

微观结构组成对乳聚集成橡胶性能的影响

丛悦鑫¹, 张新军², 周志峰², 陈瑞军², 李花婷²

(1. 中国石化齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 探讨微观结构组成对乳聚集成橡胶 (ESIBR) 性能的影响。结果表明: 随着分子结构中丁二烯含量增大, 混炼胶的焦烧时间和正硫化时间延长, 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值逐渐增大; 分子结构组成中苯乙烯、异戊二烯和丁二烯质量比为1:1.3:1.6的ESIBR物理性能和动态性能达到良好平衡。

关键词: 乳聚集成橡胶; 微观结构组成; 丁二烯; 异戊二烯; 苯乙烯; 动态力学性能

集成橡胶 (SIBR) 由丁二烯 (Bd)、异戊二烯 (Ip) 和苯乙烯 (St) 3种单体聚合而成。通过调节分子结构组成和链段结构, SIBR可以达到集天然橡胶 (NR)、顺丁橡胶 (BR) 和丁苯橡胶 (SBR) 的优点于一体, 具有力学性能好、滚动阻力低, 抗湿滑性能好、磨耗量小等特点。SIBR的研究目标是: 相对于SBR/BR/NR并用胶的宏观均匀性, SIBR可达到链段级别的微观均匀且质量稳定; 减少胶料混炼设备和工艺环节, 从而提高生产效率和降低能耗。因此, SIBR在制作高性能轮胎方面的优势是独一无二的。

以前大部分观点认为: 配位聚合选择性强, 且 Bd, St和Ip这3种单体的结构和活性相差很大, 因此配位聚合不适用于合成SIBR; 乳液聚合虽然可以使这3种单体共聚, 但不能对链段结构进行全面调节, 也不适用于合成SIBR; 为精确控制分子结构, 必须采用阴离子共聚法合成SIBR。齐鲁石化公司橡胶厂有着丰富的乳聚橡胶合成经验, 通过技术攻关合成了具有不同微观结构组成的乳聚集成橡胶 (ESIBR)。本工作对齐鲁石化公司橡胶厂合成的3种ESIBR的物理性能、加工性能和动态力学性能进行全面研究, 以探讨微观结构组成对ESIBR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ESIBR, 3种不同分子结构组成产品, 编号

分别为S1, S2和S3, 单体St/Ip/Bd投料比 (质量) 分别为25.0:37.5:37.5, 25.0:33.0:42.0和25.0:19.0:56.0, 齐鲁石化公司橡胶厂小试产品。

1.2 试验配方与混炼工艺

评价混炼胶和硫化胶性能所采用的试验配方为: 生胶, 100; 氧化锌, 3; 硬脂酸, 1; 7#工业参比炭黑, 50; 促进剂NS, 1; 硫黄, 1.75。

胶料混炼按照GB/T 8656-1998中的混炼方法B进行, 初炼在在1.57 L本伯里密炼机中进行, 初始温度80 °C, 转子转速80 r·min⁻¹; 终炼在XK-160型开炼机上进行。

1.3 性能测试

(1) 分子微观结构组成: 采用瑞士BRUKER公司Avance-DRX-400MHz型¹H-NMR氢核磁共振仪测试, 溶剂为氘代氯仿。

(2) 门尼粘度和门尼松弛: 采用北京友深电子仪器有限公司M200E型门尼粘度计测试。

(3) 生胶和混炼胶扫描试验: 采用美国阿尔法科技有限公司RPA2000橡胶加工分析仪进行, 试验温度100 °C。

(4) 硫化特性: 采用北京友深电子仪器有限公司C200E型硫化仪测试, 试验温度160 °C, 试验时间1 h。

(5) 滚动阻力: 采用北京万汇一方科技有限公司RSS-II型橡胶滚动阻力试验机测试, 试验负荷15 kg, 转速400 r·min⁻¹。

(6) 动态力学性能: 采用美国Rheometric Scientific公司DMTA-IV型黏弹谱仪测试, 试片厚度约2 mm, 试验温度范围-80~100 °C, 升温速率3 °C·min⁻¹, 应变0.2%, 频率10 Hz, 双悬臂梁测试模式。

(7) 玻璃化温度(T_g): 采用美国Rheometric Scientific公司TA-MDSC-2901型差热扫描仪测试, 升温速度10 °C·min⁻¹, 氮气氛围。

(8) 其他性能均按相应国家标准或行业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 微观结构组成

3种ESIBR的微观结构组成见表1。可以看出, S1试样、S2试样和S3试样的Bd含量逐渐增大, 但乙烯基含量相差不大; 异丙基含量较小, 随着Ip含量增大而增大; 1,2-*Ip*含量随着Ip含量的减小而减小, 但变化幅度较小。3个试样的1,2-Bd含量稳定, 1,2-*Ip*和3,4-*Ip*含量较小, 其性能的主要影响因素应该是1,4-Bd和1,4-*Ip*含量比例, 甚至可以说是单体Bd和Ip投料比, 见表2。ESIBR分子结构的St/Ip/Bd质量比与St/Ip/Bd投料比基本吻合。

表1 生胶分子微观结构组成 %

项目	S1试样	S2试样	S3试样
St含量	27.2	26.3	25.8
1,2-Bd含量	10.0	10.1	10.5
1,4-Bd含量	27.4	31.6	46.6
1,2- <i>Ip</i> 含量	2.6	2.1	1.9
1,4- <i>Ip</i> 含量	30.0	27.4	13.9
3,4- <i>Ip</i> 含量	2.8	2.5	1.3

表2 生胶分子结构和投料St/Ip/Bd质量比

试样	St/Ip/Bd质量比	
	生胶分子结构	投料时
S1	27.2 : 35.4 : 37.4	25.0 : 37.5 : 37.5
S2	26.3 : 32.0 : 41.7	25.0 : 33.0 : 42.0
S3	25.8 : 17.1 : 57.1	25.0 : 19.0 : 56.0

2.1.2 T_g

测试得出, S1试样, S2试样和S3试样的 T_g 分别

为-40.5 °C, -41.5 °C, -45.2 °C, 即随着丁二烯含量增大, ESIBR的 T_g 降低。

2.1.3 门尼粘度

生胶的门尼粘度和门尼松弛测试结果见表3。门尼松弛时间 t 是在负载应变中应力衰减到某一固定比例所需的时间(t_{70} 和 t_{80} 对应的应力衰减率分别为70%和80%), 斜率 a 和截距 k 是对松弛函数的对数进行线性回归分析, 由回归直线计算而得, 它们均受聚合物相对分子质量分布、支化程度、平均相对分子质量、微观结构和凝胶的制约, 在胶料中还受配合差异、加工条件等因素的影响。 T , k 和 a 均可单独表征胶料加工性能, 但回归直线下所围成的面积 A 是上述参数的组合体, 可以更好地衡量胶料的加工性能, 其值越小, 胶料的加工性能越好。从 A 来看, 溶聚法集成橡胶(SSIBR)易于加工; 对于ESIBR, 随着Bd含量增大, 加工难度有所加大。

门尼粘度[ML(1+15)100 °C] - [ML(1+1.5)100 °C]与聚合物相对分子质量、分子主链柔性和凝胶含量等有关。从表3可以看出, 试样S3的门尼粘度[ML(1+15)100 °C] - [ML(1+1.5)100 °C]绝对值较大, 这是因为试样S3的Bd含量较高, 主链柔顺性较好, 链间容易缠结, 加工性能差。

将生胶在开炼机上塑炼5 min和10 min, 然后测试塑炼胶的门尼粘度(见表4), 以考察其塑炼特性。可以看出, 塑炼后, 3个试样的门尼粘度下降幅度很小, 即ESIBR不易发生塑炼降解, 可克服异戊橡胶易出现的过炼问题。

表3 生胶门尼粘度和门尼松弛参数

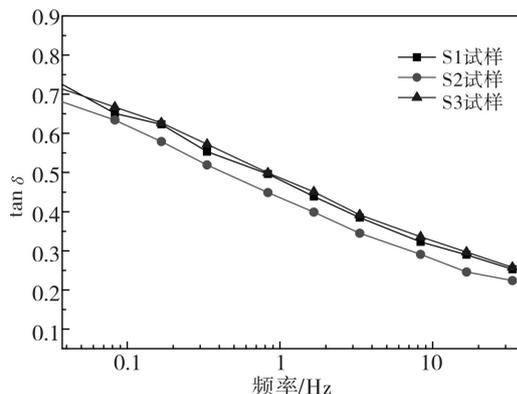
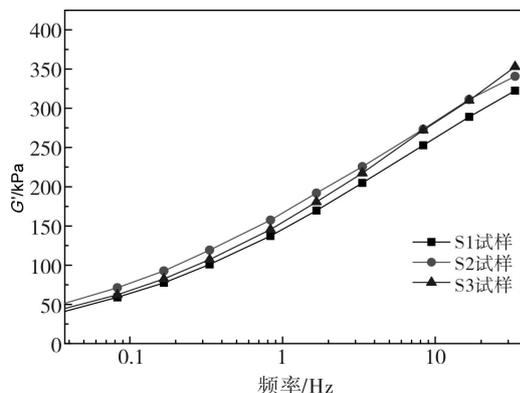
项目	S1试样	S2试样	S3试样
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	42	49	45
门尼粘度[ML(1+15)100 °C]	36	42	39
门尼粘度[ML(1+1.5)100 °C]	44	50	51
门尼粘度[ML(1+15)100 °C] - [ML(1+1.5)100 °C]	-8	-8	-12
门尼松弛参数			
a	-0.5720	-0.5715	-0.4922
k	39.5	46.1	42.8
t_{70}/s	9	7	8
t_{80}/s	14	12	13
A	624	729	874

表4 生胶塑炼后的门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]

塑炼时间/min	S1试样	S2试样	S3试样
0	42	49	45
5	41	48	44
10	38	44	42

2.1.4 RPA2000橡胶加工分析仪频率扫描

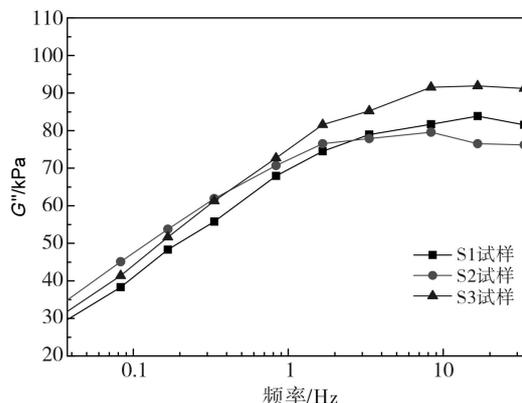
生胶的RPA2000橡胶加工分析仪频率扫描曲线如图1~3所示, 试验温度60 °C, 应变7%。图中, $\tan \delta$ 为损耗因子, G' 为弹性剪切模量, G'' 为损耗剪切模量。一般来说, 生胶 G' 增大, $\tan \delta$ 减小, 加工性能差。可以看出, 随着扫描频率提高, 试样的 $\tan \delta$ 减小, G' 增大, 这说明加快工艺速度, 加工性能变差。

图1 生胶频率-tan δ 曲线图2 生胶频率- G' 曲线

2.2 混炼胶性能

2.2.1 门尼粘度

混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数见表5。可以看出, 由于炭黑凝胶生成, 3个试样胶料出现门尼粘度增长效应; 随着Bd含量增大, 试样胶料的加

图3 生胶频率- G'' 曲线

工性能下降。

2.2.2 硫化特性

混炼胶的硫化特性见表6。随着Bd含量增大, 试样胶料的门尼焦烧时间延长, 正硫化时间略有延长, 3种试样胶料的硫化速度相近。

表5 混炼胶门尼粘度和门尼松弛参数

项目	S1试样	S2试样	S3试样
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	65	71	71
门尼松弛参数			
a	-0.5306	-0.5096	-0.4605
k	60.3	65.3	66.2
t_{70}/s	6	6	6
t_{80}/s	10	9	9
A	1087	1260	1501

表6 混炼胶硫化特性

项目	S1试样	S2试样	S3试样
门尼焦烧时间			
t_2/min	51	57	61
$\Delta t_{30}/min$	16	7	20
硫化仪数据 (160 °C)			
$M_L/ (N \cdot m)$	0.815	0.805	0.850
$M_H/ (N \cdot m)$	2.790	2.680	2.765
t_{s1}/min	4.17	4.73	5.08
t_{90}/min	10.25	10.33	11.47
V_{c1}	16	18	16

2.2.3 RPA2000橡胶加工分析仪应变扫描

混炼胶的RPA2000橡胶加工分析仪应变扫描结果如图4~6所示, 试验温度60 °C, 频率1 Hz。可以

看出,随着应变或者说剪切应力增大,3种试样胶料的 G' 和 G'' 降低,而 $\tan \delta$ 先变化不大后迅速增大。

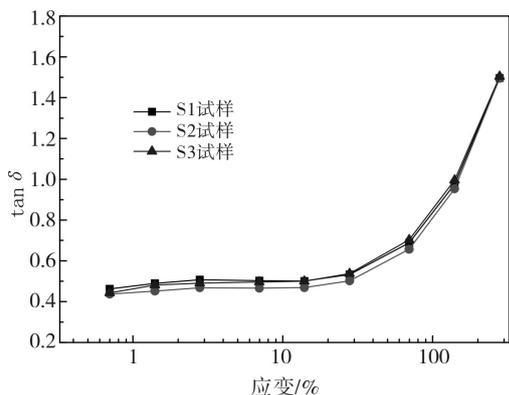


图4 混炼胶应变-tan δ 曲线

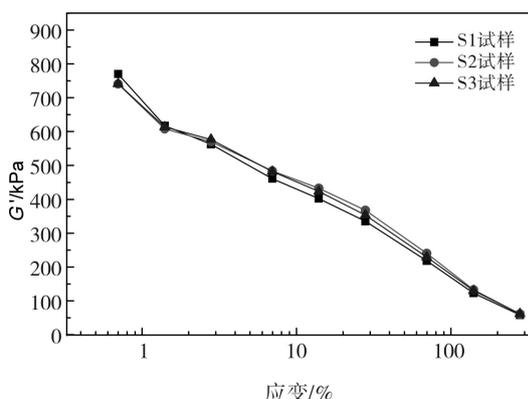


图5 混炼胶应变-G' 曲线

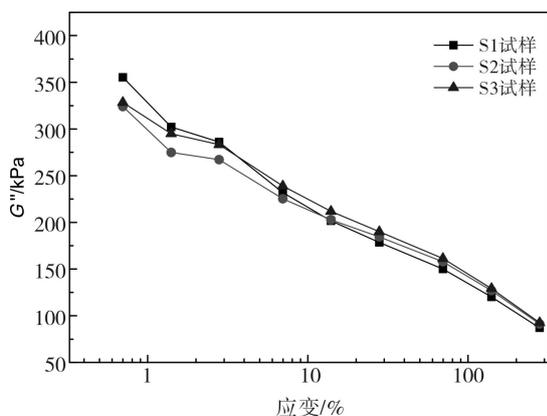


图6 混炼胶应变-G'' 曲线

混炼胶应变扫描的 G' 值与口型膨胀相关, G' 越大,口型膨胀率越大,制品的尺寸稳定性差。在测定的应变范围内,胶料的 $\Delta G'$ 小,表明胶料中炭黑的分散性好。胶料中炭黑分散性越好,

炭黑与橡胶的结合量越大,相应地 $\tan \delta$ 值越大,因此可用胶料应变扫描的 $\tan \delta$ 值表征炭黑分散性。从图4~6还可以看出,3种试样胶料的口型膨胀率和炭黑分散性相差不大。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

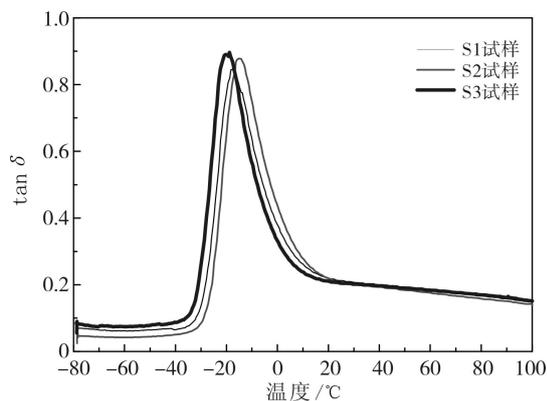
硫化胶物理性能见表7。可以看出,随着Bd含量增大,试样胶料的邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力和耐磨性能基本相当;拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值逐渐增大。还可以看出,除S1试样胶料的滚动阻力稍高外,S2试样和S3试样胶料的滚动阻力较低,且相当。总体而言,Bd含量增大,ESIBR的综合物理性能有所提高。

表7 硫化胶物理性能

项目	S1试样	S2试样	S3试样
邵尔A型硬度/度	72	71	70
100%定伸应力/MPa	4.13	4.17	3.83
300%定伸应力/MPa	19.8	20.6	19.6
拉伸强度/MPa	20.8	23.7	23.9
拉断伸长率/%	318	340	374
拉断永久变形/%	6	8	3
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	52	52	56
回弹值/%	43	43	47
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	34.35	32.05	35.55
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.085	0.099	0.090
100 $^{\circ}\text{C}$ × 24 h老化后			
邵尔A型硬度变化/度	+4	+5	+6
拉伸强度变化率/%	-7	-14	-13
拉断伸长率变化率/%	-35	-35	-40
100 $^{\circ}\text{C}$ × 48 h老化后			
邵尔A型硬度变化/度	+6	+7	8
拉伸强度变化率/%	-6	-23	-21
拉断伸长率变化率/%	-40	-45	-49
滚动阻力试验			
变形值/mm	1.13	1.24	1.13
功率损耗值/($\text{J} \cdot \text{r}^{-1}$)	1.50	1.31	1.37

2.3.2 动态力学性能

动态力学性能常用来表征轮胎胎面胶滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能。硫化胶动态力学性能见图7及表8。可以看出,S2试样硫化胶的滚动阻力较低,抗湿滑性能较好;S3试样的Bd含量高,其硫

图7 硫化胶温度-tan δ 曲线

化胶的耐磨耗性能好, 但抗湿滑性能稍差。总的来看, S2试样的动态力学性能较好。

3 结论

(1) ESIBR的乙烯基含量基本不随单体Bd投入量变化而变化, 并且异丙烯基和1,2- I_p 含量非常低。ESIBR性能的主要影响因素是分子结构组成中1,4-Bd和1,4- I_p 的含量比例。

(2) Bd含量低的ESIBR加工性能较好。

(3) 随着Bd含量增大, ESIBR胶料的门尼焦烧时间和正硫化时间延长, 但3种试样胶料的硫化

表8 动态力学性能参数

参数	表征性能	预期	测试值		
			S1试样	S2试样	S3试样
60 °C时的tan δ	滚动阻力	低	0.1840	0.1765	0.1836
0 °C时的tan δ	湿牵引和湿操纵性能	高	0.3813	0.4335	0.3361
T_g /°C	耐磨性能	低	-17.8	-14.7	-19.7

速度相近。

(4) 随着Bd含量增大, ESIBR硫化胶的拉伸

强度、拉伸伸长率、撕裂强度、回弹值逐渐增大。

(5) S2试样具有较好的物理性能和动态性能。

Influence of Monomer Composition on the Properties of ESIBR

Cong Yuexin¹, Zhang Xinjun², Zhou Zhifeng², Chen Ruijun², Li Huating²

(1. Synthetic Rubber Complex of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo 255438, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The influence of monomer composition of the emulsion polymerized styrene-isoprene-butadiene terpolymer rubber (ESIBR) on its properties was investigated. The results showed that, with the increase of the butadiene content, the scorch time and optimum cure time was extended, the tensile strength, elongation at break, tear strength and resilience of the vulcanizates gradually increased. The balanced physical properties and dynamic mechanical properties of ESIBR were obtained when the mass ratio of styrene, isoprene and butadiene was 1 : 1.3 : 1.6.

Keywords: ESIBR; microstructure; butadiene; isoprene; styrene; dynamic mechanical properties

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织