

交联密度对丁苯橡胶与溶剂Flory-Huggins相互作用参数的影响

李晓鹏^{1,2}, 谭 珊¹, 谢 彪¹, 刘广永¹, 赵树高^{1*}, Martin Hoch³

[1. 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; 2. 西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100; 3. 朗盛化学(中国)有限公司, 上海 200040]

摘要:研究丁苯橡胶(SBR)的交联密度对SBR与溶剂Flory-Huggins相互作用参数的影响。改变硫黄用量制备了不同交联密度的SBR试样,并采用管道模型计算出交联点间平均相对分子质量,结合平衡溶胀法测得SBR在甲苯、环己烷和乙酸乙酯中溶胀后的体积分数,使用Flory-Rehner方程得到SBR与溶剂的相互作用参数。结果表明:SBR与溶剂的相互作用参数与SBR的体积分数呈线性关系,但溶剂不同,关系式不同。对平衡溶胀法测定交联点的平均相对分子质量的Flory-Rehner方程提出了一个修正式。

关键词:丁苯橡胶;交联密度;相互作用参数

中图分类号:TQ333.1;TQ330.1⁺8 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)03-0142-04

丁苯橡胶(SBR)由于低温性能良好、滚动阻力低、抓着性能优,被广泛应用于轮胎工业^[1]。硫黄用量对SBR物理性能和介电性能有着重要影响。硫黄硫化产生的交联键主要有多硫键、双硫键和单硫键,交联键类型严重影响橡胶制品性能。

平衡溶胀法通常被用来测定硫化胶的交联密度。硫化胶的溶胀程度受交联键类型、交联密度、橡胶网链长度、温度、溶剂分子结构及溶剂与橡胶相互作用强度等影响^[2]。研究发现,橡胶与溶剂相互作用强度受硫化胶交联密度的影响^[3]。然而,采用溶胀法测定SBR交联密度时大多认为溶剂与橡胶的相互作用参数为一常数,因此,有必要研究SBR与溶剂相互作用参数与交联密度的关系。

本研究通过改变硫黄用量(硫黄/促进剂用量比不变)制备交联程度不同的SBR试样,测定SBR与甲苯、环己烷和乙酸乙酯3种溶剂的相互作用参数。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号为Buna VSL SSB-4526-0 HM,门

作者简介:李晓鹏(1989—),男,山西平遥人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事橡胶加工方面的研究。

*通信联系人

尼粘度[ML(1+4)100℃]为65,乙烯基质量分数为0.445,结合苯乙烯质量分数为0.26,朗盛化学有限公司产品;硬脂酸,广州金昌盛科技有限公司产品;促进剂CBS-80、促进剂DPG-80、硫黄(S-80)和氧化锌(ZnO-80),莱茵化学公司产品。

1.2 试样制备

试验配方:SBR 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 2.5,促进剂CBS-80/DPG-80/硫黄 0.45/0.625/0.4,0.675/0.9375/0.6,0.9/1.25/0.8,1.35/1.875/1.2,1.8/2.5/1.6,2.25/3.125/2,2.7/3.75/2.4,3.15/4.375/2.8或3.6/5/3.2。

按照试验配方,在实验室用两辊开炼机上制备混炼胶。于XLB型平板硫化机(青岛亚东橡胶有限公司产品)上硫化,制备2 mm厚的硫化胶片,硫化条件为165℃× t_{90} 。

1.3 测试分析

采用橡胶加工分析仪(RPA)测试硫化曲线,得SBR硫化的平台剪切模量。测试条件为:温度165℃,频率1.67 Hz,摆动角度1°。

将硫化胶试样裁成直径1 cm、质量约1 g的小圆片,在室温下放置24 h,称量试样质量,然后将其浸入溶剂(环己烷、甲苯或乙酸乙酯)中,每隔24 h,将试样表面的残余试剂用滤纸轻轻拭去,称质

量。称量后重新更换溶剂,直至前后两次质量变化为0.01 g,此时达到溶胀平衡。将试样从溶剂中取出,真空干燥直至质量不再变化,称质量。

2 结果与讨论

2.1 硫化胶交联密度计算

根据橡胶状态方程,橡胶交联点间平均相对分子质量($\bar{M}_c$)可以根据式(1)算出^[4]:

$$G_p' = \frac{\rho_p RT}{\bar{M}_c} \quad (1)$$

式中 G_p' ——硫化胶试样的平台剪切模量,MPa;

ρ_p ——橡胶密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

R ——气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;

T ——硫化温度,K。

试样交联密度(ρ_c)可以通过 $\bar{M}_c$ 计算得到^[5]:

$$\rho_c = \frac{1}{2\bar{M}_c} \quad (2)$$

计算结果如表1所示。

表1 SBR交联点平均相对分子质量和交联密度

硫黄用量/份	G_p'/kPa	$\bar{M}_c/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho_c \times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
0.4	192.03	18.02	2.77
0.6	263.68	13.12	3.81
0.8	321.44	10.77	4.64
1.2	422.88	8.18	6.11
1.6	495.07	6.99	7.15
2.0	571.72	6.05	8.26
2.4	603.82	5.73	8.72
2.8	649.99	5.32	9.39
3.2	710.92	4.87	10.30

2.2 硫黄用量对SBR交联密度的影响

硫黄用量对SBR交联密度的影响见图1。

从图1可以看出,随着硫黄用量的增大,SBR的交联密度总体呈上升趋势。初始阶段,SBR的交联密度呈线性增大,当硫黄用量超过1.2份时,交联密度增大趋势不再呈线性,而呈现缓慢上升趋势。出现这一现象的原因可能是随着硫黄用量的增大,硫化过程中生成的单硫键减少,多硫键增多,导致交联密度不能呈现出线性变化趋势。另外,多硫键柔顺性优于单硫键,也会对RPA测试过程中得到的平台剪切模量产生影响,从而影响通过公式计算得到的交联密度。

2.3 交联密度对SBR体积分数的影响

为研究橡胶交联密度对溶胀行为的影响,采

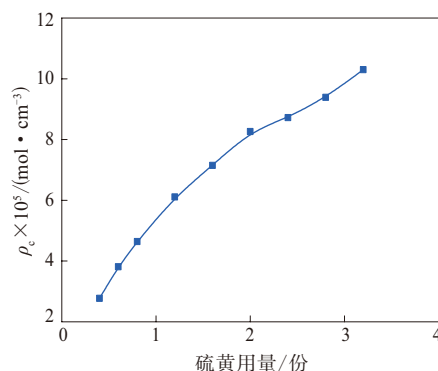


图1 硫黄用量对SBR交联密度的影响

用溶胀后橡胶试样的体积分数(V_r)来表征,计算公式如下:

$$V_r = \frac{(m_d - m_f)/\rho}{(m_d - m_f)/\rho + (m_s - m_d)/\rho_s} \quad (3)$$

式中 m_d ——橡胶溶胀后真空干燥至恒质量时的质量,g;

m_f ——不可抽出填料(炭黑、白炭黑等)的质量,g,本研究中该项为零;

ρ ——橡胶密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

ρ_s ——溶剂密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

m_s ——溶胀后试样质量,g。

交联密度对SBR体积分数的影响见图2。

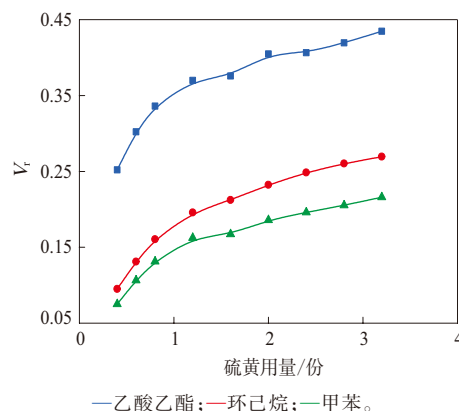


图2 交联密度对SBR体积分数的影响

从图2可以看出,随着硫黄用量的增大,即随着SBR交联密度的增大,3种不同溶剂中SBR体积分数也一直增大。这是由于随着交联密度的增大,SBR试样形成的三维网络更加紧密,交联网络的网格尺寸减小,从而降低了SBR试样的溶胀能力^[6],因此SBR试样的体积分数随着交联密度的增大而增大。此外,SBR试样在3种不同溶剂(3种溶剂的摩尔体积相差不大)中的体积分数不同,在甲

苯中最小、乙酸乙酯中最大,这是由于不同的溶剂与SBR试样的相互作用不同,溶剂与SBR的相互作用力越强,SBR在该溶剂中的体积分数越小。橡胶试样与溶剂的相互作用力大小可以通过橡胶的溶解度参数与溶剂的溶解度参数来定性描述,溶剂与橡胶试样的溶解度参数越相近,相互作用力越强。SBR、乙酸乙酯、环己烷和甲苯的溶解度参数分别为17.6,18.6,16.8和18.2(MPa)^{1/2}[7],SBR与甲苯的溶解度参数最为接近,因此在甲苯中溶解的SBR试样的体积分数最小,在环己烷中的次之,在乙酸乙酯中的最大。

2.4 Flory-Huggins相互作用参数的测定

根据Flory-Rehner方程并结合计算得到的交联点间平均相对分子质量,便可以计算橡胶试样与溶剂的相互作用参数,计算公式如下:

$$\frac{V_r^{1/3} - 0.5V_r}{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2} = -\frac{\bar{M}_c}{\rho(1 - 2/\varphi)V_s} \quad (4)$$

式中 φ ——交联网络的官能度,此处设 $\varphi=4$;

χ ——橡胶与溶剂的相互作用参数;

V_s ——溶剂的摩尔体积,mL·mol⁻¹,乙酸乙酯、环己烷和甲苯的摩尔体积分别为98.6,108.9和106.6 mL·mol⁻¹。

计算结果如图3所示。

从图3可以看出,对于3种不同体系,溶剂与SBR的相互作用参数 χ 均随橡胶体积分数的增大而增大,且基本呈线性增大。甲苯与SBR的线性方程为 $\chi=0.29+0.90V_r$,方程拟合度 $R^2=0.90$;环己烷与SBR的线性方程为 $\chi=0.35+0.72V_r$,方程拟合度为 $R^2=0.97$;乙酸乙酯与SBR的线性方程为

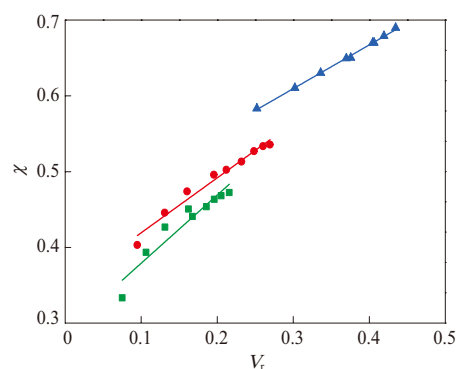
$$\frac{V_r^{1/3} - 0.5V_r}{\ln(1 - V_r) + V_r + (0.29 + 0.90V_r)V_r^2} = -\frac{\bar{M}_c}{\rho(1 - 2/\varphi)V_s} \quad (5)$$

式中新增的修正项仅适用于本研究所采用的体系,可能与硫化体系密切相关。

3 结论

(1) 当硫黄用量较小时,随着硫黄用量的增大,SBR硫化胶的交联密度呈线性增大;当硫黄用量超过1.2份,SBR硫化胶的交联密度随硫黄用量的增大仅呈缓慢增大趋势。

(2) SBR的体积分数随硫黄用量的增大呈现增大趋势,SBR在甲苯中的体积分数最小,在环己



注同图2。

图3 V_r 与 χ 的关系

$\chi=0.43+0.57V_r$,方程拟合度为 $R^2=0.99$ 。由此可见,随着橡胶体积分数的增大,方程的拟合度也持续增大,这是由于Flory-Rehner方程更适合不良溶剂与橡胶相互作用的表征。本研究所得甲苯与SBR相互作用关系式与A. J. Marzocca^[8]研究结果不一致,后者得出的线性方程为 $\chi=0.53-0.29V_r$,相差较大,可能是由于所用硫化体系不同导致的。

另外,线性方程中的截距代表SBR与溶剂在良溶剂的稀溶液中的相互作用参数或在不良溶剂的溶液中发生相分离的临界相互作用参数^[9]。因此,甲苯、环己烷和乙酸乙酯与SBR在稀溶液中相互作用参数分别为0.29,0.35和0.43。

2.5 Flory-Rehner方程修正式(甲苯-SBR体系)

将得到的相互作用参数 χ 与橡胶体积分数的关系式带入Flory-Rehner方程,可得到该式的修正式如下:

烷中次之,在乙酸乙酯中最大。

(3) SBR与溶剂的相互作用参数随着SBR体积分数的增大呈现线性增大趋势。

参考文献:

- [1] Morton M. Rubber Technology[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987:209.
- [2] Mark J E, Erman B. Rubberlike Elasticity A Molecular Primer[M]. New York: John Wiley & Sons, 1988:49.
- [3] McKenna G B, Flynn K M, Chen Y. Mechanical and Swelling of Crosslinked Natural Rubber: Consequences of the Flory-Rehner

- Hypothesis[J]. Chemical Communication, 1988, 29: 272-275.
- [4] Edwards S F, Vilgis T A. The Tube Model Theory of Rubber Elasticity[J]. Reports on Progress in Physics, 1988, 51 (2): 243-297.
- [5] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] Çaykara T, Turan E. Effect of the Amount and Type of the Crosslinker on the Swelling Behavior of Temperature-Sensitive Poly (N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels[J]. Colloid and Polymer Science, 2006, 284 (9): 1038-1048.
- [7] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [8] Marzocca A J. Evaluation of the Polymer-Solvent Interaction Parameter χ for the System Cured Styrene Butadiene Rubber and Toluene[J]. European Polymer Journal, 2007, 43: 2682-2689.
- [9] McKenna G B, Flynn K M, Chen Y M. Swelling in Crosslinked Natural Rubber: Experimental Evidence of the Crosslink Density Dependence of χ [J]. Polymer, 1990, 31 (10): 1937-1945.
- 收稿日期: 2015-09-27

Influence of Crosslinking Density on Flory-Huggins Interaction Parameter between SBR and Solvent

LI Xiaopeng^{1,2}, TAN Shan¹, XIE Biao¹, LIU Guangyong¹, ZHAO Shugao¹, Martin Hoch³

[1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Xi'an Aerospace Power Research Institute, Xi'an 710100, China; 3. LANXESS Chemical (China) Co., Ltd, Shanghai 200040, China]

Abstract: The influence of the crosslinking density on the Flory-Huggins parameter between SBR and solvent was studied. The samples with different crosslinking density were prepared by changing the addition level of sulfur. The average molecular weight between crosslinking points was calculated using Tube model. The volume fractions of rubber after swelling in toluene, cyclohexane and ethyl acetate were measured by equilibrium swelling test. Then the interaction parameters between rubber and solvents were obtained using Flory-Rehner equation. The results showed that the interaction parameter had a linear relationship with the volume fraction of rubber after swelling. However, the relationship was different for different solvents. In this study, a modified Flory-Rehner equation was also proposed to calculate the average molecular weight between crosslinking points by the equilibrium swelling method.

Key words: SBR; crosslinking density; interaction parameter

双喜轮胎通过国家实验室认可现场评审

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2015年12月25-27日, 中国合格评定国家认可委员会(CNAS)派员对双喜轮胎工业股份有限公司申报国家实验室认可项目进行了现场评审。评审组在资料审查和现场测试的基础上, 对评审结果进行了确认, 同意向CNAS推荐认可。这标志着双喜轮胎试验中心获得了国家实验室的认可资格。

国家实验室现场评审覆盖了CNAS《检测和校准实验室能力认可准则》要求的25个要素、申请认可的载重汽车轮胎等4类产品、23个检测参数的技术能力的考核。评审组对CNAS要求的25个要素

在试验中心的具体运行记录进行了严格审查, 对申报的所有检测项目开展了现场测试, 并最终同意了评审结果。预计2016年3月, 双喜轮胎将取得CNAS实验室认可证书。

经过1年的努力, 双喜轮胎完成了试验中心温湿度等试验条件改善以及样品存放、屋顶修缮等设施改造; 对体系运行、文件资料准备及与认可准则的符合性进行了认真整理; 对质量控制、人员监督、标准方法验证、测量不确定度评定、期间核查等以前从未涉及的工作进行了认真准备。双喜轮胎举全公司之力, 确保了现场评审顺利通过。

[摘自《信息早报》(化工专刊), 2016-01-19]