

充油溶聚丁苯橡胶与乳聚丁苯橡胶 结构和性能对比的研究

许秋焕,周忠伟,付友健*

(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

摘要:对充油溶聚丁苯橡胶(SSBR)和乳聚丁苯橡胶(ESBR)的结构和性能进行对比研究。结果表明:充油SSBR与ESBR的微观结构相差较大,SSBR的1,2-结构和顺式-1,4-结构质量分数较大,相对分子质量分布较窄,滞后损失小;SSBR HP755R硫化胶具有良好的物理性能、耐磨性能、抗湿滑性能和较低的滚动阻力,SSBR HP755R适用于轮胎胎面胶;SSBR2564S硫化胶的物理性能和抗湿滑性能略差于、滚动阻力略高于SSBR HP755R硫化胶。

关键词:充油丁苯橡胶;结构;物理性能;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号:TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)04-25-04

随着轮胎标签法的实施和国家节能减排工作的不断开展,半钢子午线轮胎的需求增大。在保证良好的行驶安全性能和较长的使用寿命前提下,人们对轮胎的节能环保性和舒适性提出了更高的要求,绿色轮胎成为关注点。绿色轮胎需要具有良好的抗湿滑性能、优异的耐磨性能和较低的滚动阻力^[1]。传统的橡胶品种不能满足绿色轮胎的要求,溶聚丁苯橡胶(SSBR)^[2]已成为绿色轮胎的重要原材料。

SSBR和乳聚丁苯橡胶(ESBR)的制备方法不同,因此性能也存在差异。SSBR与ESBR的区别在于共聚物中丁二烯单元的微观结构不同,与ESBR相比,SSBR分子结构具有相对分子质量分布窄、支化程度小、丁二烯单元结构中顺式-1,4-结构含量大及非橡胶烃成分含量小等特点,因此绿色轮胎胎面胶通常以SSBR作为主体材料。

本工作研究充油SSBR与ESBR的结构和性能差别,为轮胎胎面胶用胶种优选提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号2564S(充油量为37.5份), 中国

作者简介:许秋焕(1972—),女,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事轮胎生产用原材料的物理化学性能研究工作。

*通信联系人

石油新疆独山子石化有限公司产品;SSBR, 牌号HP755R(充油量为37.5份),日本合成橡胶有限公司产品;ESBR, 牌号1712(充油量为37.5份),中国石化齐鲁石化有限公司产品;ESBR, 牌号1739(充油量为37.5份),中华化学工业有限公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:SSBR2564S 137.5,炭黑N375 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 2,促进剂NS 1.5。

2[#]—4[#]配方:除将1[#]配方中的SSBR2564S替换为SSBR HP755R、ESBR1712和ESBR1739外,其余组分及用量同1[#]配方。

1.3 主要仪器和设备

400M型核磁共振波谱(NMR)仪,瑞士布鲁克有限公司产品;PL-GPC50型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国安捷伦有限公司产品;LOH-9000型开炼机,泰国Labtech有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-7014H型电热平板硫化机和GT-AI-7000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;TIME5420型邵尔A型硬度计,时代集团公司产品;Roell5019型回弹仪,德国Zwisch公司产品;EPLEXOR 500N型动态粘弹谱(DMA)仪,德国Gabo公司产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上塑炼,包辊后依次加入炭黑、

氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂NS,吃粉完全后薄通5次下片。混炼胶停放24 h后返炼。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为145 °C×35 min。

1.5 性能测试

1.5.1 微观结构

采用NMR仪对抽提后的充油SBR微观结构进行分析,以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,在24 °C和400 MHz条件下测试。通过¹H谱测试嵌段苯乙烯、非嵌段苯乙烯、1,2-结构质量分数,采用¹³C谱测试顺式-1,4-结构和反式-1,4-结构质量分数。

1.5.2 相对分子质量及其分布

采用GPC仪测试生胶的数均相对分子质量(\bar{M}_n)和重均相对分子质量(\bar{M}_w)及相对分子质量分布。测试条件为:流动相四氢呋喃(THF),流速1 mL·min⁻¹,色谱柱型号 Agilent Plgel 5 μm MixED-C,柱温 30 °C。

1.5.3 门尼粘度和硫化特性

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》测试生胶和混炼胶的门尼粘度,按照GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》测试混炼胶125 °C的门尼焦烧时间,按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试150 °C下胶料的硫化特性。

1.5.4 物理性能

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 第一部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试硫化胶硬度;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》测试硫化胶拉伸强度、拉伸伸长率、定伸应力,拉伸速率为500 mm·min⁻¹;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)》测试硫化胶撕裂强度,拉伸速率为500 mm·min⁻¹;按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》测试硫化胶回弹值。

1.5.5 动态力学性能

采用DMA仪对硫化胶进行温度扫描。测试条件为:双悬臂模式,温度 -80~+80 °C,频率10 Hz,升温速率 2 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

对生胶进行抽提,测定其油质量分数,并对抽提后的样品进行NMR测试。根据文献[3]和[4]进行化学定量计算,生胶的微观结构^[5]如表1所示。

表1 生胶的微观结构和油质量分数

项 目	2564S	HP755R	1712	1739
非嵌段苯乙烯质量分数×10 ²	25.4	39.5	23.2	38.3
嵌段苯乙烯质量分数×10 ²	0.36	0.33	0.18	1.40
1,2-结构基质量分数×10 ²	46.4	24.1	12.0	9.20
顺式-1,4-结构质量分数×10 ²	11.4	13.6	8.79	6.27
反式-1,4-结构质量分数×10 ²	16.4	22.4	55.8	44.8
油质量分数×10 ²	27.2	26.5	27.4	30.1

从表1可以看出:SSBR HP755R和ESBR1739的非嵌段苯乙烯质量分数较大,非嵌段苯乙烯质量分数越大,其抗湿滑性能和牵引性能越好;SSBR2564S和SSBR HP755R的1,2-结构和顺式-1,4-结构质量分数较大,由于侧甲基的作用,抗湿滑性能好;ESBR1712和ESBR1739的反式-1,4-结构质量分数较大,拉伸性能好但抗湿滑性能较差。说明SSBR和ESBR的微观结构相差较大,理论上SSBR2564S和SSBR HP755R具有更好的抗湿滑性能。

2.2 相对分子质量及其分布

生胶的相对分子质量及其分布如表2所示。

表2 生胶的相对分子质量及其分布

项 目	2564S	HP755R	1712	1739
$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	12.9	23.1	16.5	15.8
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	5.28	6.26	2.89	3.13
\bar{M}_w/\bar{M}_n	2.46	3.69	5.73	5.06

从表2可以看出,SSBR2564S和SSBR HP755R的相对分子质量分布较窄,ESBR1712和ESBR1739的相对分子质量分布较宽,SSBR2564S的 \bar{M}_n 较小,SSBR HP755SR的 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w 较大。因相对分子质量分布窄或/和 \bar{M}_n 较大,SSBR滞后损失小,滚动阻力低。

2.3 门尼粘度和硫化特性

生胶及混炼胶的门尼粘度和混炼胶的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出:SSBR HP755R的生胶门尼粘度和混炼胶门尼粘度均较大,这可能是其 \bar{M}_n

表3 生胶及混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]				
生胶	50	74	49	53
混炼胶	60	60	43	47
门尼焦烧时间 $t_5(125\text{ °C})/\text{min}$	37.83	59.87	49.65	42.98
硫化仪数据(150 °C)				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.77	1.73	1.20	1.25
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.01	9.77	10.08	9.75
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.24	8.04	8.88	8.50
t_{10}/min	8.67	13.16	10.72	9.48
t_{90}/min	25.47	30.38	26.26	24.63
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	16.80	17.22	15.54	15.15

较大和相对分子质量分布较窄造成的;2564S混炼胶的门尼粘度较大。说明SSBR混炼胶的门尼粘度较高,不易混炼均匀。

从表3还可以看出:1[#]配方胶料的 $F_{\max}-F_L$ 较大,通常来说 $F_{\max}-F_L$ 与交联密度呈正比关系,也就是1[#]配方胶料的交联密度较大,焦烧时间较短;2[#]配方胶料的焦烧时间较长,加工安全性较好;3[#]和4[#]配方胶料的硫化速度较快,但与1[#]和2[#]配方的胶料相差不大。综合来看,2[#]配方胶料,即SSBR HP755R胶料具有较快的硫化速度,且加工安全性好。

2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 硫化胶的物理性能

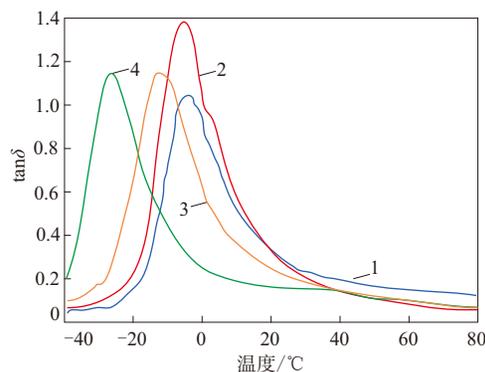
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	65	52	52	53
100%定伸应力/MPa	3.9	1.6	1.4	1.5
300%定伸应力/MPa	15.7	7.8	6.1	7.2
拉伸强度/MPa	15.9	17.7	19.1	20.4
拉伸伸长率/%	303	545	627	603
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	37	43	49	44
回弹值/%	13	18	42	26

从表4可以看出:1[#]和2[#]配方硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率低于3[#]和4[#]配方硫化胶,但其定伸应力高于3[#]和4[#]配方硫化胶,这与SSBR2564S和SSBR HP755R反式-1,4-结构质量分数较小有关;1[#]配方硫化胶的邵尔A型硬度最大,其余3个配方相差不大,这与SSBR2564S的1,2-结构质量分数较大有关;3[#]和4[#]配方胶料的撕裂强度和回弹值较大,这与ESBR1712和ESBR1739反式-1,4-结

构质量分数较大有关。硫化胶的耐磨性能与拉伸强度、定伸应力、撕裂强度及粘弹性有关。拉伸强度是影响耐磨性能最重要的力学性能指标。随拉伸强度提高,硫化胶的耐磨性能成正比提高^[6]。综合来看,SSBR HP755R硫化胶的物理性能与ESBR1712和ESBR1739硫化胶接近。

2.5 动态力学性能

硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线见图1。

图1 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

满足绿色轮胎要求的理想材料在50~80 °C间应具有较小的 $\tan\delta$,同时在0~20 °C间应具有较大的 $\tan\delta$,从而满足低滚动阻力和高抗湿滑性能的目的。在一定频率范围内,可用0 °C时的 $\tan\delta$ 来表征硫化胶的抗湿滑性能,其值越大,硫化胶抗湿滑性能越好^[7];用60 °C的 $\tan\delta$ 来表征硫化胶的滚动阻力,其值越小,硫化胶滚动阻力越低。

从图1可以看出:3[#]和4[#]配方硫化胶在0~20 °C间的 $\tan\delta$ 值小,其抗湿滑性能差,这与其较低的玻璃化温度有关;1[#]和2[#]配方硫化胶在0~20 °C间具有较大的 $\tan\delta$ 值,抗湿滑性能好,其中2[#]配方硫化胶的 $\tan\delta$ 值最大,抗湿滑性能最好;对比50~80 °C间的 $\tan\delta$ 值,2[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 值较小,其滚动阻力较低,1[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 值较大,滚动阻力较高。

3 结论

(1) SSBR与ESBR生胶的微观结构相差较大,SSBR的1,2-结构和顺式-1,4-结构结构质量分数较大,相对分子质量分布较窄,滞后损失小。

(2) SSBR HP755R硫化胶具有良好的物理

性能、耐磨性能、抗湿滑性能和较低的滚动阻力,SSBR HP755R适用于轮胎胎面胶。

(3)SSBR2564S硫化胶的物理性能和抗湿滑性能略差于、滚动阻力略高于SSBR HP755R硫化胶。

参考文献:

- [1] 王登祥. 绿色轮胎[J]. 轮胎工业, 1999, 19(4): 195-198.
 [2] 陈士朝. 溶聚丁苯橡胶的技术进展[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(1): 6-9.
 [3] Andreis M, Koenig J L. Application of NMR to Cross-linked

Polymer Systems[J]. Advances in Polymer Science. 1989, 5(89): 71-160.

- [4] 王嵩, 罗筱烈, 马德柱, 等. 高分辨¹H-NMR研究溶聚丁苯橡胶链化学结构[J]. 化学物理学报, 2004, 17(5): 652-656.
 [5] 丁琳, 张萍, 赵树高. 充油溶聚丁苯橡胶的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2011, 58(8): 471-478.
 [6] 王晓营. 溶聚丁苯橡胶与白炭黑的相互作用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
 [7] 王雁冰, 黄志雄, 张联盟. DMA在材料研究中的应用[J]. 国外建材科技, 2004, 25(2): 25-27.

收稿日期: 2016-11-29

Comparison of Structure and Properties of Oil-extended Solution-polymerized Styrene-Butadiene Rubber and Emulsion-polymerized Styrene-Butadiene Rubber

XU Qiuhuan, ZHOU Zhongwei, FU Youjian

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The structure and properties of oil-extended solution-polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) and emulsion-polymerized styrene-butadiene rubber (ESBR) were studied. The results showed that the microstructures of SSBR and ESBR were quite different. SSBR had large mass fraction of 1,2-structure and cis-1,4-structure, relatively narrow molecular weight distribution, and small hysteresis loss. SSBR HP755R vulcanizates had good physical properties, wear resistance, wet skid resistance and low rolling resistance, which was suitable for tire tread compound. The physical properties and wet skid resistance of SSBR2564S vulcanizates were slightly worse than that of SSBR HP755R vulcanizates, and rolling resistance was slightly high.

Key words: oil-extended styrene-butadiene rubber; structure; physical properties; wet skid resistance; rolling resistance

德国瓦克化学公司扩增产气相法白炭黑产能

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标志码: D

德国瓦克化学公司扩建其德国布格豪森工厂的气相法白炭黑装置,使其产能增长40%。该项目投资为140万欧元,预计于2017年第3季度完成。

瓦克化学公司表示,气相法白炭黑产能增大将帮助公司满足客户对高品质特种白炭黑及定制解决方案日益增长的需求。通过对现有工厂进行高效扩建,提升特种白炭黑业务的比例,实现利润进一步增长是公司发展战略的一部分。

瓦克化学公司是世界第三大气相法白炭黑制造商,在德国布格豪森和宁希里茨以及中国张家港设有白炭黑工厂。

(安琪)

卡博特公司补强材料利润飙升

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标志码: D

据卡博特公司日前发布的财务报告显示,由于轮胎用炭黑市场向好,中国市场表现强劲,以及产品单位利润率上升,2016年第四季度卡博特公司的补强材料业务利润飙升,息税前利润(EBIT)同比增加1400万美元,增长54%;卡博特公司补强材料在全球市场的销售量同比增长1%,其中在亚洲市场的销售量同比持平,在欧洲、中东和非洲市场的销售量同比降低3%,但在美洲市场的销售量同比增长3%。

2017年,该公司将与轮胎生产商进行协商和合作,加上市场需求稳定,公司销售形势乐观。

(安琪)