

均匀剂作用机理的研究

廉 杰 赵素合 白国春

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 采用接触角测定仪、傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪及透射电镜分析手段,研究了均匀剂 HA2 对 NR/CIIR(共混比 30/70)共混胶料的表面张力、官能团及界面层的影响。提出了其作用机理:由极性不同的多种物质组成的均匀剂在两胶相界面上通过对橡胶分子的物理或化学作用起到一种“桥”的作用,从而加快了不同胶相间的渗透与扩散速度;均匀剂中的树脂成分在低温下处于玻璃态,对橡胶可以起到一定的补强作用,而在加工温度下树脂处于粘流态,流动性大大高于橡胶,可降低橡胶分子间摩擦,具有“润滑”作用。

关键词 均匀剂, 共混, 微观结构

均匀剂是由不同极性的低相对分子质量聚合树脂组成的混合物,其主要功能是促进不同粘度、极性和溶解度参数的弹性体之间的快速混合,提高不同胶相间的混合均匀性,从而显著地改善混炼胶的加工性能,提高混炼效率,降低能耗,但并不影响胶料的物理性能^[1]。

目前,均匀剂的作用机理尚处于研究阶段。本工作采用子午线轮胎气密层 NR/CI-IR(共混比 30/70)共混体系,以北京化工大学最新研制的均匀剂 HA2 为对象,对均匀剂的作用机理进行了较为系统的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR(RSS1[#]), 国产 1 号烟胶片; CIIR (Bayer-1240), 德国拜耳公司产品; 均匀剂 HA2, 北京化工大学研制。

1.2 共混工艺

将 NR 在 40~60℃ 辊温、1 mm 辊距下薄通 5 次,加均匀剂制成母胶,再与 CIIR 共混 3 min 下片。

1.3 试验条件及测试方法

NR 和 CIIR 在 $\Phi 160 \times 320$ 开炼机上共混, 辊筒速比为 1:1.22。

橡胶的接触角采用日本协和界面株式会社生产的 CA-P 型接触角测定仪测试, 表面张力的计算见文献[2]; 胶料的红外光谱用美国 Nicolet 公司的 5DXC 型傅立叶变换红外光谱仪测试; 玻璃化温度用美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2 型差示扫描量热仪测试; 共混胶的相界面层用日本日立制作所的 H 800-1 型透射电子显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 NR 与 CIIR 的结构差异

NR 主要为顺式 1,4-聚异戊二烯, 其相对分子质量分布较宽, 相对分子质量高, 因此它既有优异的物理性能, 又有良好的加工性能, 是橡胶行业应用最广泛的橡胶品种。CI-IR 是在原 IIR 分子结构基础之上引入氯原子改性而成。由于氯原子主要在异戊二烯链节的 α 碳上发生取代反应, 因此 CIIR 中氯原子的质量分数和异戊二烯链段一样, 为 0.01~0.02。

从分子链段的活动能力看, NR 和 CIIR 有较大的差异。NR 的分子链段上只有一个

作者简介 廉杰, 男, 34 岁。工学硕士。讲师。现工作于梓林职工橡胶学院, 主要从事橡胶工艺专业的教学工作。曾发表论文 2 篇。

侧甲基, 键内旋转阻力小, 链段活动性强; CIIR 分子链段上侧甲基质量分数很高, 体积效应大, 从而大大地限制了其分子的热运动能力, 故链段活动性较低。

从分子极性角度看, CIIR 由于其分子结构中引入少量的氯原子而略显极性, 而 NR 本身为一种非极性橡胶。

由于在分子链段活动性和极性上的差异, NR 的溶解度参数和表面张力明显地高于 CIIR。由此造成的界面张力差值较大, 界面上不同分子间的粘合及扩散性差^[3]。

2.2 均匀剂对共混胶料微观结构的影响

(1)界面张力

为了表征均匀剂对共混物界面张力的影响, 我们对纯 NR, CIIR 及各加入 3 份 HA2 的 NR 和 CIIR 胶料进行了接触角测试, 并计算了其表面张力, 结果见表 1。

表 1 NR 和 CIIR 的接触角和表面张力

胶料	接触角/(°)	表面张力 $\times 10^4/(N\cdot cm^{-1})$
NR	84.8	2.38
CIIR	94.2	1.72
NR/HA2	101.2	1.30
CIIR/HA2	100.0	1.37

从表 1 可见, 纯 NR 与纯 CIIR 的表面张力差值为 $0.66 \times 10^{-4} N\cdot cm^{-1}$; 加入均匀剂后两者的表面张力差为 $0.7 \times 10^{-5} N\cdot cm^{-1}$ 。由此可见, 均匀剂的确起到了降低两组分橡胶间界面张力差值的作用。

(2)橡胶的官能团^[4,5]

均匀剂对共混胶分子结构的影响见图 1 和 2。

由图 1 可以看出, 均匀剂使共混胶的某些红外吸收峰发生了位移, 其中大部分位移约 $1\sim 2\text{ cm}^{-1}$, 个别高达 10 cm^{-1} 以上。根据红外吸收原理, 当聚合物分子附近有电负性不同的原子(或基团)出现时, 静电诱导作用将引起分子中电子云密度发生变化, 从而使分子的红外吸收产生位移。由此可以认为, 均匀剂能与 NR 和 CIIR 的大分子产生分子级

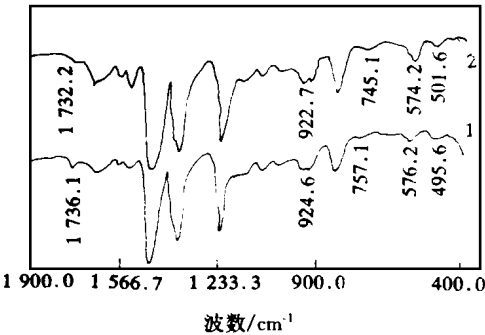
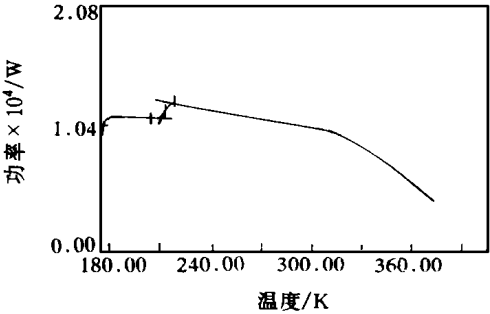
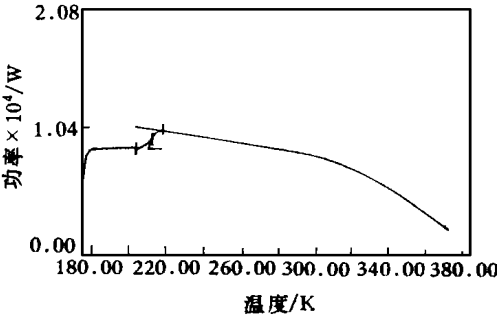


图 1 共混胶料的红外光谱图
1—NR/CIIR(共混比 30/70); 2—NR/CIIR/HA2
(共混比 30/70/3)



(a)NR/CIIR(共混比 30/70)[T_g 峰宽度:
(203.56~216.97) K]



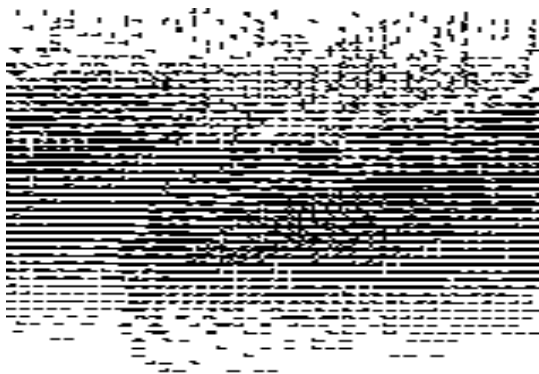
(b)NR/CIIR/HA2(共混比 30/70/3)[T_g 峰宽度:
(202~216.36) K]

图 2 共混胶料的 DSC 谱图

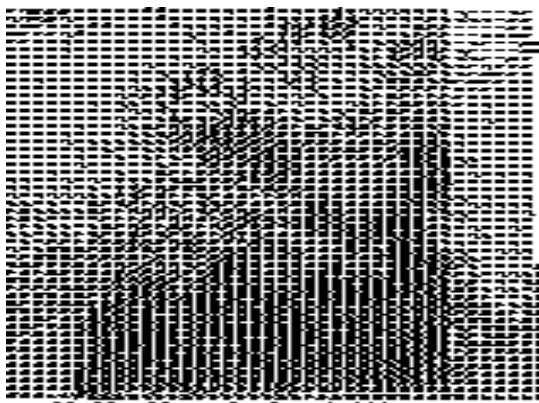
互容, 并使其链段活动性增强, 这一点可由图 2 中加入均匀剂胶料的 T_g 峰值所证实。

(3)共混胶的相界面层

均匀剂对两胶相界面层的影响见图 3。



(a) NR/CIIR (共混比 30/70)



(b) NR/CIIR/HA2 (共混比 30/70/3)

图 3 共混胶的相界面层电镜照片

(OsO₄ 染色, 放大 2×10^4 倍)

从图 3 可见, 加入均匀剂后共混胶料两相间的界面层厚度加大, 界面变得模糊, 这说

明均匀剂可降低胶相间的界面张力, 提高界面上不同分子的相互扩散能力和界面稳定性。

3 结论

(1) 均匀剂具有“增加相容”作用。由极性不同的多种物质组成的均匀剂在两胶相界面上通过对橡胶分子的物理或化学作用起到一种“桥”的作用, 从而加快了不同胶相间的渗透与扩散速度。

(2) 均匀剂具有“润滑”作用。均匀剂中的树脂成分在低温下处于玻璃态, 对橡胶可以起到一定的补强作用; 而在加工温度下树脂处于粘流态, 此时树脂的流动性大大高于橡胶, 从而可起到降低橡胶分子间摩擦力的作用。

参考文献

- 1 David L. Homogenizing agents improve blending. Rubber World, 1977, 177(3): 39~40
- 2 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 北京: 北京科学技术出版社, 1992. 270~274
- 3 日本高分子学会. 塑料合金. 朱洪法等译. 北京: 中国轻工业出版社, 1992. 208
- 4 龚利敏. 均匀剂在橡胶中的作用机理及应用实例. 橡胶工业, 1995, 42(5): 526~533
- 5 王名东. 脂肪酸基加工助剂在胎面胶中的行为特点. 见: 《轮胎工业》编辑部. 第九届全国轮胎技术研讨会论文集. 北京: 《轮胎工业》编辑部, 1996. 105~112

收稿日期 1997-11-10

Study on Action Mechanism of Homogenizing Agent

Lian Jie, Zhao Suhe and Bai Guochun

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of the homogenizing agent HA2 on the surface tension, functional group and boundary layer of NR/CIIR (30/70) blend was studied by using contact angle tester, FTIR, DSC and TEM. An action mechanism of HA2 was proposed that the homogenizing agent HA2 consisting of various substances with different polarities acted as a physical or chemical “bridge” on the boundary layer between two rubber phases to accelerate the penetration and diffu-

sion of two phases to each other; the resin component in HA2 was in the glass state at low temperature and had reinforcing effect on rubbers, but it was in the viscous flow state at processing temperature and had lubricating effect on rubbers because it had a higher flowability than those of rubbers and could decrease the friction between rubbers.

Keywords homogenizing agent, blend, microstructure

1997 年国际橡胶会议概况

1997 年国际橡胶会议于 10 月 6 ~ 9 日在马来西亚吉隆坡召开。英、美、德等近 40 个国家和地区的 700 余名代表出席了大会。我国有 9 人出席此次会议。会议由马来西亚橡胶研究院主办, 主题为“橡胶科学技术, 提高生活质量”。此次会议共有 2 篇专题报告和 140 篇会议论文, 其中交流论文 127 篇, 墙展 13 篇。大会期间还举办了橡胶展览, 参展的主要内容是橡胶新产品、新型加工助剂、新材料和各种实验设备。

1 轮胎的研究进展

随着设计水平的不断提高, 从斜交轮胎、纤维子午线轮胎、全钢子午线轮胎发展到当前具有最佳高宽比的子午线轮胎, 轮胎的性能不断提高。最近几年, 通过材料设计、胎面花纹设计及新型填料的引进, 使滚动阻力发生很大变化。如将溶聚 SBR 用于胎面胶中、广泛使用白炭黑和用芳纶帘线开发轻量化轮胎, 使滚动阻力明显下降。载重轮胎的发展也很迅速。其耐磨性和承载能力提高很快, 这些改进主要在于轮胎设计转向低的高宽比, 全钢子午线轮胎气密层材料、帘线设计的改进及层与层之间粘合能力的提高。轮胎技术的快速发展, 一方面是从轮胎结构和性能方面来考虑, 引进有效的轮胎模型; 另一方面是轮胎评价测试设备的快速发展。提高胎面胶耐磨性、降低生热和降低滚动阻力是研究的焦点。因此, 未来轮胎技术发展的领域为: ①环境保护, 废胎利用; ②高性能轮胎, 实现轻量化和低滚动阻力; ③安全性; ④轮胎的原材料, 新型聚合物, 新型补强填料。

2 填料的补强

炭黑作为重要的补强填料在橡胶配方中广泛使用。填料对弹性体的补强, 在工艺上是一个很重要的问题, 针对过去几年提出的各种说法, J. B. 道奈举出了 3 个比较有说服力的理论, 即流体动力学效应、网络效应和表面效应。在这个专题里, 有不少论文不仅研究填料的形态特性、表面基团和活性, 而且从不同使用频率、填料和聚合物用量、加工条件等因素的变化分析了填料-聚合物的相互作用对配方高频行为及共混过程中填料分散的影响。

3 胶乳的发展现状

马来西亚 NR 产量位于世界第三, 但很少将原材料加工成产品, 随着橡胶产品由发展中国家向发达国家的出口逐年增长, 马来西亚开始扩大 NR 在国内的消耗量。1994 年马来西亚胶乳产品出口量占世界胶乳产品出口量的 41%, 巴西 12%, 中国 9%, 墨西哥 7%, 印度 6%, 印度尼西亚 5%。马来西亚已成为全球乳制品主要生产和出口国。

此次会议胶乳方面的论文共 21 篇, 其中马来西亚 9 篇。论文研究的侧重点各有不同, 但研究胶乳硫化的论文较多。在硫化专题里, 主要研究了一些新型硫化剂、促进剂的高温快速硫化和抗返原性等; 在老化与稳定性专题里分析了环氧化 NR 及专用橡胶制品的老化、制品在贮存过程中结构性能的变化及加工过程中的疲劳特性。

另外, 在这次大会上, 把环保问题提到了日程上, 而且将之作为大会的主题。

(青岛化工学院 杜爱华 孟宪德供稿)