

不同结构 SBR 硫化胶的磨耗研究

贾红兵¹, 吉庆敏¹, 金志刚¹, 文威¹, 张士齐¹, 王美^{王菊}²

(1. 南京理工大学 高分子系, 江苏 南京 210094; 2. 马鞍山钢铁公司 钢研所, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 通过对 3 种不同结构 SBR 硫化胶磨耗前后的红外光谱图和磨耗表面扫描电镜照片进行分析, 研究了 SBR 硫化胶的磨耗性能、形态及磨耗过程中微观结构的变化。结果表明, 磨耗过程是机械力引发具有活化的链式氧化反应的力化学反应, 磨耗过程中分子主链和单硫键断裂程度越大, 生成醚键数量越多, SBR 硫化胶的耐磨性越差, 其磨耗表面的磨纹越粗。

关键词: SBR; 磨耗; 微观结构; 红外光谱; 扫描电镜

中图分类号: T Q333. 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)07-0387-05

橡胶在使用过程中产生磨耗是橡胶制品损坏的主要形式之一。橡胶的耐磨性除受本身的强度、滞后性能、弹性模量、疲劳性和摩擦等内因影响外, 还受到压力、滑动速度、温度和环境介质等外在因素的影响, 因此橡胶的磨耗是一个由材料内外多种因素决定的复杂过程。尽管人们根据磨耗材料之间的特点、高分子性能以及磨耗条件对磨耗机理做了大量的研究, 但至今尚未形成统一的橡胶磨耗理论^[1]。本试验通过对不同结构 SBR 硫化胶磨耗前后的红外光谱进行分析, 并结合磨耗过程中磨耗性能及形态的变化, 研究了 SBR 硫化胶在磨耗过程中微观结构变化的相互关系, 从微观上解释了 SBR 硫化胶的磨耗机理。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 燕山石化公司研究院产品; 乳聚丁苯橡胶(ESBR), 牌号为 CKC1502, 俄罗斯产品。

SBR 产品的微观结构如表 1 所示。

1.2 基本配方

基本配方为: SBR 100; 硬脂酸 2.0; 炭黑 35; 白炭黑 15; 氧化锌 5; 偶联剂 Si69

表 1 3 种 SBR 产品的微观结构

项 目	1 [#] 样品	2 [#] 样品	3 [#] 样品
胶种	ESBR	SSBR	SSBR
顺式-1, 4-结构摩尔分数	0.111	0.161	0.226
反式-1, 4-结构摩尔分数	0.618	0.302	0.378
结合苯乙烯摩尔分数	0.131	0.169	0.133
1, 2-结构摩尔分数	0.140	0.368	0.263

2; 油 4; 硫黄 1; 促进剂 CZ 1; 防老剂 RD 1.5; 防老剂 4010NA 1.0。

1.3 试样制备

SBR 在 XK-160 型开炼机上混炼, 试样用 BL(Q)-45C 型平板硫化机硫化, 在阿克隆磨耗试验机上按 GB 1689—82 进行磨耗试验, 取磨耗前后的硫化胶试样待测。

1.4 红外光谱测定

先将 1.75 mg 硫化胶与溴化钾以 1:1 000 的质量比混合, 然后取出 100 mg 混合样压成直径为 13 mm、厚度为 0.8 mm 的薄片, 在 Nicolet 170 型红外光谱仪上测试, 测试条件为: 室温, 扫描时间 100 s, 扫描范围 200 G, 频率 100 kHz, 吸光度采用基线法测定^[2]。

1.5 扫描电镜(SEM)分析

将破坏断面从试样上切取下来, 表面真空镀金后, 用 TOSHIBA-450 型电子显微镜拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同结构 SBR 硫化胶的磨耗性能及形态

3 种不同结构 SBR 硫化胶的磨耗性能如

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(27674013)
作者简介: 贾红兵(1967-)女, 江苏扬州人, 南京理工大学讲师, 博士, 主要从事高分子材料方面的教学与科研工作。

图 1 所示,其磨耗表面形态如图 2 所示。从图 1 可见,老化前 3 种硫化胶的耐磨性顺序为 2[#]>3[#]>1[#]。这是因为 2[#]硫化胶中含有较多的苯乙烯单元,苯环为共轭稳定基团,能吸收并均匀分散外部能量,从而使大分子链不易破坏。

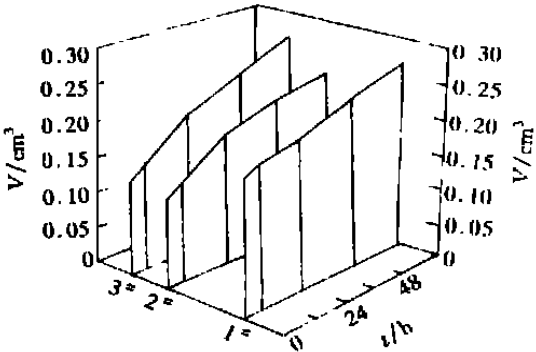


图 1 SBR 硫化胶在不同老化时间(*t*)下的磨耗量(*V*)

从图 2 可见,硫化胶的耐磨性越好,其磨耗表面 SEM 照片上的凸棱越细、越密。硫化胶磨耗表面上由于机械作用而形成的凸棱,其大小和深度可基本上反映试样的耐磨性。

2.2 不同结构 SBR 硫化胶磨耗前后分子结构的变化

图 3 为不同结构 SBR 硫化胶磨耗前后的红外光谱图,它们在磨耗前后各基团的变化情况如表 2 所示^[2]。

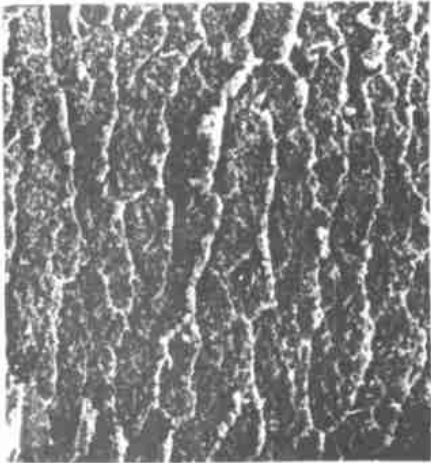
对比图 3 和表 2 可见,3 种 SBR 硫化胶磨耗前后红外光谱的变化表现出如下共同特征:

(1)主链 CH₂ 摩尔分数减小。主链 CH₂ 中 C—H 伸缩振动吸收(2 919, 1 438 cm⁻¹处)相对强度减弱,表明在磨耗过程中有部分 CH₂ 已发生了反应。

(2)端烯基摩尔分数增大。SBR 硫化胶磨耗后在 818 cm⁻¹处产生新吸收峰,表明由主链力化学降解形成了新的端烯基 RCH=CR₁R₂^[3]。

(3)多硫键摩尔分数减小。C—S_m 伸缩振动(523 cm⁻¹处)和 S—S_m 伸缩振动(457 cm⁻¹处)峰的吸收值减小,表明在磨耗过程中产生的力化学反应使多硫键分解断裂。

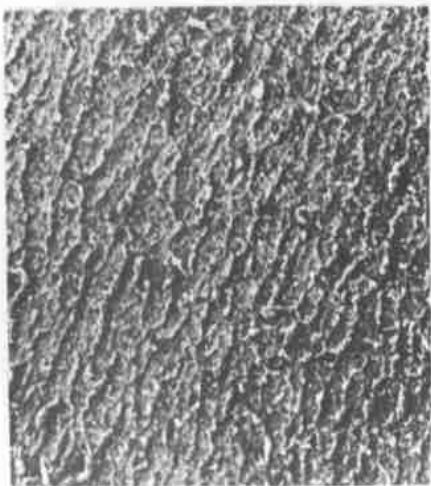
(4)单硫键摩尔分数减小。C—S 伸缩振动(695cm⁻¹处)吸收值减小,表明单硫键在力化



(1)1[#]样品



(2)2[#]样品



(3)3[#]样品

图 2 不同结构 SBR 硫化胶磨耗表面的 SEM 照片
放大 30 倍

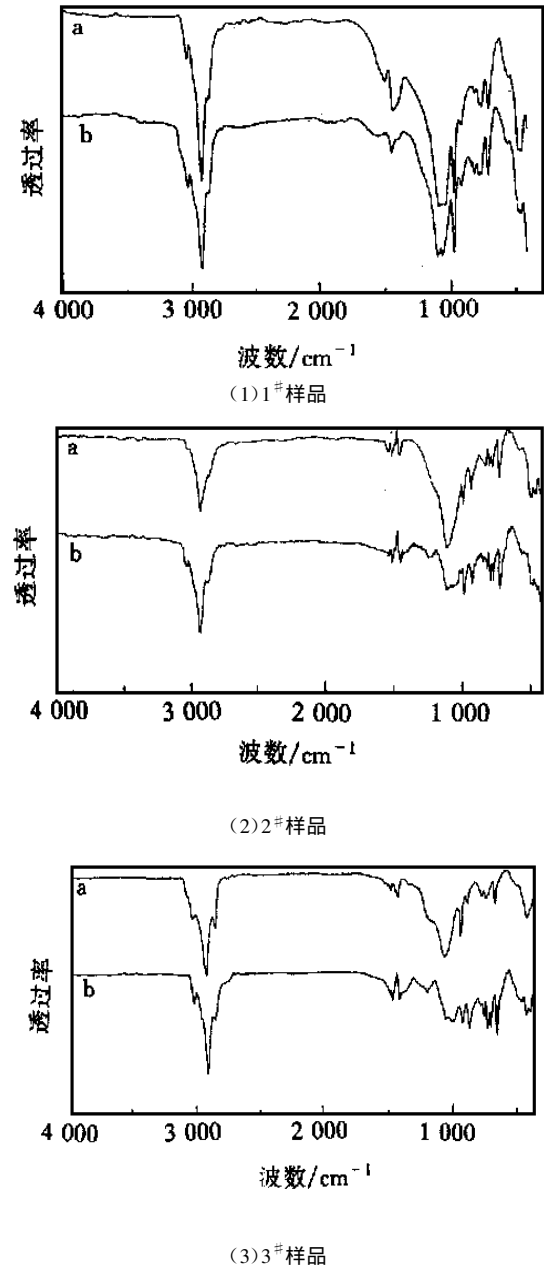


图 3 不同结构 SBR 硫化胶磨耗前后的
红外光谱图
a—磨耗前; b—磨耗后

学过程中发生断裂。

3 种 SBR 硫化胶磨耗前后红外光谱图的主要差别如下:

(1) 2[#]和 3[#]硫化胶磨耗后在 1 070 和 1 024 cm⁻¹处产生新的吸收峰, 而 1[#]硫化胶在这两处的吸收强度增大, 且 1[#]硫化胶在 1 070 和 1 024 cm⁻¹处的相对吸光度较大, 表明 1[#]硫

表 2 不同结构 SBR 硫化胶磨耗前后
各基团的相对吸光度

波数/cm ⁻¹	试样编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
2 919	2.72 (1.61)	5.41 (4.98)	2.63 (2.38)
1 438	1.05 (0.70)	0.94 (0.73)	0.72 (0.52)
1 070	2.41 (3.87)	0 (0.78)	0 (1.15)
1 024	2.31 (3.89)	0 (0.78)	0 (1.12)
994	0 (0)	0 (0.65)	0 (0.86)
964~967	2.40 (2.24)	3.75 (0.95)	2.31 (1.32)
907~909	1.24 (1.11)	1.37 (0.98)	1.82 (1.11)
879~883	— (—)	0 (0.609)	0 (0.707)
818	0 (0.685)	0 (0.550)	0 (0.628)
795	0.85 (0.88)	0.90 (0.76)	0.94 (0.77)
695~698	1.61 (1.03)	1.23 (1.13)	1.37 (1.25)
457	1.51 (1.40)	2.42 (1.00)	2.11 (1.17)
523	0.25 (0)	1.23 (0.54)	0.58 (0)

注: 括号内数据为磨耗后各基团的相对吸光度。

化胶磨耗前后均具有较多的醚键。

(2) 2[#]和 3[#]硫化胶磨耗后在 994 和 879 cm⁻¹处附近产生新的吸收峰, 表明磨耗过程中产生了新的端烯基 RCH=CH₂ 和 RR'C=CH₂。

(3) 3 种 SBR 硫化胶单硫键(698 cm⁻¹处)摩尔分数降幅为: 1[#] 11%, 2[#] 8.1%, 3[#] 8.7%; 多硫键(457 cm⁻¹处)摩尔分数降幅为: 1[#] 7.2%, 2[#] 58.6%, 3[#] 44.5%; 主链 CH₂(1 438 cm⁻¹处)摩尔分数降幅为: 1[#] 33.3%, 2[#] 22.3%, 3[#] 27.7%。

对比硫化胶的耐磨性及硫化过程中微观结构的变化, 发现主链(CH₂-S)和单硫键摩尔分数的变化程度对胶料耐磨性具有较大的影响, 主链和单硫键断裂越多, 耐磨性越差。

应。

(2)SBR 硫化胶磨耗过程中分子主链和单硫键断裂程度越大, 其耐磨性越差。

(3)SBR 硫化胶的耐磨性越好, 其磨耗表面的磨纹越细、越密。

[2] 沈德言. 红外光谱法在 高分子 研究中应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 82.

[3] 薛 奇. 高分子结构研究中的 光谱方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 31.

[4] Razgon D R, Drozdovskii V F. Reaction of radical acceptors with polymer radicals formed by mechanical degradation of vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(3): 668.

参考文献:

[1] 布罗茨基 Т И. 橡胶磨耗[M]. 唐云峰译. 北京: 化学工业出版社, 1980. 6.

收稿日期: 2000-01-05

Study on abrasion of SBR vulcanizates with different structures

JIA Hong-bing¹, JI Qing-min¹, JIN Zhi-gang¹, WEN Wei¹, ZHANG Shi-qi¹, WANG Mei-xun²
(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Maanshan Steel and Iron Company, Maanshan 243000, China)

Abstract: The abrasion properties, morphology and microstructure of SBR vulcanizates with three different structures were studied by analysing their infra-red spectras before and after abrasion, and their SEM cross-section pictures. The results showed that the abrasion process was a mechano-chemical reaction including active chain-oxydized reaction initiated by the mechanical force; the more the main chains and monosulfide bonds in the molecule broke in the abrasion process, the more the quantity of ether bonds produced, the poorer the abrasion properties and the rougher the abrasion surface.

Keywords: SBR; abrasion; microstructure; infra-red spectra; SEM

锡山市嘉丰工业布有限公司

本公司严格按照国家标准, 专业生产各种橡胶工业用帆布。主要品种有 10 支全棉 C9×6, 10 支涤棉 TC6×8, 10 支涤棉 TC4×8, 10 支涤棉 TC5×6, 10 支涤棉 6×6 和 10 支涤棉浸胶布 TC4×8 等, 适用于耐热橡胶运输带、普通运输带、平胶带等; 21 支涤棉 TC2×2, 21 支涤棉 3×3, 21 支涤棉 TC5×5 和全棉 21 支 C2×2、C3×3、C5×5 等, 适用于夹布胶管、胶板、三角带包布等, 特殊品种可来样定制, 本公司产品质量稳定, 交货及时, 价格优惠。竭诚欢迎橡胶行业的新老朋友来公司指导, 垂询、订货。

地址: 锡山市东亭镇 6 号桥 邮编: 214101

电话: (0510)8700516 013003339936 联系人: 邢凌雁