

作者简介 辛振祥,男,34岁,副教授。1984年华南理工大学橡胶工程专业毕业,1987年获硕士学位。从事橡胶工程的教学与科研工作。开发出斜交轮胎和子午线轮胎的结构设计辅助教学软件及实际应用软件——RCAD系统。

表 1 典型 SBR 的结构特征

SBR 类型	宏观结构				微观结构			
	支化	凝胶质量 分数	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	苯乙烯质量 分数/%	顺式-1,4 质量 分数/%	反式-1,4 质量 分数/%	乙烯基质量 分数/%
SBR1000 系列	多	大	10	7.5	23.4	16.6	46.3	13.7
SBR1500 系列	中等	小	10	4~6	23.5	9.5	55	12
SSBR(Solprene 1204)	少	—	—	窄	25	32	41	27
SSBR(Duradene)	少	—	—	窄	20~25	38	54	8

1.3 SBR 的性能

SBR 与其它通用橡胶一样,是一种不饱和的烃类高聚物,能溶于大部分溶解度参数相近的烃类溶剂中,但硫化胶仅能溶胀。SBR 能进行多种聚烯烃型反应,如氧化、臭氧破坏、卤化和氢化等。在光、热、氧和臭氧的作用下,SBR 会发生物理化学反应。SBR 被氧化的速度比 NR 慢,即使在较高温度下老化反应的速度也比较缓慢;光对 SBR 的老化作用不明显,但 SBR 对臭氧的作用比 NR 敏感,耐臭氧性比 NR 差;SBR 的低温性能稍差,脆性温度约为-45℃;影响 SBR 电性能的主要因素是配合剂。

与一般通用橡胶相比,SBR 具有如下优缺点:

- (1)优点
- ①硫化曲线平坦,不易焦烧和过硫;

②耐磨性、耐热性、耐油性和耐老化性等均比 NR 好;

③加工过程中,相对分子质量降低到一定程度后不再下降,因而不易过炼,可塑化均匀,硫化胶硬度变化小;

④高相对分子质量可高填充,OESBR 的加工性能好;

⑤易与其它高不饱和通用橡胶并用,尤其是与 NR 或 BR 并用,可克服其不足之处。
- (2)缺点
- ①纯胶强度低,加入高活性补强剂后方可使用,但其加配合剂的难度比 NR 大,且配合剂分散性差;

②滞后损失大,生热高,弹性低,耐寒性

- 稍差;
- ③收缩率大,生胶强度低,粘性差;

④硫化速度慢;

⑤耐屈挠龟裂性比 NR 好,但裂纹扩展快,热撕裂性差。

2 ESBR

2.1 ESBR 的品种

ESBR 的制备一般包括单体与助剂配制、聚合、单体回收及凝聚与后处理步骤。国际合成橡胶生产者协会(IISRP)按编码体系将 ESBR 分为以下 6 大类。

- ①SBR1000 系列——高温 ESBR,是在约 50℃下聚合制得的。
- ②SBR1100 系列——高温 ESBR 炭黑母炼胶,即将炭黑直接分散到高温乳聚丁苯胶乳(SBRL)中,使之凝聚而制得的。
- ③SBR1500 系列——低温 ESBR,是在约 5℃下聚合制得的。目前大部分 SBR 属于此类。
- ④SBR1600 系列——低温 ESBR 炭黑母炼胶,这是一种充油量在 14 份以下的炭黑共沉橡胶,即将炭黑直接分散到低温 SBRL 中,并使其共凝聚而制得。这种湿法共沉橡胶比在密炼机中掺合的干母炼胶具有更高的拉伸强度和扯断伸长率,更好的耐屈挠性、耐磨性和配合剂分散性。
- ⑤SBR1700 系列——低温 OESBR,即将乳状非挥发填充油与聚合物聚合度较高的 SBRL 掺合,使其凝聚而制得的。
- ⑥SBR1800 系列——低温 OESBR 炭黑

母炼胶,这是一种充油量在15份以上的炭黑共沉橡胶,即将浆状炭黑分散到低温SBRL中共凝聚而制得。

国产ESBR主要有SBR1500, SBR1502, SBR1712和SBR1778四个品种。

2.2 ESBR的配合

ESBR的配合与NR相似,以达到胶料焦烧时间适当、产品性能符合要求和产品成本低的目的。

(1)硫化体系

①硫黄硫化体系。ESBR一般用硫黄作硫化剂,硫黄用量较NR低。ESBR中含有残存的脂肪酸、皂类化合物等,其硫化速度比NR慢。室温下,硫黄在ESBR中的溶解度比在NR中小,高温时则相反。因此,除在配方上提高促进剂的用量外,还可以通过提高硫化温度进一步加速其硫化。除特殊制品外,ESBR硫化体系硫黄的用量一般为1.0~2.5份。在一定范围内,随着硫黄用量的增大,胶料硫化时间缩短,交联密度增大,硫化胶硬度、定伸应力、拉伸强度和回弹值提高,扯断伸长率降低,扯断永久变形和生热减小,热老化性能和屈挠性能变劣。原则上, NR使用的促进剂均可以相同的方式用于ESBR。但ESBR中的促进剂用量较NR中的促进剂用量大10%。不同类型的ESBR,促进剂用量不同,一般按如下顺序递减: SBR1500> SBR1502> SBR1712。在相同的硫黄、促进剂用量条件下,焦烧时间的递减顺序是: SBR1500> SBR1712> SBR1502。促进剂的选用要与所用炭黑的品种结合考虑,着眼于混炼胶的焦烧特性和产品性能。ESBR常用的主促进剂有噻唑类(促进剂M和DM等)、次磺酰胺类(促进剂CZ, NS和NOBS等)和秋兰姆类促进剂。实践证明,ESBR最宜采用迟效性次磺酰胺类促进剂,该类促进剂具有在通常操作温度下门尼焦烧时间长、在硫化温度下硫化速度非常快的特点。助促进剂采用醛胺类和胍类促进剂并

用,如单用效力较弱。对于非污染型的胶料,可用促进剂TMTD或TMTD与促进剂DM和M并用,要求迟延性较好的胶料可用促进剂TMTD与CZ或促进剂CZ与D并用。

②有效和半有效硫化体系。由于促进剂价格高,因此ESBR一般不采用纯有效硫化体系,而是采用成本和性能均佳的半有效硫化体系(中等比例的促进剂/硫黄)。

③有机过氧化物硫化体系。用过氧化二异丙苯等有机过氧化物可获得耐热老化性能较好的ESBR硫化胶。但其价格较高,不常使用。

(2)补强填充体系

①炭黑。ESBR是非结晶性橡胶,用粒径小、补强性高的炭黑补强效果较好。但这种炭黑混炼分散困难,且生热高,不适合于动态生热低的胶料。ESBR的另一特点是挤出膨胀率和收缩率大,因此选用高结构的炭黑有利于胶料挤出,还可提高硫化胶的定伸应力和改善其耐磨性能。炭黑的用量一般为40~60份,炭黑用量大,软化剂用量也要相应增大,同时要注意炭黑在胶料中的分散。

②白色填充剂。对于非结晶性的ESBR来说,白色填充剂的作用十分重要。它既能提高混炼胶的塑性和粘合性等,又能改善硫化胶的性能,如拉伸强度、硬度、耐磨性、抗撕裂性、回弹性、耐热性和介电性等。此外,还能降低成本,减少动态生热。常用的白色填充剂有白炭黑、陶土、碳酸钙和硫酸钡等。

(3)防护体系

ESBR的抗氧化性、耐热性和耐屈挠性比NR好,且在聚合时已加入一定量的稳定剂,因此具有良好的防护性能。但长期使用,仍会出现老化变硬、表面裂口或脆化现象。故根据不同的要求,仍需考虑防护问题。ESBR的防护体系与NR相似,按照老化诱因的不同可分为以下几类:

①抗氧剂。一般污染型抗氧剂有防老剂AH, AP, DNP, BLE和RD等,非污染型抗氧

剂有防老剂 SP 和 2246 等。

②抗臭氧和抗日光龟裂剂有防老剂 DOPP, 4010, 4010NA 和 AW 等。

③屈挠龟裂抑制剂。这类防老剂以对苯二胺衍生物效果最好, 主要有防老剂 AW 和 N, N'-二苯基乙二胺。

④有害金属抑制剂。主要有防老剂 DNP, APN 和 4010NA 等, 它们对金属, 特别是铜害的防护效果较好。

(4) 增塑剂

按照作用机理, 增塑剂分为物理增塑剂和化学增塑剂。物理增塑剂又称软化剂, 化学增塑剂又称塑解剂。塑解剂对 ESRB 的增塑效果不突出, 因而较少采用。

①石油系增塑剂。主要有三线油、六线油、机械油、柴油、重油、凡士林、石蜡、沥青和石油树脂等。

②煤焦油系增塑剂。有煤焦油、古马隆树脂和煤沥青等。煤焦油能提高 ESRB 的粘合性能。固体古马隆树脂既是软化剂, 又是粘合剂和补强剂, 它有助于炭黑的分散, 能改善胶料的挤出、压延和粘合等工艺, 有利于硫磺均匀分散, 防止焦烧, 提高硫化胶的物理性能和耐老化性能。与固体古马隆树脂相比, 液体古马隆树脂的软化、增粘和加工性能良好, 但补强性稍差, 用量一般为 3~6 份。

③松油系增塑剂。有松焦油、松香和妥尔油等。多含有有机酸基团, 能提高胶料的粘合性, 有助于配合剂分散, 有迟延硫化的效应。松焦油对噻唑类促进剂有活化作用。

④脂肪油系增塑剂。有棉子油和亚麻仁油等。因与橡胶互容性差, 仅起润滑作用, 用量很少。

⑤其它增塑剂。有软脂酸、硬脂酸、油酸、硬脂酸钙、硬脂酸镁和硬脂酸锌等。

(5) 加工助剂

①增粘剂。常用的有酚醛树脂、古马隆树脂、TKO(对叔辛基苯酚甲醛树脂)和 TKB(对叔丁基苯酚甲醛树脂)系列增粘剂、二甲

苯树脂、松香及低相对分子质量聚合物等。

②硫化油膏。硫化油膏是不饱和脂肪油用硫磺硫化后的生成物, 分子中含有活性硫磺, 这些活性硫磺与促进剂等反应生成盐, 在一般配方中对粉末硫磺起活化作用, 可以加速硫化, 改善胶料压延、挤出和模内流动性, 并提高产品性能。ESBR 中添加少量硫化油膏能明显提高其物理性能。

③隔离剂。常用的有硬脂酸、高熔点蜡、脂肪酸衍生物、聚乙烯醇和低相对分子质量聚乙烯等。

(6) 其它配合剂

其它配合剂包括着色剂和发泡剂等。

2.3 ESRB 的加工

(1) 塑炼

ESBR 的门尼粘度 $[ML(1+4)100]^\circ C$ 为 40~60, 一般不需要塑炼。若为降低口型挤出膨胀率, 改善挤出及压延制品表面光滑性, 可进行适当的塑炼。

用开炼机塑炼时, 采用薄通法比较有效; 采用密炼机高温塑炼时, 需适当控制温度, 在不采用塑解剂时, 塑炼温度以 137~139 °C 为宜, 一般不应超过 140 °C, 温度过高会产生凝胶。

(2) 混炼

①密炼。与 NR 相比, ESRB 在混炼时配合剂分散困难, 能耗大, 生热高, 故密炼机装载容量应比 NR 小。通常采用二段混炼法混炼, 混炼温度以 137~139 °C 为宜。某些特殊情况也可采用母炼胶法或逆混法混炼。硫磺和促进剂一般在压片机上加入, 也可在二段混炼时加入, 但必须严格控制温度。

②开炼。一般采用二段混炼法混炼, 有时采用母炼胶法混炼(如有可能, 以母炼胶形式加入硫磺比较好)。操作时, 因 ESRB 生热大, 必须充分冷却辊筒。一般说来, ESRB 混炼时辊筒温度低和混炼时间长对硫化胶的性能有利, 但生产效率低。

(未完待续)