

乳聚集成橡胶的性能研究

张新军,陈瑞军,周志峰,李花婷

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:对比研究乳聚集成橡胶(ESIBR)与乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚集成橡胶(SSIBR)的各项性能。结果表明:采用丁二烯、异戊二烯和苯乙烯3种单体利用乳液聚合法合成的ESIBR具有与ESBR相当的优良物理性能,且其抗湿滑性能和滚动阻力明显优于ESBR;与SSIBR相比,ESIBR的物理性能、耐低温性能和耐磨性能更好。ESIBR有望在半钢子午线轮胎胎面胶中单独使用,并赋予轮胎较好的抗湿滑和低滚动阻力性能。

关键词:乳聚集成橡胶;子午线轮胎;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号:TQ333 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)10-0598-06

任何单一胶种均不能同时满足所有性能要求,过去的研究思路多建立在机械共混上,以取长补短。但机械共混有其不足之处:首先,共混胶分散均匀度只能达到宏观水平,且组分间互分散通常不够稳定,微观存在严重的相分离,对胶料硫化特性和硫化胶性能会产生不利影响,各胶种自身的优异性能得不到充分发挥,不同批次胶料间易出现性能波动;其次,共混需要设备,增加工艺环节,占用劳动力并耗能;更主要的是,从技术角度考虑,共混物的性能只能平均和折中,难以实现各共混组分的最佳性能。通过化学方法直接合成的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯集成橡胶(SIBR)达到了链段级的均匀混合,有助于各组分性能的联合发挥,其性能优于3种橡胶的机械共混物,因此,SIBR用于高性能轮胎优势明显。

以前大部分观点认为,苯乙烯、异戊二烯和丁二烯3种单体的结构和活性相差很大,不宜采用选择性高的配位聚合法合成SIBR,采用乳液聚合法虽然可以使三者共聚,但不能对链段结构进行全面调节,为了精确控制分子结构,必须采用阴离子共聚法。但中国石化齐鲁石油化工股份有限公司合成橡胶厂通过技术攻关合成了具有不同微观结构的乳聚集成橡胶(ESIBR)。本工作将ESIBR与溶聚集成橡胶(SSIBR)和非充油乳聚丁苯橡胶

(ESBR)进行了各项性能的全面对比。

1 实验

1.1 主要原材料

ESIBR,苯乙烯/丁二烯/异戊二烯投料比为25/37.5/37.5,中国石化齐鲁石油化工股份有限公司合成橡胶厂小试产品;ESBR,牌号1502,苯乙烯/丁二烯投料比为23.5/76.5,中国石化齐鲁石油化工股份有限公司合成橡胶厂产品;SSIBR,苯乙烯/丁二烯/异戊二烯投料比为20/40/40,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

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;MDSC-2901型差热扫描量热(DSC)仪,美国TA公司产品;M200E型门尼粘度计和C200E型硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;DMTA-IV型粘弹谱仪,美国Rheometric Scientific公司产品;Avance-DRX-400 MHz核磁共振仪,瑞士Bruker公司产品;RPA2000型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.3 配方和混炼工艺

评价混炼胶和硫化胶性能所采用的试验配方和混炼工艺均按照GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》的规定进行。试验配方为:生胶 100,7[#]工业参比炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促

作者简介:张新军(1975—),男,山东潍坊人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事合成橡胶的性能检测与应用开发工作。

进剂 NS 1。混炼工艺采用混炼方法 B,一段混炼在密炼机中进行,初始温度为 80 ℃,转子转速为 80 r·min⁻¹,二段混炼在开炼机上进行。

1.4 测试分析

- (1)微观结构:采用核磁共振仪测定¹H 核磁共振谱,溶剂为氘代氯仿。
- (2)玻璃化温度(T_g):采用 DSC 仪测定,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,氮气气氛。
- (3)门尼粘度和门尼松弛:采用门尼粘度计测定。
- (4)硫化特性:采用硫化仪测定,试验温度 160 ℃,试验时间 1 h。
- (5)动态力学性能:生胶和混炼胶采用 RPA 仪测定;硫化胶采用粘弹谱仪测定,试验温度 -80~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,应变 0.2%,频率 10 Hz,试片厚度约为 2 mm,采用双悬臂梁测试模式。
- (6)其他性能:均按照相应国家或行业标准测定。

2 结果与讨论

2.1 生胶结构与性能

2.1.1 微观结构

各生胶的微观结构参数如表 1 所示。

表 1 各生胶的微观结构质量分数

项 目	ESIBR	SSIBR	ESBR
苯乙烯	0.272	0.223	0.256
丁二烯	0.374	0.396	0.743
1,2-结构	0.100	0.157	0.118
1,4-结构	0.274	0.239	0.625
异戊二烯	0.354	0.381	0
1,2-结构	0.026	0	0
1,4-结构	0.300	0.214	0
3,4-结构	0.028	0.167	0

从表 1 可以看出,与 ESIBR 相比,SSIBR 虽然苯乙烯结构含量稍低,但其丁二烯结构中乙烯基含量和异戊二烯结构中异丙烯基含量较高。从表 1 还可以看出,ESIBR,SSIBR 和 ESBR 中苯乙烯/丁二烯/异戊二烯结构的质量比分别为 27.2/37.4/35.4,22.3/39.6/38.1 和 25.6/74.3/0,与投料比基本吻合。

2.1.2 T_g

ESIBR,SSIBR 和 ESBR 生胶的 T_g 分别为 -40.5,-36.6 和 -49.2 ℃。可以看出,SSIBR 的 T_g 最高,这是由于 SSIBR 的苯乙烯结构含量虽然稍低,但其乙烯基和异丙烯基结构含量较高导致的。ESIBR 的 T_g 则介于 SSIBR 和 ESBR 之间。

2.1.3 门尼粘度

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;截距(k)与斜率(α)是对松弛函数的对数进行线性回归分析,由回归直线计算而得。 t,k 和 α 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、微观结构和凝胶的制约,在胶料中还受配合差异和加工条件等因素的影响。这些参数均可单独描述胶料加工性能的优劣,但应力松弛面积(A)作为这些参数的组合体,用来衡量加工性能时效果优于任何单一参数。 ΔML_1 为 $ML(1+15)_{100\text{ }^\circ\text{C}}$ 与 $ML(1+1.5)_{100\text{ }^\circ\text{C}}$ 之差,与聚合物的相对分子质量、分子主链柔性和凝胶含量等有关。

生胶的门尼粘度及门尼松弛参数如表 2 所示。

表 2 生胶的门尼粘度及门尼松弛参数

项 目	ESIBR	SSIBR	ESBR
门尼粘度[$ML(1+4)_{100\text{ }^\circ\text{C}}$]	42	49	53
ΔML_1	-8	-11	-13
t_{70}/s	9	7	8
t_{80}/s	14	9	13
α	-0.572 0	-0.695 7	-0.499 8
k	39.5	45.7	49.9
A	624	494	994

从表 2 可以看出,SSIBR 的 A 最小,最易加工;ESIBR 的 A 小于 ESBR,加工性能好于 ESBR。ESBR 的 ΔML_1 的绝对值和门尼粘度均较大,这是由于 ESBR 的丁二烯结构含量较高,主链柔顺性较好,链间容易缠结,尤其是 ESBR 的相对分子质量又较大的缘故。SSIBR 的单臂相对分子质量较小,分子链相互缠结较少,但其 ΔML_1 的绝对值也较大,这与其为锡偶联结构有关,锡-碳作用以物理吸附为主,受到外力作用时较易断开,这也是 A 较小,易于加工的原因之一。

将各生胶置于开炼机上分别塑炼 5 和 10

min,测试塑炼后生胶的门尼粘度,考察其塑炼特性,结果如表 3 所示。

表 3 塑炼后生胶的门尼粘度

塑炼时间/min	ESIBR	SSIBR	ESBR
0	42	49	53
5	41	48	50
10	38	47	47

从表 3 可以看出,各生胶经过塑炼后门尼粘度下降很小,说明 SIBR 和丁苯橡胶一样不会发生塑炼降解,也不会像异戊橡胶一样发生过炼现象。虽然混炼时锡-碳作用容易被破坏,但由于其以物理吸附为主,外力去除后很容易重新吸附,因此 SSIBR 塑炼后门尼粘度也没有大的变化。

2.1.4 混炼工艺

在密炼机中混炼时,ESBR 负荷大生热高。从电流情况看,加入炭黑等填充剂和各种小料后,3 种橡胶对炭黑的润湿速度都很快,且炭黑在橡胶中的再分散也比较快,各胶之间没有明显差异。各胶料排胶时结团性都比较好。

在开炼机上 ESIBR 的包辊性稍好于 SSIBR 和 ESBR。

2.1.5 RPA 分析

生胶的 RPA 频率(f)扫描曲线如图 1~3 所示, G' 为剪切储能模量, G'' 为剪切损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。测试条件:温度 60℃,应变 7%。

G' 大,加工性能差; $\tan\delta$ 大,加工性能好。无

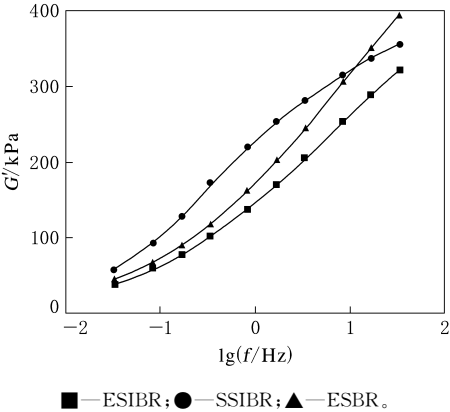
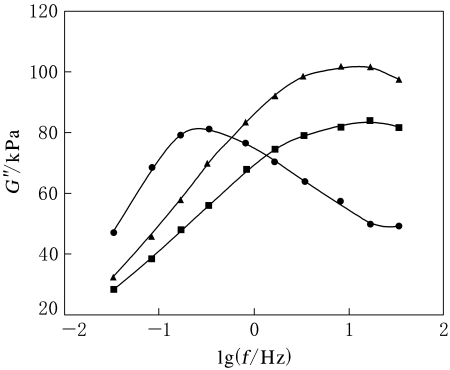
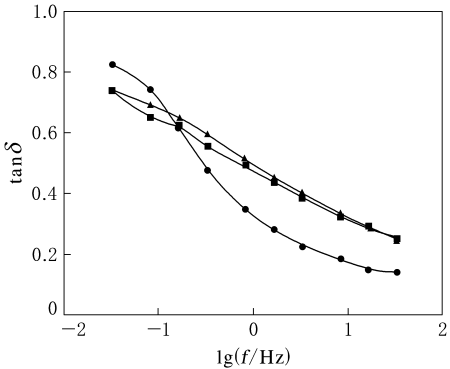


图 1 生胶的 G' -lgf 曲线



注同图 1。

图 2 生胶的 G'' -lgf 曲线



注同图 1。

图 3 生胶的 $\tan\delta$ -lgf 曲线

论在生胶还是配合胶料中,随着操作频率的提高, G' 增大, $\tan\delta$ 减小,说明随着工艺速度的加快,加工性能逐渐变差。从图 3 可以看出,SSIBR 在低加工速度下加工性能较好,但其对加工速度的敏感性较高,在较高的加工速度下加工性能不如 ESIBR 和 ESBR。这是由于 SSIBR 中 1,2-丁二烯含量和异丙烯基含量较高,低剪切频率下 $\tan\delta$ 和 G'' 较高,但随着剪切频率的升高,其弱的锡-碳偶联键断开,导致 $\tan\delta$ 迅速减小。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 门尼粘度

各混炼胶的门尼粘度及门尼松弛参数如表 4 所示。

从表 4 可以看出,所有胶料均由于生成了炭黑凝胶而出现了门尼增值效应。炭黑与橡胶形成凝胶时,分子链越长,凝胶含量越高,此外,炼胶温度升高也能提高炭黑凝胶含量。ESBR 相对分子

表 4 生胶的门尼粘度及门尼松弛参数

项 目	ESIBR	SSIBR	ESBR
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	65	67	78
$\Delta ML^{1)}$	23	18	25
t_{70}/s	6	6	6
t_{80}/s	10	8	9
α	-0.530 6	-0.735 2	-0.455 1
k	60.3	60.9	72.1
A	1 087	587	1 665

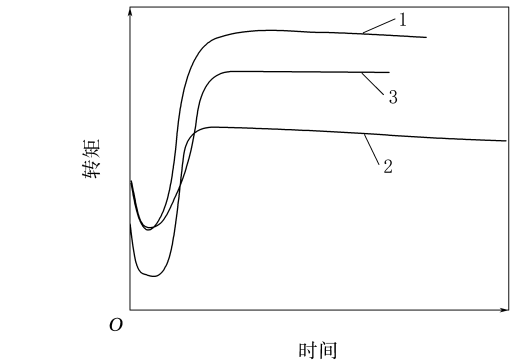
注:1)混炼胶门尼粘度与生胶门尼粘度之差。
质量较大,门尼增值也较大。

2.2.2 硫化特性

各混炼胶硫化特性如表 5 所示,硫化曲线如图 4 所示。

表 5 混炼胶的硫化特性

项 目	ESIBR	SSIBR	ESBR
门尼焦烧时间(120 ℃)/min			
t_5	51	62	64
Δt_{30}	16	15	17
硫化仪数据			
$M_L/(N \cdot m)$	0.815	0.375	0.865
$M_H/(N \cdot m)$	2.790	1.830	2.390
t_{s1}/min	4.17	5.23	5.43
t_{90}/min	10.25	8.40	11.00
V_c/min^{-1}	16	32	18



1—ESIBR;2—SSIBR;3—ESBR。

图 4 混炼胶的硫化曲线

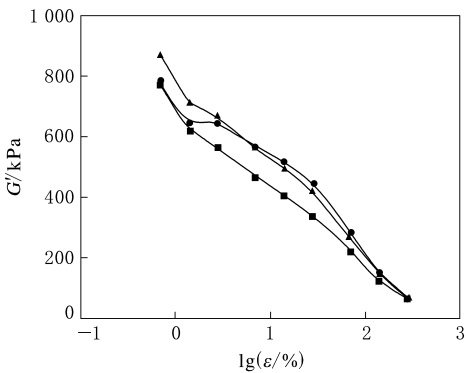
从表 5 可以看出,ESIBR 的门尼焦烧时间较短,而 SSIBR 和 ESBR 门尼焦烧时间比较接近,总体而言,3 种胶料的加工安全性能均能够得到保证。ESIBR 和 ESBR 硫化速度相当,SSIBR 硫化速度明显快于其他 2 种胶料。

从图 4 可以看出,SSIBR 出现了一定程度的硫化返原现象,使用时需多加注意。

2.2.3 RPA 分析

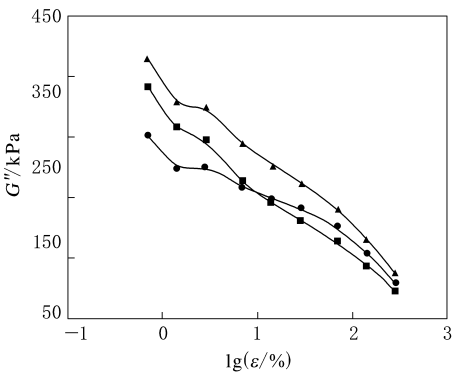
混炼胶的 RPA 应变(ϵ)扫描曲线如图 5~7 所示。测试条件:频率 1 Hz,温度 60 ℃。

从图 5~7 可以看出,随着应变的增大,胶料的 G' 和 G'' 减小, $\tan\delta$ 在达到某一特定值后迅速增大。



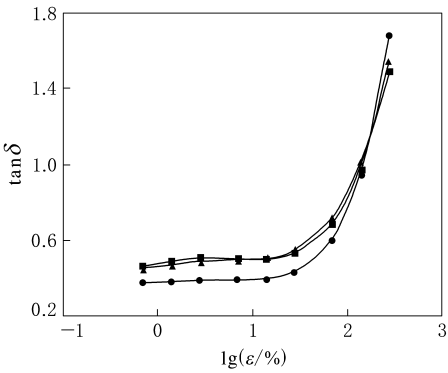
注同图 1。

图 5 混炼胶的 G' -lg ϵ 曲线



注同图 1。

图 6 混炼胶的 G'' -lg ϵ 曲线



注同图 1。

图 7 混炼胶的 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线

对于混炼胶,应变扫描中, G' 与口型膨胀有关, G' 越大,口型膨胀率越大,半成品尺寸稳定性越差。从图5可以看出:ESBR的口型膨胀率较大;SSIBR的口型膨胀率随应变的增大先迅速增大,当进一步增大应变时,由于锡-碳键断开,SSIBR的口型膨胀率降低到ESIBR的水平。

在所测应变范围内, $\Delta G'$ 小表明胶料中炭黑的分散性优。从图5可以看出,2种SIBR中炭黑的分散性优于ESBR。应变扫描的 $\tan\delta$ 也与炭黑分散性有关,混炼胶中炭黑分散性越好,炭黑与橡胶的结合量越大, $\tan\delta$ 值相应地越大,因此可用混炼胶应变扫描的 $\tan\delta$ 值表征炭黑分散性的优劣。结合图7来看,ESIBR的炭黑分散性优于SSIBR。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表6所示。

表6 硫化胶(160℃×30 min)的物理性能

项 目	ESIBR	SSIBR	ESBR
邵尔 A 型硬度/度	72	68	70
100%定伸应力/MPa	4.13	3.83	3.42
300%定伸应力/MPa	19.8	18.4	18.3
拉伸强度/MPa	20.8	20.0	25.5
拉伸伸长率/%	318	327	394
拉伸永久变形/%	6	5	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	49	59
回弹值 ¹⁾ /%	43	36	49
压缩疲劳温升 ²⁾ /℃	34.35	29.75	39.45
阿克隆磨耗量/cm ³	0.085	0.111	0.086
100℃×24 h 热老化后			
邵尔 A 型硬度变化/度	+4	+4	+6
拉伸强度变化率/%	-7	-2	-9
拉伸伸长率变化率/%	-35	-18	-39
100℃×48 h 热老化后			
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+5	+8
拉伸强度变化率/%	-6	-16	-22
拉伸伸长率变化率/%	-40	-26	-51

注:1)硫化时间为35 min;2)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55℃。

从表6可以看出,ESIBR物理性能总体优于SSIBR,尤其是定伸应力、撕裂强度和弹性;但SSIBR压缩疲劳温升较低,这是由于其苯乙烯含量较低且偶联导致分子自由末端减少的缘故。与ESBR相比,ESIBR的定伸应力和硬度稍高,压缩

疲劳温升稍低,耐磨性能较好,其余性能稍差,其中耐磨性能好得益于较高的硬度和回弹值。

从表6还可以看出,ESIBR的耐老化性能逊于SSIBR,但稍优于ESBR。

2.3.2 动态力学性能

从分子运动学观点看, T_g 是冻结链段运动的最低温度。橡胶弹性主要通过链段运动实现,链段冻结时橡胶弹性消失,因此 T_g 应为橡胶使用的最低温度。对于胎面胶而言,低的 T_g 意味着良好的耐寒性能和耐磨性能。 T_g 与聚合物的结构有着密切的关系。影响 T_g 的内部因素有很多,如聚合物主链的化学结构、取代基的空间位阻、侧链的柔性、分子间作用力等。滚动阻力是轮胎滚动引起橡胶重复运动的结果,该运动是60~80 Hz的低频运动;湿地抓着力是行驶过程中胎面与道路表面产生的摩擦阻力,该运动发生在胎面或者靠近胎面的地方,当路面粗糙时,运动频率很高,达 $10^4\sim10^6$ Hz,滚动阻力和湿地抓着力性能与轮胎胎面胶不同频率的运动有关。从高聚物弹性和动态力学性能出发将频率转化为温度,采用时-温等效原理,可得到 $\tan\delta$ -温度曲线。粘弹谱是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认可,通常采用60℃下的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力,数值越低,滚动阻力越低;采用0℃下的 $\tan\delta$ 表征湿牵引性能和湿地操纵性能,数值越高越好。硫化胶的动态力学性能参数如表7所示。

表7 硫化胶动态力学性能参数

项 目	ESIBR	SSIBR	ESBR
$\tan\delta$			
60℃	0.184 0	0.168 7	0.193 7
0℃	0.381 3	0.820 7	0.273 5
$T_g/℃$	-17.8	-4.2	-24.3

从表7可以看出,ESIBR的滚动阻力和抗湿滑性能均不如SSIBR,尤其是抗湿滑性能差距较大,但优于ESBR。SIBR的抗湿滑性能来源于分子链中的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚段或苯乙烯-丁二烯共聚段,共聚段中乙烯基、异丙烯基和苯侧基有利于提高聚合物的抓着性能;SSIBR高的乙烯基和异丙烯基含量更是体现出了极大的优势。硫化胶较高温度(60~70℃)下的滞后性能

与分子链末端有关,表现为链末端效应;当整个大分子链弹性运动时,分子链末端受网络束缚较少,不易恢复至原位,吸收的能量不能全部释放。SSIBR 通过偶联减少了分子链末端数目,因此大幅度降低了滚动阻力,此外其较低的苯乙烯含量也对降低滚动阻力有益。

从表 7 中 T_g 数据来看,ESIBR 相对于 SSIBR 具有更好的耐磨和耐寒性能,温度适用范围更大。SIBR 的耐低温性能源自丁二烯或异戊二烯均聚段,均聚段中丁二烯发生 1,2-聚合生成的乙烯基或异戊二烯发生 3,4-聚合生成的异丙烯基越少,该段的 T_g 越低,SIBR 所能承受的最低温度也越低,而 ESIBR 恰好呈现此种微观结构。

3 结论

- (1)SSIBR 乙烯基含量和异丙烯基含量可以调节得非常高,从而导致其 T_g 较高。
- (2)SSIBR 最易加工,ESIBR 次之,ESBR 最

- 差。ESIBR 的炭黑分散性优于 SSIBR。
- (3)低丁二烯含量的 ESIBR 在开炼机上具有较好的包辊性能,而 ESBR 在密炼过程中负荷大、生热高。
 - (4)ESIBR 的门尼焦烧时间稍短,SSIBR 的硫化速率较大。
 - (5)ESIBR 物理性能总体优于 SSIBR,尤其是定伸应力、撕裂强度和回弹值较高,耐磨性能较优。SSIBR 的压缩生热性能较好。
 - (6)ESIBR 的滚动阻力和抗湿滑性能逊于 SSIBR,但远优于 ESBR。与 SSIBR 相比,ESIBR 耐磨和耐低温性能更好。

(7)ESIBR 有望单独用于半钢子午线轮胎胎面胶中,而不必为提高耐寒性能与顺丁橡胶(BR)并用,实现了真正的微观混合和工艺设备简化,赋予轮胎较好的抗湿滑性能和滚动阻力,其抗湿滑性能同与 BR 并用的 SSIBR 相比并不一定处于劣势。

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Properties of Emulsion Polymerized Styrene-Isoprene-Butadiene Rubber

ZHANG Xin-jun, CHEN Rui-jun, ZHOU Zhi-feng, LI Hua-ting
(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The properties of emulsion polymerized styrene-isoprene-butadiene rubber (ESIBR), emulsion polymerized styrene-butadiene rubber (ESBR) and solution polymerized styrene-isoprene-butadiene rubber (SSIBR) were studied and compared. The results showed that the physical properties of ESIBR were as good as that of ESBR, and ESIBR had better wet skid resistance and rolling resistance. Compared with SSIBR, ESIBR had better physical properties, low-temperature resistance and abrasion resistance. ESIBR could be used in tread compounds of steel belted radial tire, and provided good wet skid resistance and low rolling resistance.

Key words: emulsion polymerized styrene-isoprene-butadiene; radial tire; wet skid resistance; rolling resistance

泄气保用轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

由德州玲珑轮胎有限公司申请的专利(公开号 CN 202641266U, 公开日期 2013-01-02)“泄气保用轮胎”,涉及的跑气保用轮胎具有胎里帘布层与气密层,以及由自补胶排列组成的防漏

层。该跑气保用轮胎在充气状态下被刺穿后,防漏层的自补胶在内压作用下可迅速流动并填充到轮胎的刺穿孔处,避免了轮胎短时间内失压,防止发生影响轮胎正常使用甚至造成安全事故的情况。

(本刊编辑部 马 晓)