

国产充油双峰相对分子质量分布 乳聚丁苯橡胶性能研究

雷 军,张新军

(1. 国家知识产权局专利局材料部,北京 100088;2. 北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:研究国产充油双峰相对分子质量分布乳聚丁苯橡胶(ESBR)的生胶、混炼胶和硫化胶性能,并与传统单峰相对分子质量分布 ESBR 的性能作对比。结果表明:充油双峰相对分子质量分布 ESBR 中引入的小分子组分可以起到降低生热、改善加工性能、提高抗湿滑性能和耐低温性能等作用;相对于填充油,小分子组分有利于提高胶料的硫化速度和拉伸伸长率,但胶料滚动阻力较大,玻璃化温度较高。充油双峰相对分子质量分布 ESBR 的应用还需进一步研究。

关键词:乳聚丁苯橡胶;充油丁苯橡胶;双峰相对分子质量分布;填充油;小分子;加工性能;抗湿滑性能

丁苯橡胶(SBR)中填充橡胶油可以提高胶料加工性能并降低生产成本。如果在非充油 SBR 中引入小分子组分,也能起到填充油的效果,改善胶料的加工性能以及改善抗湿滑性能,降低压缩生热。但目前我国并无双峰相对分子质量分布类型的乳聚丁苯橡胶(ESBR)生产的报道,本工作对填充环保油的双峰相对分子质量分布 ESBR 与同牌号填充环保油品的单峰相对分子质量分布的 ESBR 进行对比,对 2 种充油 ESBR 的性能进行探讨和分析。

1 实验

1.1 主要原材料

试样为国内不同厂家生产的 2 种 SBR,牌号为 1739。一种为单峰相对分子质量分布 ESBR,一种为双峰相对分子质量分布 ESBR,标示充油量均为 37.5 份,见表 1。

1.2 配方与炼胶工艺

混炼胶和硫化胶性能评价按照 GB 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》进行。配方为:充油 ESBR,137.5;

表 1 试样编号及外观

项 目	试样编号	
	D	S
相对分子质量分布	双峰分布	单峰分布
外观	黄褐色	黑褐色

氧化锌,3;硫黄,1.75;硬脂酸,1;工业参比 7[#] 炭黑,68.75;促进剂 TBBS,1.38。

胶料混炼工艺按照 GB8656—1998 中的混炼方法 B 进行,即初炼在密炼机中进行,终炼在开炼机上进行。

1.3 仪器与设备

Maxims820 型液相凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司产品;CDR-4D 型热失重分析仪;M200E 型门尼黏度仪和 C200E 型硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;1.57 L 本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;DMTA-IV 型黏弹谱仪,美国 Rheometric Scientific 公司产品;Instron3211 型毛细管流变仪,美国英斯特朗公司产品;RSS-II 型橡胶滚动阻力试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;Avance-DRX-400 MHz 型核磁共

振仪,瑞士 BRUKER 公司产品;RPA2000 橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 性能测试

胶料性能测试均按相应国家标准或行业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 微观结构组成

采用核磁共振氢谱(¹H-NMR)测定生胶微观结构组成,溶剂为氘代氯仿,生胶微观结构组成见表 2。可以看出,2 种胶料的微观结构组成非常接近,从细微的差别来看,S 试样的嵌段苯乙烯含量稍大,1,4-丁二烯含量也稍大,但 1,2-丁二烯含量稍小。

表 2 生胶微观结构组成

项目	试样编号	
	D	S
非嵌段苯乙烯含量/%	40.6	40.6
嵌段苯乙烯含量/%	0.8	1.2
1,2-丁二烯含量/%	15.8	15.2
1,4-丁二烯含量/%	84.2	84.8

2.1.2 相对分子质量与相对分子质量分布

采用凝胶渗透色谱(GPC)分析生胶相对分子质量与相对分子质量分布。GPC 色谱见图 1,生胶相对分子质量与相对分子质量分布见表 3。严

格来讲,橡胶分子的色谱峰与填充油小分子的色谱峰不属于同一种物质的色谱峰,直接按谱图上的峰面积计算含量是不准确的,但还是能从中看出相对量的差别。

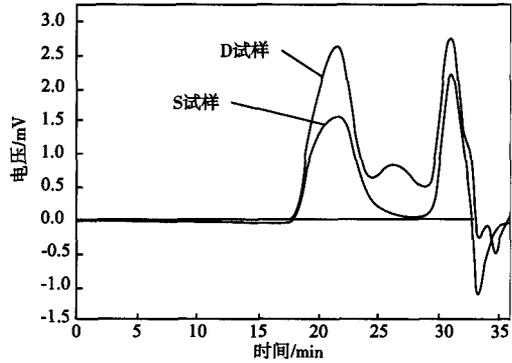


图 1 生胶凝胶渗透色谱

从图 1 可以看出,D 试样(国内 ESBR 中罕有的双峰相对分子质量分布产品)的生胶中含有大量类似于油的小相对分子质量组分,这是导致其生胶的 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w 比 S 试样小,也是其充油量较小但门尼黏度较低的原因,说明小相对分子质量组分有利于改善胶料加工性能;S 试样生胶的 \bar{M}_w 尽管较大,但是向谱线的小相对分子质量组分方向有长的拖尾,所以其相对分子质量分布较宽。总的来看,2 种 SBR1739 的相对分子质量分布均有利于改善胶料加工性能,但是对物理性能可能有负面影响。从油品峰所占比例也可以看出,S 试样的含油量较大,而 D 试样的含油量较小。

表 3 生胶相对分子质量与相对分子质量分布

项目	D 试样				S 试样	
	生胶	第一峰组分	第二峰组分	油	生胶	油
数均相对分子质量(\bar{M}_n)	31732	227766	8530	421	149560	392
重均相对分子质量(\bar{M}_w)	528543	688086	15304	630	710294	505
Z 均相对分子质量(\bar{M}_z)	1916756	1917825	23392	969	2094811	654
黏均相对分子质量(\bar{M}_v)	404925	576591	14171	591	581601	486
折光指数增量(dn/dc)	16.66	3.02	1.79	1.50	4.75	1.29
峰面积比/%	67.84	51.55	16.19	32.26	64.06	35.94

2.1.3 含油量

采用 SBR1712 产品标准 SH/T 1626—1996 附录 A 中含油量的计算方法分析 2 种试样含油量,即 $X(\text{油质量分数,单位}\%) = W(\text{总抽出物质量分数,单位}\%) - 5.75$ 。2 种胶料含油量见表 4。

可以看出,含油量计算值与实际含油量基本相符。其中,D 试样含油量较小,S 试样含油量较大。含油量的差异对胶料的工艺性能和物理性能都有一定影响,D 试样含油量较小可能会减小其小分子组分带来的影响。

表4 生胶含油量

项 目	试样编号	
	D	S
含油量计算值%	21.39	25.40
100份干胶中实际含油量/份	27.21	34.05

2.1.4 门尼黏度及门尼松弛

生胶门尼黏度及门尼松弛见表5。门尼松弛时间 t 是在负载应变中,应力衰减到某一固定比例所需的时间,而截距 K 与斜率 α 是对松弛函数的对数采用线性回归分析,由回归直线计算而得,它们均受聚合物相对分子质量分布、支化程度、平均相对分子质量、微观结构和凝胶含量的影响,在配合胶料中还受配合差异和加工条件等因素的影响,这些参数都可以单独描述胶料加工性能的优劣。但作为回归直线下所围成的面积,即上述参数组合体的应力松弛面积 A ,用以衡量加工性能的相关行为时,则优于上述任一单纯的参数。一般来说,门尼松弛面积越小,胶料加工性能越好。从门尼松弛面积来看,D 试样加工性能略好,但是二者相差不大。

表5 生胶门尼黏度及门尼松弛

项 目	试样编号	
	D	S
门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	49	53
门尼松弛		
t_{70}/s	8	7
t_{80}/s	16	13
α	-0.4388	-0.4249
K	46.6	50.6
A	1136	1293

一般来说,门尼黏度大则胶料硬度大,加工能耗高,硫化胶拉伸强度大,拉断伸长率小;门尼黏度小则胶料容易加工,但硫化胶物理性能下降。而充油 SBR 的门尼黏度主要受聚合物的结合苯乙烯含量、相对分子质量及其分布、由于支化和交联造成的凝胶含量和充油量等因素的影响。2种胶料的微观结构组成非常接近,S 试样在含油量较大情况下门尼黏度较大,这是由于其相对分子质量较大。综合来看,D 试样小分子组分的存在确实有利于改善胶料加工性能。2种胶料的门尼黏度见表6。

表6 生胶门尼黏度

项 目	试样编号	
	D	S
门尼黏度[ML(1+1.5)100 °C]	48	57
门尼黏度[ML(1+15)100 °C]	47	44
[ML(1+1.5)100 °C]-[ML(1+15)100 °C]	1	13

不同测试时间的门尼黏度差值与聚合物的相对分子质量大小、分子主链的柔性和凝胶含量等因素有关。而从[ML(1+1.5)100 °C]-[ML(1+15)100 °C]值和门尼黏度[ML(1+4)100 °C]来看,由于S 试样特大分子组分较多,较大的相对分子质量会导致较多的分子链缠结点,因此其初始门尼黏度较大,但随着测试时间的延长,链缠结点逐渐消除,其特小分子组分和较大的含油量使得其门尼黏度反而较小,所以其[ML(1+1.5)100 °C]-[ML(1+15)100 °C]值较大。

2.1.5 热稳定性

2种胶料的热失重(TG)曲线见图2,差热重量分析(DTG)曲线见图3,TG 分析见表7。可以看出,2种胶料的热稳定性基本一致,也可以看出D 试样的含油量确实较小。

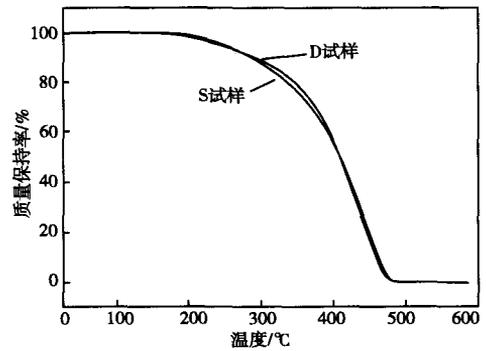


图2 生胶 TG 曲线

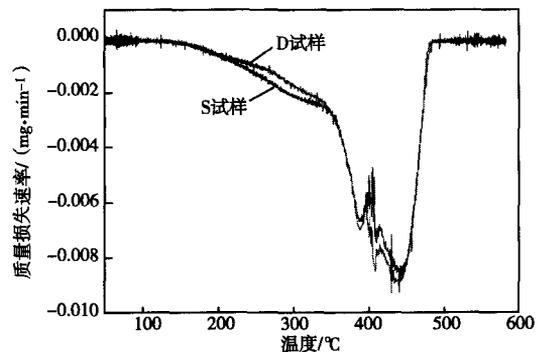


图3 生胶 DTG 曲线

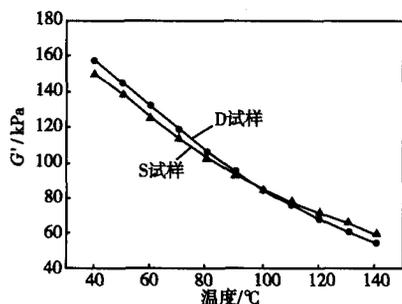
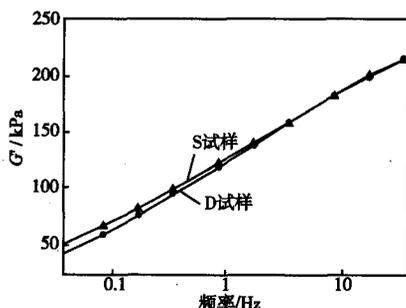
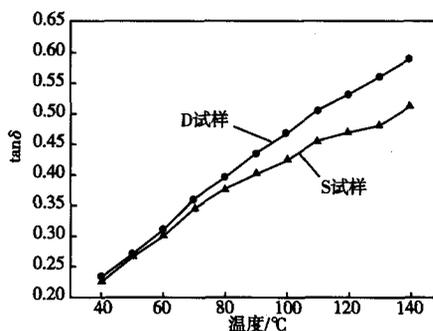
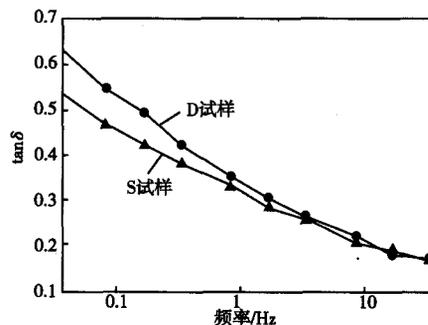
表7 生胶 TG 分析

项 目	试样编号	
	D	S
初始质量损失温度/℃	≈174	≈174
生胶质量损失开始降解温度/℃	≈350	≈350
最大质量损失速率处温度/℃	440.4	445.7
最终质量损失率/%	99.87	99.79

2.1.6 RPA2000 橡胶加工分析仪测试

生胶的 RPA2000 橡胶加工分析仪温度扫描和频率扫描结果见图 4~7, G' 和 $\tan\delta$ 分别为弹性模量和损耗因子。试验条件如下: (1) 频率扫描: 频率 0.033~33.33 Hz (温度 60 ℃, 应变 7%); (2) 温度扫描: 温度 40~140 ℃ (频率 1.67 Hz, 应变 7%)。

G' 和 $\tan\delta$ 的大小可表征胶料加工性能的优劣。可以看出, 随着温度提高, 2 种试样 G' 降低, $\tan\delta$ 增大, 说明适当提高温度可以改善其加工性能。若以剪切频率的高低表示加工工艺速度的快慢, 则工艺速度加快, 加工性能逐渐变差。S 试样的基础胶相对分子质量分布范围较大, 且充油量较大, 虽然其基础胶平均相对分子质量大, 但加工性能较好。随着温度的继续提高, 2 种试样的加工性能出现反转。

图4 生胶 G' 对温度的响应曲线图5 生胶 G' 对频率的响应曲线图6 生胶 $\tan\delta$ 对温度的响应曲线图7 生胶 $\tan\delta$ 对频率的响应曲线

2.2 混炼胶性能

2.2.1 门尼黏度

D 和 S 试样的混炼胶门尼黏度 [ML(1+4) 100 ℃] 分别为 59 和 62, 即 S 试样胶料的门尼黏度较高, 但是二者相差不大。

2.2.2 硫化特性

混炼胶硫化特性见表 8。

表8 混炼胶硫化特性

项 目	试样编号	
	D	S
门尼焦烧时间(120 ℃)		
t_5/min	73	81
t_{30}/min	16	13
硫化仪数据(151 ℃)		
$M_L/(N \cdot m)$	0.665	0.755
$M_H/(N \cdot m)$	1.600	1.830
t_{91}/min	5.68	6.22
t_{90}/min	9.70	10.65
V_{Cl}/min	25	23

可以看出, S 试样胶料由于含油量较大, 油的稀释作用更强, 胶料加工安全性更好, 正硫化时间也更长, 硫化速度稍慢。

2.2.3 流变仪分析

一般来说,通过毛细管流变仪测定混炼胶的流变性能可以预测胶料加工性能的好坏。由混炼胶的黏度曲线可以推断各胶料表观黏度随非牛顿剪切速率变化的规律。从混炼胶的流动曲线也可以看出各胶料的剪切应力随剪切速率的变化规律,还可以推断各胶料的温度敏感性、适宜的挤出温度和挤出速度。

用毛细管流变仪对混炼胶进行了挤出,其挤出的流动曲线和黏度曲线见图8和9。可以看出:S试样胶料在低剪切速率下表观黏度与D试样胶料相差不大,2种胶料停放时的形状保持均较好;但是随着剪切速率的增大,S试样胶料大相对分子质量的分子链解缠结使得其黏度大幅下降,流动性较好。由于S试样胶料充油量较大,在相同剪切速率下的剪切应力较小,易于加工。

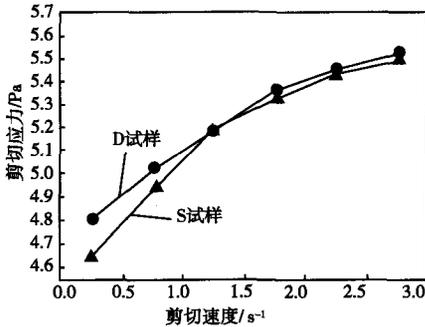


图8 混炼胶 100 °C 时流动曲线

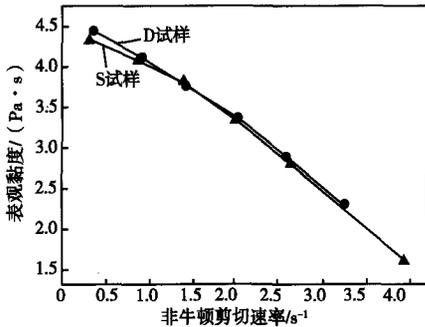


图9 混炼胶 100 °C 时黏度曲线

2种胶料在不同速度挤出时的外观见图10。可以看出,2种胶料间没有明显差异,挤出表面均比较光滑。

2.2.4 RPA2000 橡胶加工分析仪测试

用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行了应变扫描,其测试条件为应变0.7%~1256%

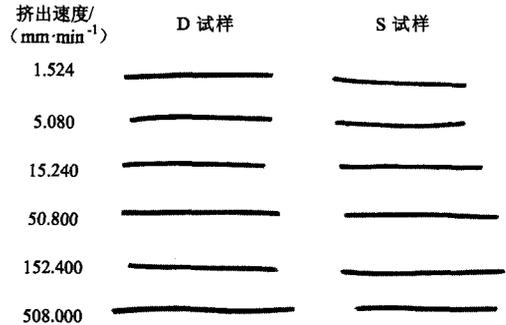


图10 混炼胶在不同速度挤出下(100 °C)的外观

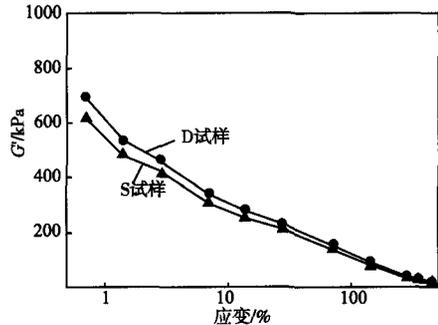


图11 混炼胶应变扫描的 G' 曲线

(温度 60 °C, 频率 1 Hz), 结果见图 11。可以看出,随着应变或剪切应力的增大,胶料的 G' 降低。混炼胶应变扫描中,在所测定的应变范围内,胶料的 $\Delta G'$ 小则表明胶料中炭黑的分散性好。可以看出,S 试样胶料的炭黑分散性优于 D 试样胶料。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶物理性能见表9。D 试样胶料由于其充油量较小且相对分子质量较小,定伸应力较低;S 试样胶料虽充油量较大,但其相对分子质量大,定伸应力和拉伸强度大;从拉断伸长率来看,充油量大的 S 试样胶料拉断伸长率小。总体来讲,2 种胶料各种物理性能差异不大。尽管 D 试样胶料的含油量小,其压缩生热仍然稍低,表明大量小分子组分的存在确实有利于降低生热。此外,小分子组分的相对分子质量仍然大于油品的相对分子质量,其对提高胶料拉断伸长率也有一定的贡献,因此 D 试样胶料拉断伸长率稍大。

2.3.2 耐屈挠龟裂性能

2 种胶料的耐屈挠龟裂性能见表 10。可以看出,D 试样胶料的耐屈挠性能最好,这得益于其定伸应力小而拉断伸长率大,或者说得益于其含油量小。

表9 硫化胶物理性能

项目	试样编号	
	D	S
邵尔 A 型硬度/度	62	62
100%定伸应力/MPa	2.09	2.30
300%定伸应力/MPa	9.90	11.5
拉伸强度/MPa	22.4	23.1
拉伸伸长率/%	611	567
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	49
回弹值/%	25	25
压缩温升/℃	33.1	33.2
阿克隆磨耗量/cm ³	0.08	0.09

2.3.3 滚动阻力

硫化胶滚动阻力测试结果见表 11。可以看出,S 试样胶料由于含油量较大,因而弹性较大,滞后损失较小,所以其滚动阻力功率损失较小。

2.3.4 动态力学性能

黏弹谱是用来表征胎面胶三大特性的常用方法。其结果与胎面胶的性能参数之间的关系已为大众所认可。黏弹性参数与胎面胶特性之间的关系见表 12,温度-tanδ 曲线见图 12,温度-G' 曲线见图 13。

表 10 耐屈挠龟裂性能

达到裂口等级时的 屈挠次数/万次	D 试样			S 试样		
	1# 试片	2# 试片	3# 试片	1# 试片	2# 试片	3# 试片
无裂口	51.0	51.0	51.0	21.0	(-)	51.0
1 级裂口	(-)	(-)	(-)	(-)	1.5	(-)
2 级裂口	(-)	(-)	(-)	22.5	6.0	(-)
3 级裂口	(-)	(-)	(-)	27.0	7.5	(-)
4 级裂口	(-)	(-)	(-)	30.0	(-)	(-)
5 级裂口	(-)	(-)	(-)	31.5	10.5	(-)
6 级裂口	(-)	(-)	(-)	34.5	12.0	(-)

注:(-)表示未到裂口等级试样已破坏。

表 11 硫化胶滚动阻力测定结果

项目	试样编号	
	D	S
变形值/mm	1.73	1.68
功率损耗值/(J·r ⁻¹)	2.59	2.48

表 12 硫化胶动态力学性能

项目	性能	预期方向	试样编号	
			D	S
60℃时的 tanδ	滚动阻力	低	0.25433	0.23737
0℃时的 tanδ	抗湿滑性	高	0.72805	0.72290
玻璃化温度(T _g)/℃	耐磨性	低	-6.1	-5.7

可以看出,S 试样胶料有较小的滚动阻力,而 D 试样胶料由于充油量较小,滚动阻力较高;由于 2 种胶料均为高结合苯乙烯含量的 SBR,其对抗湿滑性能确实非常有益;但也是因为结合苯乙烯含量较大,T_g 非常高,耐寒性能不如普通 SBR。

2.3.5 低温脆性

T_g是链段开始运动或者被冻结的温度,是塑料、

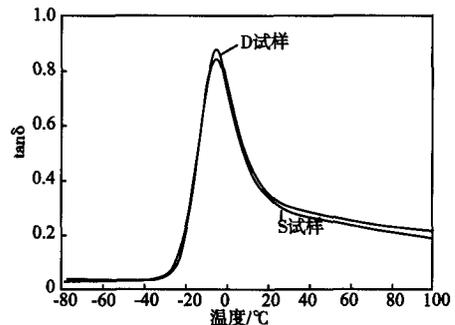


图 12 温度-tanδ 曲线

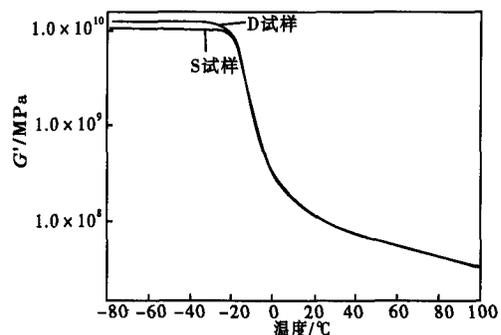


图 13 温度-G' 曲线

纤维使用的上限温度,脆化温度(T_b)是链节(比链段短)开始运动或者被冻结的温度,是塑料、纤维使用的下限温度。对于橡胶,当温度达到 T_g 已失去高弹性,实际上取 T_g 和 T_b 两者(与)之中温度较高的一个数值作为耐寒性指标。影响 T_b 的结构因素主要是分子链的柔顺性,刚性越大, T_b 越低(因为刚性链间堆砌松散,受力时链段反而有充裕的活动空间),同时 T_g 升高。2种高结合苯乙烯含量的 SBR 刚性较大,所以其 T_b 和 T_g 差值较大。

D 试样胶料虽然含油量较小,但是其含有大量的类似于增塑剂的小相对分子质量组分,其 T_b 较低。

3 结论

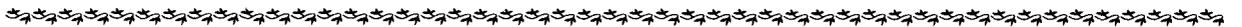
(1)单峰相对分子质量分布 SBR1739 和双峰

相对分子质量分布 SBR1739 的基础胶微观结构组成非常接近。

(2)2种胶料在相对分子质量和相对分子质量分布上有较大差别,并且含油量的差别也较大,导致2种胶料在加工性能、物理性能和动态力学性能上有差异。

(3)与采用单峰相对分子质量分布 SBR1739 相比,采用双峰相对分子质量分布 SBR1739 有利于降低胶料生热,改善胶料加工性能,提高胶料抗湿滑性能和低温性能等;相对于填充油,小分子组分对提高胶料拉断伸长率更有利。

(4)双峰相对分子质量分布 SBR1739 胶料滚动阻力较大, T_g 较高,这不能凸显双峰相对分子质量分布 ESRB 引入小分子组分的优势,也不利于降低成本。充油双峰相对分子质量分布 ESRB 的应用还需进一步研究。



行业动态

贵州省绿色高性能轮胎工程技术研究中心落户贵黔

贵州省绿色高性能轮胎工程技术研究中心日前正式在贵州轮胎股份有限公司成立。该中心将于2013年12月建成,届时中心的工程技术研发和工程化能力将达到国内先进水平。该中心将对提升我国绿色高性能轮胎行业的核心竞争力,对绿色高性能轮胎和相关行业的技术进步产生重要作用。

据介绍,该中心作为科研开发、生产、经营相结合的科技实体,建成后将通过市场化运作被构建成为贵州省绿色高性能轮胎领域的公共服务平

台,成为推动技术创新、促进技术进步、加快科技成果产业化的示范基地。该中心将依托贵州省轮胎研发与产业化优势资源,解决绿色高性能轮胎工程化与产业化关键技术问题,提升绿色高性能轮胎的工程化与产业化能力。目前,该中心针对绿色高性能轮胎,以高性能安全、跑气保用、节能减排、绿色环保、节能低阻等为目标,从材料加工工艺、轮胎结构与优化、花纹设计等层面入手,开展绿色高性能轮胎关键技术及应用研究。

宇虹

宁波4家再生橡胶企业停产搬迁

经过1年多的努力,浙江宁波再生橡胶行业的环保整治工作圆满完成。4家再生橡胶企业于2011年12月停产,其中慈溪飞兰再生橡胶有限公司实行关停,而宁波华星再生橡胶有限公司、慈溪市田央再生胶有限公司和宁波荣华再生胶有限

公司3家企业实行异地搬迁改造。这4家企业成立于20世纪80年代,由于距离村民住宅较近,生产排放的废气影响了周边村民的正常生活。为此,当地政府和环保部门采取综合整治,对企业实行关停和异地搬迁改造。

芦笛