

集成橡胶臭氧老化过程的研究

王小蕾,于广水,杨 琨,张 萍*,赵树高

(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:考察集成橡胶(SIBR)的臭氧老化过程,并对老化过程中其微观结构及试样表面臭氧龟裂的变化规律进行研究。结果表明:SIBR分子链中双键含量在臭氧老化过程中减小,并伴有羰基结构的产生,其双键和羰基结构的变化趋势与溶聚丁苯橡胶(SSBR)相似,老化后期均趋于平缓。未填充和炭黑填充 SIBR 产生臭氧龟裂的初裂时间均居于 SSBR 和异戊橡胶(IR)之间,表面裂纹增长速度均较慢。与 SSBR 和 IR 相比,经臭氧老化后,SIBR 物理性能变化率均较小,耐臭氧老化性能较优。

关键词:集成橡胶;丁苯橡胶;异戊橡胶;臭氧老化;臭氧龟裂;微观结构

中图分类号:TQ333.1/.99 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)08-0458-06

轮胎生产常用的合成橡胶主要有异戊橡胶(IR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR),但是这3种通用橡胶性能各有长短,难以满足高技术轮胎的综合性能要求。集成橡胶(SIBR)因此应运而生,其突出的特点是苯乙烯、异戊二烯、丁二烯3种不同的单体集成于同一大分子链,形成了三元共聚结构^[1]。由于 SIBR 集 BR, SBR 和天然橡胶(NR)分别具有的耐低温性、抗湿滑性、低滚动阻力^[2]等特性于一体,可实现抗湿滑性、滚动阻力和耐磨性等综合性能的相对平衡,因此已成为一种极具潜力的新型轮胎胶种。

汽车尾气中所含的氮氧化合物,燃煤和燃气等物质以及化工企业、房屋涂料和家具所产生的挥发性有机物等的增加都会导致低空大气中臭氧含量的增大。臭氧含量的增加除了会危害人体健康外,还会使不饱和橡胶制品的表面产生龟裂从而影响制品的使用寿命。为防范臭氧对环境和橡胶制品造成更加恶劣的影响,对臭氧老化的研究变得至关重要。

自 SIBR 研究开发至今,对 SIBR 的研究主要集中在性能方面^[3-4],对臭氧老化方面研究甚少。本工作考察 SIBR 的臭氧老化过程,并同与之结

构相似的 IR 和 SBR 进行平行对比,观察 SIBR, IR 和 SBR 在臭氧老化过程中的微观结构变化以及试样表面臭氧龟裂的形成规律,进而对 SIBR 臭氧老化过程进行深层次的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SIBR2505 和钕系异戊橡胶(Nd-IR),中试产品,中国石化北京燕山石油化工有限公司研究院提供;溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号 VSL4526-0HM,德国朗盛公司产品;炭黑 N330,德国德固赛公司产品。

1.2 试验配方

由于 SIBR 是一种新型橡胶,目前尚无标准配方,因此本工作采用 SBR 标准配方作为 SIBR 的试验配方,如表 1 所示。在前期研究工作中证明此配方在 SIBR 中应用效果较好^[5]。

1.3 试样制备

混炼胶采用 BL-6175BL 型开炼机(东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品)进行制备,辊温为 55℃,混炼工艺为:胶料塑炼 1 min 后加入小料,混炼约 3 min,加入炭黑,混炼约 7 min 加硫黄,混炼均匀后下片。

胶料采用 MDR2000 型硫化仪(美国阿尔法科技有限公司产品)测试硫化特性,测试温度为 150℃,在平板硫化机[佳鑫电子设备科技(深圳)

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273099)

作者简介:王小蕾(1987—),女,山东青岛人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶老化过程方面的基础理论研究。

* 通信联系人

表 1 试验配方组分及用量							份
项 目	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	
SIBR	100	0	0	100	0	0	
SSBR	0	100	0	0	100	0	
IR	0	0	100	0	0	100	
炭黑 N330	0	0	0	50	50	50	
氧化锌	3	3	6	3	3	6	
硬脂酸	1	1	0.5	1	1	0.5	
硫黄	2	2	3.5	2	2	3.5	
促进剂 NS	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	
促进剂 TMTD	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0	

注:IR 配方为 IR 标准配方。

有限公司产品]上硫化,硫化温度为 150 ℃。未填充胶料的硫化时间为:SIBR 23 min,SSBR 37 min,IR 24 min;炭黑填充胶料的硫化时间为:SIBR 11 min,SSBR 17 min,IR 14 min。

1.4 测试分析

1.4.1 红外光谱分析

未填充胶料老化前后分子结构的变化采用 Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪(德国布鲁克公司产品)进行分析,采用 ATR 全反射模式,试验条件为:分辨率 4 cm⁻¹,波数范围 4 000~600 cm⁻¹。

1.4.2 臭氧老化试验

耐臭氧老化性能采用 3MR-3RVB-140 型臭氧老化机(德国 Argentox 公司产品)按照 GB/T 7762—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂静态拉伸试验》进行测试,测试条件:臭氧体积分数 5×10⁻⁷,温度 40 ℃,相对湿度 50%,形变 20%。

1.4.3 表面龟裂测试

采用 SMZ 1500 型体式显微镜(日本尼康公司产品)观察试样表面的龟裂情况,放大 30 倍。

1.4.4 物理性能

拉伸性能采用 Z005 型橡胶电子拉力试验机(德国 Zwick 公司产品)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。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

橡胶老化过程中分子结构的演化主要采用红

外光谱进行研究^[6]。由于炭黑的加入可能会影响和掩盖分子微观结构的变化,因此首先研究未填充 SIBR 硫化胶的臭氧老化过程。

SIBR,SSBR 和 IR 在臭氧老化过程中的 FT-IR 谱如图 1 所示。

从图 1 可以看出:在 1 725 cm⁻¹处,SIBR,SSBR 和 IR 均出现了峰强较弱的吸收峰,这是羰基的伸缩振动吸收峰,由此说明 SIBR 与 SSBR 和 IR 相似且均在臭氧老化过程中有羰基结构生成。

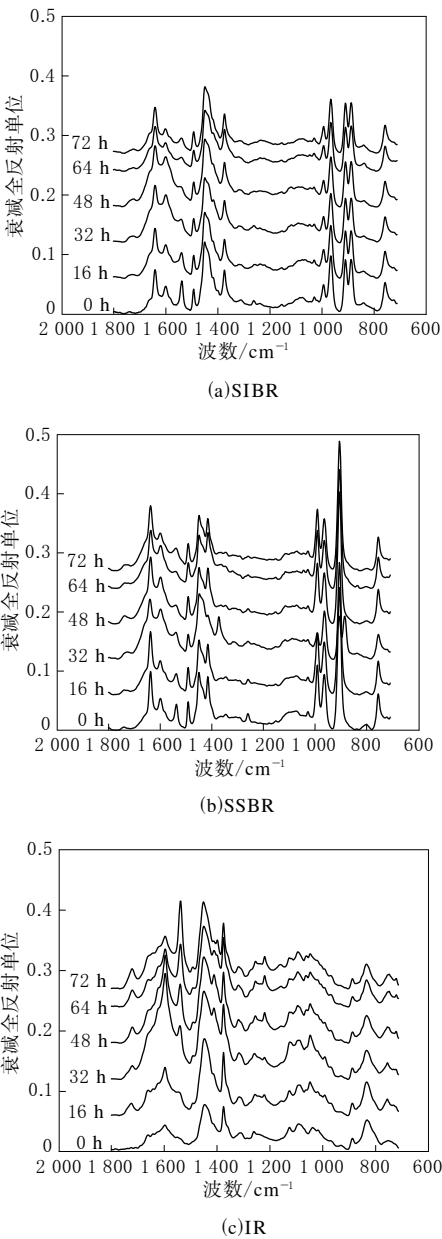
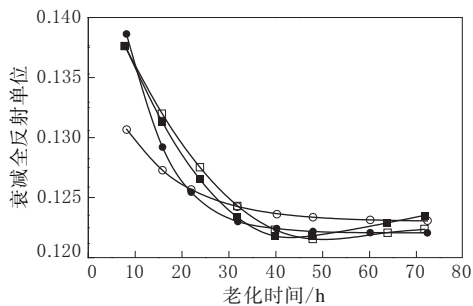
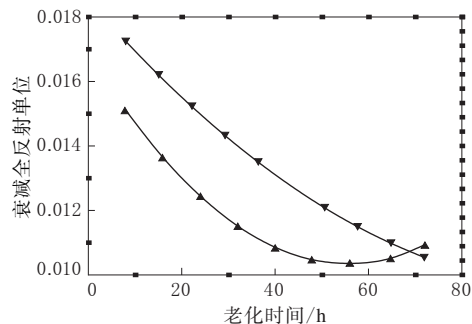


图 1 SIBR,SSBR 和 IR 在臭氧老化过程中的 FTIR 谱

由于 SIBR 具有苯乙烯、丁二烯和异戊二烯 3 种结构单元,因此从 FTIR 图谱中可以明显观察到 3 种不同双键结构的吸收峰,其中 968 cm^{-1} 为反式 1,4-聚丁二烯双键结构的特征吸收峰, 842 cm^{-1} 为顺式 1,4-异戊二烯双键结构的特征吸收峰, 730 cm^{-1} 为顺式 1,4-聚丁二烯双键结构的特征吸收峰^[7]。但是从 FTIR 谱观察到其结构随老化时间的变化规律不明显,因此作了吸收峰强度随老化时间的变化曲线如图 2 所示,以便直观地观察其变化规律。



(a) SIBR 和 SSBR



(b) SIBR 和 IR

SIBR: ●— 730 cm^{-1} ; ○— 968 cm^{-1} ; ▲— 842 cm^{-1} 。SSBR: ■— 730 cm^{-1} ; □— 968 cm^{-1} 。IR: ▼— 842 cm^{-1} 。

图 2 SIBR、SSBR 和 IR 分子链中双键的时间依赖性

从图 2(a)可以看出, SIBR 分子链中的丁二烯顺反双键结构的变化与 SSBR 相似,在臭氧老化 40 h 之前,丁二烯顺反双键结构下降趋势较明显,而在 40 h 之后,双键结构的变化趋于平缓。从图 2(b)可以看出, IR 的顺式双键在臭氧老化过程中一直呈现下降趋势,而 SIBR 的顺式双键结构在老化前期下降的速度较快,在老化 40 h 之后趋于平缓。臭氧老化过程中羰基随时间的变化曲线如图 3 所示。

根据 3 种橡胶的羰基和双键随臭氧老化时间

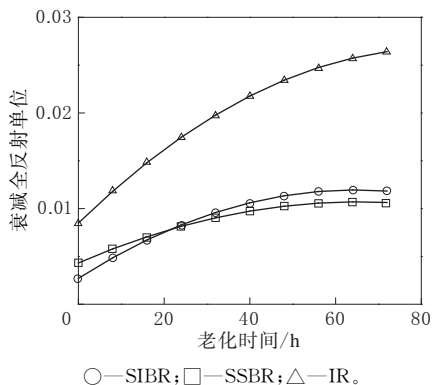


图 3 臭氧老化过程中羰基随时间的变化曲线

的变化趋势,并结合橡胶臭氧老化的机理^[8-9]分析认为主要是臭氧与不饱和二烯类橡胶中的双键发生加成反应。SIBR 分子链中存在丁二烯、异戊二烯结构单元,导致分子链主链及侧链的双键含量较大,由此臭氧与双键发生反应,其反应与普通橡胶臭氧老化机理相似。橡胶分子与臭氧接触并发生反应生成分子臭氧化物,并且很快分解生成两性离子和羰基化合物,因此羰基吸收峰的强度会随着臭氧老化时间的延长而增强。与此同时,分子链与臭氧反应会打开双键,随着反应进行,橡胶的双键含量减少。

值得注意的是, IR 在臭氧老化过程中生成的羰基结构的含量较大,这可能是由于 IR 为均聚体,其分子链中异戊二烯双键含量较大,从而臭氧与双键发生反应生成了大量的羰基结构。与 SIBR 和 SSBR 相比, IR 耐臭氧老化性能较差。

2.2 臭氧老化试验

硫化胶的臭氧老化研究^[10]表明:在无应力作用下,硫化胶与臭氧反应,在表面形成一层硬膜,从而使其失去光泽;在应力作用下,硫化胶在臭氧老化过程中,试样表面会产生龟裂,从而利用龟裂情况来评价硫化胶的耐臭氧老化性能。

2.2.1 未填充橡胶

图 4 为未填充橡胶臭氧老化后的表面龟裂情况。从图 4 可以看出: IR 表面裂纹深度较小,裂纹比较密; SSBR 龟裂深度较大; SIBR 的表面裂纹深度居于 SSBR 和 IR 之间。

通过体式显微镜观察试样表面形貌的变化,并使用测量工具对试样表面裂纹的长度进行了测量^[11]。未填充橡胶臭氧龟裂裂纹随老化时间的变

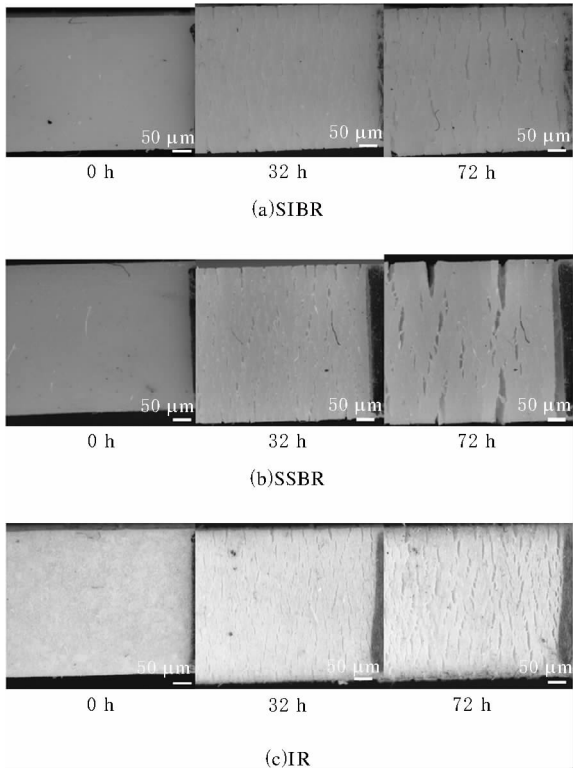


图 4 未填充橡胶臭氧老化后的表面龟裂情况

化趋势如图 5 所示。从图 5 可以看出,IR 最早出现裂纹,SSBR 出现裂纹的时间最晚,SIBR 出现裂纹的时间介于 SSBR 和 IR 之间。然而出现龟裂之后裂纹的增长速度 SIBR 较慢,IR 和 SSBR 均较快,即未填充 SIBR 的耐臭氧龟裂性能较好。

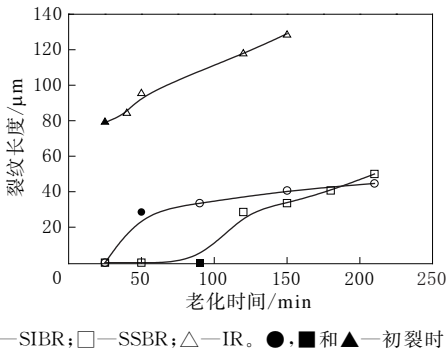


图 5 未填充橡胶臭氧龟裂裂纹随老化时间的变化趋势

2.2.2 填充橡胶

炭黑填充橡胶臭氧老化后的表面龟裂情况如图 6 所示。

从图 6 可以看出,炭黑填充橡胶臭氧老化后的表面形貌与未填充橡胶相似,IR 裂纹较细,裂纹深度较小;SSBR 裂纹深度较大;而 SIBR 裂纹

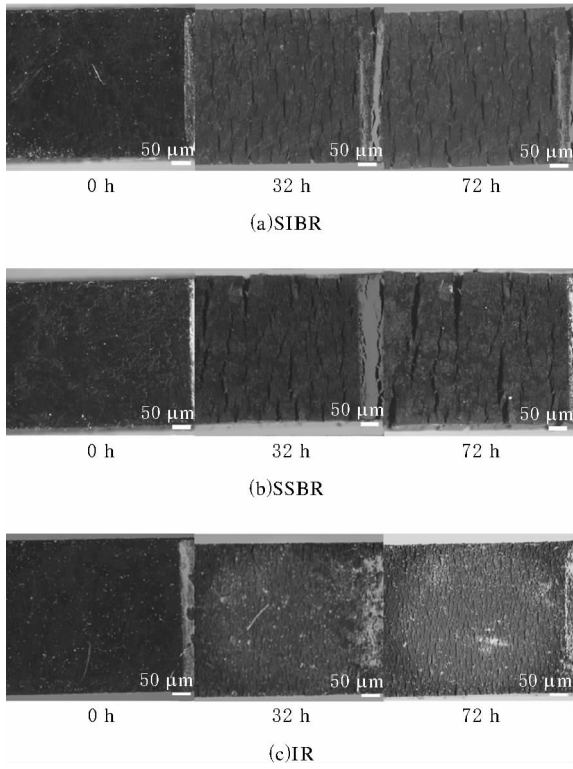


图 6 炭黑填充橡胶臭氧老化后的表面龟裂情况

深度居于 SSBR 和 IR 之间。

图 7 为炭黑填充橡胶臭氧龟裂裂纹随老化时间的变化趋势。从图 7 可以看出,IR 最早出现裂纹,SSBR 出现裂纹的时间较晚,而 SIBR 出现裂纹的时间居于 SSBR 和 IR 之间。但从裂纹的增长速度来看,IR 和 SSBR 均较快,SIBR 较慢,这可能与 SIBR 同时含有苯乙烯、丁二烯和异戊二烯 3 种结构单元有关。3 种炭黑填充橡胶中,SIBR 的耐臭氧龟裂性能较好。

2.3 物理性能

橡胶的物理性能在臭氧老化前后会发生较大

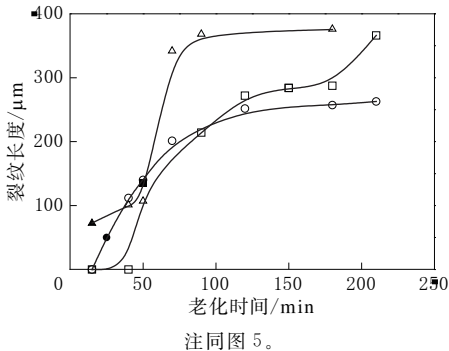


图 7 炭黑填充橡胶臭氧龟裂裂纹随老化时间的变化趋势

的变化^[12-13]。炭黑填充橡胶臭氧老化前后的物理性能如表2所示。

表2 炭黑填充橡胶臭氧老化前后的物理性能

项 目	臭氧老化前			臭氧老化后		
	SIBR	SSBR	IR	SIBR	SSBR	IR
100%定伸应力/MPa	4.58	4.73	2.05	2.74	1.44	0.78
拉伸强度/MPa	18.54	17.04	25.16	5.04	2.40	1.72
拉伸伸长率/%	310	258	634	162	180	286

从表2可以看出,炭黑填充 SIBR,SSBR 和 IR 经臭氧老化后的物理性能均有明显降低。SI-
BR 臭氧老化后的定伸应力和拉伸强度的变化率
均较小,而拉伸伸长率老化后的变化率居于 SS-
BR 和 IR 之间。与 SSBR 和 IR 相比,SIBR 臭氧
老化的稳定性较好。

3 结论

(1)在臭氧老化过程中,SIBR 分子与臭氧发
生反应生成羰基,并且羰基含量随臭氧老化时
间的延长而增大;SIBR 分子链中的双键含量
随老化时间的延长而呈减小趋势,说明 SIBR
与其他二烯类橡胶一样均是由双键与臭氧发
生反应,并且 SIBR 分子链中丁二烯结构双
键的变化与 SSBR 相似,老化后期趋于平缓。

(2)与 SSBR 和 IR 进行平行对比,由羰基
结构随臭氧老化时间的变化可知,SIBR 同
SSBR 的变化相似,其强度在老化初期下降
速度较快,在老化后期趋于平缓;而 IR 在
臭氧老化过程中生成的羰基结构含量较大,
其臭氧老化速度较快,耐臭氧老化性能较差。

(3)在臭氧老化过程中,未填充和炭黑填
充 SIBR 发生初裂的时间均居于 SSBR 和
IR 之间,但发生初裂之后的表面裂纹增长速
度均较慢。与 SSBR 和 IR 相比,SIBR 的耐
臭氧老化性能较好。

(4)与 SSBR 和 IR 相比,SIBR 臭氧老化
后的物理性能变化率均较小,耐臭氧老化性
能较好。

参考文献:

[1] Nordsiek K H. The “Integral Rubber” Concept—An Approach to an Ideal Tire Tread Rubber[J]. Kautsch. Gummi Kunstst.,1985,38(3):178-184.

[2] Zhao S H, Zou H, Zhang X Y. Structural Morphology and Properties of Star Styrene-Isoprene-Butadiene Rubber and Natural Rubber/Star Styrene-Butadiene Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,93(1):336-341.

[3] 陈宏,李华婷,李炜东,等.集成橡胶 SIBR 基本性能研究[J]. 橡胶科技市场,2005(3):15-18.

[4] 张华,张兴英,程珏,等.理想的胎面材料——集成橡胶 SIBR [J]. 弹性体,1997,7(7):44-48.

[5] 于少翼,张萍,赵树高.国产集成橡胶 SIBR 基本性能的研究 [J]. 弹性体,2012,22(1):62-66.

[6] Bach J,Brawn D,Müller I,et al. Ageing of Rubber Modified Thermoplastics and Elastomers[J]. Macromolecular Materials and Engineering,1985,137(1):121-134.

[7] 吴静,陈玲,杨青,等.通用橡胶材料红外光谱分析(一)和(二)[J]. 中国橡胶,2012(4/5):46-48/46-48.

[8] 傅政.橡胶材料的性能与设计应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:122-202.

[9] Delman A D,Simms B B,Ruff A E. On the Mechanism of Ozone Degradation of SSBR[J]. Journal of Polymer Science,1960,45(146):415-434.

[10] 张萍,郭文兵,杨清芝,等.高乙烯基聚丁二烯硫化胶的臭氧老化特性[J]. 合成橡胶工业,1991(3):211-215.

[11] Salomon G,Bloois F Van. Mechanism of Ozone Cracking. II. Nucleation and Growth of Cracks in a Plastic Film[J]. Journal of Applied Polymer Science,1964,8(5):1991-2007.

[12] 张发源.两种氯丁硫化胶的臭氧老化[J]. 特种橡胶制品,1995,16(1):47-51.

[13] 于祥梅,姚亮. NR 与 EPDM 并用抗臭氧老化性能的研究 [J]. 广东橡胶,2010(8):15-17.

收稿日期:2015-02-27

Study on Ozone Aging Process of SIBR

WANG Xiao-lei,YU Guang-shui,YANG Kun,ZHANG Ping,ZHAO Shu-gao
(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The ozone aging process of SIBR was studied,and the changes of its microstructure and surface cracking during the ozone aging were investigated. The results showed that,the content of double bonds in the molecular chain of SIBR decreased and carbonyl group formed during aging. Those

changes slowed down in the late stage of aging which was similar to SSBR. The initial cracking times of unfilled and carbon black filled SIBRs were between SSBR and IR, respectively, and their crack growth rate was slower than that of SSBR and IR. Compared with SSBR and IR, the physical property retention of SIBR after ozone aging was higher, indicating better ozone aging resistance.

Key words: SIBR; SBR; IR; ozone aging; ozone crack; microstructure

一种耐磨性膨胀石墨增强橡胶复合材料的制备方法

中图分类号: TQ336.4 文献标志码: D

由沈阳理工大学申请的专利(公开号 CN 103483631A, 公开日期 2014-01-01)“一种耐磨性膨胀石墨增强橡胶复合材料的制备方法”, 涉及的耐磨性膨胀石墨增强橡胶复合材料配方为: 橡胶 100, 膨胀石墨(粒径小于 $5\ \mu\text{m}$) 4~8, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 3, 促进剂 M 1。其制备方法为: 将各配方组分放入密炼机中进行混炼, 混炼温度为 $70\ ^\circ\text{C}$, 混炼时间为 180 min; 将混炼均匀的胶料在平板硫化机上进行硫化(硫化条件为 $150\ ^\circ\text{C}/6\ \text{MPa}\times 30\ \text{min}$)制得产品。该发明采用简单的传统混炼工艺, 对设备要求不高, 参数容易控制; 同时采用传统硫化工艺, 操作简单, 工艺条件易于控制, 易于实现产业化。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种能自动喷淋冷却橡胶毯的预缩整理机

中图分类号: TQ330.4⁺91 文献标志码: D

由江苏海大印染机械有限公司申请的专利(公开号 CN 103510332A, 公开日期 2014-01-15)“一种能自动喷淋冷却橡胶毯的预缩整理机”, 涉及的能自动喷淋冷却橡胶毯的预缩整理机包括套装于橡胶毯导辊上的橡胶毯、加热承压辊和向布料加湿的给湿箱。其中, 给湿箱连接两侧带有若干个喷嘴的喷淋管, 喷淋管位于进布端的橡胶毯上方; 喷嘴均设有自动阀门, 可自动关闭或开启; 给湿箱的一侧设有用以检测布料宽度和位置的宽度传感器, 自动检测从导布辊传送过来的布料宽度及布料与橡胶毯两边之间的距离, 并将信息传递给控制器; 控制器指令喷淋管将位于布料两侧的橡胶毯上方的对应喷嘴开启, 进行喷淋。整个测量与调节过程均自动进行, 不需人工参与,

操作方便, 喷淋给湿更加均匀。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种运动跑鞋

中图分类号: TS943.714 文献标志码: D

由黄菊香申请的专利(公开号 CN 103564958A, 公开日期 2014-02-12)“一种运动跑鞋”, 涉及的运动跑鞋包括鞋面、鞋底和鞋帮。鞋底面上设有防滑层, 防滑层由橡胶块构成, 鞋底内侧设有内增高鞋垫, 内增高鞋垫上靠近脚后跟处设有多个按摩珠, 鞋面两侧靠近脚趾头处开有清洗窗, 清洗窗采用透气网布覆盖, 鞋帮两侧设有容纳袋, 容纳袋内放置有竹炭包, 鞋帮后部设有计数器, 鞋面上设有与计数器连接的显示屏, 鞋帮后部中间开有拉链。该运动跑鞋不易打滑, 缓冲性好, 穿着舒服, 方便清洗脚趾头部分, 且容纳袋内竹炭包可以去除异味。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种电器外壳用橡胶阻燃材料

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由青岛华瑞胶业设备有限公司申请的专利(公开号 CN 103571145A, 公开日期 2014-02-12)“一种电器外壳用橡胶阻燃材料”, 涉及的材料配方为: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂粉 50~65, 聚-4-甲基-1-戊烯 9~16, 活性钙 10~25, 硬脂酸钙 14~25, 硬脂酸 14~28, 聚丙烯酯 25~35, 乙烯基双硬脂酰胺 15~25, 硬脂酸单甘油酯 25~40, 三氧化二锑 10~25, 二甲基二巯基乙酸异辛酯锡 14~29, 纳米硫酸钙 17~25, 钛酸酯偶联剂 10~26, 纳米银 0.02~0.06。该发明工艺流程短, 产品耐热性能好, 并可以根据产品的不同用途调整其耐热性能。

(本刊编辑部 赵 敏)