

集成橡胶硫化特性的研究

刘 忠, 孙 翀, 张 萍*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:对集成橡胶(SIBR)硫化特性进行研究,并与异戊橡胶(IR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)进行对比。结果表明:与 IR, SBR 和 BR 相比,未补强 SIBR 胶料焦烧时间较长,硫化速率较慢;炭黑补强 SIBR 胶料焦烧时间明显缩短,硫化速率增大,硫化平坦性较好。SIBR 在硫化温度超过 170 °C 时存在明显的硫化返原现象,并导致相应硫化胶的压缩疲劳温升和动态损耗增大,其最适宜的硫化温度为 150 °C。

关键词:集成橡胶;硫化特性;硫化返原;动态损耗

中图分类号:TQ333;TQ330.38⁺¹ **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)12-0733-05

集成橡胶(SIBR)由苯乙烯、异戊二烯和丁二烯 3 种单体共聚而成,既有柔性的丁二烯链段,亦有刚性的苯乙烯链段,主要用于胎面胶。轮胎专用型 SIBR 的研究和开发始于 20 世纪 80 年代,1984 年由德国 Hüls 公司采用溶液聚合法制得,中国石化北京化工研究院燕山分院也在从事该方面研究,并取得了一定进展。SIBR 可以改善高性能轮胎干湿路面牵引性能和耐热性能,降低滚动阻力,提高耐磨性能,是理想的新型胎面材料,极具市场潜力^[1-3]。

近年来国内外对 SIBR 的研究逐渐增多,但多针对基本性能和加工性能^[4-5],对硫化特性研究较少。硫化是非常重要的橡胶加工过程,可赋予橡胶各种宝贵的物理性能,对橡胶产品性能影响很大。对 SIBR 这种新型橡胶而言,硫化特性的系统研究尤其重要。此外,SIBR 在工程应用中常与其他胶种并用,其与通用橡胶的同步硫化问题也很关键。

本工作对 SIBR 硫化特性进行详实研究,并与通用橡胶进行对比,以期对 SIBR 的配方设计和硫化工艺设计提供试验依据,从而加速 SIBR 的推广应用。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51073084)

作者简介:刘忠(1986—),男,山东济宁人,现在深圳市益心达医学新技术有限公司工作,硕士,主要从事硅橡胶二类、三类医疗器械的研发工作。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

SIBR(牌号 2505)和稀土钕系异戊橡胶(IR),中国石化北京化工研究院燕山分院产品;丁苯橡胶(SBR, 牌号 1502)和顺丁橡胶(BR, 牌号 9000),中国石化齐鲁股份有限公司产品;炭黑,牌号 N330,上海卡博特化工有限公司产品。

1.2 基本配方

(1)未补强胶料配方:橡胶(变品种) 100,氧化锌 4,硬脂酸 2,硫黄 2,促进剂 NS 1。

(2)炭黑补强胶料配方:添加 50 份炭黑 N330,其余同未补强胶料配方。研究硫化温度对 SIBR 性能的影响时采用该配方。

1.3 试验设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机,上海第一橡胶机械厂产品;HS-100T-2 型平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;Rheomix R3000 型转矩流变仪,德国 Thermo Scientific 公司产品;MDR2000 型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;V70 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产品;Z030 型电子拉力试验机,德国 Zwick 公司产品;GT-RH-2000 型压缩生热试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;DMA242 型动态力学分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

将生胶置于 60 °C、转速为 50 r·min⁻¹ 的转

矩流变仪中塑炼约 2 min 至转矩值基本恒定,加入小料,塑炼约 4.5 min 后加炭黑,排胶。胶料在两辊开炼机上加硫黄,下片,在平板硫化机上硫化,硫化时间为 t_{90} 。

1.5 测试分析

(1)硫化曲线:采用硫化仪测定。

(2)FTIR:将未硫化 SIBR 制成薄膜,采用 FTIR 仪测定 FTIR 原位吸收光谱,氮气气氛,等温硫化过程温度为 180 °C,硫化时间为 60 min,红外扫描时间间隔为 60 s。

(3)邵尔 A 型硬度、拉伸性能、撕裂强度和阿克隆磨耗量:均按照相应国家标准进行测试。

(4)压缩生热:采用压缩生热试验机进行测试,冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 °C,频率 30 Hz。

(5)DMA:采用 DMA 仪进行测试,试样为拉伸测试试样,采用双悬臂变形模式,频率 10 Hz,升温速率 3 °C · min⁻¹,最大动态负荷 2 N,最大振幅 60 μm。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

2.1.1 未补强胶料

SIBR 等胶种的结构参数如表 1 所示。

表 1 SIBR 等胶种的结构单元质量分数

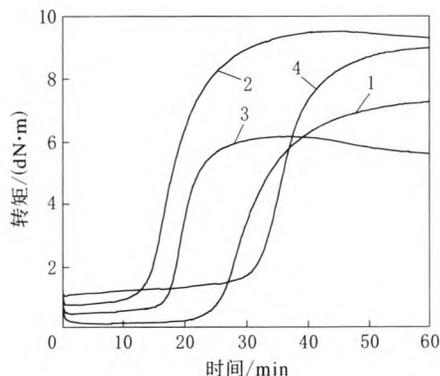
项 目	SIBR	SBR	IR	BR
苯乙烯	0.220	0.235	—	—
聚丁二烯				
1,2-结构	0.155	0.160	—	0.03~0.04
1,4-结构	0.240	0.605	—	0.96~0.97
聚异戊二烯				
1,4-结构	0.210	—	0.964	—
3,4-结构	0.165	—	0.028	—

从表 1 可以看出:SIBR 含有丁二烯和异戊二烯结构单元,尤其含有质量分数为 0.17 左右的 3,4-聚异戊二烯;SIBR 中苯乙烯、1,2-聚丁二烯含量与 SBR 相当。

由于 SIBR 为三元共聚物,结构中异构体种类较多,链结构规整性很差,不具有拉伸结晶特性,因此未补强 SIBR 的物理性能很差,不具有使用价值,但可通过未补强胶料的硫化特性研究 SI-

BR 硫化特性与结构的关系。

SIBR 等未补强胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如图 1 和表 2 所示。



1—SIBR;2—SBR;3—IR;4—BR。

图 1 SIBR 等未补强胶料的硫化曲线(150 °C)

表 2 SIBR 等未补强胶料的硫化特性参数(150 °C)

项 目	SIBR	SBR	IR	BR
t_{10}/min	25.44	14.04	17.02	30.87
t_{90}/min	42.41	27.56	24.67	44.43
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	16.97	13.52	7.65	13.56
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.16	0.77	0.47	1.06
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.26	9.54	6.19	9.01
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.10	8.77	5.72	7.95

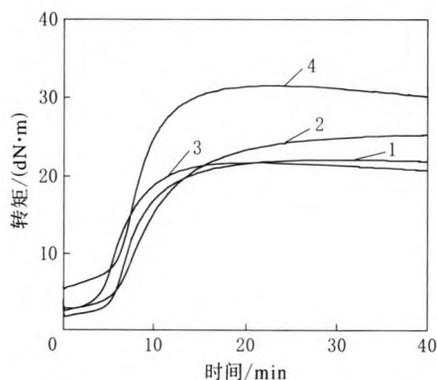
从图 1 和表 2 可以看出:BR 胶料焦烧时间最长,其次是 SIBR 胶料;正硫化时间由大到小的顺序为 BR,SIBR,SBR 和 IR 胶料。 t_{90} 与 t_{10} 的差值可以表征胶料硫化速率的大小,从表 2 可以看出,SIBR 胶料的硫化速率最小,IR 胶料最大,SBR 和 BR 胶料居中且相当。IR 胶料硫化较快是由于其 1,4-聚异戊二烯结构单元中的 $-\text{CH}_3$ 使得相邻双键具有更高的反应活性;SIBR 胶料硫化速率最小的根本原因在于其结构中含有质量分数为 0.17 左右的 3,4-聚异戊二烯结构单元,3,4-聚异戊二烯结构单元位阻效应很大,硫化反应性较低,导致 SIBR 胶料的硫化速率最小。

另外,从硫化曲线的转矩值可以看出硫化过程中交联网络形成情况。表 2 中 4 种胶料的 M_L 不同,表明其基础相对分子质量不同;SIBR 与 BR 胶料的 M_H-M_L 值相近,表明两者交联密度相近;虽然 IR 胶料硫化速率较大,但从转矩看,其交联密度并不高;SBR 胶料的 M_H-M_L 最大,

可能与其分子链中含有苯乙烯结构单元且丁二烯链段反式结构较高导致胶料模量较高有关。

2.1.2 炭黑补强胶料

各胶种炭黑补强胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如图 2 和表 3 所示。



注同图 1。

图 2 各胶种炭黑补强胶料的硫化曲线(150 °C)

表 3 各胶种炭黑补强胶料的硫化特性参数(150 °C)

项 目	SIBR	SBR	IR	BR
t_{10}/min	5.96	5.61	4.08	5.23
t_{90}/min	15.59	19.02	11.29	12.90
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	9.63	13.41	7.21	7.67
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.91	2.71	2.94	4.53
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	22.00	25.10	21.70	31.50
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.09	22.39	18.76	26.97

从图 2 和表 3 可以看出,4 种胶料的硫化特性与补强前相比均发生了很大变化,这主要是由于所用的碱性炭黑对硫化有促进作用。值得注意的是,添加炭黑后 4 种胶料的焦烧时间与补强前相比大大缩短,且几种胶料的焦烧时间相近,只有 IR 胶料的焦烧时间稍短。

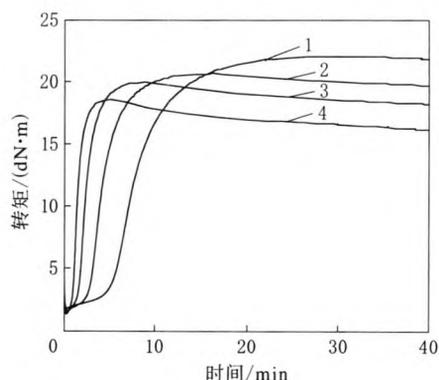
与未补强胶料硫化特性相比,炭黑补强 IR 和 SBR 胶料的硫化速率基本无变化,而炭黑补强 SIBR 和 BR 胶料的硫化速率变化较大,说明炭黑 N330 对 IR 和 SBR 的硫化并没有促进作用,但对 SIBR 和 BR 促进作用明显,表明炭黑对硫化的促进作用并不是针对硫化全过程,且因橡胶结构不同而异。同时从图 2 可以看出,SIBR 表现出最优的硫化平坦性。

综上所述,与其他几个胶种相比,SIBR 具有较好的硫化特性,即焦烧特性优良,硫化较快,硫化平坦性较好,没有明显的硫化返原现象。

2.2 硫化温度对 SIBR 性能的影响

2.2.1 硫化特性

目前轮胎工业,尤其是轿车轮胎生产中大都以高温短时间硫化工艺为主,但并非所有橡胶都适合高温短时间硫化工艺。硫化温度对 SIBR 胶料硫化曲线和硫化特性参数的影响分别如图 3 和表 4 所示。



硫化温度/°C:1—150;2—160;3—170;4—180。

图 3 硫化温度对 SIBR 胶料硫化曲线的影响

表 4 硫化温度对 SIBR 胶料硫化特性参数的影响

项 目	硫化温度/°C			
	150	160	170	180
t_{10}/min	5.96	2.80	1.62	0.99
t_{90}/min	15.59	7.39	4.16	2.42
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	9.63	4.59	2.54	1.43
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.99	1.75	1.61	1.44
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	22.00	20.70	20.00	18.60
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.01	18.95	18.39	17.16

从图 3 可以看出:SIBR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均随硫化温度的升高而逐渐缩短;其 150 °C 下的硫化曲线较好:焦烧时间长,硫化曲线平坦,无硫化返原现象;而 170 和 180 °C 下的硫化曲线存在明显的硫化返原现象。

从表 4 可以看出:表征胶料硫化速率的 $t_{90}-t_{10}$ 值随着硫化温度的升高而逐渐减小,即硫化速率增大;但 M_H-M_L 值逐渐减小,其中 150 °C 下硫化曲线的转矩最大。这是由于硫化温度升高后出现了硫化返原现象。

为了弄清 SIBR 产生硫化返原时的结构变化,采用原位 FTIR 方法跟踪测定了 SIBR 180 °C 硫化过程中网链结构的演变,FTIR 谱见图 4。

图 4 中 965 cm^{-1} 处的峰表征反式 1,4-聚丁

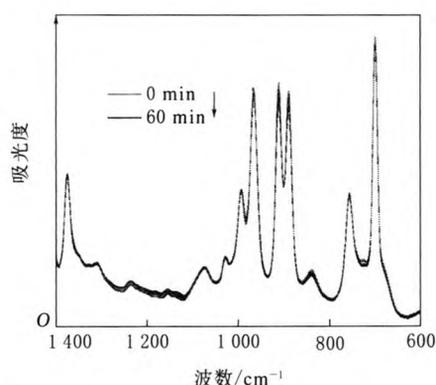


图4 SIBR 180 °C等温硫化试样的FTIR谱

二烯结构,前人的研究工作认为,如果BR或天然橡胶发生硫化返原或异构化现象,约在 965 cm^{-1} 处的吸光度会增大^[6-7]。从图4可以看出,随着硫化时间的延长,表征顺式1,4-聚丁二烯结构的 740 cm^{-1} 处的峰和表征顺式1,4-聚异戊二烯结构的 840 cm^{-1} 处的峰都在减弱,而表征反式1,4-聚异戊二烯结构的 1324 cm^{-1} 处的峰在增强,但 965 cm^{-1} 处峰并没有变化。顺式结构减少一方面是由于参与了硫化,另一方面是由于发生了顺反异构化现象,即SIBR在硫化过程中1,4-聚异戊二烯结构单元发生了一定的顺反异构化。但图4并没有体现出SIBR产生硫化返原的结构变化,只是表征1,2-聚丁二烯结构的 921 cm^{-1} 处的峰值和表征3,4-聚异戊二烯结构的 889 cm^{-1} 处的峰值有所减小,其变化是否与硫化返原有关还需进一步探讨。

综上所述,采用硫黄/促进剂NS硫化体系的SIBR胶料硫化温度不宜超过 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$,最适宜的硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。硫化温度过高,则焦烧时间太短,且有明显的硫化返原现象。若需在超过 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下硫化,应采用平衡硫化体系,即加入适量的抗硫化返原剂,并调节焦烧时间。

2.2.2 物理性能

硫化温度对SIBR胶料物理性能的影响如表5所示。

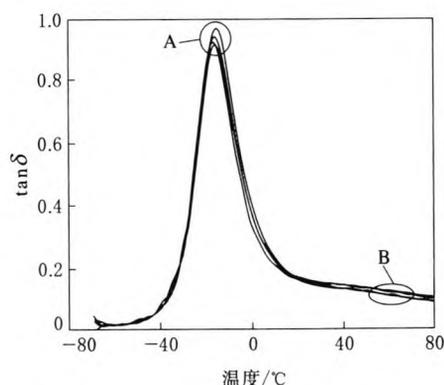
从表5可以看出:硫化温度对SIBR的邵尔A型硬度、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度影响不大或不规律;但对压缩疲劳温升和永久变形有比较规律的影响, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硫化的SIBR压缩疲劳温升比 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硫化的SIBR高了 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这可能是由于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硫化的SIBR产生了硫化返原

表5 硫化温度对SIBR胶料物理性能的影响

项 目	硫化温度/ $^{\circ}\text{C}$			
	150	160	170	180
邵尔 A 型硬度/度	68	69	68	68
300%定伸应力/MPa	9.60	9.08	9.03	8.34
拉伸强度/MPa	21.2	21.8	20.7	22.7
拉伸伸长率/%	588	621	585	605
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	53	56	48	53
回弹值/%	33	33	33	34
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.25	0.23	0.25	0.26
压缩疲劳性能				
温升/ $^{\circ}\text{C}$	20.2	20.5	21.3	21.7
永久变形/%	2.4	2.4	2.5	2.8

和顺反异构化,导致硫化网络结构变化,使得橡胶分子(网)链的动态损耗有所提高。

由于SIBR主要针对轮胎用胶设计,因此对其动态力学性能的考察尤为重要。硫化温度对SIBR胶料DMA温度扫描曲线的影响如图5所示, $\tan\delta$ 为损耗因子。



A区硫化温度($^{\circ}\text{C}$)及相应 $\tan\delta$ 峰值(由高到低)为 $150(0.98)$, $160(0.95)$, $180(0.93)$ 和 $170(0.92)$;B区硫化温度及相应 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $\tan\delta$ 值(由低到高)为 150 和 $160(0.11)$, $170(0.12)$, $180(0.13)$ 。

图5 硫化温度对SIBR胶料DMA温度扫描曲线的影响

从图5可以看出,不同硫化温度下SIBR的温度扫描曲线形状差别不大,但 $\tan\delta$ 峰值和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的 $\tan\delta$ 值存在差别。DMA曲线中 $-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对应的 $\tan\delta$ 值反映了轮胎的抗湿滑性能^[8],数值越高,抗湿滑性能越好。硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时SIBR在 $-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的 $\tan\delta$ 值最高,说明其抗湿滑性能最好,而硫化温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时则较差。 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的 $\tan\delta$ 值反映了滚动阻力,数值越低,滚动阻力越小。硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时SIBR在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值最低,证明其滚动阻力最小,而硫化温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时SIBR则反之。这与

表 5 压缩疲劳温升变化规律吻合。

此外, $\tan\delta$ 峰值可以反映胶料发生玻璃化转变时的链段运动性, 数值越高, 链段运动性越好。图 5 中 $\tan\delta$ 峰值随着硫化温度的升高基本呈降低趋势, 说明无硫化返原或顺反异构化现象的硫化温度为 150 °C 的 SIBR 硫化胶链段运动性较好。

3 结论

(1) 与 IR, SBR 和 BR 相比, 未补强 SIBR 胶料焦烧时间较长, 硫化速率较慢; 炭黑补强 SIBR 胶料焦烧时间明显缩短, 硫化速率增大, 硫化平坦性较好。

(2) SIBR 在硫化温度超过 170 °C 时存在明显的硫化返原现象, 并导致相应硫化胶的压缩疲劳温升和动态损耗增大, 其适宜硫化温度为 150 °C。

参考文献:

[1] Marl N K H. The Integral Rubber Concept: An Approach to

an Ideal Tire Tread Rubber[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1985, 38(3): 178-185.

[2] 吴清洁, 赵建青, 贾德民. 高性能轮胎胎面胶的研究进展[J]. 弹性体, 2001, 11(2): 34-38.

[3] 赵光贤. 新一代合成橡胶——集成橡胶 SIBR[J]. 中国橡胶, 2008(10): 34-36.

[4] 于少翼, 张萍, 赵树高. 国产集成橡胶 SIBR 基本性能的研究[J]. 弹性体, 2012, 22(1): 62-66.

[5] 邹华, 赵素合, 张兴英, 等. 星形两嵌段 SIBR 的性能[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(4): 207-210.

[6] Luis González Hernández, Luis Ibarra Rueda. Addition of Chlorine and Nitrogen Dioxide to Linear Polybutadiene. Degree of Isomerization[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1974, 175(8): 2317-2328.

[7] Chen C H, Koenig J L, Shelton J R, et al. Characterization of the Reversion Process in Accelerated Sulfur Curing of Natural Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54(4): 734-750.

[8] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J]. 轮胎工业, 2000, 20(10): 601-605.

收稿日期: 2013-06-07

Curing Behavior of Styrene-Isoprene-Butadiene Rubber

LIU Zhong, SUN Chong, ZHANG Ping

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The curing behavior of styrene-isoprene-butadiene rubber(SIBR) was studied, and compared with isoprene rubber (IR), styrene-butadiene rubber(SBR) and butadiene rubber(BR). The results showed that, compared with IR, SBR and BR, the unfilled SIBR had longer scorch time and lower curing rate. With carbon black, the scorch time of SIBR decreased obviously, the curing rate increased and the compound had good plateau cure. However, when the curing temperature was higher than 170 °C, there was a remarkable reversion in SIBR, which resulted in vulcanizates having a large temperature increase during dynamic compression process and high dynamic loss. The optimum curing temperature for SIBR was 150 °C.

Key words: styrene-isoprene-butadiene rubber; curing behavior; curing reversion; dynamic loss

一种制备天然橡胶/炭黑混炼胶的湿炼法

中图分类号: TQ332.5 文献标志码: D

由华南理工大学申请的专利(公开号 CN 102816265A, 公开日期 2012-12-12)“一种制备天然橡胶/炭黑混炼胶的湿炼法”, 提供了一种制备天然橡胶(NR)/炭黑混炼胶的湿炼法, 即采用天然胶乳与炭黑分散体通过液-液共凝聚共沉

生成 NR/炭黑共沉物。其中炭黑分散体是在搅拌作用下将炭黑分散于净水或炭黑表面处理剂(一元醇、二元醇、醇醚或醚类小分子有机物)水溶液中。采用该方法制得的 NR/炭黑硫化胶具有优良的物理性能, 是制备抗湿滑性能高、滚动阻力低的载重子午线轮胎胎面胶的优质胶料。

(本刊编辑部 赵 敏)