

国内外 SBR 质量剖析

傅彦杰, 赵振华, 曹振纲
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 对国产 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 系列胶样与相应的国外胶样进行质量剖析。结果表明, 国产各系列胶样的平均相对分子质量、相对分子质量分布和化学分析结果与相应的国外胶样基本相当, 加工性能和硫化胶的静态物理性能与相应的国外胶样相似或稍优, 动态力学性能超过或等同于相应的国外胶样。

关键词: SBR; 宏观结构; 静态力学性能; 动态力学性能
中图分类号: T Q333. 1 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)03-0149-05

在中国合成橡胶协会组织协调下, 我们对国内外 SBR 的质量水平进行了剖析。根据目前我国 SBR 的生产现状, 本着对等与全面的原则, 选取国内 3 个厂家生产的 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 三个系列的乳聚丁苯橡胶样品和国外 3 个公司生产的样品, 对其微观结构、加工性能及硫化胶综合性能等进行比较, 目的是为了了解国外 SBR 的发展水平与实际产品质量水平以及我国 SBR 的总体质量水平和产品特点, 从而为我国 SBR 生产的发展和产品质量水平的提高提供参考。本文仅对国内外 SBR 质量剖析的试验结果作定性比较说明。

1 实验

1.1 胶样

选取国内外 14 个胶样进行试验, 胶样详细情况见表 1。

1.2 配方和混炼工艺

试验配方按 GB 8656—93 规定的标准配方进行配合。混炼按 ISO 2322—1997 中“混炼方法 C——小型密炼机混炼操作步骤”进行。

1.3 主要试验项目和方法

(1)相对分子质量及其分布: 采用美国 515 泵式凝胶渗透色谱仪进行测定。

作者简介: 傅彦杰(1939) 男, 山东高密人, 北京橡胶工业研究设计院高级工程师, 目前主要从事橡胶厚制品(轮胎等)硫化程度最佳匹配技术与硫化程度测定仪器的推广应用工作。

表 1 试验选取的 14 种胶样

编号	生产商	ML(1+4)100 ℃	*外观	简称
1	国内 A 合成橡胶厂	46~58	深褐	内 A-1500
2	国内 B 合成橡胶厂	52	暗红	内 B-1500
3	国内 C 合成橡胶厂	52	褐	内 C-1500
4	意大利某公司	53	浅褐	外 A-1500
5	日本 A 公司	52	浅黑	外 B-1500
6	国内 A 合成橡胶厂	45~55	乳白	内 A-1502
7	国内 B 合成橡胶厂	52	乳白	内 B-1502
8	意大利某公司	53	乳白	外 A-1502
9	日本 A 公司	52	浅褐	外 B-1502
10	日本 B 公司	52	浅褐	外 C-1502
11	国内 A 合成橡胶厂	46~56	浅黑	内 A-1712
12	国内 C 合成橡胶厂	42~58	深褐	内 C-1712
13	意大利某公司	52	浅黑	外 A-1712
14	日本 A 公司	47	浅黑	外 B-1712

注: *产品说明书值。

(2)分子微观结构: 采用美国 Varian 公司 UNITY-200MHz 型傅立叶变换核磁共振谱仪测定丁二烯部分的链段结构。

(3) 门尼松弛试验: 采用美国孟山都 MV2000 型门尼粘度试验仪进行, 试验温度为 100 ℃。

(4)加工性能: 采用美国孟山都 PRA2000 型橡胶加工分析仪, 对胶样进行不同温度与不同频率的扫描。

(5)密炼工艺性: 采用德国 Brabender Plasti-Corder 工艺性能试验机进行密闭式混炼的工艺试验。

(6)挤出试验: 按标准 ASTM D 2230—90 进行。

(7)混炼胶的强度和自粘性及硫化胶的粘合性和滞后损失:采用日本 DSC-500 型通用材料试验机进行测定。

(8)滚动阻力:采用自由滚动法测定。

(9)抗湿滑性:采用 BM 型摆式摩擦系数仪进行测定,试验在沥青路面和洒水条件下进行。

(10)抗刺扎性:以在电子拉力机上测出的刺穿厚度为 1 mm 的胶片所用力的的大小进行表征。

(11)抗臭氧老化性能:采用橡胶臭氧老化试验机测定。

(12)高温应力松弛试验:采用橡胶应力松弛试验机,在拉伸 40%和 125 °C条件下进行测定。

(13)动态高温快速老化试验:采用美国孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪进行测定。

(14)动态力学性能:采用两种仪器进行测定:①日本 DDV-II 型粘弹谱仪,在 -100 ~ 100 °C 之间连续记录,频率为 11 Hz,升温速率为 3 °C·min⁻¹;②美国孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪,采用通用的试验条件,即频率、温度和振幅等各因素不同组合,在 40 ~ 140 °C 之间对多因素进行扫描并比较。

生胶、混炼胶和硫化胶的其它性能均按相应国家标准或部颁标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 相对分子质量及其分布

1500 系列胶样的平均相对分子质量和相对分子质量的多分散性相近,但外 A-1500 的平均相对分子质量稍大,超高相对分子质量级分多于其它胶样。

1502 系列胶样的平均相对分子质量相近,其中外 A-1502 稍大,内 B-1502 稍小,其它 3 个胶样几乎相同且居中。外 A-1502 和外 C-1502 的相对分子质量分布相近且较宽,超高相对分子质量级分较多,其它胶样的相对分子质量分布相近且较窄,超高相对分子质量级分较少。

1712 系列胶样的平均相对分子质量相近,其中外 A-1712 稍大,内 A-1712 稍小。胶样的相对分子质量分布指数及其分布形态基本相

近,外 A-1712 和内 C-1712 的超高相对分子质量级分稍多。

国内外胶样在各自系列中,其平均相对分子质量及其分布相近,仅存在较小差别,这有可能成为影响胶样间加工性能与硫化胶物理性能差异的因素。

2.2 分子微观结构

对于 1500 系列,在丁二烯链节结构中,国产胶样的顺(和反)式-1,4 结构的质量分数与外 B-1500 相近,内 B-1500 和内 C-1500 的 1,2 结构的质量分数小于内 A-1500 和外 B-1500。对于 1712 系列,在丁二烯链节结构中,国产胶样的顺式-1,4 结构的质量分数大于外 B-1712,反式-1,4 结构的质量分数小于外 B-1712,而 1,2 结构的质量分数基本相同。

2.3 化学分析结果

所有试验胶样的各项化学分析结果相近,基本均在国家标准规定的优级品范围内,而 1712 系列胶样中油的质量分数与公称的 0.272 7 也相近。

2.4 油溶性

在 1712 系列中,国产胶样的充油稳定性稍低于国外胶样。

2.5 玻璃化温度

国产胶样的玻璃化温度与相应的国外胶样相近。

2.6 加工性能

采用孟山都 MV2000 型门尼粘度试验仪进行门尼松弛试验,以描述橡胶加工性能。试验结果表明,生胶与混炼胶的加工性能相关联。在 1500 系列中,外 A-1500 的加工性能最差,估计主要与其平均相对分子质量、尤其是超高相对分子质量级分较多有关;内 C-1500 的加工性能最好,这与其生胶的门尼粘度最低相对应;外 B-1500、内 A-1500 和内 B-1500 的加工性能居中且相近。在 1502 系列中,外 A-1502 和外 B-1502 的加工性能较差,内 B-1502 较好,内 A-1502 和外 C-1502 居中且相近。在 1712 系列中,胶样的加工性能相近,进一步比较,则外 B-1712 稍好,外 A-1712 稍差,国产胶样居中。

采用孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪,

对胶样的生胶和混炼胶在不同温度和不同速度条件下进行加工性能研究。结果表明, 在 1500 系列中, 内 C-1500 的加工性能较好, 外 A-1500 较差, 其它胶样大致相同; 在 1502 系列中, 内 B-1502 的加工性能较好, 外 A-1502 和外 B-1502 较差, 内 A-1502 和外 C-1502 相近; 在 1712 系列中, 外 B-1712 的加工性能稍好, 外 A-1712 稍差, 国产胶样与外 A-1712 比较相近或稍好。

在不同温度和不同速度的扫描中, 各胶样生胶和混炼胶的加工性能的差别完全重复了门尼松弛试验的测定结果。

胶样加工性能的差别与平均相对分子质量、相对分子质量分布、门尼粘度值和机械降解性能的测定结果有一定的对应关系。另外, 值得注意的是, 相对分子质量分布较宽的胶样, 其加工性能并不总是比分布较窄的胶样更好, 这主要是由于宽分布对加工性能的改善有可能无法抵消高相对分子质量级分尤其是超高级分的负影响。

2.7 加工工艺性能

(1) 混炼

胶样在 Brabender 炼胶机、实验室密炼机和开放式炼胶机上进行混炼所测得的各项参数大致相近, 只有表征炭黑混入速度的炭黑混入时间(BIT)各有差别。在 1500 系列中, 国外胶样稍长于国产胶样, 且内 C-1500 最短, 说明国产胶样尤其是内 C-1500 的混炼性能稍优于国外胶样。在 1502 系列中, 内 B-1502 和外 C-1502 相近且最短, 外 A-1502 最长, 内 A-1502 和外 B-1502 相近。在 1712 系列中, 外 B-1712 稍短, 内 C-1712 稍长, 外 A-1712 和内 A-1712 相近。

胶样在混炼操作中, 对于各自系列, 国产胶样的加工性能大致相近, 与对比的国外胶样相近或稍优, 这与平均相对分子质量的大小、相对分子质量分布的宽窄、加工性能的优劣有一定的对应性。

(2) 挤出

挤出速度和口型膨胀率是加工高速化和高效化的参数。外观评价指数表征挤出半成品质

量的优劣。

在 1500 系列中, 内 C-1500 和外 B-1500 的挤出速度相近且最快, 外 A-1500 最慢, 内 A-1500 和内 B-1500 居中。口型膨胀率也大致同此规律。国产胶样的外观评价指数相同且较优于外 A-1500, 更优于外 B-1500。5 个胶样的挤出收缩率大致相近。

在 1502 系列中, 国产胶样的挤出速度和口型膨胀率与外 B-1502 相近并较优于外 A-1502 和外 C-1502; 外观评价指数以内 B-1502 和外 C-1502 最好, 较优于内 A-1502, 更优于外 A-1502 和外 B-1502。

在 1712 系列中, 国产胶样的挤出性能相近, 除挤出速度稍慢外, 其它各项性能与国外胶样基本相同。

2.8 压延收缩性

压延收缩性主要反映了橡胶材料的粘弹性, 是影响压延加工特别重要的因素。在 1500 系列中, 国产胶样中内 A-1500 的压延收缩率最小, 且与外 B-1500 相近但却较大于外 A-1500。在 1502 系列中, 国产胶样与外 B-1502 和外 C-1502 相近, 且较小于外 A-1502。在 1712 系列中, 国产胶样中内 C-1712 稍小, 但稍大于国外胶样。

2.9 粘合性

14 个胶样均具有良好的自粘性。各国产胶样与 NR/BR 并用胶(并用比为 50/50)硫化粘合时, 均显示出与相应的国外胶样相同的优秀的粘合性。

2.10 未硫化胶强度

在 1500 系列中, 国产胶样的未硫化胶强度相近且大于外 B-1500、小于外 A-1500。在 1502 系列中, 外 B-1502 的未硫化胶强度稍大, 其它胶样的未硫化胶强度相近。在 1712 系列中, 国产胶样的未硫化胶强度相同, 且大于国外胶样。由于各胶样的净强度($T_b - T_y$)均呈负值, 说明胶样在拉伸过程中无结晶现象。

2.11 硫化特性

在 1500 系列中, 各胶样的正硫化时间(t_{90})相近, 且内 A-1500 和内 C-1500 比其它胶样稍短。由于外 A-1500 的初期硫化时间(t_{10})

比其它胶样短,因而其硫化速度较慢。5 个胶样的焦烧特性均良好。

在 1502 系列中,5 个胶样的 t_{90} 无明显差异,进一步比较发现,外 A-1502 和内 B-1502 稍短,外 C-1502 稍长,内 A-1502 和外 B-1502 相近。5 个胶样均具有良好的抗焦烧性,且外 C-1502 和国产胶样优于外 A-1502 和外 B-1502。

1712 系列胶样的硫化特性与焦烧特性相近。

2.12 硫化胶性能

(1) 强伸性能

在 1500 系列中,除外 B-1500 稍低外,其它各胶样的拉伸强度与扯断伸长率相近,国产胶样的撕裂强度相近并大于国外胶样,其它性能如硬度、定伸应力和永久变形等相近。

在 1502 和 1712 系列中,综合不同硫化时间的测定值,国产胶样的强伸性能与相应的国外胶样相近。

(2) 耐磨性

在 1500 系列中,内 A-1500 的耐磨性稍好,内 C-1500 稍差,其它胶样相近。在 1502 系列中,国产胶样的耐磨性与外 A-1502 相近,并稍优于其它国外胶样。在 1712 系列中,耐磨性由好到差的顺序为:内 A-1712→外 A-1712→内 C-1712→外 B-1712。

(3) 抗疲劳性

在 1500 系列中,内 A-1500 和内 B-1500 的抗疲劳性较差,内 C-1500 较优,国外胶样居中。在 1502 系列中,外 A-1502 的抗疲劳性稍优,其它胶样相近。在 1712 系列中,国产胶样尤其是内 A-1712 的抗疲劳性优于国外胶样。

(4) 弹性、生热和滞后损失

全部胶样的弹性、生热和滞后损失 3 项性能相近。

(5) 抗刺扎性

在轮胎行驶中,胎面胶的抗刺扎性对轮胎寿命与安全性有重要影响。在 1500 系列中,内 A-1500,内 C-1500 和外 A-1500 具有稍优的抗刺扎性,而外 B-1500 和内 B-1500 稍差。在 1502 系列中,国产胶样与外 B-1502 相同,较优于外 A-1502 和外 C-1502。在 1712 系列中,国

产胶样较优于国外胶样。

(6) 耐老化性

对于 1500 系列,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$ 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 热空气老化中,胶样的耐热老化性差别不十分明显,在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的化学松弛试验和 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加速老化试验中,内 B-1500 的老化性能稍优于外 A-1500,稍差于其它胶样。在抗臭氧老化试验中,内 A-1500 和内 B-1500 的老化性能最好,内 C-1500 最差,国外胶样居中。在大气裂口试验中,5 个胶样的开始裂口时间和裂口扩展状态几乎相同。

对于 1502 系列,在不同温度的热老化试验中,外 C-1502 在较低温度 ($80\text{ }^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$ 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$) 的耐热老化性稍差,但在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 动态加速老化试验中却较好,国产胶样与其它国外胶样基本相近。国产胶样尤其是内 B-1502 的抗臭氧老化性较差于国外胶样。5 个胶样具有相同的抗大气裂口性。

1712 系列胶样具有大致相同的耐热老化性,只有外 A-1712 在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的化学应力松弛试验中表现稍差。国产胶样尤其是内 A-1712 的抗臭氧老化性优于国外胶样。在大气裂口试验中,除外 B-1712 在拉伸状态下的抗裂口性稍差外,其它各胶样基本相同。

(7) 抗滑性与滚动性

胶样的抗湿滑性与滚动阻力是一对相互矛盾的特性。1500 系列各胶样在干路面上的抗干滑性大致相当,抗湿滑性和滚动性的差异也不十分明显,其中以内 B-1500 的抗湿滑性稍优,但其滚动阻力则稍大。1502 系列胶样的抗干、湿滑性和滚动阻力的不十分明显,只有外 C-1502 和内 A-1502 的滚动阻力稍大。1712 系列胶样的抗滑性和滚动阻力无明显差异,内 C-1712 的抗湿滑性稍好,但滚动阻力稍大,外 B-1712 的滚动阻力稍小,但抗湿滑性稍差,内 A-1712 和外 A-1712 大致相近。

2.13 动态力学性能

胶料的动态力学性能强烈地依赖温度、应变振幅和频率等试验条件。采用孟山都 RPA2000 型橡胶加工分析仪进行动态力学性能测定时,对胶样分别进行温度、振幅和频率的

扫描对比。3 种因素所选定的试验范围基本可模拟汽车轮胎在实际行驶中的轮胎温度、载荷与行驶速度由低到高的变化范围。另外,在各种因素扫描中,同时还进行胶料加速老化前后损耗因子($\tan \delta$)和弹性模量(G')的变化比较,由此可以模拟胶料在轮胎使用初期与后期动态力学性能的变化趋势。

胶料 G' 的提高可以提高制品在高速、高温和高载荷使用条件下的尺寸稳定性、安全作业的危险极限和最大应力极限。 $\tan \delta$ 是滞后性的一种量度,因而也是一种橡胶材料在形变中能量损耗的量度。

所试胶样在各自系列中,随着扫描因素的变化,其动态力学性能响应趋势很相似,即随着温度的升高, $\tan \delta$ 和 G' 呈下降趋势,随着应变振幅的增大, $\tan \delta$ 增大, G' 减小。随频率的增大, G' 变化不大, $\tan \delta$ 相应增大。

在各种因素扫描中,所有胶样经 190 °C 加速老化后, $\tan \delta$ 明显增大,而 G' 降低。在各自系列中,老化后各胶样之间的性能差异基本与老化前的相同,说明大部分胶样的 $\tan \delta$ 的增大幅度 and G' 的降低幅度基本相近,这也说明各胶样在各自系列中的耐热老化性无明显差异。

在温度、应变和频率 3 种因素扫描中,胶样之间动态力学性能的差异也不十分明显,仔细加以比较后仍能观察到其中的一些不同。

在 1500 系列中,老化前, $\tan \delta$ 由大到小的顺序为:内 C-1500→内 A-1500、外 A-1500 和外 B-1500→内 B-1500; G' 由大到小的顺序为:内 C-1500→内 A-1500 和外 B-1500→内 B-1500→外 A-1500。老化后, $\tan \delta$ 由大到小的顺序为:内 C-1500→外 A-1500 和内 B-1500→外 B-1500 和内 A-1500。

在 1502 系列中,老化前, $\tan \delta$ 由大到小的顺序为:外 C-1502→内 A-1502、内 B-1502 和外

A-1502→外 B-1502; 国产胶样的 G' 大于国外胶样,且外 C-1502 的 G' 最小。

在 1712 系列中,老化前 $\tan \delta$ 由大到小的顺序为:外 B-1712→外 A-1712 和内 C-1712→内 A-1712; G' 由大到小的顺序为:外 B-1712→内 A-1712 和内 C-1712→外 A-1712。老化后, G' 由大到小的顺序为:内 A-1712→外 B-1712 和内 C-1712→外 A-1712。

RPA2000 型橡胶加工分析仪测定结果与粘弹谱仪所预测的结果基本相同。与动态力学性能相关的静态物理性能测定结果也基本与此相对应,当然其中也不乏相左者,这或许从一个方面反映出静态物理性能测定的局限性。

3 结论

(1) 国产 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 各胶样的平均相对分子质量、相对分子质量分布和化学分析结果等,在各自系列中与相应的国外胶样基本相当。

(2) 国产 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 各胶样与相应的国外胶样比较,其加工性能相似或稍优。

(3) 综合所测硫化胶的各项静态物理性能测定结果,国产胶样的综合物理性能稍优或相当于相应的国外胶样水平。

(4) 国产胶样硫化胶的动态力学性能超过或等同于相应的国外胶样水平。

综上所述,国产 SBR 的产品质量水平与国外同类产品相当,已处于国际先进水平。

致谢: 本工作曾得到中国合成橡胶工业协会、中科院化学所、大连理工大学、北京化工大学、北京服装学院、燕山石化公司合成橡胶厂研究所以及锦州石化公司研究院和北京轮胎厂等单位有关专家、教授、学者的帮助与指导,特致谢意。

收稿日期: 2000-10-06

启事: 从本期起,本刊将陆续刊登“IRC2000 论文集”部分论文摘要,有需要原文者请与中国化工学会橡胶专业委员会秘书处联系。