

高乙烯基溶聚丁苯橡胶 C2557A 的结构与性能研究

孙举涛¹, 孙佳佳¹, 张 萍¹, 赵树高¹, 徐 燕²

(1. 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; 2. 中国石油独山子石化分公司 研究院, 新疆 克拉玛依 833600)

摘要:研究高乙烯基溶聚丁苯橡胶(SSBR) C2557A 的结构和性能, 并与乳聚丁苯橡胶(ESBR) 1712 和 SSBR-T2530 进行对比。结果表明: 与 ESBR-1712 和 SSBR-T2530 相比, SSBR-C2557A 的数均相对分子质量最大, 相对分子质量分布指数介于两者之间, 而其链结构中乙烯基质量分数较高。SSBR-C2557A 硫化胶的高弹态动态模量较大, 玻璃化温度在 0℃附近, 其抗湿滑性能优于 ESBR-1712 和 SSBR-T2530, 但损耗因子和压缩疲劳温升较高。

关键词:高乙烯基溶聚丁苯橡胶; 乳聚丁苯橡胶; 微观结构; 抗湿滑性能

中图分类号: TQ333.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)07-0404-04

由于滚动阻力的存在, 轮胎燃油消耗约占整车燃油消耗的 20%, 其产生的噪声也影响环境和人体健康。目前发达国家和地区相继颁布了严格的轮胎法案和法规, 因此大力开发低滚动阻力、低噪声轮胎是我国轮胎企业迫在眉睫的任务。溶聚丁苯橡胶(SSBR)是公认的绿色环保节能橡胶, 其在国外使用已较为普遍, 但在国内尚未大规模展开应用^[1-4]。高乙烯基 SSBR 是近几年来迅速发展起来的一种新型 SSBR, 与中低乙烯基 SSBR 相比, 其具有更好的抗湿滑性能以及低生热、低噪声和高耐热氧老化性能等特点^[5-7]。

本工作研究国产高乙烯基 SSBR-C2557A 的结构和性能, 并与乳聚丁苯橡胶(ESBR) 1712 和 SSBR-T2530 进行对比, 旨在为 SSBR-C2557A 的推广应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号 C2557A(以下简称 C2557A), 中国石油独山子石化分公司产品; ESBR, 牌号 1712(以下简称 1712), 中国石油化工股份有限公司齐

鲁分公司产品; SSBR, 牌号 T2530(以下简称 T2530), 中国石油化工股份有限公司上海高桥分公司产品; 炭黑 N330, 青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 基本配方

SBR(变牌号) 100, 炭黑 N330 50, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75, 促进剂 NS 1。

1.3 设备和仪器

SK-160B 型 160 mm×320 mm 开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; VC-150T-FTMO-3RT 型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; EKT-2002 GF 型压缩生热试验机, 中国台湾晔中科技有限公司产品; GT-AI-7000M 型电子拉力机和 GT-H2000-PA 型硫化仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; DSC204 F1 型差示扫描量热(DSC)仪和 DMA242 型动态力学性能分析(DMA)仪, 德国耐驰公司产品; Vertex 70 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪, 德国布鲁克公司产品。

1.4 试样制备

SBR 混炼在开炼机上进行, 生胶包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂等小料, 待混合均匀后, 加入炭黑左右各割胶 3 次, 混炼均匀后将辊距调至 1 mm, 薄通 6 次下片, 下片时间约 1 min。胶料在硫化仪上进行硫化特性测试, 在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为 150℃/15 MPa× t_{90} 。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51103077); 山东省高等学校科技计划项目(J11LD07); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2011EMQ014)

作者简介:孙举涛(1977—), 男, 山东即墨人, 青岛科技大学副教授, 博士, 主要从事橡胶加工、橡胶材料的高性能化以及耐磨性能方面的研究。

1.5 分析测试

FTIR 分析:采用 FTIR 仪按照 ATR 全反射模式进行分析。

DSC 分析:玻璃化温度(T_g)采用 DSC 仪进行测定,试验条件为:试样质量 3~10 mg,氮气气氛,温度 30~250 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

DMA 分析:采用 DMA 仪在双悬臂梁模式下进行温度扫描,试验条件为:温度范围 $-80\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 10 Hz。

门尼粘度按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》进行测试;硫化特性按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样。

压缩生热性能采用压缩生热试验机进行测试,试样为高 25 mm、直径 18 mm 的圆柱体,试验温度 55 $^{\circ}\text{C}$,负荷 1 MPa,频率 30 Hz。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

不同牌号 SBR 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 不同牌号 SBR 的理化分析结果

项 目	SBR 牌号		
	C2557A	1712	T2530
数均相对分子质量 $\times 10^{-5}$	3.50	2.16	1.86
重均相对分子质量 $\times 10^{-5}$	7.66	9.37	3.03
峰位相对分子质量 $\times 10^{-5}$	7.16	3.06	6.37
相对分子质量分布指数	2.19	4.35	1.63

从表 1 可以看出,C2557A 的数均和重均相对分子质量较大,但相对分子质量分布指数介于 T2530 和 1712 之间。T2530 的相对分子质量及其分布指数较小,1712 的重均相对分子质量及其分布指数较大。

2.2 FTIR 分析

不同牌号 SBR 的 FTIR 谱如图 1 所示。

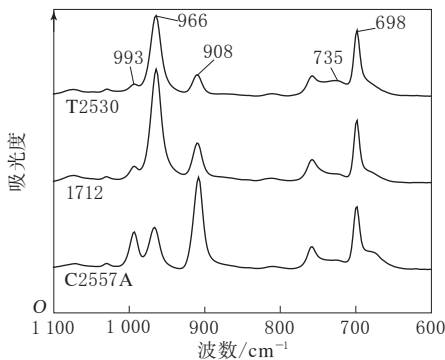


图 1 不同牌号 SBR 的 FTIR 谱

从图 1 可以看出,735 cm^{-1} 处为聚丁二烯结构单元中顺式 1,4-结构的特征峰,966 cm^{-1} 处为聚丁二烯结构单元中反式 1,4-结构的吸收峰,908 和 993 cm^{-1} 处为聚丁二烯结构单元中 1,2-结构的特征峰。T2530 中顺式 1,4-结构质量分数较大,而 1712 中反式 1,4-结构质量分数较大,C2557A 中 1,2-结构质量分数远远大于其他两种橡胶。苯乙烯结构单元的特征峰在 698 cm^{-1} 处,3 种橡胶的吸收峰高度均差不多,苯乙烯含量相差不大。根据文献[8],对 SBR 中聚丁二烯结构单元微观结构进行定量分析,结果如表 2 所示。

表 2 SBR 结构的定量分析结果

项 目	SBR 牌号		
	C2557A	1712	T2530
顺式 1,4-结构质量分数	0.232	0.129	0.373
反式 1,4-结构质量分数	0.258	0.696	0.525
1,2-结构质量分数	0.510	0.175	0.102

从表 2 可以看出,C2557A 的 1,2-结构质量分数达 0.51,远远高于其他两种橡胶。

2.3 DSC 分析

不同牌号 SBR 的 DSC 曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,C2557A,1712 和 T2530 的 T_g 分别为 -30.3 、 -49.8 和 $-57.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。T2530 中顺式 1,4-结构质量分数较大,因此分子链柔顺性较好;而 C2557A 的乙烯基含量较高,分子链柔顺性最差,因此 T_g 最高,耐低温性能较差。

2.4 DMA 分析

采用 DMA 仪分析胶料的动态力学性能和动

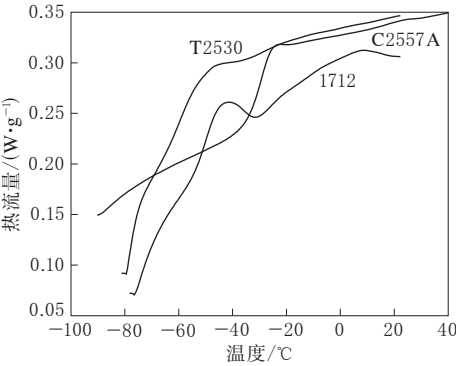
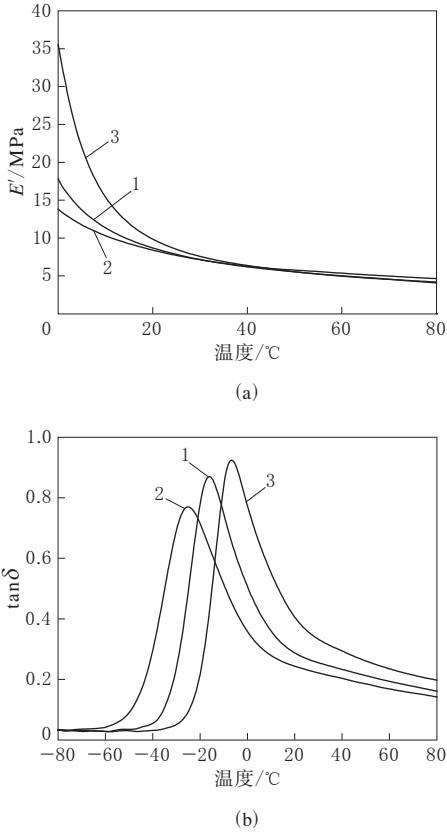


图2 不同牌号SBR的DSC曲线

态粘弹性,损耗因子($\tan\delta$)峰温可表征胶料在动态条件下的 T_g ;较低温度($0\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的 $\tan\delta$ 可表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,表明胶料的抗湿滑性能越好;较高温度($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的 $\tan\delta$ 可表征胶料的滚动阻力,其值越小,表明胶料的滚动阻力越小。不同牌号SBR的DMA曲线如图3所示。

从图3(a)可以看出,在 $0\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高弹态,C2557A胶料的储能模量(E')较高,这表明其动态模量较高,定伸应力较大,抗形变能力强。从图



1—1712;2—T2530;3—C2557A。
图3 不同牌号SBR的DMA曲线

3(b)可以看出:在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,C2557A胶料的 $\tan\delta$ 最大,这表明其抗湿滑性能最好;T2530胶料在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的 $\tan\delta$ 最小,这表明其滚动阻力最小。虽然C2557A胶料的抗湿滑性能较好,但滚动阻力稍大。

2.5 门尼粘度和硫化特性

不同牌号SBR的门尼粘度和硫化特性如表3所示。

表3 不同牌号SBR的门尼粘度和硫化特性

项 目	SBR 牌号		
	C2557A	1712	T2530
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]			
生胶	52.50	47.58	48.84
混炼胶	71.98	66.81	72.52
t_{s1}/min	7.1	6.8	7.7
t_{90}/min	33.8	24.7	18.3

从表3可以看出,1712和T2530生胶的门尼粘度相差不大,但T2530混炼胶的门尼粘度较大,这是因为T2530中顺式1,4-结构质量分数高,不易过混炼^[1],且与炭黑的浸润效果较好,故其混炼胶的门尼粘度提高较大。由于C2557A的相对分子质量和乙烯基含量较高,因此其生胶和混炼胶的门尼粘度较大。与1712相比,T2530的 t_{s1} 较长, t_{90} 较短,而C2557A的 t_{s1} 和 t_{90} 都较长。这是因为顺式1,4-结构具有引发慢的特点,一旦开始反应,则反应速率较快;而1,2-结构属典型的烯丙基结构,具有较高的活性,引发速率较快,反应速率则较慢。受其2种结构的综合作用,T2530具有比1712更长的硫化操作安全期和较快的硫化速度,而C2557A比1712的硫化操作安全期长,但硫化速度较慢。

2.6 物理性能

不同牌号SBR硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,与1712和T2530硫化胶相比,C2557A硫化胶的拉伸强度和撕裂强度稍小。由于C2557A中含有大量的乙烯基,因此其硫化胶的弹性较低。与1712和T2530硫化胶相比,C2557A硫化胶的耐屈挠性能和耐磨性能较差。3种橡胶的压缩疲劳温升相差不大,但C2557A硫化胶的温升稍高。

表 4 不同牌号 SBR 硫化胶的物理性能

项 目	SBR 牌号		
	C2557A	1712	T2530
邵尔 A 型硬度/度	64	65	63
100%定伸应力/MPa	2.03	1.91	1.72
300%定伸应力/MPa	9.53	9.38	9.58
拉伸强度/MPa	17.5	19.5	19.2
拉断伸长率/%	516	537	508
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	49	45
回弹值/%	15	44	44
阿克隆磨耗量/cm ³	0.287	0.209	0.210
屈挠疲劳次数×10 ⁻⁴	3.5	8.0	7.0
压缩疲劳温升/℃	21.4	20.6	20.0

3 结论

(1)C2557A 的数均相对分子质量大于 1712 和 T2530,但相对分子质量分布指数介于两者之间;与 1712 相比,T2530 的相对分子质量和相对分子质量分布指数较小。

(2)3 种 SBR 的聚丁二烯结构单元中,C2557A 中 1,2-结构质量分数最大,1712 中反式 1,4-结构质量分数最大,T2530 中顺式 1,4-结构质量分数最大。

(3)T2530 胶料的 T_g 最低,而 C2557A 胶料的 T_g 最高;在 0~80 ℃ 的高弹态,与 1712 和 T2530 相比,C2557A 胶料的 E' 和 $\tan\delta$ 值均较大,这说明其动态模量较大,但其相应的动态损耗和动态生热也较高。

(4)1712 和 T2530 生胶的门尼粘度相差不大,但 T2530 混炼胶的门尼粘度较大。由于

C2557A 相对分子质量较大,而且乙烯基含量高,因此其生胶和混炼胶的门尼粘度较大。与 1712 相比,T2530 混炼胶的 t_{s1} 较长, t_{90} 较短,而 C2557A 混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 均较长。

(5)与 1712 和 T2530 相比,C2557A 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较小,弹性较低,耐屈挠性能和耐磨性能较差。3 种橡胶的压缩疲劳温升相差不大,但 C2557A 硫化胶的温升稍高。

参考文献:

[1] 张萍,孙学红,袁媛,等. 国产溶聚丁苯橡胶 T2000R 的微观结构及基本性能[J]. 合成橡胶工业,2010,33(2):120-125.

[2] 杨健,戴桂英,赵玉中,等. 溶聚丁苯橡胶发展状况分析[J]. 合成橡胶工业,2007,30(4):245-248.

[3] 段咏欣,赵素合,张兴英,等. 溶聚丁苯橡胶的结构与性能[J]. 橡胶工业,2002,49(11):645-649.

[4] 张萍,邓涛,郝建港. 溶聚丁苯橡胶 SSBR2305 的结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2002,25(3):136-139.

[5] 张萍,赵树高,邓涛,等. 溶聚丁苯橡胶 SSBR2305 在轮胎胎面胶中的应用[J]. 合成橡胶工业,2002,25(5):277-281.

[6] Li H,Sun J,Song Y H,et al. The Mechanical and Viscoelastic Properties of SSBR Vulcanizates Filled with Organically Modified Montmorillonite and Silica[J]. Journal of Materials Science,2009,44(7):1881-1888.

[7] 游长江,贾德民,赵旭升,等. 高性能轮胎用橡胶复合材料应用理论研究进展[J]. 轮胎工业,2000,20(7):387-395.

[8] Shimba A,Morimoto M. Characterization of Microstructure in Styrene-Butadiene Rubber by FTIR Spectroscopy Using Single Reflection ATR[J]. Analytical Science,2001,17(Supplement):1503-1505.

收稿日期:2013-01-05

Structure and Properties of High-vinyl Solution-polymerized SBR-C2557A

SUN Ju-tao¹,SUN Jia-jia¹,ZHANG Ping¹,ZHAO Shu-gao¹,XU Yan²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Research Institute of Dushanzi Petrochemical Co., PetroChina, Karamay 833600, China)

Abstract: The structure and properties of high-vinyl solution-polymerized SBR (SSBR) C2557A were investigated, and compared with those of emulsion-polymerized SBR (ESBR) 1712 and SSBR-T2530. The results showed that, compared with ESBR-1712 and SSBR-T2530, SSBR-C2557A possessed higher vinyl content and larger number-average relative molecular weight, and its relative molecular weight distribution index ranged between those of ESBR-1712 and SSBR-T2530. The vulcanizates of SSBR-C2557A possessed higher dynamic modulus at large elastic state and the glass transition temperature close to 0 ℃. The wet skid resistance of SSBR-C2557A vulcanizates was better than that of ESBR-1712 and SSBR-T2530, but the loss factor and compression fatigue temperature rise were higher.

Key words: high-vinyl SSBR; ESBR; microstructure; wet skid resistance