

钕系顺丁橡胶的微观结构和性能研究

杨广明, 闫蓉, 杨亮, 张素彬, 詹续芹

(中国石油独山子石化分公司研究院 新疆橡塑材料实验室, 新疆 独山子 833699)

摘要:研究钕系顺丁橡胶(NdBR)的微观结构与性能,并与镍系顺丁橡胶(NiBR)对比。结果表明:与NiBR相比,NdBR的顺式-1,4-结构含量和重均相对分子质量较大,门尼粘度相近,与炭黑结合能力较强,硫化胶的强伸性能和弹性较好,压缩永久变形较小,生热和滚动阻力较低,抗湿滑性能较差;与中试NdBR2003相比,中试NdBR2012的相对分子质量分布较窄,混炼胶的硫化速度较快,硫化胶的强伸性能、弹性和耐屈挠性能较好,压缩永久形较小,生热和滚动阻力略低,抗湿滑性能稍差。

关键词:钕系顺丁橡胶;镍系顺丁橡胶;微观结构;相对分子质量分布;滚动阻力;抗湿滑性能

中图分类号:TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)05-15-04

我国顺丁橡胶(BR)主要用于轮胎、胶鞋以及高抗冲聚苯乙烯改性等,其中轮胎对BR的需求量约占BR总需求量的2/3。近年来,绿色轮胎的发展对BR提出了新的要求,根据轮胎标签法规,发展高性能、环保钕系BR(NdBR)的呼声日益高涨。

NdBR是以Nd系化合物为主催化剂制得的高顺式-1,4-结构BR,结构规整度高、线性好、平均相对分子质量大、相对分子质量分布可调^[1-4]。NdBR在拉伸作用下表现出类似天然橡胶的诱导结晶性能,具有抗焦烧性能好、强度高、生热和滚动阻力低、耐屈挠性能和抗湿滑性能好等优点,性能优于传统的镍系BR(NiBR)、钛系BR、钴系BR。采用NdBR的轮胎不但节油,还可以减少刹车打滑和爆胎事故,满足轮胎在高速、安全、节能和环保等方面的要求,是近年来发展较快的BR品种^[5-9]。

本工作研究相近门尼粘度、不同相对分子质量分布NdBR的微观结构与性能,并与NiBR进行对比,为国产NdBR的应用和推广提供指导。

1 实验

1.1 主要原材料

NiBR, 牌号9000; NdBR, 牌号9101, 2012(中试)和2003(中试), 中国石油独山子石化公司产

品。8#工业用参比炭黑, 美国卡博特公司产品。氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂TBBS, 科迈化工股份有限公司产品。

1.2 配方

BR 100, 炭黑 60, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂TBBS 0.9, ASTM 103#油 15。

1.3 主要设备和仪器

LRMR-S-150/0型双辊开炼机, 美国Labtech公司产品; V1003H0-16-BPX型平板硫化机, 美国Wabash公司产品; FT-IR2000型傅立叶红外光谱(IR)仪, 美国PE公司产品; 1525型凝胶渗透色谱(GPC)仪, 美国Waters公司产品; GT-7080-S2型门尼粘度试验机、GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-RH2000型压缩生热试验机、GT-7011-D型屈挠试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; LX-A型邵氏硬度计, 上海六菱仪器厂产品; 4465型拉伸试验机, 英国英斯特朗公司产品; WTD-0.5型回弹仪, 江都机械有限公司产品。

1.4 试样制备

按照GB/T 8660—2008《溶液聚合型丁二烯橡胶(BR)评价方法》中C2方法进行胶料混炼: 调节开炼机辊筒速比为1/1.4, 前辊温度为(35±5)℃, 后辊温度为(35±5)℃, 辊距为0.45 mm, 加入生胶过辊两次, 左右接连进行3/4割刀两次; 沿辊筒均匀加入氧化锌和硬脂酸, 左右接连进行3/4割刀3次; 依次加入1/2炭黑和1/2油, 左右接连进

作者简介:杨广明(1986—), 男, 黑龙江嫩江人, 中国石油独山子石化分公司研究院工程师, 学士, 主要从事合成橡胶新产品开发和应用研究工作。

行3/4割刀7次;依次加入剩余炭黑和油,左右接连进行3/4割刀7次;加入硫黄和促进剂,左右接连进行3/4割刀6次;调节辊距为0.7~0.8 mm,胶料打卷、纵向薄通6次后下片。胶料停放12 h以上进行硫化。

1.5 分析测试

(1) 微观结构参数:将BR溶于二硫化碳,在溴化钾板上涂膜后测试IR谱,BR的微观结构参数计算公式如下。

$$C_1 = (17\,667.0 \times D_{738} / A) \times 100\%$$

$$C_2 = (3\,673.8 \times D_{911} / A) \times 100\%$$

$$C_3 = (4\,741.4 \times D_{967} / A) \times 100\%$$

$$A = 17\,667.0 \times D_{738} + 3\,673.8 \times D_{911} + 4\,741.4 \times D_{967}$$

式中, C_1 、 C_2 和 C_3 分别为顺式-1,4-结构、顺式-1,2-结构、反式-1,4-结构的物质的量分数; D_{738} 、 D_{911} 、 D_{967} 分别为波数738,911和967 cm^{-1} 处的IR吸光度; A 为吸光度常数之和。

(2) 相对分子质量及其分布:采用GPC仪测定。

(3) 胶料性能:按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 微观结构和性能

BR微观结构参数和门尼粘度见表1。

表1 BR微观结构参数和门尼粘度

项 目	NiBR 9000	NdBR 9101	NdBR 2012	NdBR 2003
顺式-1,4-结构物质的量分数	0.975	0.977	0.979	0.981
数均相对分子质量($\bar{M}_n$) $\times 10^{-4}$	9.36	11.40	14.20	8.78
重均相对分子质量($\bar{M}_w$) $\times 10^{-4}$	38.40	43.40	45.80	50.20
相对分子质量分布指数	4.11	3.80	3.24	5.71
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	46	43	45	44

从表1可以看出:与NiBR相比,3种NdBR的顺式-1,4-结构含量和 $\bar{M}_w$ 较大,说明其分子链更规整,分子链柔性更好;NdBR2012的相对分子质量分布最窄,NdBR2003的相对分子质量分布最宽;4种BR的门尼粘度[ML(1+4)100℃]均在45±3范围内,目前国内外主流BR门尼粘度也在此范围内。一般来说,对于门尼粘度相近的NdBR,相对分子质量分布越宽,相对分子质量分布越离散,表现为 $\bar{M}_n$ 小和 $\bar{M}_w$ 大。

2.2 混炼胶性能

BR混炼胶性能见表2。

表2 BR混炼胶性能

项 目	NiBR 9000	NdBR 9101	NdBR 2012	NdBR 2003
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	57	57	56	66
相比生胶增幅/%	23.9	32.6	24.4	50.0
门尼松驰面积	586	521	531	730
硫化仪数据(145℃)				
F_L /(dN·m)	3.17	3.11	3.46	3.55
F_{max} /(dN·m)	21.60	21.47	20.91	20.04
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	18.43	18.36	17.45	16.49
t_{10}/min	8.10	8.12	7.63	7.37
t_{90}/min	20.43	20.78	20.45	20.58
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	12.33	12.66	12.82	13.21

从表2可以看出:与NiBR混炼胶相比,3种NdBR混炼胶相对生胶门尼粘度增幅较大,该增幅可以表征橡胶-炭黑结合能力,说明NdBR-炭黑结合能力较强;两种中试NdBR相比,相对分子质量分布宽的NdBR2003与炭黑作用力较强,相对分子质量分布窄的NdBR2012硫化速度略快。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

BR硫化胶物理性能见表3,耐屈挠性能见图1。

从表3和图1可以看出:与NiBR硫化胶相比,NdBR硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,回弹值增大,压缩永久变形减小,生热降低,这可能与NdBR的 $\bar{M}_w$ 较大,分子间作用力较强,橡胶-炭黑之间的摩擦较弱相关;两种中试NdBR相比,相对分子质量分布较窄的NdBR2012硫化胶的强伸性能、弹性和耐屈挠性能较好,压缩永久形较小,生热较低。

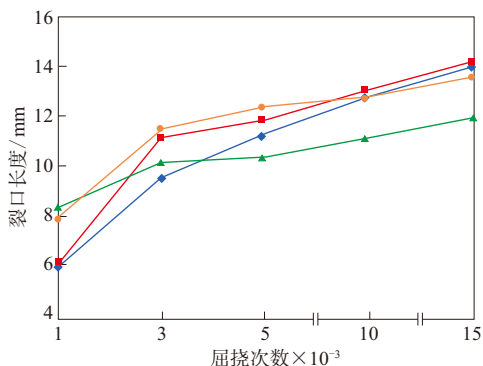
2.3.2 动态力学性能

BR硫化胶在不同温度下的损耗因子($\tan\delta$)见表4。0℃时的 $\tan\delta$ 越大,硫化胶的抗湿滑性能越好,相应的轮胎行驶越安全;60℃时的 $\tan\delta$ 越小,硫化胶的滚动阻力越低,相应的轮胎越节油。

从表4可以看出:与NiBR硫化胶相比,NdBR硫化胶0和60℃时的 $\tan\delta$ 均较小,说明NdBR硫化胶的抗湿滑性能较差,滚动阻力较低;NdBR2003硫化胶的0和60℃时的 $\tan\delta$ 均稍大于NdBR2012硫化胶,说明相对分子质量分布宽的NdBR2003硫化胶抗湿滑性能稍好,但滚动阻力略大;相对分子质

表3 BR硫化胶物理性能

项 目	NiBR9000			NdBR9101			NdBR2012			NdBR2003		
硫化时间(145℃)/min	20	25	35	20	25	35	20	25	35	20	25	35
邵尔A型硬度/度		61			61			61			59	
100%定伸应力/MPa	1.29	1.94	2.02	1.62	1.85	2.18	1.53	1.84	1.95	1.50	1.82	1.93
300%定伸应力/MPa	6.20	10.20	10.20	7.90	9.03	10.70	7.50	9.29	9.94	7.86	9.58	10.10
拉伸强度/MPa	11.8	15.8	16.0	15.0	13.0	17.1	16.9	18.6	18.3	15.3	17.2	15.0
拉断伸长率/%	480	504	416	461	381	421	530	502	473	479	446	386
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		29			28			32			31	
回弹值/%		58			60			62			59	
压缩永久变形/%		7.9			5.2			5.7			6.8	
压缩疲劳温升/℃		39			37			36			38	
100℃×24h老化后												
拉伸强度/MPa		12.2			12.3			12.9			11.7	
100%定伸应力/MPa		2.96			3.01			3.33			2.92	
拉断伸长率/%		260			258			247			246	



◆—NiBR9000; ■—NdBR9101; ▲—NdBR2012; ●—NdBR2003。

图1 BR硫化胶耐屈挠性能

表4 BR硫化胶在不同温度下的tan δ

胶 种	0℃	25℃	60℃
NiBR9000	0.154	0.144	0.138
NdBR9101	0.134	0.123	0.118
NdBR2012	0.143	0.131	0.124
NdBR2003	0.146	0.138	0.132

量分布窄的NdBR2012硫化胶抗湿滑性能稍差,但滚动阻力略低。

3 结论

(1) 与NiBR相比,NdBR的顺式-1,4-结构含量和 $\overline{M}_w$ 较大,门尼粘度相近。两种中试NdBR中,NdBR2012的相对分子质量分布窄,NdBR2003的相对分子质量分布宽。

(2) 与NiBR混炼胶相比,NdBR混炼胶相对

生胶门尼粘度增幅较大,橡胶-炭黑结合能力较强。两种中试NdBR中,相对分子质量分布宽的NdBR2003与炭黑作用力强,相对分子质量分布窄的NdBR2012硫化速度较快。

(3) 与NiBR硫化胶相比,NdBR硫化胶的强伸性能和弹性提高,压缩永久变形减小,生热降低。两种中试NdBR中,相对分子质量分布窄的NdBR2012硫化胶强伸性能、弹性和耐屈挠性能较好,压缩永久形较小,生热较低。

(4) 与NiBR硫化胶相比,NdBR硫化胶的抗湿滑性能较差,滚动阻力较低。两种中试NdBR中,相对分子质量分布窄的NdBR2012抗湿滑性能稍差,滚动阻力略低;相对分子质量分布宽的NdBR2003胶料的抗湿滑性能稍好,滚动阻力略大。

参考文献:

- [1] 谢忠麟. 橡胶制品应对环保法规[J]. 橡胶工业,2016,63(9):567-573.
- [2] 邵志华. 国内外顺丁橡胶生产及市场分析[J]. 上海化工,2010,(9):36-38.
- [3] 刘海燕,胡尊燕,王中亚,等. 钕系顺丁橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2015,5(62):294-297.
- [4] 宋玉萍,华伦松,雷娟,等. 国产工业化稀土顺丁橡胶的基本性能[J]. 合成橡胶工业,2012,35(5):339-342.
- [5] 张志强,李波,赵天琪,等. 高门尼稀土顺丁橡胶结构与性能研究[J]. 轮胎工业,2017,37(10):52.
- [6] 刘豫皖,樊斌斌,杨艳平,等. 钕系顺丁橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技,2017,11(15):26-29.
- [7] 崔小明. 稀土化合物在橡胶领域中的应用研究进展[J]. 橡胶科技,

2015,9(13):11-15.

[8] 朱海亮. 提高顺丁橡胶胶液门尼粘度测定准确性的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 198.

[9] 云霄. 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): 86.

收稿日期: 2017-11-16

Study on Micro-structure and Properties of Nd-Butadiene Rubber

YANG Guangming, YAN Rong, YANG Liang, ZHANG Subin, ZHAN Xuqin

(Research Institute of Dushanzi Petrochemical Co., PetroChina, Dushanzi 833699, China)

Abstract: The micro-structure and properties of Nd-butadiene rubber (NdBR) were investigated and compared with Ni-butadiene rubber (NiBR). The results showed that compared with NiBR, the cis-1, 4-content and weight-average molecular weight of NdBR were higher, Mooney viscosity was similar, bonding with carbon black was stronger, tensile properties and resilience of the vulcanizate were better, permanent compression set was smaller, heat build-up and rolling resistance were lower, and wet-skid resistance was inferior. Compared with pilot-produced NdBR2003, the relative molecular weight distribution of pilot-produced NdBR2012 was narrower, cure rate of the NdBR2012 compound was faster, tensile properties, resilience and flex crack resistance of the vulcanizate were better, permanent compression set was smaller, heat build-up and rolling resistance were lower, and wet-skid resistance was slightly worse.

Key words: Nd-butadiene rubber; Ni-butadiene rubber; micro-structure; molecular weight distribution; rolling resistance; wet-skid resistance

阿朗新科橡胶技术中心获得中国合格评定 国家认可委员会实验室认可证书

中图分类号: TQ330.7 文献标志码: D

经过两年的精心筹备和一年的ISO 17025体系试运行,阿朗新科橡胶技术中心顺利通过了中国合格评定国家认可委员会(CNAS)的专家评审,并于2018年1月成功获得了“中国合格评定国家认可委员会实验室认可证书”(注册号CNAS L10612)。凭借先进的实验室测试能力,阿朗新科将更好地为合作伙伴服务。

该技术中心于2016年12月15日正式落成,坐落于常州的三元乙丙橡胶(EPDM)生产基地中。阿朗新科橡胶技术中心将橡胶加工、物理性能测试和化学分析整合于一处,是目前阿朗新科最先进的橡胶测试中心之一。阿朗新科橡胶技术中心的成立旨在加强阿朗新科与本地伙伴的合作关系并且以先进的技术能力满足亚太地区市场需求。

CNAS实验室认可将有助于阿朗新科进一步提升客户服务质量,增加产品的附加价值,使公司

产品在竞争日益激烈的市场中保持优势。阿朗新科橡胶技术中心可在获认可的实验室检测能力范围内使用CNAS实验室认可标志,在满足标准要求的基础上,向客户提供更具权威性和公信力的试验数据,避免客户为满足审核要求而进行重复测试,从而大大节约客户的时间和成本。目前,CNAS与国际实验室认可合作组织(ILAC)已签署了多边互认协议,这意味着由阿朗新科橡胶技术中心出具的检测报告也将获得国际认可,由此助力客户拓展国际市场。

CNAS实验室认可是对阿朗新科橡胶技术中心实验室管理水平和检测能力的全面肯定。阿朗新科橡胶技术中心负责人表示,阿朗新科橡胶技术中心将始终致力于为客户提供优质的技术服务,成为值得信赖的综合性服务与解决方案供应商。未来阿朗新科橡胶技术中心将秉持“科学权威,高效准确,持续改进”的质量方针,在现有基础上继续完善实验室管理,提高实验室测试质量,更好地服务于公司不断增长的业务需求。

(朱颖斐)