

溶聚丁苯橡胶挤出畸变行为的研究

张昊,董彬,孙显茹,吴其晔*

(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)

摘要:研究两种不同结构的溶聚丁苯橡胶(SSBR-T2003和SSBR-2305)生胶及混炼胶的挤出畸变行为及机理。结果表明:两种生胶挤出时均发生整体挤出畸变,其中SSBR-2305的畸变更严重,这与该胶料相对分子质量大、分子链结构为端基锡偶联有关,而畸变根源来自于口模入口区强烈的拉伸流动失稳。填充炭黑可显著改善SSBR熔体的挤出流变性能,抑止整体畸变。炭黑的加入不仅降低了胶料的熵弹性,同时有稳定入口区流场的作用。SSBR-2305混炼胶在高剪切速率下出现类似第二光滑挤出现象。

关键词:溶聚丁苯橡胶;炭黑;混炼胶;流变性能;挤出畸变

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)03-0140-07

溶聚丁苯橡胶(SSBR)是综合性能较好的新型轮胎胎面材料,与传统的胎面材料相比,具有滚动阻力低、抗湿滑性能好、冰雪路面抓着力性强等优点。近年来,国外对丁苯橡胶及其混炼胶的流变性能进行了系统的研究^[1-2],国内也做了不少工作^[3-6],但是对SSBR的挤出畸变行为研究很少。本工作选用两种结构和相对分子质量有较大差别的国产SSBR(牌号分别为T2003和2305),采用恒速型双筒毛细管流变仪对比分析两种生胶及混炼胶的挤出畸变行为,为实际生产挤出工艺提供参考。

1 实验

1.1 原材料

SSBR,牌号T2003,上海高桥石油化工公司产品;牌号2305,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品。炭黑N330,平均粒径为29 nm,DBP吸油值为 $1.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR(变牌号) 100,炭黑N330 50。

1.3 设备与仪器

X(S)K-160型开炼机,上海机械技术研究所

产品;XSS-300型Haake转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;RH2000恒速型双筒毛细管流变仪,英国Bohlin公司产品;尼康SMA1500型体视显微镜,日本尼康公司产品。

1.4 试样制备

胶料在转矩流变仪中进行混炼,温度为 40°C ,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。首先将60%~80%的胶料投入密炼机,密炼一段时间后分次加入炭黑N330,混合均匀后再加入剩余胶料(SSBR-T2003混炼8 min,SSBR-2305混炼9 min)。混炼胶采用开炼机压片冷却待用。

1.5 性能测试

流变性能采用双筒毛细管流变仪进行测试,仪器设定温度为 110°C ,挤出段数为10,挤出温度为 110°C ,1~10段对应的表观剪切速率($\dot{\gamma}$)分别为15,26,45,77,132,227,391,674,1161和 2000 s^{-1} ,口模直径为2 mm,长口模 L/D 为16/2,零长口模 L/D 为0.4/2。挤出物外观采用显微镜进行观察,放大倍数为20。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

SSBR的理化分析结果如表1所示。

2.2 生胶性能

2.2.1 挤出物外观

图1所示为不同剪切速率下两种生胶的零长口模挤出物外观。从图1可以看出,在较低剪切

作者简介:张昊(1987—),男,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料流变学方面的研究。

*通信联系人

表 1 SSBR 的理化分析结果

项 目	SSBR-T2003	SSBR-2305
偶联状态	无偶联	锡偶联
结合苯乙烯质量分数	0.255	0.250
顺式 1,4-结构质量分数	0.370 3	0.266 7
反式 1,4-结构质量分数	0.494 4	0.412 4
1,2-结构质量分数	0.135 2	0.320 8
重均相对分子质量 $\times 10^{-5}$	1.86	4.27
相对分子质量分布指数	2.25	1.90
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	43.5	65.0

速率下,SSBR-T2003 熔体基本可以正常挤出,挤出物表面出现轻微畸变,而 SSBR-2305 挤出物出现严重的整体挤出破裂。随着剪切速率的增大,SSBR-T2003 挤出物出现螺旋畸变,最后出现整体破裂,而 SSBR-2305 挤出物整体破裂现象更加严重。由于零长口模的长径比极小,因此可以判断这种畸变产生的扰动源位于口模入口区。入口区流道直径急剧变化处存在强烈拉伸流场,流速

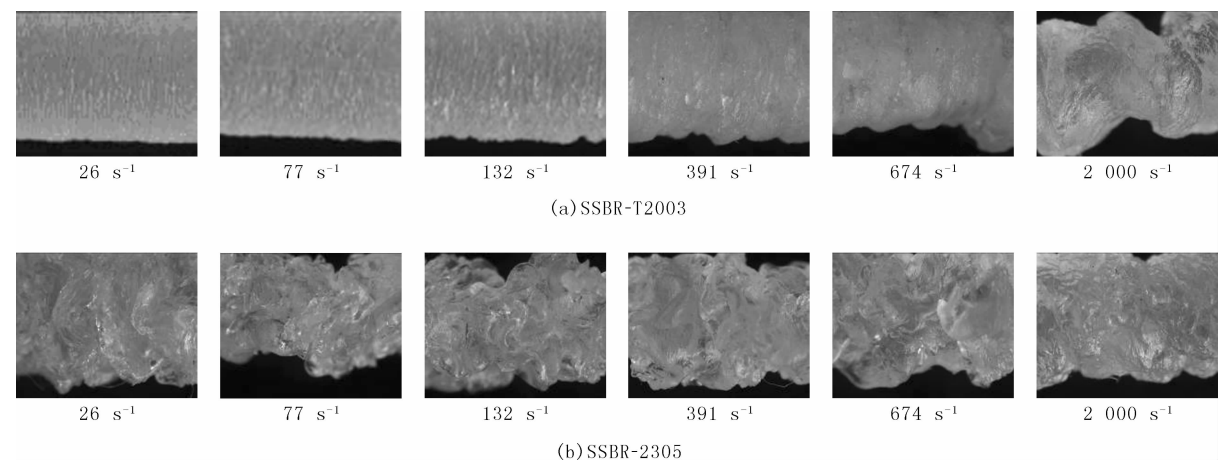


图 1 不同剪切速率下两种生胶的零长口模挤出物外观

增大时会造成流线断裂,发生拉伸流动失稳,使流场紊乱,挤出物产生畸变。对比两种生胶,SSBR-2305 的入口扰动尤其强烈,这与 SSBR-2305 的相对分子质量高、分子链呈支化结构、熔体弹性大有关。SSBR-T2003 的相对分子质量低,分子链基本为线形,入口区扰动相对较轻,低速挤出时畸变主要发生在表面区域,只是在高速挤出时才出现整体畸变。

图 2 所示为不同剪切速率下两种生胶的长口模挤出物外观。从图 2 可以看出,总体畸变规律与图 1 基本一致。长口模有与零长口模相同的入口区,胶料从长口模挤出时经受同样的入口扰动,而后流经具有一定长径比的口模使扰动得到部分松弛,挤出胀大比零长口模小。但挤出物外观与零长口模挤出物相比没有本质变化,这表明两种生胶的畸变扰动源确实位于口模入口区。

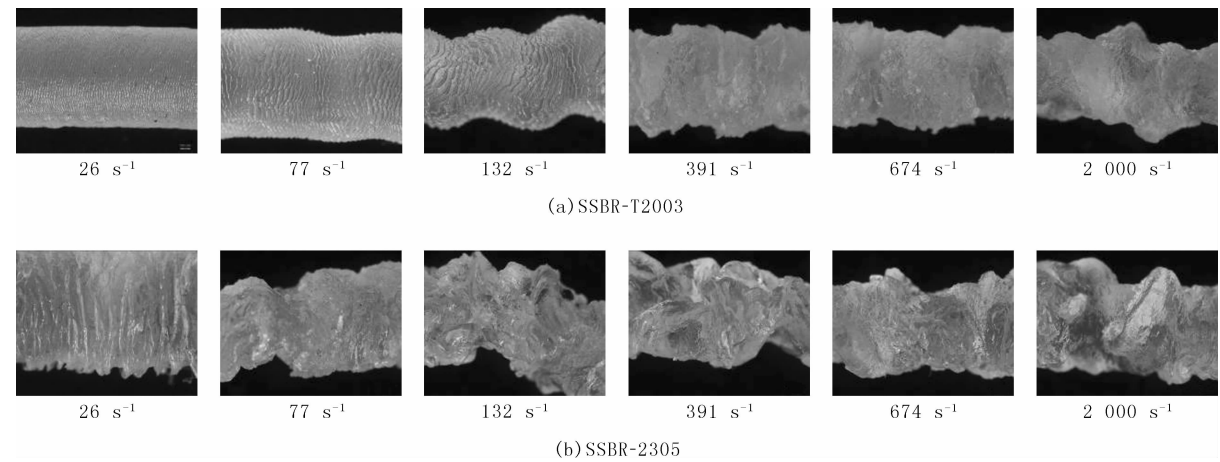
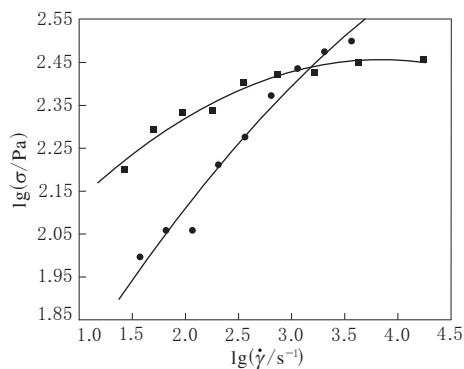


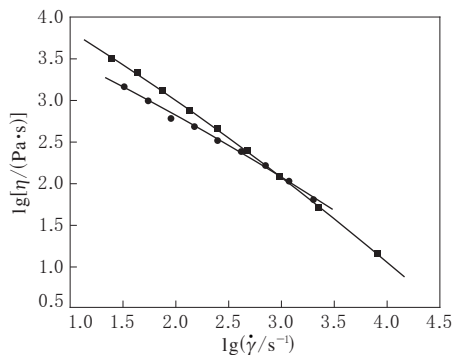
图 2 不同剪切速率下两种生胶的长口模挤出物外观

2.2.2 粘弹性能

两种生胶的剪切应力(σ)- $\dot{\gamma}$ 和剪切粘度(η)- $\dot{\gamma}$ 曲线如图3所示。



(a) 流动曲线



(b) 粘度曲线

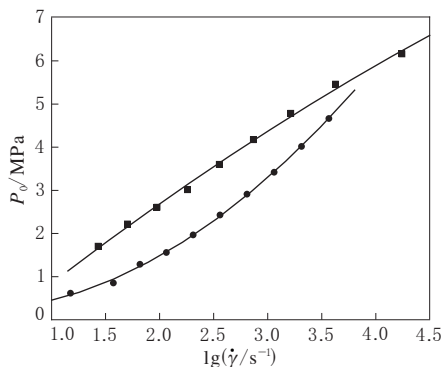
●—SSBR-T2003; ■—SSBR-2305。

图3 两种生胶的 $\lg\sigma$ - $\lg\dot{\gamma}$ 和 $\lg\eta$ - $\lg\dot{\gamma}$ 曲线

从图3可以看出,两种生胶均为假塑性流体。低剪切速率下SSBR-2305的粘度大,与该胶种相对分子质量大有关(零剪切粘度大);高剪切速率下SSBR-2305的粘度反而比SSBR-T2003小,这表明SSBR-2305的非牛顿性更强,粘度对剪切速率的依赖性大。这与SSBR-2305分子链的锡偶联结构有关,在高剪切速率下锡偶联分子中的Sn—C键有可能发生断裂,支化结构破坏,相对分子质量降低,这些结构变化可能导致粘度减小。从图3(a)可以看出,SSBR-T2003的曲线斜率较大,在高、低剪切速率区斜率变化小,这说明SSBR-T2003与口模壁的界面状态在不同速率下没有大的变化。SSBR-2305的曲线斜率相对较小,且在高剪切速率区的斜率明显小于低剪切速率区,曲线几乎与横坐标轴平行,表明在不同速率范围内SSBR-2305熔体在口模壁的界面状态不同,

高剪切速率时界面有可能发生滑动。

可以通过测量挤出胀大比和口模入口压力降(P_0)来比较两种生胶的弹性。因生胶挤出物外观不规则,胀大比不易准确测量,故此处采用 P_0 (即入口压力损失)来表征熔体弹性。两种生胶的 P_0 - $\lg\dot{\gamma}$ 曲线如图4所示。



注同图3

图4 两种生胶的 P_0 - $\lg\dot{\gamma}$ 曲线

从图4可以看出,与SSBR-T2003相比,SSBR-2305的 P_0 更大,说明生胶的弹性更大,因此SSBR-2305的挤出畸变更加严重。SSBR-2305的弹性强,这与其相对分子质量大且分子链呈支化结构有关。

2.3 混炼胶性能

2.3.1 挤出物外观

不同剪切速率下两种混炼胶的零长口模挤出物外观如图5所示。从图5可以看出,SSBR-T2003混炼胶挤出物表面较光滑、整体平直、未发生整体扭曲,这表明炭黑的加入能够稳定入口区流场,使拉伸形变减弱,整体畸变减轻。SSBR-2305混炼胶挤出时也未发生整体扭曲,但挤出物表面粗糙,在低剪切速率挤出时的表面畸变反而比高剪切速率挤出时严重。由于零长口模的长径比极小,这种现象还是发生在入口区,可能的原因:一是高剪切速率下锡偶联分子中的Sn—C键有可能发生断裂,支化结构被破坏,相对分子质量降低;二是对于粘度大的胶料,炭黑对流场的稳定能力较弱,只有在较高剪切速率下炭黑粒子才能沿流线定向运动,使流场得以稳定。

不同剪切速率下两种混炼胶的长口模挤出物外观如图6所示。对于长口模,既需要考虑入口

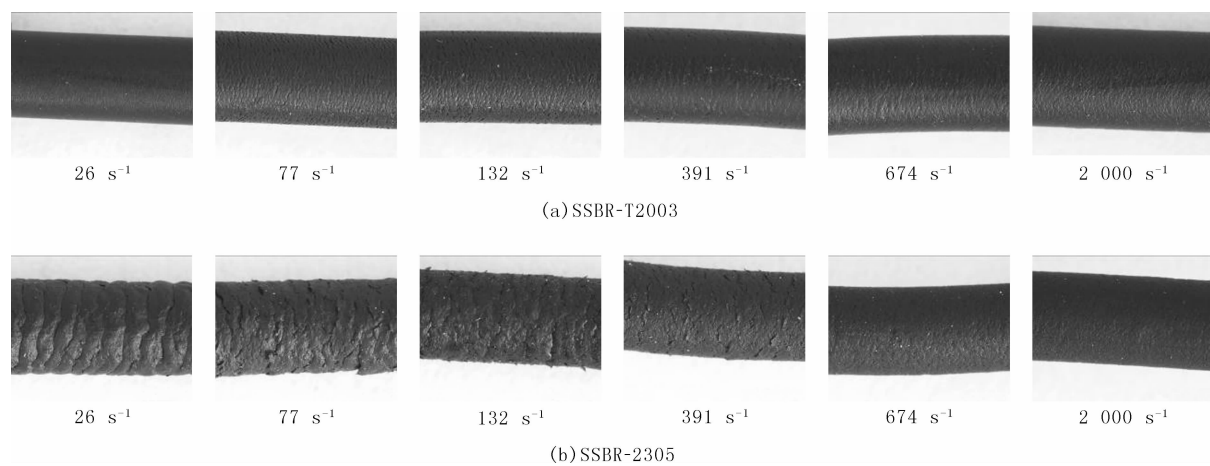


图5 不同剪切速率下两种混炼胶的零长口模挤出物外观

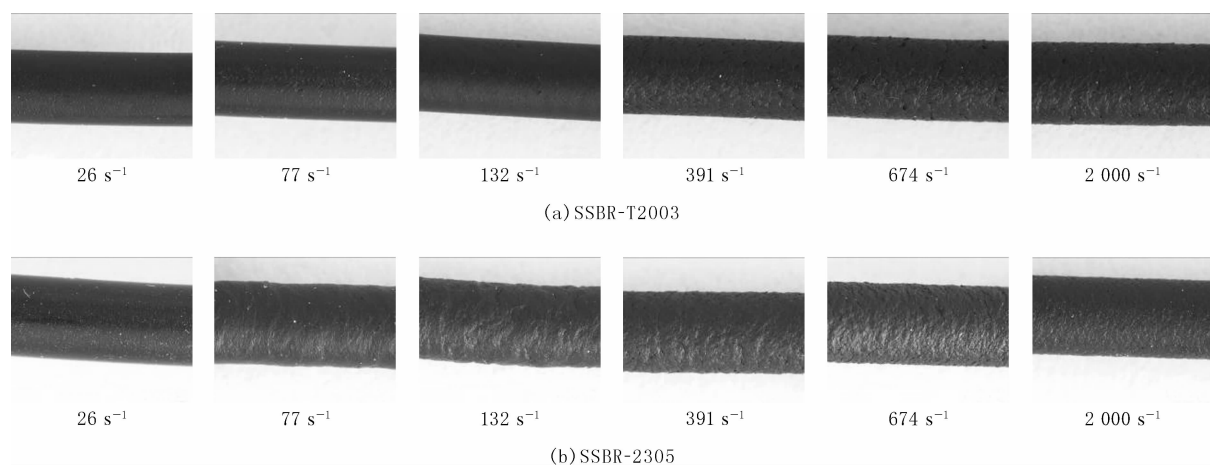


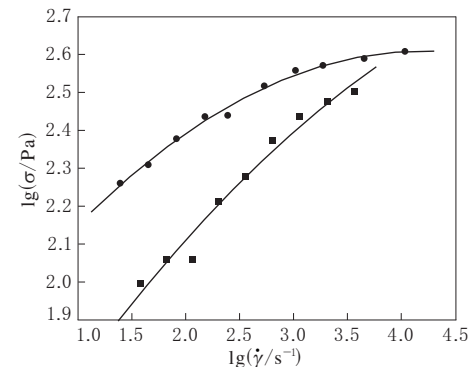
图6 不同剪切速率下两种混炼胶的长口模挤出物外观

区的影响,也需要考虑口模壁附近的界面状态对挤出物形态的影响。从图6可以看出,SSBR-T2003混炼胶长口模挤出物的外观与零长口模挤出物基本相似,只是在高剪切速率范围(大于 391 s^{-1})发生轻微的表面畸变。该畸变是由于在高流速时熔体与口模内壁的边界状态不稳定造成的,尤其在口模出口区附近,高速流动时易形成边界处流速的不稳定和挤出胀大的振荡,造成类似鲨鱼皮式的表面畸变。SSBR-2305混炼胶长口模挤出物外观更加丰富。在低剪切速率区挤出物表面较光滑,说明熔体在长口模内流动稳定,原本发生在入口区的扰动经过毛细管流动得到松弛,扰动消除。随着剪切速率的增大,混炼胶开始出现表面畸变,表面畸变的规律是先随速率增大畸变加重,然后在更高速率下畸变又减轻,挤出物表面又趋于光滑,出现类似第二光滑挤出区。出现这些现象的原因仍在于熔体与口模内壁的边界状态的

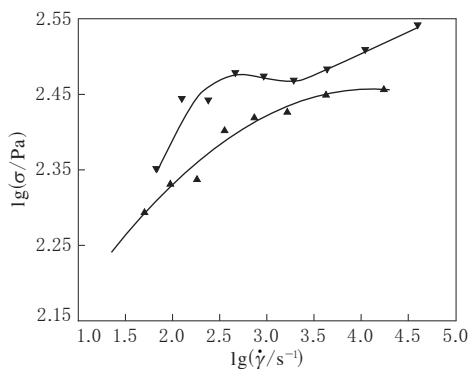
变化,低剪切速率下边界稳定,高剪切速率下界面应力集中,尤其出口区附近很可能因应力集中出现局部的粘界面-动界面的动态变化,而在更高剪切速率下熔体可能在口模内壁滑动,界面成为滑界面,应力释放,使流动又趋于稳定。所有这些变化都是由于填充炭黑后发生的,因此也与炭黑的分散状态、炭黑对流场的影响、炭黑与口模壁的相互作用、炭黑对胶料粘弹性的影响有关。

2.3.2 流变性能

两种混炼胶的流动曲线如图7所示。从图7(a)可以看出,SSBR-T2003混炼胶的流动曲线始终保持连续,未发生断裂,表明流动稳定,高剪切速率时曲线斜率逐渐减小。从图7(b)可以看出,SSBR-2305混炼胶的流动曲线比较复杂,在低剪切速率下流动曲线正常,相应的挤出物表面光滑;达到某一速率临界值后,流动曲线紊乱,相应的挤出物出现表面畸变。流动曲线紊乱的原因很可能



(a)SSBR-T2003



(b)SSBR-2305

SSBR-T2003: ■—生胶, ●—混炼胶;
SSBR-2305: ▲—生胶, ▼—混炼胶。

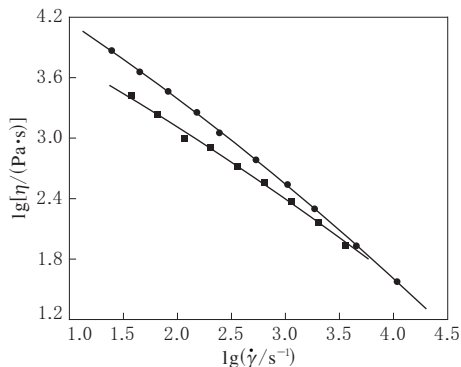
图7 两种混炼胶的流动曲线

是熔体-口模壁界面状态不稳定,流变仪不能正常测量流动压力和壁面处的剪切应力造成的。在更高剪切速率下,流动曲线恢复正常,但曲线斜率远比低速率区的曲线斜率小。

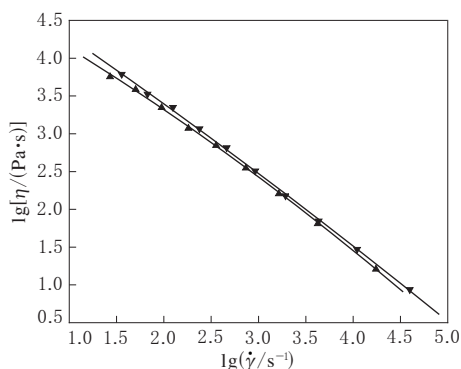
2.3.3 粘弹性能

两种混炼胶的 $\lg\eta\text{-}\lg\dot{\gamma}$ 曲线如图8所示。从图8可以看出,两种混炼胶熔体表现出典型假塑性流体的特性。两种混炼胶的 η 均大于生胶,这是填充炭黑的结果。与 SSBR-T2003 混炼胶相比,SSBR-2305 混炼胶的 η 增幅较小,这与 SSBR-2305 生胶自身粘度较大有关。

两种混炼胶的 $P_0\text{-}\lg\dot{\gamma}$ 曲线如图9所示。从图9可以看出,两种混炼胶的 P_0 均大于生胶,如果由此得出混炼胶弹性大于生胶的结论,则出现明显错误。为了对比生胶与混炼胶的弹性,又测量了挤出胀大比。挤出胀大比反映了胶料恢复形变的能力,更直接地反映了胶料弹性。不同剪切速率下的胶料挤出胀大比如表2所示。



(a)SSBR-T2003



(b)SSBR-2305

注同图7。

图8 两种混炼胶的 $\lg\eta\text{-}\lg\dot{\gamma}$ 曲线

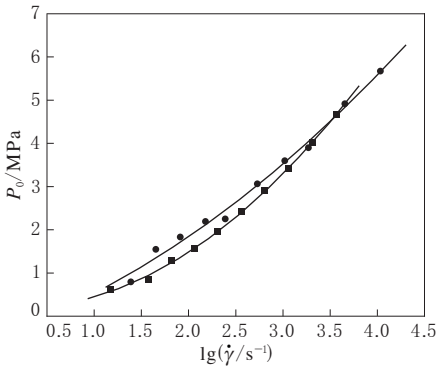
从表2可以看出,两种混炼胶的挤出胀大比都明显小于生胶,说明混炼胶的弹性远低于生胶,这是混炼胶挤出外观改善的根本原因。炭黑混入后,使试样的含胶率降低,尤其炭黑具有吸留橡胶的能力,在胶料中形成三维网络,约束了分子链的运动,使形变时体系熵的变化减小,从而使熵弹性降低。在口模入口区炭黑粒子沿主流线运动还有减轻入口区流场扰动的作用。从表2还可以看出,SSBR-2305 混炼胶的挤出胀大比出现随剪切速率增大先变大后变小的现象,虽然原因不详,但与该混炼胶挤出外观的变化规律恰好一致。

3 结论

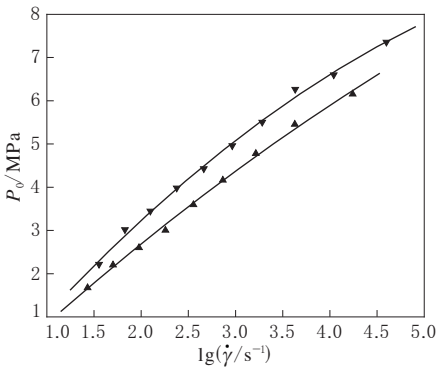
(1)不同牌号的 SSBR 生胶挤出时均发生整体挤出畸变,其中 SSBR-2305 的挤出畸变更严重。这与该胶料相对分子质量大、分子链结构为端基锡偶联、呈支化结构有关。畸变发生的根源来自于口模入口区强烈的拉伸流动失稳。

(2)填充炭黑可显著改善 SSBR 的挤出流变

性能。SSBR-T2003 混炼胶在剪切速率范围内均未发生整体畸变,只在高速率下发生轻微表面畸变。SSBR-2305 混炼胶在高剪切速率区还出现类似第二光滑挤出现象。炭黑的加入降低了胶料的熵弹性,且有稳定入口区流场的作用。



(a)SSBR-T2003



(b)SSBR-2305

注同图 7。

图 9 两种混炼胶的 P_0 - $\lg\dot{\gamma}$ 曲线

表 2 不同剪切速率下的胶料挤出胀大比

剪切速率/ s^{-1}	SSBR-T2003		SSBR-2305	
	生胶	混炼胶 ¹⁾	生胶	混炼胶 ¹⁾
15	1.42	1.03	2.06	1.16
26	1.42	1.05	—	1.16
45	1.43	1.06	—	1.19
77	1.53	1.07	—	1.18
132	—	1.10	—	1.16
227	—	1.12	—	1.17
391	—	1.12	—	1.16
674	—	1.16	—	1.15
1 161	—	1.17	—	1.13
2 000	—	1.18	—	1.12

注:1)挤出物直径与毛细管直径之比为挤出胀大比。

参考文献:

[1] James L White, Jerry W Crowder. The Influence of Carbon Black on the Extrusion Characteristics and Rheological Properties of Elastomers; Polybutadiene and Butadiene-Styrene Copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18 (4): 1013-1038.

[2] Song H J, James L White. Rheological Properties, Extrudate Swell, and Die Entry Extrusion Flow Marker Experiments for Rubber-Carbon Black Compounds[J]. Advances in Polymer Technology, 1988, 8(4): 431-449.

[3] 周彦豪, 赵素合, 宿其, 等. 两种转化率的丁苯橡胶流变性能的研究[J]. 合成橡胶工业, 1986, 9(5): 384-353.

[4] 赵素合, 周彦豪, 白国春. 废胶粉/SBR 共混胶料的流变-形态-力学性能研究[J]. 合成橡胶工业, 1993, 16(3): 152-156.

[5] 赵素合, 张兴英, 严荣华, 等. 胎面材料锡偶联型溶聚丁苯橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 212-215.

[6] 颜文礼, 李英杰, 封云芳, 等. 热氧增塑对丁苯橡胶粘性流动的影响[J]. 合成橡胶工业, 1981, 4(4): 279-283.

收稿日期: 2012-09-15

Study on Extrudate Distortion of Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber

ZHANG Hao, DONG Bin, SUN Xian-ru, WU Qi-ye

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The extrudate distortion behavior and its mechanism of the raw rubber and compound of solution polymerized styrene-butadiene rubbers (SSBR-T2003 and SSBR-2305) having different structure were investigated. In raw rubber extrusion, extrudate distortion occurred for both SSBR-T2003 and SSBR-2305 and the distortion of SSBR-2305 was worse due to higher molecular weight and branched structure. The distortion was caused by unstable extensional flow at the die entrance. With the addition of carbon black, the rheological property of compound could be improved, the entropy elasticity of compound was reduced and the flow field at the die entrance was stabilized. Therefore, the

overall distortion was reduced. The smooth surface of extruded SSBR-2305 compound could also be obtained under high shear speed.

Key words: solution polymerized styrene-butadiene rubber; carbon black; compound; rheological property; extrudate distortion

一种环保橡胶油的生产方法

中图分类号: TQ330.38⁺4 文献标志码: D

由中国石油大学(华东)申请的专利(公开号 CN 101870886A, 公开日期 2010-10-27)“一种环保橡胶油的生产方法”, 提供了一种用于精制减压馏分油的方法, 可以用于生产芳烃含量高、多环芳烃含量低的环保型橡胶填充油。其特征在于: 使用糠醛、N-甲基吡咯烷酮、苯酚、二甲基亚砩为溶剂在萃取塔内进行萃取, 溶剂从萃取塔上部进入, 减压馏分油从萃取塔下部进入, 二者逆流接触, 萃取塔顶部流出的为精制液, 经蒸发、汽提回收溶剂后得到精制油; 塔底一次抽出液进入二次萃取塔中上部, 抽出油进入二次萃取塔下部, 新溶剂进入二次萃取塔上部, 二次萃取塔顶部流出二次精制液, 经蒸发、汽提回收溶剂后得到二次精制油。二次精制油可以作为符合欧盟标准要求的高芳烃环保橡胶填充油; 二次萃取塔底部流出的为二次抽出液, 经蒸发、汽提回收溶剂后得到抽出油, 抽出油一部分回到二次萃取塔下部, 一部分作为产品外用。

(本刊编辑部 赵敏)

利用生物处理橡胶硫化尾气的方法

中图分类号: X783.3 文献标志码: D

由重庆正天环保产业有限公司申请的专利(公开号 CN 101862591A, 公开日期 2010-10-20)“利用生物处理橡胶硫化尾气的方法”, 提供了一种利用生物处理橡胶硫化尾气的方法, 包括: (1) 建立生物过滤器。选取密封容器, 在密封容器内的横截面上设置相互平行的纳米陶土轻质填料层, 将细菌菌悬液滴入下部的纳米陶土轻质填料上, 将真菌菌悬液滴入上部的纳米陶土轻质填料上。(2) 橡胶硫化尾气处理。将厌氧气和废气依次通过两层纳米陶土轻质填料层, 并从密封容器顶部的尾气排放口排出。废气通过生物过滤器时, 通过扩散作用把污染物质转移到生物膜上, 被

附在填料表面的微生物细菌吸附, 通过微生物酶进行生物化学反应, 从而达到吸附、分解、净化恶臭废气的目的, 净化率高达 98% 以上。

(本刊编辑部 赵敏)

一种潜水衣用发泡橡胶及其生产工艺

中图分类号: TQ333.5; TQ336.4⁺6 文献标志码: D

由扬州动易运动用品有限公司申请的专利(公开号 CN 101864100A, 公开日期 2010-10-20)“一种潜水衣用发泡橡胶及其生产工艺”, 涉及的潜水衣用发泡橡胶配方为: 氯丁橡胶 100, 填充剂 30~50, 着色补强剂 10~20, 软化剂 15~20, 分散剂 1~3, 增塑剂 8~15, 防护体系 1~3, 发泡剂 5~8, 硫化体系 8~10, 促进剂 0.3~1。配方组分经过低温多段混炼均匀后送入冷喂料销钉式挤出机内挤出, 经两段模压成型。该产品手感柔软, 弹性极佳, 具有闭孔结构, 是一种卫生环保无污染、适宜潜水、耐介质、防水、防燃、耐老化、抗压的发泡橡胶。

(本刊编辑部 赵敏)

丁腈橡胶中空纤维阻尼材料及其制备方法

中图分类号: TQ333.7 文献标志码: D

由南昌航空大学申请的专利(公开号 CN 101851361A, 公开日期 2010-10-06)“丁腈橡胶中空纤维阻尼材料及其制备方法”, 提供了一种丁腈橡胶(NBR)中空纤维阻尼材料及其制备方法。其制备步骤包括: (1) NBR 的改性; (2) NBR 中空纤维膜的制作; (3) NBR 中空纤维阻尼材料的制备。采用该方法制备的 NBR 中空纤维阻尼材料具有较宽的频域(阻尼值大于 0.9 且阻尼平台区频率差为 20~155 Hz)和温域(阻尼值大于 0.3 的温域为 0~40 ℃), 安全性能好, 使用范围广, 更可以根据实际需要确定阻尼产品的参数, 从而加工特定产品。

(本刊编辑部 赵敏)