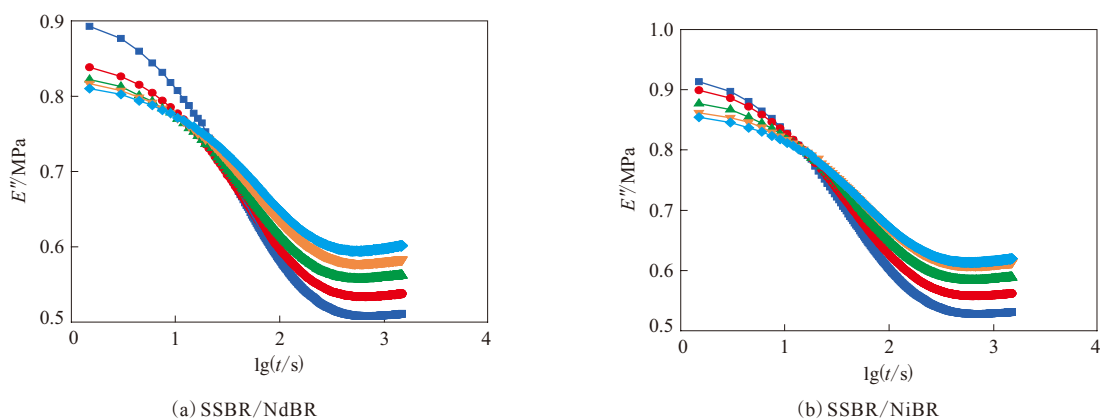
从表2可以看出:随着BR用量的增大,两种并用胶的压缩疲劳温升逐渐升高,这可能是由于BR与SSBR相容性存在差异所致;SSBR/NdBR并用胶的压缩疲劳温升基本低于SSBR/NiBR并用胶,这是由于NdBR的顺式1,4-结构含量更高,分子链柔顺性更好,生热更低。

2.3 动态压缩粘弹性分析

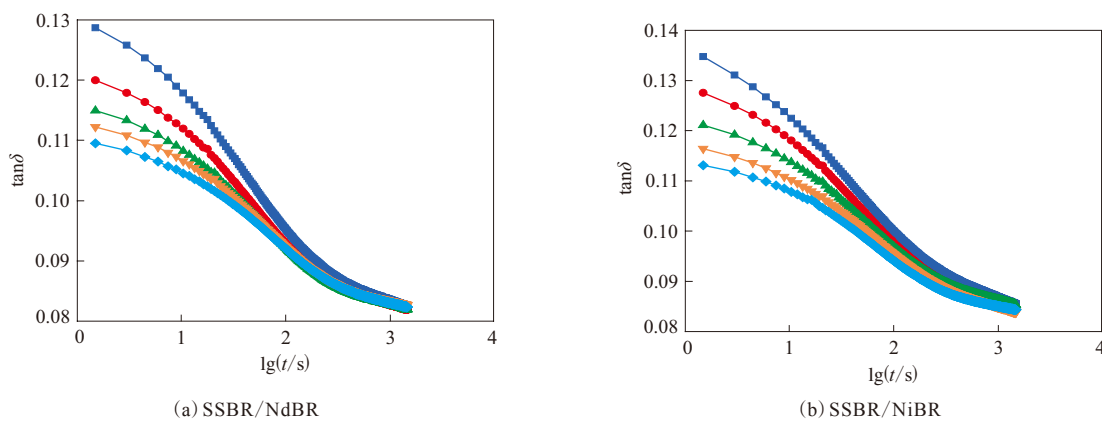
SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶动态压缩模式下的储能模量(E')如图1所示,损耗模量(E'')如图2所示,损耗因子($\tan\delta$)如图3所示,这些参数主要反映橡胶在压缩模式下的模量和内耗性能。

从图1—3可以看出:随着压缩时间(t)的延长,各并用胶的 E' 先减小后增大; E'' 先减小,在压缩时间达到300 s后不再变化; $\tan\delta$ 逐渐减小,并在压缩时间超过150 s后趋于一致。这说明在初始压缩阶段并用胶内部温度较低,分子链运动较弱,并用胶整体硬度高, E' 大;随着并用胶内部温度提高, E' 逐渐减小,当温度升高到橡胶分子运动达到活跃状态时, E' 达到最小值;随着压缩时间的继续延长,并用胶内部的热量累积,温度保持缓慢上升, E' 增大、 E'' 迅速减小;压缩时间超过300 s后,并用胶的 E' 增大、 E'' 不再变化,说明此时橡胶分子内部运动完全释放。

从图1—3还可以看出,随着BR用量的增大,并用胶的 E' 增大, $\tan\delta$ 减小, E'' 在压缩时间短于15 s时随着BR用量的增大而减小,之后随着BR用量的增大而增大。在压缩时间短于15 s时,并用胶的温度较低,BR用量越大,顺式1,4-结构含量越高,并用胶的 E' 越大, E'' 越小, $\tan\delta$ 也越小。随着压缩时间的延长,BR用量大的并用胶分子链运动能力强,因

图1 SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的 E' 

注同图1。

图2 SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的 E'' 

注同图1。

图3 SSBR/NdBR和SSBR/NiBR并用胶的 $\tan \delta$

此并用胶的 E' 大, $\tan \delta$ 小,同时由于分子链运动增强导致内摩擦加剧, E'' 增大。图1显示在压缩时间为15 s时,BR用量对并用胶的 E' 不产生影响,这可

能与测试方法有关。

对比图3(a)和(b)还可以看出,SSBR/NdBR并用胶具有更小的 $\tan \delta$,即其内耗比SSBR/NiBR

并用胶更小,内摩擦更低,这与前面压缩疲劳温升测试结果基本一致。

3 结论

(1)随着BR用量的增大,SSBR/BR并用胶的动态压缩变形减小,弹性改善,压缩疲劳温升升高, E' 增大, $\tan\delta$ 减小, E'' 先减小后增大。

(2)随着压缩时间的延长,SSBR/BR并用胶的 E' 先减小后增大, E'' 先减小后趋于稳定, $\tan\delta$ 逐渐减小,并在压缩时间超过150 s后趋于一致。

(3)SSBR/NdBR并用胶具有比SSBR/NiBR并用胶更低的压缩疲劳温升、更小的压缩形变和 $\tan\delta$,形变回复能力更优,生热更低。

参考文献:

- [1] 朱寒,郝雁钦,段常青,等.窄分子量分布超高顺式稀土顺丁橡胶的合成与性能[J].合成橡胶工业,2018,41(2):88-94.
- [2] 张浩,于琦周,张新惠,等.窄分布支化结构稀土顺丁橡胶的性能[J].应用化学,2016,33(12):1408-1414.
- [3] 陈建煌,李新,曹国栋,等.国产稀土顺丁橡胶结构与性能的研究[J].橡胶工业,2014,61(5):277-283.
- [4] 马晓,许炳才.稀土顺丁橡胶的发展及其在国内轮胎工业中的应用[J].轮胎工业,2014,34(4):195-199.
- [5] 佚名.窄分布稀土顺丁橡胶中试成功[J].橡胶工业,2017,64(8):461.
- [6] 黄义钢,周磊,姜杰,等.钕系稀土顺丁橡胶在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2013,33(1):28-32.
- [7] 云霄,王伟,闫平,等.国产稀土顺丁橡胶在全天候轮胎和冬季轮胎胎面胶中的应用研究[J].轮胎工业,2017,37(4):211-215.

收稿日期:2018-11-16

Study on Dynamic Compression Property of SSBR/NdBR and SSBR/NiBR Blends

LI Bo^{1,2,3}, GONG Hongguang¹, WANG Qi^{1,2,3}, ZHOU Lei^{1,2,3}, HU Haihua^{1,2,3}, GONG Guangbi^{1,2,3}

(1. Petrochemical Research Institute of PetroChina, Lanzhou 730060, China; 2. China Synthetic Rubber Engineering Research Center, Lanzhou 730060, China; 3. Synthetic Rubber Engineering Technology Research Center of Gansu Province, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The deformation, heat build up and viscoelasticity of SSBR/NdBR and SSBR/NiBR blends under dynamic compression were comparatively studied. The results showed that with the increasing of the additional level of BR, the dynamic compression deformation and $\tan\delta$ of SSBR/BR blend decreased, the compression fatigue temperature rising, resilience and storage modulus increased, and the loss modulus first decreased and then increased. Compared with SSBR/NiBR blend, SSBR/NdBR blend had a lower compression fatigue temperature rising, compression deformation and $\tan\delta$, better deformation recovery ability and lower heat build up.

Key words: NdBR; NiBR; SSBR; blend; dynamic compression property

• 国内外动态 •

越南橡胶出口将放缓 2018年,越南橡胶出口量达约158万t,出口量和出口额分别同比增长14.5%和6.6%。但因中国市场购买力下降,2019年第1季度,越南橡胶出口将放缓,橡胶出口价格同比下降18%,为1 335美元·t⁻¹。

越南橡胶协会秘书长武黄英表示,近年来,橡胶行业一直被视为越南经济发展的重点行业,尽管仍面临许多困难,但天然橡胶、橡胶产品和橡胶木三大主要产品出口额不断增长。他表示,2017年,橡胶行业出口额达64亿美元,同比增长32.9%,在

全国出口额2 151.2亿美元中占3%。这是可喜的成果,为越南橡胶产业下阶段继续实现增长打下了基础。但为了实现橡胶出口可持续增长,各家企业应主动扩大市场,避免过度依赖中国市场。

越南已成为世界第四大天然橡胶生产国,天然橡胶种植和生产面积以及产量稳定增长。而中国目前是世界天然橡胶第一大消费国。但由于中国经济增长放缓,越南橡胶市场环境并不乐观,市场人士预计,2019年上半年,因中国经济增长放缓,越南橡胶出口也将随之放缓。

(摘自《中国化工报》,2019-02-14)