

不同防护体系的星形溶聚丁苯橡胶耐老化性能研究

王丽丽^{1,2}, 张新军³, 陈名行³, 姜云平³, 李花婷³

(1. 中国石化北京北化院燕山分院, 北京 102500; 2. 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500; 3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究 3 种防老剂对星形溶聚丁苯橡胶(SSBR)耐老化性能的影响。结果表明:在 SSBR 中加入少量防老剂即可获得良好的热氧稳定性;采用防老剂 X 或 Z 的 SSBR 热氧稳定性较好;防老剂 X 在 SSBR 中的应用效果较好,其适宜用量为 0.4 份。

关键词:溶聚丁苯橡胶;防老剂;耐老化性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)06-0349-04

目前高性能轮胎胎面胶中使用的溶聚丁苯橡胶(SSBR)多为高乙烯基产品,由于其主链饱和度高,且较多的侧乙烯基具有惰化作用,因此其稳定性较好,加入少量的防老剂即可获得很好的防护效果。目前有关高乙烯基 SSBR 用防老剂的研究较少。本工作主要研究采用不同防护体系的高乙烯基星形 SSBR 经过老化后的结构与性能变化。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR 胶液,乙烯基质量分数为 0.60,北京燕山石油化工股份有限公司合成橡胶厂产品;酚酯并用型复配防老剂 X 和 Y,自制;酚类防老剂 Z,天津利安隆有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表 1。

表 1 试验配方

防老剂	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
品种	X	X	X	Y	Y	Y	Z
用量/份	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.5

注:SSBR 用量为 100 份。

作者简介:王丽丽(1979—),女,山西朔州人,中国石化北京北化院燕山分院工程师,硕士,主要从事高分子材料的复合改性研究。

1.3 主要试验设备

SK-160 型两辊开炼机,上海双益橡塑机械厂产品;401A 型老化箱,南通宏大实验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

将防老剂充分溶解于己烷/环己烷混合溶剂中,然后加入到 SSBR 胶液中充分搅拌。在装有胶液和防老剂的混合溶液中通入水蒸气,把胶液中的有机溶剂去除,再在两辊开炼机上脱除水分(开炼机辊筒温度为 100 ℃),得到 SSBR 胶块。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度与凝胶质量分数

生胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]和凝胶质量分数(m_R)测试结果见表 2。表中 α 为松弛

表 2 生胶的门尼粘度与凝胶质量分数

项 目	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
门尼粘度	117	111	97	104	96	95	102
α	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8
k	108.5	102.7	90.0	96.9	88.9	95.4	101.9
t_{70}/s	5	5	5	5	5	5	5
t_{80}/s	8	8	8	8	8	7	8
$m_R \times 10^2$	0.044	0.020	0.039	0.039	0.026	0.036	0.024

曲线斜率, k 为截距。

从表 2 可以看出:采用防老剂 X 或 Y 的胶料门尼粘度随防老剂用量的增大而逐渐减小,且防老剂 Y 胶料的门尼粘度小于相同用量防老剂 X 胶料;无论采用何种防老剂,试样中都基本不含凝胶。

2.2 热氧老化稳定性

采用不同防老剂的胶料在 120 ℃下经不同时间老化后颜色基本不变,其门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]测试结果见表 3。

表 3 老化时间对生胶门尼粘度的影响

老化时间/d	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
0	117	111	97	104	96	95	102
2	117	114	114	119	90	95	107
4	110	107	108	119	138	105	103
6	105	105	105	137	160	109	101
8	102	102	102	155	172	125	100

从表 3 可以看出,采用防老剂 X 或 Z 的胶料门尼粘度随老化时间的延长而先小幅增大再缓慢减小(D1 试样除外)。分析认为:刚开始老化阶段,胶料受热,或由于消除了某些缺陷或由于链增长,导致门尼粘度稍有增大;但是随着老化时间的延长,出现了热氧老化,此时以断链为主,因此各胶料的门尼粘度出现一定程度的下降,并且在受热过程中,偶联的碳-锡键会断开,都可能导致门

尼粘度减小;如果继续延长老化时间,在老化后期会以交联为主,生胶门尼粘度可能会增大。采用防老剂 Y 的胶料即出现此现象,随着老化时间的延长,门尼粘度不断增大,甚至是大幅升高。从此方面讲,防老剂 X 的防护效果优于防老剂 Y。

采用不同防老剂的胶料在 120 ℃下经不同时间老化后生胶的凝胶质量分数测试结果见表 4。

表 4 老化时间对生胶凝胶质量分数的影响 10⁻²

老化时间/d	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
0	0.044	0.020	0.039	0.039	0.026	0.036	0.024
2	0.320	0.254	0.063	63.100	100	44.160	0.066
4	0.375	0.263	0.253	89.460	100	95.930	0.141
6	1.120	0.340	0.241	100	100	100	0.355
8	2.022	1.126	0.411	100	100	100	0.304

从表 4 可以看出:采用防老剂 X 的试样经过 8 d 老化后其凝胶质量分数仍很低,且随着防老剂用量的增大,凝胶增加量更少,即试样稳定性更高;单独采用防老剂 Z 的试样凝胶质量分数增大的更少,120 ℃老化 8 d 后凝胶质量分数仍小于 0.01;而采用防老剂 Y 的胶料老化后即出现分子链的交联,凝胶质量分数明显增大,甚至全部是凝胶,这与其门尼粘度的变化相对应。

未老化试样的凝胶液相色谱(GPC)测试结果见表 5。表中 M_p 为峰值重均相对分子质量; D 为

表 5 未老化试样的 GPC 测试结果

项 目	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
M_p							
p1 峰	1 214 820	1 281 430	1 275 193	1 272 636	1 269 356	1 267 721	1 300 580
p2 峰	327 264	347 600	342 238	347 118	343 834	343 940	347 875
D	3.71	3.69	3.73	3.67	3.69	3.69	3.74
$A/\%$							
p1 峰	42.83	43.05	42.96	46.08	45.69	45.76	31.61
p2 峰	57.17	56.95	57.04	53.92	54.31	54.24	68.39
M_w	702 700	750 539	742 925	783 979	767 889	767 917	649 985

平均偶联臂数, $D=M_{pc}/M_{pl}$,其中 M_{pc} 为偶联峰处重均相对分子质量, M_{pl} 为单臂峰处重均相对分子质量; A 为峰面积; M_w 为重均相对分子质量。

从表 5 可以看出,采用不同防老剂的试样相对分子质量和平均偶联臂数基本一致,但是采用

防老剂 Z 的试样偶联效率较低。偶联效率提高,可以减少活性游离末端含量,从而降低滚动阻力。从这个角度讲,使用防老剂 Z 并不合适。采用防老剂 X 或 Y 的试样重均相对分子质量均在 70 万以上,有的甚至接近 80 万,而采用防老剂 Z 的试

样重均相对分子质量只有约 65 万。GPC 测试结果与凝胶含量测试结果相结合仍难以解释试样门尼粘度的不同。

采用不同防老剂的胶料在 120 ℃下经不同时间老化后试样的平均偶联臂数、峰值重均相对分子质量及偶联效率测试结果见表 6~8。

表 6 老化时间对试样 D 的影响

老化时 间/d	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
0	3.71	3.69	3.73	3.67	3.69	3.69	3.74
2	3.68	3.66	3.70	0	0	0	—
4	1.94	1.96	2.17	0	0	0	1.96
6	1.95	1.95	2.01	0	0	0	2.04
8	1.87	1.82	1.89	0	0	0	2.01

表 7 老化时间对试样 M_p 的影响

老化时间/d	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
0	1 214 820	1 281 430	1 275 193	1 272 636	1 269 356	1 267 721	1 300 580
	327 264	347 600	342 238	347 118	343 834	343 940	347 875
2	1 247 747	1 260 877	1 284 192	226 861	106 174	378 843	337 334
	339 272	344 568	347 430				
4	679 080	708 167	739 903	334 025	95 285	348 888	708 333
	349 443	361 766	340 288				361 420
6	711 671	711 671	710 278	34 496	666	363 533	711 671
	365 139	365 139	353 073		427		348 002
8					155		
	687 066	648 172	648 172	385 979	390 245	193 918	687 066
	367 398	356 253	342 760	648	411	638	341 472

表 8 老化时间对试样偶联效率的影响 %

老化时 间/d	试样编号						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
0	42.83	43.05	42.96	46.08	45.69	45.76	31.61
2	27.96	27.5	30.27	0	0	0	—
4	20.35	20.65	21.77	0	0	0	17.43
6	19.96	16.38	20.04	0	0	0	15.24
8	18.12	19.1	17.66	0	0	0	15.28

因此仅能测得未交联部分的相对分子质量以及分子链断裂时裂出的极小相对分子质量组分,可测得试样相对分子质量迅速下降;④受热断开的碳-锡键未在放置过程中自动恢复,至少是未能全部恢复。

从表 6~8 可以看出:①采用防老剂 X 的试样老化后凝胶含量仍很少,测得相对分子质量可以认为是其真实反映,在热作用下锡偶联的碳-锡键发生了部分断链,使得偶联效率和平均偶联臂数发生变化,但在 120 ℃下经过 8 d 老化后仍能保持一定的偶联,而且未偶联部分的相对分子质量基本保持稳定;②采用防老剂 Z 的试样与采用防老剂 X 的试样相似,平均偶联臂数保持较好,但其偶联效率下降幅度大于采用防老剂 X 的试样;③采用防老剂 Y 的试样老化后凝胶含量急剧增大,即老化交联严重,甚至全部凝胶化,如 D4 试样老化 2 d 后过滤掉凝胶的剩余试样已经不存在偶联,表明在此温度下也伴随着碳-锡键的断裂,随着老化时间的延长,分子链迅速老化交联,

3 结论

与顺丁橡胶相比,SSBR 由于其乙烯基含量高, α -氢含量低,因此其稳定性较好,采用少量防老剂即可获得良好的热氧稳定效果。SSBR 在长期保存中可保持颜色稳定,但是外表的稳定不能完全代表体系的稳定。从试验来看,在一定的老化条件下其宏观结构和微观结构都会发生改变。采用防老剂 X 或单独使用防老剂 Z 后,胶样的稳定性较好。整体来看,防老剂 X 在 SSBR 中的应用效果较好,其适宜用量为 0.4 份。

Aging Resistance of Star Shaped Solution Polymerized Styrene Butadiene Rubber with Different Antioxidants

WANG Li-li^{1,2}, ZHANG Xin-jun³, CHEN Ming-xing³, JIANG Yun-ping³, LI Hua-ting³

[1. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch, Beijing 102500, China; 2. Rubber and Plastic National Engineering Research Center (RPNERC), Beijing 102500, China; 3. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China]

Abstract: The effect of three antioxidants on the aging resistance of star shaped solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) was investigated. The results showed that addition of small amount of antioxidant in SSBR could provide good thermal-oxidative stability, especially, with antioxidant X or Z. The application effect of antioxidant X in SSBR was better and its suitable addition level was 0.4 phr.

Key words: solution polymerized styrene butadiene rubber; antioxidant; aging property

米塔斯土方工程机械轮胎系列增新品

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015年4月14日报道:

米塔斯在2015年4月20—25日于法国巴黎举办的建设和材料工业设备和技术国际展览会(INTERMAT)上推出一款 ERL-30 土方工程机械轮胎(见图1)。



图1 ERL-30 土方工程机械轮胎

该公司表示,新 Mitas 29.5R25 ERL-30 轮胎将于2015年6月初在全球销售。

ERL 轮胎用于采矿作业的装载机、推土机和平土机。米塔斯称 29.5R25 ERL-30 轮胎的全钢子午线结构设计特别适用于大型轮式装载机,如 Liebherr L 580 和 Caterpillar 980。

“米塔斯在捷克共和国兹林工厂已大量投资

工业车辆轮胎生产设施。ERL-30 的范围扩展证明我们将发展壮大工业车辆轮胎部分。”公司销售和营销主管 Andrew Mabin 说。

该公司表示,部分规格 Mitas 工程机械轮胎在西伯利亚露天矿经受了非常严峻的考验,证明其性能可与优质品牌相媲美。

米塔斯将在 INTERMAT 上推出的土方工程机械轮胎规格包括:23.5R25 201A2 ERL-50 TL MI, 29.5R25 208A2 ERL-30 TL MI, 750/65R25 190B ERD-30 TL MII 和 26.5R25 193B ERD-40 TL MI。

该公司称, Mitas 26.5R25 193B ERD-40 自2012年5月在俄罗斯装配于沃尔沃 A35D 自卸车上进行 JSC“Tuchkovsky KSM”测试。经过11 000多个小时连续测试运行,状态良好。

ERL-30 的胎面花纹特别耐磨损,设计适合软硬地形混合条件。整个 ERL/ERD 系列均为钢丝增强胎体和钢丝束束层的子午线轮胎,可翻新。该系列土方工程机械轮胎通过改变胎面设计和功能适应各种越野路面。

Mitas ERL 轮胎适合装载机和平土机械, ERD 轮胎适用于运输车辆,包括轮式装载机、推土机及平土机、翻斗车和铲运机。

(吴淑华摘译 李静萍校)