

充油 S-SBR 加工行为的研究

王 雪,李 伟,刘天鹤

(中石化股份有限公司北京燕山分公司研究院,北京 102500)

摘要:在中试装置上合成相对分子质量分布较宽的充油 S-SBR,考察不同环烷油和芳烃油填充量的充油 S-SBR 的流变性能和混炼行为。结果表明,增大油的填充量能提高充油 S-SBR 的流动性能,充芳烃油 S-SBR 相对于充环烷油的 S-SBR 对温度更敏感,宽相对分子质量分布的充环烷油 S-SBR 的混炼性能优于 S-SBR1204 及 E-SBR1778,宽相对分子质量分布的充芳烃油 S-SBR 的混炼性能优于 S-SBR1204, Solprene 380 和 E-SBR1712。

关键词:S-SBR; 充油胶; 相对分子质量分布; 流变性能; 混炼行为

中图分类号:TQ333.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)03-0152-04

溶聚丁苯橡胶(S-SBR)具有滚动阻力低、抗湿滑性能高和弹性好等优点。随着高速公路的发展和节约能源、减少污染要求的提高,对 S-SBR 在轮胎中应用的研究也越来越深入^[1,2]。

本工作在中试装置上合成了填充不同量芳烃油或环烷油的宽相对分子质量分布 S-SBR,并且研究了其流变性能和混炼行为,还就其混炼行为与几种目前常用的 SBR 进行了对比。

1 实验

1.1 主要原材料

S-SBR 基础胶胶液,采用多锂引发剂在中试装置上合成,相对分子质量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)较宽(偶联前为 1.8,偶联后为 3.0),中石化股份有限公司北京燕山分公司研究院锂系部研制;S-SBR1204,结合苯乙烯质量分数为 0.25,中国石化茂名石化股份有限公司产品;Solprene 380,充芳烃油 37.5 份,Asahi Chemical 公司产品;E-SBR1778,充环烷油 37.5 份,申华化学工业有限公司产品;E-SBR1712,充芳烃油 37.5 份,申华化学工业有限公司产品;2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚(BHT),日本进口产品;环烷油,新疆克拉玛依石油化工厂产品;芳烃油,大连石油七厂研究院研制。

作者简介:王雪(1978-),男,河北衡水人,中石化股份有限公司北京燕山分公司研究院助理工程师,学士,主要从事新型弹性体材料的研究。

1.2 试样制备

将 S-SBR 基础胶胶液、填充油(变品种、变量)和 BHT 同时加入充油釜中搅拌均匀,待充油釜内温度稳定后再搅拌 1 h,充油即完成。将充油 S-SBR 胶液经水蒸气凝聚后再在 110 ℃辊筒上辊干,即制得本工作所研究的充油 S-SBR。将制得的各种充油 S-SBR 分别封装保存。

1.3 分析与测试

流变性能采用美国孟山都公司生产的 MPT 型加工性能试验仪按 GB/T 8656—1993 测试,毛细管直径为 1.5 mm,长径比为 30,试验温度分别为 70,90 和 110 ℃,柱塞速度分别为 0.55,1.52 和 15.20 mm·min⁻¹;炭黑分散性采用德国布拉本德公司生产的 PLV-151 型转矩流变仪按 ASTM D 3185 进行测试。

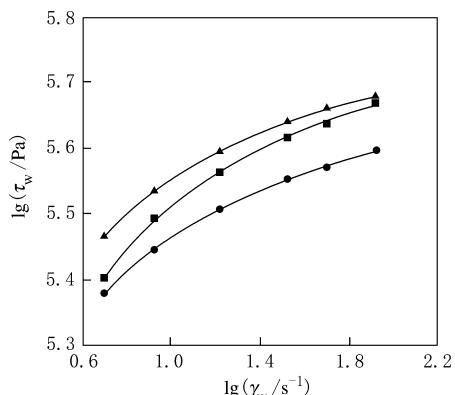
混炼胶料配方为 SBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,高耐磨炉黑 45,促进剂 CZ 1,硫黄 1.7。

2 结果与讨论

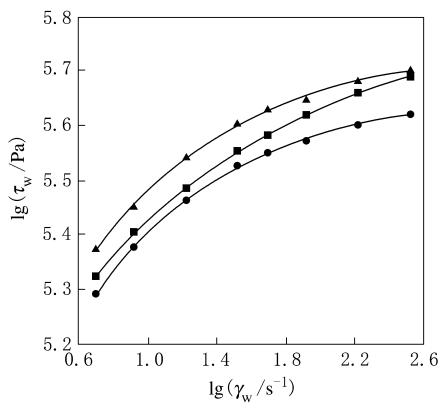
2.1 充油 S-SBR 的流变性能

充油品种、充油量和温度对充油 S-SBR 流变性能的影响如图 1 所示。

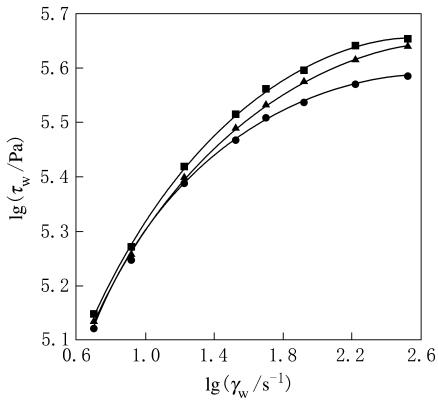
由图 1 可见,挤出温度为 70~110 ℃时,充 50 份环烷油的 S-SBR 的剪切应力 τ_w 小于充 37.5 份环烷油的 S-SBR,且低温时的差距比高温时还大,这表明充油量较大的充油 S-SBR 的流动



(a) 试验温度为 70 °C



(b) 试验温度为 90 °C



(c) 试验温度为 110 °C

图 1 剪切速率对充油 S-SBR 剪切应力的影响

■—充 37.5 份环烷油; ●—充 50 份环烷油;
▲—充 37.5 份芳烃油。

性更好。

挤出温度低于或等于 90 °C 时, 充 37.5 份环烷油的 S-SBR 的剪切应力 τ_w 比充 37.5 份芳烃油的 S-SBR 小; 而挤出温度高于 90 °C 时, 充 37.5 份环烷油的 S-SBR 的剪切应力 τ_w 比充 37.5 份芳

烃油的 S-SBR 大。这表明在 70~110 °C 时, 充 37.5 份芳烃油的 S-SBR 对温度的敏感程度明显大于充 37.5 份环烷油的 S-SBR, 从而预示着充芳烃油的 S-SBR 在加工过程中应更注意对温度的控制。

图 2 和 3 所示为剪切速率 γ_w 对充 37.5 份油的 S-SBR 的表观粘度的影响。

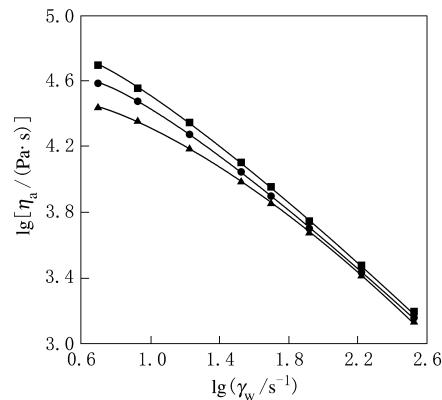


图 2 剪切速率对充环烷油 S-SBR 表观粘度的影响

■—70 °C; ●—90 °C; ▲—110 °C。

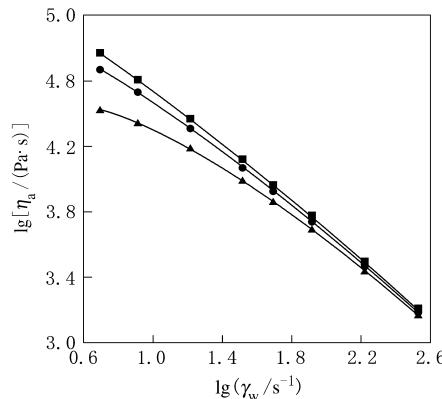


图 3 剪切速率对充芳烃油 S-SBR 表观粘度的影响

注同图 2。

由图 2 和 3 可见, 挤出温度为 70~110 °C 时, 随着剪切速率增大, 胶料的表观粘度均下降; 在较低温度下, 胶料的表观粘度较大, 因为充油 S-SBR 在温度较低时高分子链段运动不活跃, 粘弹行为突出, 即非牛顿性较强; 当剪切速率超过 80 s⁻¹ 时 (对数坐标轴上对应值为 1.9), 两种充油 S-SBR 在不同温度下的表观粘度渐趋于一定值, 说明此时表观粘度已不再受加工温度的影响, 因此在采用相应剪切速率加工时, 控制在较低温度即可。

2.2 充油 S-SBR 的混炼行为

用布拉本德转矩流变仪测得的充油 S-SBR 混炼行为如表 1 和 2 所示。

表 1 充环烷油 S-SBR 布拉本德流变仪试验结果

项目	1号 S-SBR	2号 S-SBR	S-SBR 1204	E-SBR 1778
充环烷油量/份	37.5	50	0	37.5
混炼功耗积分值/J				
捏炼	49 235	44 312	73 853	64 006
相对值	67	60	100	87
小料	73 853	68 929	78 776	68 930
炭黑混匀排料	361 877	327 414	499 740	379 113
相对值	72	66	100	76
总功耗	484 965	440 655	652 369	512 049
密炼室温升/℃	100	100	110	110
排胶结团性	良	良	优	中

表 2 充芳烃油 S-SBR 布拉本德流变仪试验结果

项 目	3号 S-SBR	4号 S-SBR	Solprene 380	E-SBR1712	S-SBR1204
充芳烃油量/份	37.5	50	37.5	37.5	0
混炼功耗积分值/J					
捏炼	50 220	46 774	68 930	59 082	73 853
相对值	68	63	93	80	100
小料	73 853	68 930	76 315	93 547	78 776
炭黑混匀排料	344 648	327 416	430 810	482 507	499 740
相对值	69	66	86	97	100
总功耗	468 721	443 119	576 055	657 292	652 369
密炼室温升/℃	100	100	110	120	110
排胶结团性	优	优	中	中	优

炼总功耗小于 S-SBR1204 和 E-SBR1778。综上所述,相对分子质量分布较宽的充环烷油 S-SBR 的混炼工艺性能优于 S-SBR1204 和 E-SBR1778。

在表 2 所示布拉本德密炼试验中,所有 SBR 中加入炭黑进行混炼均有明显的第 1 功率峰,充芳烃油 SBR 均有第 2 功率峰出现,然后进入转矩平衡区,表明炭黑在第 2 功率峰后获得了良好的分散。表征炭黑混入难易的第 2 功率峰出现时间(炭黑混入时间)先后顺序为:4 号 S-SBR,3 号 S-SBR, Solprene 380 和 E-SBR1712。S-SBR1204 未出现明显的第 2 功率峰,说明炭黑在第 1 功率峰后便已在橡胶中达到良好的均匀分散,因而直接进入转矩平衡区,这显示出 3 号和 4 号 S-SBR 与 Solprene 380 充油胶的混炼工艺性能相似而与 S-SBR1204 有所差别。

由表 2 可见,3 和 4 号 S-SBR 的混炼温升最

在表 1 所示试验中,所有 SBR 中加入炭黑后都有明显的第 1 功率峰,1 号和 2 号 S-SBR 及 E-SBR1778 有第 2 功率峰出现,然后进入转矩平衡区,表明第 2 功率峰后炭黑已经获得良好分散。表征炭黑混入难易的第 2 功率峰出现时间(即炭黑混入时间)先后顺序为:2 号 S-SBR,1 号 S-SBR 和 E-SBR1778。S-SBR1204 未出现明显的第 2 功率峰,说明炭黑在第 1 功率峰后便已在橡胶中达到良好的均匀分散从而直接进入转矩平衡区。

由表 1 可见,1 和 2 号 S-SBR 的密炼室温升基本相同,较 S-SBR1204 和 E-SBR1778 低,但其排胶结团性比 S-SBR1204 低一个等级。充 50 份环烷油的 2 号 S-SBR 的混炼总功耗小于充 37.5 份环烷油的 1 号 S-SBR,1 号和 2 号 S-SBR 的混

小,排胶结团性也很好,在经开炼机压片后,胶片表面平整光亮,具有良好的混炼工艺性,且其混炼总功耗也小于 S-SBR1204, Solprene 380 和 E-SBR1712。综上所述,相对分子质量分布较宽的充芳烃油 S-SBR 混炼工艺性能优于 S-SBR1204, Solprene 380 和 E-SBR1712。

3 结论

(1) 挤出温度为 70~110 ℃时,充 50 份环烷油的 S-SBR 的剪切应力小于充 37.5 份环烷油的 S-SBR,且低温时的差距比高温时更大。

(2) 相对分子质量分布较宽的充环烷油 S-SBR 的混炼工艺性能优于 S-SBR1204 和 E-SBR1778。

(3) 相对分子质量分布较宽的充芳烃油 S-SBR 的混炼工艺性能优于 S-SBR1204, Solprene

380 和 S-SBR1712。

参考文献:

[1] 林裔珍,陈鼎希,李书琴. 溶聚丁苯橡胶在轮胎中的应用研

究[J]. 轮胎工业,1998,18(9):535-538.

[2] 赵素合,张兴英,严荣华,等. 锡偶联 S-SBR 流变性能的研究[J]. 合成橡胶工业,1995,18(6):347-350.

收稿日期:2003-09-25

Study on processibility of oil-extended S-SBR

WANG Xue, LI Wei, LIU Tian-he

(Research Institute of Beijing Yanshan Petro-chemical Co., Ltd, Beijing 102500, China)

Abstract: The various oil-extended S-SBRs(OESSBR) with broader molecular weight distribution were synthesized on a pilot plant and the rheological properties and mixing behaviour of S-SBRs extended with different contents of naphthenic oil or aromatic oil were investigated. The results showed that the flowability of OESSBR improved by increasing the content of oil; the S-SBR extended with aromatic oil was more sensitive to the temperature than that extended with naphthenic oil; the mixing behaviour of naphthenic oil-extended S-SBR with broader MW was superior to those of S-SBR1204 or E-SBR1778; and the mixing behaviour of aromatic oil-extended S-SBR was superior to those of S-SBR1204, Solprene 380 and E-SBR1712.

Keywords: S-SBR; oil-extended rubber; molecular weight distribution; rheological property; mixing behaviour

2004 年“米其林设计挑战”亮相北美车展

中图分类号:F27 文献标识码:D

2004 年 1 月“米其林设计挑战”在美国汽车城底特律的北美国际车展上举行。此次活动的主题是为满足新兴中国汽车市场快速增长需求而进行的汽车设计。来自全世界 27 个国家的 103 项作品参加此次活动,从参赛人数到作品数量都达到前所未有的高度,设计作品从汽车尺寸、形状到新设计概念无所不包。

米其林汽车工业部门副总裁 Tom Chubb 认为,中国市场的潜力大而多样,为各种设计作品和设计师们提供了一个极好的机会。目前,在中国道路上行驶的汽车很多都是来自其它国家的设计工作室。现在,市场发生了转变,推动了专为中国设计的汽车发展。从中国以及其它国家收到的设计作品充分体现了这种转变。

一个由国际顶级设计师组成的评审团对所有参赛作品进行评估,并选择了两个全尺寸车辆设计(意大利 I.D.E.A. 设计的 Viexun 和中国泛亚

公司设计的鲲鹏)与 11 辆缩小版本的概念车以及 28 幅设计效果图一起在北美国际车展上的“米其林设计挑战”中展出。

Chubb 先生认为,为中国设计的作品的技术越来越先进,比人们原来所想象的更加成熟和国际化。评审团成员为这些设计作品的质量和广度所惊异而且被深深打动。相信这次活动为本届北美国际车展增色不少。

米其林公司于 2002 年创立了这项设计挑战,利用其在轮胎行业的领导地位以及在北美国际车展上作为非 OEM 参展商的独特地位,每年为全世界的设计师们(从个人设计师到各种规模的设计公司)举办一次设计挑战活动,旨在促进、推动并展示那些通常没有机会在大型车展上展出的重要作品,以表彰、推动、宣传、展示汽车设计中的原创思维与创新精神。根据比赛规则,历年挑战赛都不设专门奖项,组委会授予优秀作品的最高荣誉就是北美车展的参展权。

(本刊编辑部 吴秀兰供稿)