

不同结构顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶并用胶的性能研究

王 检,周仕璋,姜 鹏,刘 力*

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室,北京 100029)

摘要: 研究不同结构顺丁橡胶(BR)[镍系BR(NiBR) 牌号9000, 钕系BR(NdBR) 牌号CB24, SKD-NdII, Nd22EZ和Nd24EZ]对BR/溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用胶性能的影响。结果表明:5种牌号BR的顺式1,4-结构摩尔分数基本一致(约为0.96);采用NiBR的硫化胶性能与采用NdBR的硫化胶无明显差别,甚至部分性能略优;采用CB24的硫化胶物理性能、耐疲劳裂纹扩展性能和抗切割性能较好,抗湿滑性能优良,但滚动阻力较大;采用Nd24EZ的硫化胶撕裂强度较大,裂纹扩展速率较小;采用Nd22EZ的硫化胶抗湿滑性能较好,滚动阻力较小;采用Nd22EZ与Nd24EZ的硫化胶中白炭黑的分散性较好。

关键词: 顺丁橡胶;溶聚丁苯橡胶;并用胶;结构;物理性能;动态力学性能

中图分类号: TQ333.1;TQ333.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

钕(Nd)系顺丁橡胶(NdBR)是通过Nd系催化剂合成的高性能橡胶,与镍系顺丁橡胶(NiBR)相比,NdBR具有弹性高、强伸性能和耐磨性能好、滚动阻力小等优点,符合绿色轮胎制造的要求。目前,国内外顺丁橡胶(BR)的研发重点主要为长链支化、化学改性和顺式结构含量极高的新型NdBR^[1-2]。BR的链节和支化结构与其硫化胶的交联结构和性能紧密相关^[3]。金春山等^[4]研究表明,在BR中加入长链支化结构可以改善胶料的加工性能,增强聚合物间相的分布,促进填料与橡胶基体结合,从而改进填料的分散效果。NdBR的相对分子质量及其分布对硫化胶的性能具有重要影响,文献^[5]报道,NdBR的重均相对分子质量直接影响硫化胶的力学性能。

BR的抗湿滑性能差、撕裂强度和拉伸强度小、冷流性强,需与其他胶种并用来获得优异的综合性能^[6-7]。本工作研究不同结构BR对BR/溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用胶性能的影响。

基金项目: 国家973计划支持项目(2015CB654705)

作者简介: 王检(1991—),男,河北石家庄人,北京化工大学硕士研究生,主要从事绿色轮胎胶料的研究。

*通信联系人(liul@mail.buct.edu.cn)

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号5025, 充油量为37.5份。NdBR, 牌号CB24, Nd22EZ(长链支化改性)和Nd24EZ(长链支化改性), 德国朗盛公司产品; 牌号SKD-NdII, 俄罗斯Sibur公司产品。NiBR, 牌号9000, 市售品。

1.2 试验配方

SSBR 103, BR(变品种) 25, 白炭黑 75, 偶联剂Si75 6, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂4010NA 2, 防老剂D 2, 硫黄 1.5, 促进剂D 1.5, 促进剂CZ 1.75。

1.3 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行, 密炼室初始温度为80℃, 转子转速为35 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 先将SSBR与BR加入密炼机中塑炼2 min, 然后加入偶联剂和部分白炭黑; 转子转速调至45 r·min⁻¹, 约9 min后加入剩余白炭黑; 开启加热开关, 适当调整转子转速, 使胶料温度达到160℃, 保温1 min后排胶, 在开炼机上冷却、下片, 停放10 h。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶→氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂和硫黄→下片。

采用LH-2型硫化仪测定混炼胶的 t_{90} ,然后在XQLB-350×350型平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 BR的结构和门尼粘度

(1)采用TDAmaxTM型凝胶渗透色谱仪测定BR的数均相对分子质量、重均相对分子质量和相对分子质量分布。

(2)采用TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪测定BR中顺式1,4-结构、反式1,4-结构和1,2-结构丁二烯的摩尔分数。

(3)采用JK-90E型门尼粘度仪测定BR的门尼粘度。

1.4.2 物理性能

(1)采用XY21型邵尔A型橡胶硬度计测定硫化胶的邵尔A型硬度。

(2)采用CMT4104型电子拉力机测定硫化胶的拉伸性能和撕裂强度(采用直角形试样)。

(3)采用RCC-I型橡胶动态切割试验机测试硫化胶的抗切割性能。

1.4.3 动态力学性能

(1)采用RPA2000橡胶加工分析仪(RPA)对混炼胶进行应变扫描,扫描条件为:应变范围0.28%~400%,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz 。

(2)采用VA3000型动态力学分析仪(DMA)测试硫化胶的动态粘弹性,试验条件为:模式拉伸模式,温度范围 $-80\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,应变 0.3% ,频率 10 Hz 。

(3)采用DMA+NG型高级动态力学分析仪(DMA)测定硫化胶初始裂口扩展所需撕裂能和裂纹扩展速率,试验条件为:频率 20 Hz ,测试温度室温。

1.4.4 微观结构

将硫化胶进行冷冻超薄切片处理后,采用H-800-1型透射电子显微镜(TEM)观察硫化胶的微观形貌和填料的分散情况,试验加速电压为 200 kV 。

2 结果与讨论

2.1 BR的结构和门尼粘度

BR的结构参数和门尼粘度如表1所示。

表1 BR的结构参数和门尼粘度

项 目	牌号				
	9000	CB24	SKD-NdII	Nd22EZ	Nd24EZ
$M_n\times 10^{-4}$	5.17	12.08	9.66	14.79	11.87
$M_w\times 10^{-4}$	22.46	35.11	37.74	38.47	32.16
M_w/M_n	4.34	2.91	3.95	2.60	2.71
顺式1,4-结构摩尔分数 $\times 10^2$	96.87	95.36	96.28	96.68	95.17
反式1,4-结构摩尔分数 $\times 10^2$	1.45	3.92	3.03	2.75	4.21
1,2-结构摩尔分数 $\times 10^2$	1.68	0.72	0.69	0.57	0.62
门尼粘度ML[(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	44	45	44	56	43

注: M_n 为数均相对分子质量, M_w 为重均相对分子质量。

由表1可知:与NdBR相比,NiBR的数均相对分子质量和重均相对分子质量较小,相对分子质量分布较宽;4种NdBR的重均相对分子质量均在300 000以上,其中,Nd22EZ的重均相对分子质量最大,为384 700;4种NdBR中,只有SKD-NdII的数均相对分子质量小于100 000,其他均在100 000以上,且Nd22EZ的数均相对分子质量最大;4种NdBR中,SKD-NdII的相对分子质量分布指数最大,为3.95,其他均小于3,SKD-NdII的相对分子质量分布较宽。

BR中顺式1,4-结构含量增大可明显改善硫化胶的物理性能。由表1还可以看出:5种牌号BR的顺式1,4-结构摩尔分数基本一致,均为0.96左右;CB24和Nd24EZ的反式1,4-结构的摩尔分数为0.04左右,大于其他3种牌号BR;NiBR的1,2-结构含量远大于NdBR;5种牌号BR中,Nd22EZ的门尼粘度较大,为56,其他4种牌号BR虽然相对分子质量差别较大,但门尼粘度均为44左右。

2.2 物理性能

BR/SSBR并用胶的物理性能如表2所示。

由表2可知:采用5种结构BR的硫化胶物理性能差别明显;采用CB24的硫化胶拉伸性能和抗切割性能明显好于其他4种硫化胶,300%定伸应力比其他4种硫化胶大2 MPa左右,但拉断永久变形较大,撕裂强度较小;采用Nd22EZ的硫化胶撕裂强度较大,拉断永久变形最小;采用NiBR的硫化胶邵尔A型硬度明显小于其他4种硫化胶,这是因为NiBR的相对分子质量较小,相对分子质量分布较宽。

表2 BR/SSBR并用胶的物理性能

项 目	牌 号				
	9000	CB24	SKD-NdII	Nd22EZ	Nd24EZ
邵尔A型硬度/度	68	71	72	72	73
300%定伸应力/MPa	17.1	19.4	16.9	17.1	16.6
拉伸强度/MPa	20.9	22.1	20.4	20.9	20.9
拉断伸长率/%	377	351	355	341	378
拉断永久变形/%	13	16	12	10	13
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	44	40	42	45	47
动态切割质量损 失率/%	10.24	7.96	10.38	10.45	10.32

2.3 动态力学性能

2.3.1 RPA分析

BR/SSBR并用胶(混炼胶)的储能模量-应变曲线如图1所示。

由图1可知:采用5种结构BR的混炼胶储能模量变化差别不大,Payne效应均较强,白炭黑在5种混炼胶中均出现一定程度的聚集;采用CB24的混炼胶Payne效应最强,更不利于白炭黑分散;采用Nd22EZ和Nd24EZ的混炼胶Payne效应较弱,这是因为经过长链支化改性的BR与白炭黑相互作用力更强,有利于白炭黑分散。

2.3.2 DMA分析

BR/SSBR并用胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图2所示,0和60℃时的tanδ如表3所示。

由图2和表3可知:采用Nd22EZ的硫化胶0℃时的tanδ最大,60℃时的tanδ最小,即抗湿滑性能较好,滚动阻力较小;采用CB24的硫化胶抗湿滑性能优良,但滚动阻力较大;采用Nd24EZ的硫化胶抗湿滑性能和滚动阻力表现一般。

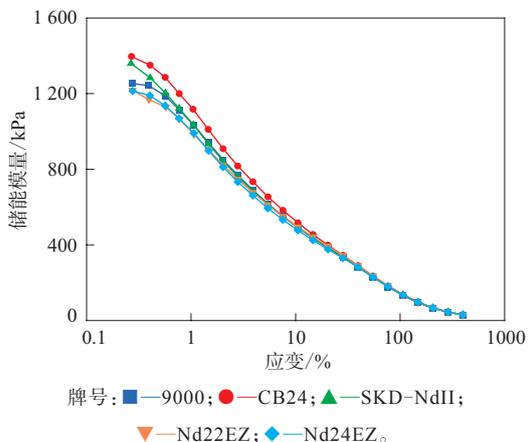
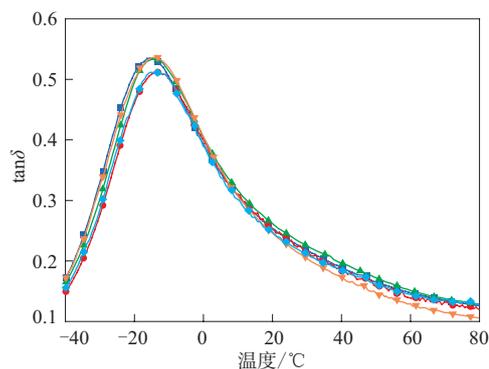


图1 BR/SSBR并用胶的储能模量-应变曲线



注同图1。

图2 BR/SSBR并用胶的tanδ-温度曲线

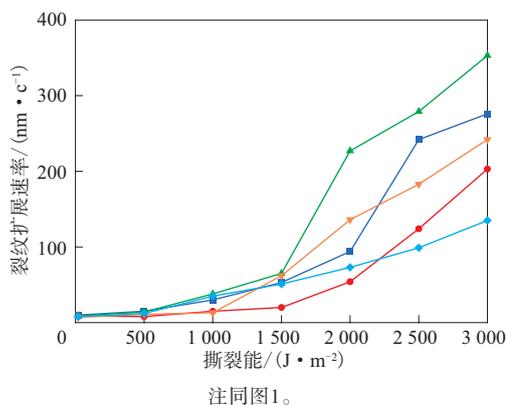
表3 BR/SSBR并用胶0和60℃时的tanδ

温度/℃	牌 号				
	9000	CB24	SKD-NdII	Nd22EZ	Nd24EZ
0	0.394	0.403	0.400	0.405	0.389
60	0.147	0.151	0.139	0.129	0.145

2.3.3 耐疲劳裂纹扩展性能

BR/SSBR并用胶的耐疲劳裂纹扩展性能如图3所示。

由图3可知:采用不同结构BR的硫化胶裂纹扩展速率差异明显;采用CB24的硫化胶耐疲劳裂纹扩展性能优良,初始裂口扩展所需撕裂能为1 500 J·m⁻²,且裂纹扩展速率较小,这是因为白炭黑在该胶料中形成的填料网络结构较强,对裂纹的扩展起阻碍作用;采用Nd22EZ的硫化胶初始裂口扩展所需撕裂能较大,为1 000 J·m⁻²,且裂纹扩展速率较小;采用Nd24EZ的硫化胶裂纹扩展速率总体最小,在3 000 J·m⁻²撕裂能下的裂纹扩展速率仅为135 nm·c⁻¹,这说明经过长链支化改性的BR具



注同图1。

图3 BR/SSBR并用胶的耐疲劳裂纹扩展性能

有良好的耐疲劳裂纹扩展性能;采用SKD-NdII的硫化胶裂纹扩展速率最大,初始裂口扩展所需撕裂能较小,耐疲劳裂纹扩展性能最差,这可能是由于SKD-NdII的相对分子质量较小且相对分子质量分布较宽;采用NiBR的硫化胶耐疲劳裂纹扩展

性能略好于采用SKD-NdII的硫化胶。

2.4 TEM分析

BR/SSBR并用胶的TEM照片如图4所示。

由图4可知:采用5种结构BR的硫化胶中白炭黑总体分布均匀,但也存在一定程度聚集,团聚体

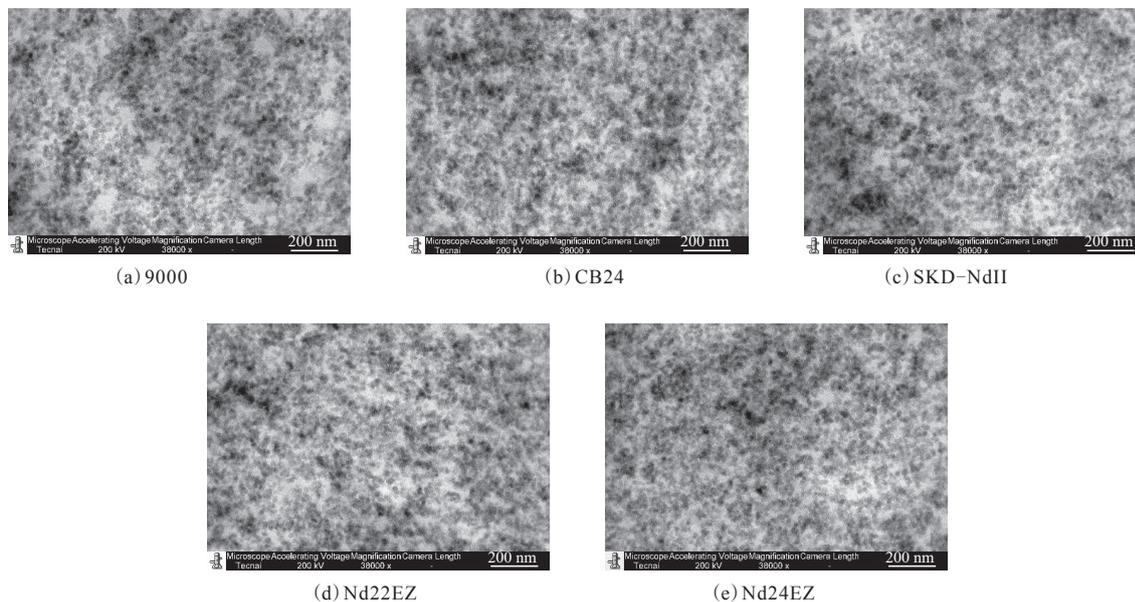


图4 不同结构BR/SSBR并用胶的TEM照片

直径在200 nm以下,而多数白炭黑呈均匀分布的球状颗粒,其直径在30 nm左右;采用CB24的硫化胶中白炭黑聚集状况稍严重,这是因为CB24与白炭黑的相互作用较弱。

3 结论

对5种结构BR对BR/SSBR并用胶性能的影响研究得出以下结论。

(1) 5种牌号BR的顺式1,4-结构摩尔分数基本一致,约为0.96;NiBR的1,2-结构含量远大于NdBR。

(2) 采用NiBR的硫化胶性能与采用NdBR的硫化胶无明显差别,甚至部分性能略优。

(3) 采用CB24的硫化胶300%定伸应力和初始裂纹扩展所需撕裂能最大,拉伸性能和抗动态切割性能较好;采用Nd24EZ的硫化胶撕裂强度较大,裂纹扩展速率较小。

(4) 采用Nd22EZ和Nd24EZ的硫化胶中白炭黑的分散效果最好,具有较弱的Payne效应;采用CB24的硫化胶中白炭黑分散效果较差,具有较强

的Payne效应。

(5) 采用Nd22EZ的硫化胶0 °C时的 $\tan\delta$ 最大,60 °C时的 $\tan\delta$ 最小,即抗湿滑性能较好,滚动阻力较小;采用CB24的硫化胶抗湿滑性能优良,但滚动阻力较大。

参考文献:

- [1] Gwang H K, Sam M K, Young C J, et al. High 1,4-Cispolybutadiene-Polyurethane Copolymer and Preparation Method Thereof[P]. USA: USP 724 769 5B2, 2007-07-24.
- [2] Takuo S, Katsutoshi N, Akio T, et al. Method of Producing Conjugated Diene Polymers[P]. USA: USP 6 255 416, 2001-07-03.
- [3] 魏金柱, 廖玉珍, 胡振亚. 稀土顺丁橡胶的链结构、分子量及其分布与性能的关系[J]. 合成橡胶工业, 1983, 6(3): 214-218.
- [4] 金春山, 孙淑莲, 高元哲, 等. 聚丁二烯和聚异戊二烯橡胶的长链支化[J]. 合成橡胶工业, 1991, 14(5): 335-338.
- [5] 张新惠, 李柏林, 董为民, 等. 相对分子质量及其分布对稀土顺丁橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(5): 391-394.
- [6] 陈建煌, 张萍. 国产稀土顺丁橡胶的基本性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2013, 34(5): 5-8.
- [7] 刘吉文, 赵树高. 环保型溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶与白炭黑的相互作用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(7): 777-782.

收稿日期: 2018-06-16

Properties of Different Structural Butadiene Rubber/Solvent Styrene- Butadiene Rubber Blends

WANG Jian, ZHOU Shizhen, JIANG Peng, LIU Li

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of different structural butadiene rubber (BR) [the brand of nickel BR (NiBR) is 9000, the brand of lanthanide BR (NdBR) are CB24, SKD-NDII, Nd22EZ and Nd24EZ] on the properties of BR/solvent styrene butadiene rubber (SSBR) was investigated. The results showed that, the mole fraction of the cis-1,4-structure of five grades BR were basically the same, about 0.96. The properties of vulcanizate using NiBR were not significantly different from those of vulcanizate using NdBR, and even some of the properties were slightly better. The physical properties, fatigue crack growth resistance and cutting resistance of vulcanizate using CB24 were better, the wet skid resistance was excellent, but the rolling resistance was bigger. The tear strength of vulcanizate using Nd24EZ was the biggest, and the crack growth rate was the smallest. The wet skid resistance of vulcanizate using Nd22EZ was better and the rolling resistance was smaller. The dispersibility of silica in the vulcanizate using Nd22EZ and Nd24EZ was better.

Key words: BR; SSBR; blend; structure; physical property; dynamic mechanical property