

充环烷油高乙烯基聚丁二烯橡胶的性能研究

华 静¹, 丛悦鑫², 耿洁婷¹, 李 迎², 李孝良¹, 郭丽云¹

(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. 中国石油化工股份有限公司 齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘要:研究充环烷油的高乙烯基聚丁二烯橡胶的流变性能、物理性能及动态力学性能。结果表明:充油后生胶的门尼粘度明显下降,剪切粘度随剪切速率的增大而减小;胶料的 t_{10} 和 t_{90} 变化不大,交联密度减小;硫化胶的主要物理性能下降,压缩生热和永久变形降低,抗湿滑性能和耐老化性能提高;随着频率的增大,硫化胶的剪切储能模量(G')、剪切损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)增大,随着应变的增大, G' 减小, G'' 和 $\tan\delta$ 先增大后减小,玻璃化温度升高。

关键词:高乙烯基聚丁二烯橡胶;环烷油;充油橡胶;流变性能;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)06-0349-06

低碳经济的发展方向对汽车工业的发展提出了更高的要求,欧盟标签法要求轮胎在燃油经济性、安全性和耐久性等方面有更高的等级,使汽车在高性能化的基础上实现低排放。这对绿色轮胎橡胶新材料的研发提出了新的要求。为顺应这一发展理念,我们和中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司橡胶厂共同开发了一种新型橡胶——结构改性钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶(1,2-PBR)^[1]。它具有类似丁苯橡胶的高抗湿滑、耐老化和顺丁橡胶的低生热等优异性能^[2]。与其他橡胶相比,钼系1,2-PBR的滚动阻力和动态生热较低、抗湿滑性能较高,用于胎面胶时安全性高、能耗低,符合当今倡导的低碳经济发展理念。

近年来,充油橡胶发展迅速,充油BR和充油SBR已在合成橡胶中占有相当大的比例。充油1,2-PBR的研究也有少量报道^[3-4]。充油可使1,2-PBR的门尼粘度降低,材料具有良好的流变性能^[5],加工性能和抗湿滑性能提高。根据充油1,2-PBR的性能特点,以其部分替代其他橡胶应用于轮胎及其他制品中,不但可以起到调节性能的作用,而且有利于降低成本。本工作对充环烷油1,2-PBR的综合性能进行评价并初步探讨充

油量对充油1,2-PBR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

1,2-PBR,乙烯基质量分数为0.837,数均相对分子质量为 45.5×10^4 ,相对分子质量分布指数为2.5,中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司橡胶厂中试产品;炭黑N330,青岛德固萨化学有限公司产品;炭黑N220,潍坊科伦比恩化工有限公司产品。

1.2 基本配方

1,2-PBR 100,炭黑N330 40,炭黑N220 10,氧化锌 5,硬脂酸 2.5,防老剂4010NA 1.5,防老剂RD 1,操作油 7,硫黄 2,促进剂CZ 0.9。

1.3 主要设备和仪器

$\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 两辊开炼机,上海市轻工机械技术研究所产品;HS-100T-FT-MO-2RT型25 t平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000M型电子拉力机和GT-7011-D型屈挠试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;EKT-2002GF型压缩生热试验机,中国台湾晔中科技股份有限公司产品;HD-10型橡胶厚度计和硬度计,上海电影机械厂产品;BM-I型摆式摩擦因数测定仪,江苏沐阳智能仪器仪表研究所产品;

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2014BP006);青岛市科技计划基础研究项目(No. 13-1-4-133-jch)

作者简介:华静(1972—),女,山东淄博人,青岛科技大学教授,博士,主要从事二烯烃橡胶的聚合和性能研究。

DMA242 型动态粘弹谱仪,德国耐驰公司产品;
RH2000 型双筒毛细管流变仪,英国 Bohlin 公司
产品。

1.4 试样制备

将生胶在开炼机上依次加入配合剂,混炼均
匀后薄通 6 次出片备用。试样在平板硫化机上进
行硫化,硫化条件为 145 ℃/15 MPa×*t*₉₀。

1.5 性能测试

(1)流变性能。采用双筒毛细管流变仪对生
胶进行测试,测试条件为:毛细管长径比 16:1,
温度 80,90 和 100 ℃。

(2)动态力学性能。采用动态粘弹谱仪对硫
化胶进行测试,测试条件为:双悬臂梁形变模式,
试样尺寸 10 mm×4 mm×2 mm,频率 10
Hz,升温速率 3 ℃·min⁻¹,温度范围 -80~
+80 ℃,最大动态负荷 2 N,最大振幅 120
μm。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

充油前后 1,2-PBR 生胶的微观结构参数如
表 1 所示。

表 1 充油前后 1,2-PBR 生胶的微观结构参数

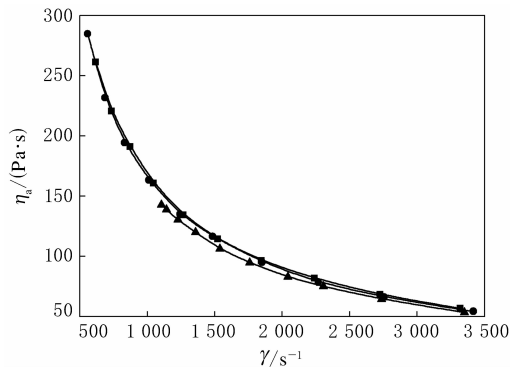
项 目	未充油	充 20 份 环烷油	充 33.7 份 环烷油
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	51.62	49.89	45.93
特性粘度/(L·g ⁻¹)	0.218	0.257	0.250
凝胶质量分数×10 ²	0.16	0	0.08

从表 1 可以看出:充油后 1,2-PBR 的门尼粘
度明显下降,且充油量越大,门尼粘度降幅越大;
充油后生胶的特性粘度增大;充油对凝胶含量的
影响无明显规律。从混炼过程来看,充油前后
1,2-PBR 混炼胶对辊温要求很高,辊温既不能过
高又不能过低,否则易粘辊。因此适量充油对于
生胶及混炼胶的加工性能都会有所改善。

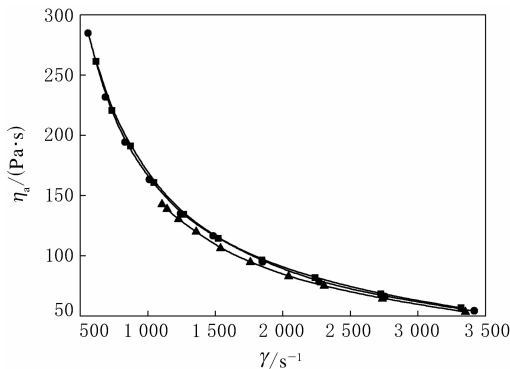
2.2 流变性能

生胶流变性能影响生胶加工性能,并会影响
产品的物理性能。采用双筒毛细管流变仪测试充
油前后 1,2-PBR 生胶的表观粘度(η_a)与校正剪
切速率($\dot{\gamma}$)的关系,结果如图 1 所示。

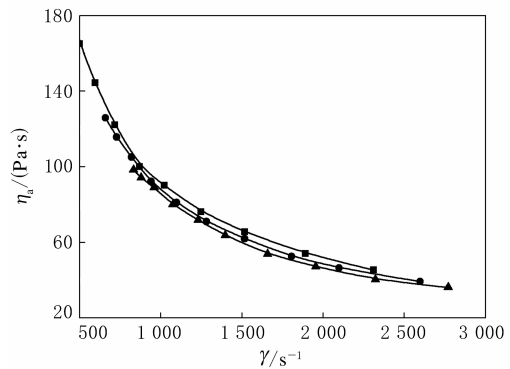
从图 1 可以看出,充油前后生胶的 η_a 均随 $\dot{\gamma}$



(a) 充油前



(b) 充 20 份环烷油



(c) 充 33.7 份环烷油

温度/℃: ■—80; ●—90; ▲—100。

图 1 不同温度下充油前后 1,2-PBR 生胶的 η_a - $\dot{\gamma}$ 曲线
的增大而减小,流动曲线符合剪切变稀的特点,属
于假塑性流体。在 80~100 ℃ 范围内,3 种生胶
的 η_a 总体上符合随温度升高而降低的正常规律。
1,2-PBR 充油后的粘温相关性增大,其中充 20 份
环烷烃油的 1,2-PBR 粘温相关性较大。

2.3 硫化特性

充油前后 1,2-PBR 胶料的硫化特性如表 2
所示。

从表 2 可以看出,充油对 1,2-PBR 胶料的 *t*₉₀

表 2 充油前后 1,2-PBR 胶料的硫化特性(145 ℃)

项 目	未充油	充 20 份 环烷油	充 33.7 份 环烷油
t_{10}/min	5.87	5.17	5.67
t_{90}/min	32.3	31.0	33.3
$M_{\text{H}}-M_{\text{L}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.57	7.69	6.40

影响不大,对 t_{10} 的影响也很小。比较 $M_{\text{H}}-M_{\text{L}}$ 值得出,充油后胶料的交联密度下降,且充油量越大,交联密度降幅越大,这可能是由于充油使高分子链间距增大从而不易交联造成的,这会影响相应的物理性能,因此须控制充油量。

与顺丁橡胶相比,1,2-PBR 的硫化速度较慢,这是由于侧链上的乙烯基硫化反应与主链上双键的硫化反应不尽相同造成的^[6],这给 t_{90} 的确定带来一定的困难,但对与其他橡胶并用是有利的,即不存在硫化不同步的问题。同时,1,2-PBR 呈现良好的抗硫化返原性,这可能是由于 1,2-PBR 的主链双键少,其侧乙烯基含量影响了硫化速度和抗硫化返原性^[7]。

2.4 物理性能

充油前后 1,2-PBR 硫化胶的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出:充油后硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和回弹值等均有所减小;抗湿滑性能提高;压缩生热和永久变形降低。充 20 份环烷油的硫化胶抗湿滑性能最优,压缩永久变形最低,生热和阿克隆磨耗量较低,说明其用于轮胎胎面胶时滚动阻力较低,可降低能耗,节省燃油。

从表 3 还可以看出:充油特别是充 20 份环烷烃油后,1,2-PBR 硫化胶的耐屈挠性能明显提高;老化后 3 种硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率下降,充油后 1,2-PBR 硫化胶的耐老化性能提高,其中充 20 份环烷油的硫化胶耐老化性能优于充 33.7 份环烷油的硫化胶。

2.5 动态力学性能

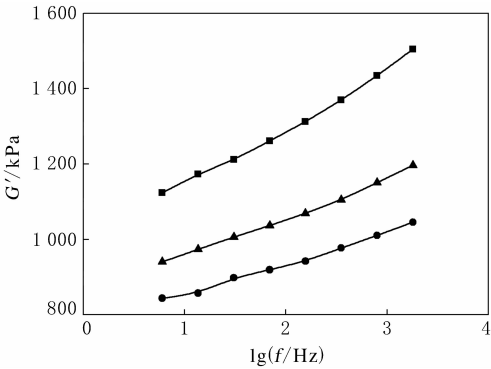
2.5.1 频率扫描

通过频率扫描可模拟轮胎在不同速度下的行驶情况,从而表征轮胎的使用性能。充油前后 1,2-PBR 硫化胶的频率(f)扫描结果如图 2~4 所示。图中 G' 为剪切储能模量, G'' 为剪切损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

表 3 充油前后 1,2-PBR 硫化胶的物理性能

项 目	未充油	充 20 份 环烷油	充 33.7 份 环烷油
邵尔 A 型硬度/度	59	56	52
300%定伸应力/MPa	8.5	8.2	6.5
拉伸强度/MPa	14.6	12.9	11.8
拉断伸长率/%	458	446	507
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	37	30	29
回弹值/%	24	22	21
抗湿滑性/%	60	69	68
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.424	0.337	0.321
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	21.3	19.9	18.2
永久变形/%	6	3	4
屈挠疲劳次数 $\times 10^{-4}$			
1 级裂纹	1.9	22	2.1
6 级裂纹	5.9	32	3.4
100 ℃ $\times$ 48 h 老化后			
拉伸强度/MPa	13.5	12.5	11.1
拉伸强度变化率/%	-8	-3	-7
拉断伸长率/%	221	227	263
拉断伸长率变化率/%	-52	-49	-48

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 (1.00 $\pm$ 0.03) MPa,温度 55 ℃,压缩频率 30 Hz。

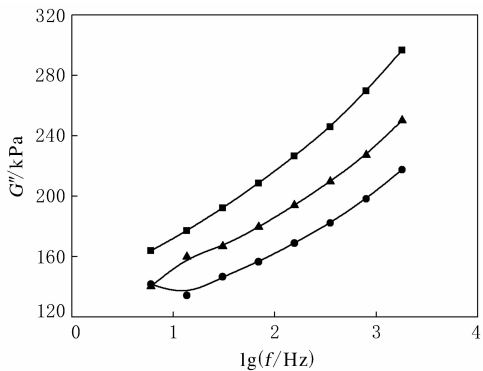


■—未充油;▲—充 20 份环烷油;●—充 33.7 份环烷油。

图 2 充油前后 1,2-PBR 硫化胶的 $G'-\lg f$ 曲线

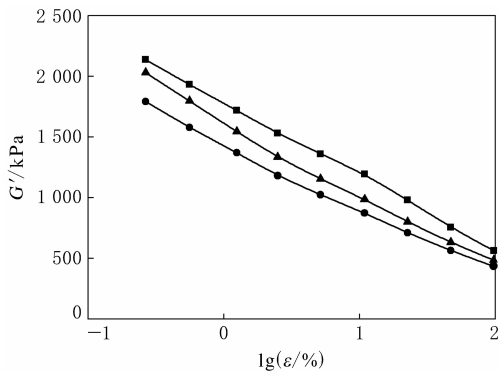
从图 2 可以看出,随着频率的增大,3 种硫化胶的 G' 均增大,这主要是由于频率加快,大分子链来不及松弛,运动性下降。各硫化胶的 G' 增幅不是很大(曲线的斜率较小),说明其具有较弱的频率敏感性,使该橡胶可以在较宽的频率下使用,用来制备不同速度级别的轮胎胶料。充油后硫化胶的 G' 明显减小,且充油量越大硫化胶的 G' 降幅越大;硫化胶的 $G'-\lg f$ 曲线斜率相差不大,说明其具有相近的频率敏感性。

从图 3 可以看出,随着频率的增大,3 种硫化



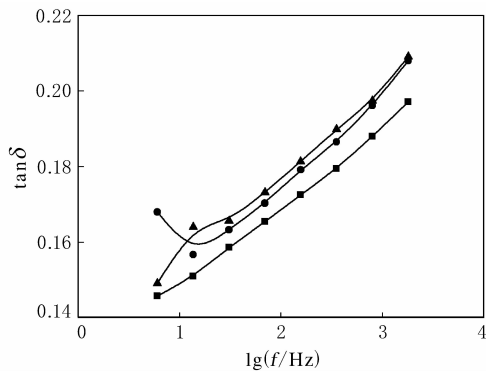
注同图2。

图3 充油前后1,2-PBR硫化胶的 G' - $\lg f$ 曲线



注同图2。

图5 充油前后1,2-PBR硫化胶的 G' - $\lg \epsilon$ 曲线



注同图2。

图4 充油前后1,2-PBR的 $\tan \delta$ - $\lg f$ 关系曲线

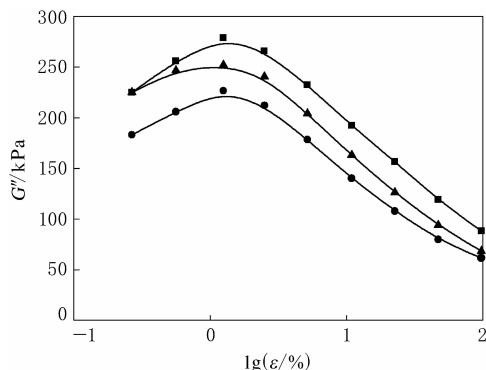
胶的 G'' 均增大,这主要是由于大分子的粘性响应需要较高的能量所致。与 G' 相比,相同胶种在同一频率下 G'' 明显低于 G' ,这表明在所有的硫化胶中弹性响应占主导地位。充油后硫化胶的 G'' 降低,这可能是由于充油后分子链间的摩擦力减小所致。

从图4可以看出:随着频率的增大,3种硫化胶的 $\tan \delta$ 均呈增大趋势,3条曲线的斜率基本相同,表明3种硫化胶的 $\tan \delta$ 在试验频率范围内变化的趋势基本相同;总体来看,充油后硫化胶的 $\tan \delta$ 呈增大趋势,说明1,2-PBR充环烷油后能量损耗和生热稍有增大,滚动阻力增大,但是充33.7份环烷油的硫化胶 $\tan \delta$ 总体低于充20份环烷油的硫化胶,说明在一定范围内提高充油量有利于降低胶料的生热。

2.5.2 应变扫描

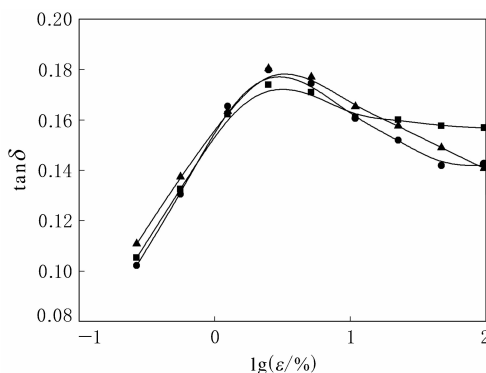
充油前后1,2-PBR硫化胶的应变(ϵ)扫描结果如图5~7所示。

从图5可以看出,3种硫化胶的 G' 均随应变



注同图2。

图6 充油前后1,2-PBR硫化胶的 G'' - $\lg \epsilon$ 曲线



注同图2。

图7 充油前后1,2-PBR硫化胶的 $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线

的增大而减小。对于混炼胶,填料使弹性模量明显依赖于应变,这也是填充胶被认为具有非线性粘弹性的原因。A. R. Payne^[8]首次比较全面地研究了这种具有非线性粘弹性特征的弹性模量对应变的依赖效应,即Payne效应,认为这是由于体系内部填料网络在大应变下遭到破坏和重建所致^[9]。从图5可以看出,应变大于一定数值时,硫

化胶的 G' 对应变的依赖性明显增强, G' 随应变增大而呈逐渐减小趋势, 表现出明显的 Payne 效应, 说明体系内部存在填料网络。 $\Delta G'$ 的大小可表示 Payne 效应的大小。 $\Delta G'$ 小, 则 Payne 效应小, 表明填料之间的相互作用小, 填料在胶料中的分散性较好。 充油后 $\Delta G'$ 减小, 表明充油后胶料中的填料分散程度变好, 胶料中填料之间的相互作用减弱。 可以看出, 充 20 份环烷油的硫化胶 $\Delta G'$ 小于充 33.7 份环烷油的硫化胶, 且均小于未充油硫化胶, 说明充 20 份环烷油的胶料中填料分散性更好, 在一定范围内提高充油量有利于填料在胶料中的分散。

从图 6 可以看出, 随着应变的增大, 3 种硫化胶的 G'' 均先增大后减小。 这是由于 1,2-PBR 侧基为乙烯基, 位阻效应大, 在应变变化时, 分子链来不及松弛, 运动性变差, 变形能力下降。 3 种硫化胶的 G'' 大小顺序依次为: 未充油、充 20 份环烷油、充 33.7 份环烷油, 由此可见充油有利于 1,2-PBR 硫化胶能耗的降低。

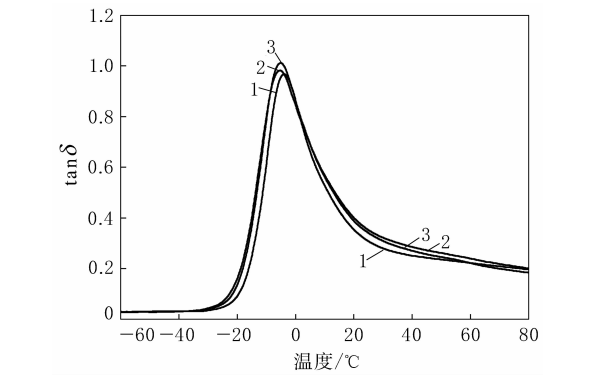
从图 7 可以看出, 随着应变的增大, 3 种硫化胶的 $\tan\delta$ 均先增大后减小, 在应变为 3% 附近出现一个峰值。 这是由于当应变小于 3% 时, 随应变增大, 1,2-PBR 分子链段上的乙烯基的运动阻力加大, 导致 $\tan\delta$ 增大, 此时充油量对 $\tan\delta$ 的影响不明显; 当应变大于 3% 后, 分子链段已经有一定的伸长, 侧基引起的阻力最大, 由于主链的变形取向, 侧基的存在增大了分子链之间的距离, 使主链之间的摩擦阻力减小, 故 $\tan\delta$ 减小。 随着充油量的增大, 油使主链之间的摩擦阻力进一步减小, 因此在一定范围内, 充油量提高使 $\tan\delta$ 减小, 有利于降低胶料的生热。

2.5.3 温度扫描

S. W. Hong^[10] 用动态粘弹性来预测轮胎的使用性能。 使用动态力学分析仪 (DMA) 对硫化胶进行温度扫描, 用 $\tan\delta$ 来表征材料的动态力学性能, 0℃ 下的 $\tan\delta$ 可以反映材料的抗湿滑性能, 其值越大越好; 30℃ 下的 $\tan\delta$ 可以反映材料的抗干滑性能, 其值越大越好; 60~80℃ 下的 $\tan\delta$ 可以反映材料的滚动阻力、生热及高速性能, 其值越小越好; 此外 DMA 曲线峰值可以在一定程度上表示材料的玻璃化温度 (T_g), 表征胎面

胶寿命。

充油前后 1,2-PBR 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线如图 8 所示, T_g 和 $\tan\delta$ 值如表 4 所示。



1—未充油;2—充 20 份环烷油;3—充 33.7 份环烷油。
图 8 充油前后 1,2-PBR 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表 4 充油前后 1,2-PBR 硫化胶的 T_g 和 $\tan\delta$ 值			
项 目	未充油	充 20 份 环烷油	充 33.7 份 环烷油
$T_g/^\circ\text{C}$	0.969	0.983	1.013
$\tan\delta$			
0℃	0.862 6	0.844 3	0.865 8
30℃	0.279 5	0.321 8	0.308 8
60℃	0.222 0	0.239 6	0.221 5
80℃	0.196 9	0.200 1	0.183 7

从图 8 和表 4 可以看出, 充油后硫化胶的 T_g 升高, 充 33.7 份环烷油的硫化胶 T_g 高于充 20 份环烷油的硫化胶, 说明充油能够提高胎面胶的寿命。 充 33.7 份环烷油的硫化胶抗湿滑和抗干滑效果较好, 60~80℃ 下的 $\tan\delta$ 值最小, 说明增大充油量能够提高硫化胶的抗湿滑和抗干滑性能, 而且可以降低硫化胶的滚动阻力和生热, 这对于 1,2-PBR 在轮胎胎面胶中的应用非常有利。

3 结论

- (1) 充油后 1,2-PBR 生胶的门尼粘度明显下降, 且充油量越大, 门尼粘度的降幅越大, 充油对 1,2-PBR 生胶凝胶含量的影响不大。
- (2) 充油后 1,2-PBR 生胶的剪切粘度均随剪切速率的增大而减小, 在 80~100℃ 范围内, 胶料的剪切粘度总体上随温度升高而降低, 充 20 份环烷油的 1,2-PBR 粘温相关性较大。
- (3) 充油后 1,2-PBR 硫化胶的主要物理性能

下降,抗湿滑性能提高,压缩生热和永久变形降低,耐老化性能提高,特别是充20份环烷烃油的硫化胶耐屈挠性明显提高。

(4)随着频率的增大,充油后1,2-PBR硫化胶的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 均增大;随着应变的增大,充油后1,2-PBR硫化胶的 G' 减小, G'' 和 $\tan\delta$ 均先增大后减小。

(5)充33.7份环烷烃油的1,2-PBR硫化胶的抗湿滑和抗干滑效果较好,60~80℃下的 $\tan\delta$ 值最小,说明增大充油量能够提高硫化胶的抗湿滑和抗干滑性能,并且可以降低滚动阻力和生热。

(6)充20份环烷烃油的1,2-PBR硫化胶具有更好的物理性能和耐老化性能;而充33.7份环烷烃油的硫化胶生热较低,因此可以根据实际情况来选择不同的充油量。

参考文献:

[1] 华静,李迎,张洪林,等.一种结构改性1,2-聚丁二烯橡胶的

制备方法[P].中国:CN 102372831A,2012-03-14.

[2] 于鹏.新型钼系1,2-聚丁二烯的流变性能及其在轮胎胎面胶中的应用[D].青岛:青岛科技大学,2009.

[3] 王可信,范汝良,唐学明,等.充油1,2-聚丁二烯的研究[J].青岛化工学院学报,1990,11(3):28-33.

[4] 巴晓微,李柏林,董伟民,等.充油量对Fe系1-2-聚丁二烯橡胶性能的影响[J].弹性体,2006,16(4):1-3.

[5] 王可信,吴其焯,张乔,等.充油1,2-聚丁二烯橡胶流变性能的研究[J].橡胶工业,1992,39(5):260-264.

[6] 李圣才,何立中.1,2-聚丁二烯橡胶交联方式及热氧老化问题的初步探讨[J].橡胶工业,1993,40(2):111-118.

[7] 阎春珍,郭玉刚,唐学明.合成无定形1,2-聚丁二烯橡胶的研究[J].合成橡胶工业,1982,5(1):19-23.

[8] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1963, 36(2): 432-443.

[9] 郭营,戴元坎,俞伟,等.用改进的Herschel-Bulkley模型描述EPDM胶料的流变行为[J].橡胶工业,2007,54(9):531-534.

[10] Hong S W. 用动态粘弹性能预测轮胎使用性能[J].吴秀兰,译.轮胎工业,1996,16(1):17-22.

收稿日期:2014-12-19

Study on Properties of Naphthenic Oil Extended High Vinyl Polybutadiene Rubber

HUA Jing¹, CONG Yue-xin², GENG Jie-ting¹, LI Ying², LI Xiao-liang¹, GUO Li-yun¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qilu Petrochemical Rubber Plant, SINOPEC, Zibo 255438, China)

Abstract: The rheological properties, physical properties and dynamic properties of high vinyl polybutadiene rubber extended with naphthenic oil were investigated. The results showed that, the Mooney viscosity of the rubber extended with naphthenic oil decreased significantly, and the shear viscosity decreased with the increase of shear rate. The t_{10} and t_{90} of the compound changed little, and the crosslink density decreased. The main physical properties of the vulcanizate decreased, the compression heat build-up and permanent set decreased, the wet skid resistance and aging resistance were improved. As the frequency increased, the shear storage modulus(G'), shear loss modulus(G'') and loss factor($\tan\delta$) of the vulcanizate increased. As the strain increased, the G' decreased, G'' and $\tan\delta$ increased at first and then decreased, and the glass transition temperature increased.

Key words: high vinyl polybutadiene rubber; naphthenic oil; extended rubber; rheological property; physical property; dynamic property