

单体转化率对 SBR 结构和性能的影响

梁玉华, 王可信

(青岛化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 探讨了单体转化率(简称转化率)对 SBR 结构和性能的影响。结果得出, 随着转化率的提高, SBR 的门尼粘度、苯乙烯含量、相对分子质量增大, 相对分子质量分布变宽, 加工性能变劣(但转化率达到了 63% 后好转); 硫化胶拉伸强度、300% 定伸应力和撕裂强度提高, 扯断伸长率先增大后减小, 扯断永久变形减小。转化率为 71% 的 SBR 生产成本低, 综合性能好。

关键词: SBR; 单体转化率; 结构; 力学性能

中图分类号: TQ333.1 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)03-0151-03

SBR 因具有综合性能好、生产技术成熟、价格便宜和用途广等优点, 在 SR 中占有重要地位。用低温乳液聚合法生产 SBR, 单体转化率(简称转化率)一般为 60%。通常认为, 在 SBR 聚合中, 转化率超过 60%, 聚合周期延长, 聚合物支化度增大, 凝胶生成, 门尼粘度急剧提高, 加工性能和力学性能变劣。然而, 转化率提高, 未反应单体的回收负荷和部分辅助原料的消耗量减小, 设备的生产能力增大。因此, 确定适合的转化率对 SBR 生产十分重要。本课题探讨了转化率对 SBR 结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

SBR, 牌号 SBR1502, 中国石油化工集团公司齐鲁石化公司产品; 硬脂酸, 淄博周村油脂化工厂产品; 氧化锌, 山东潍坊化工三厂产品; 防老剂 4010 和 D, 南京化工厂产品; 高耐磨炭黑, 青岛炭黑厂产品; 促进剂 CZ, 东北助剂总厂产品; 硫黄, 中国石油化工集团公司扬子石油化工股份有限公司芳烃厂产品。

1.2 仪器及设备

LH-II 型硫化仪, XNM 型多速自动门尼粘度测定仪, 152.4 mm 低温开放式炼胶机, 25 t

平板硫化机, T-10 型电子拉力机, MH-74 型磨耗试验机。

1.3 胶料配方

胶料配方^[1]为: SBR 100; 硬脂酸 2; 氧化锌 4; 防老剂 4010 1; 防老剂 D 1; 高耐磨炭黑 50; 硫黄 2; 促进剂 CZ 1.2。

2 结果与讨论

2.1 转化率对 SBR 结构参数的影响

转化率对 SBR 结构参数的影响见表 1。从表 1 可以看出, 随着转化率的提高, SBR 的门尼粘度、苯乙烯质量分数、数均相对分子质量(M_n)增大, 相对分子质量分布(M_w/M_n)变宽; 转化率达到了 63% 时, SBR 的门尼粘度最大, 这主要是凝胶含量大所致, 同时也与苯乙烯含量大有关。另外, 凝胶的相对分子质量很大时, 即使含微量凝胶的聚合物相对分子质量也会很大。用相对分子质量调节剂是不能完全清除凝胶的。

SBR 的凝胶含量并不随转化率的提高而增大, 如转化率较大的 4、5 和 7 号生胶的凝胶含量都很小。这是由于聚合过程中补加了相对分子质量调节剂, 使聚合初期不因相对分子质量调节剂含量过大而造成聚合物相对分子质量偏小, 聚合后期不因相对分子质量调节剂含量过小而造成聚合物相对分子质量急剧增大和支化度有所增大的缘故, 以达到高转化率下凝胶含量低和门尼粘度值不超标的要求。

表 1 转化率对 SBR 结构参数的影响

生胶号	转化率/ %	门尼粘度 *	苯乙烯质量分数× 10 ²	凝胶质量分数× 10 ²	$M_n \times 10^{-5}$	M_w/M_n
1	18	9	21. 0	2. 94	2. 6	3. 8
2	30	17	21. 1	0. 24	2. 8	4. 0
3	33	19	21. 1	0. 24	2. 9	4. 0
4	45	26	22. 0	0. 10	3. 3	4. 1
5	54	30	22. 3	0. 06	3. 4	4. 5
6	63	60	25. 9	6. 52	6. 5	5. 7
7	71	53	22. 9	0. 04	4. 5	4. 9

注: *ML(1+4) 100 ℃。

2.2 转化率对 SBR 加工性能和未硫化胶性能的影响

1~7 号生胶对应的 1'~7' 号胶料的工艺试验表明,随着转化率提高,SBR 的加工性能变劣,但转化率达到 63%后 SBR 的加工性能有所好转。主要原因是塑炼使转化率较高的 SBR 相对分子质量大幅度减小、相对分子质量分布变宽^{2]}。

1'~7' 号胶料的硫化曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着转化率的提高,胶料的硫化时间缩短,转矩增大。其原因是,尽管转化率提高对苯乙烯含量的影响不大(见表 1),但相对而言,高转化率下 SBR 的丁二烯含量小于低转化率下 SBR 的丁二烯含量,因而转化率对胶料硫化特性有一定影响。

2.3 转化率对 SBR 硫化胶力学性能的影响

转化率对 SBR 硫化胶力学性能的影响见表 2 和图 2。从表 2 可以看出,随着转化率的提高,硫化胶的拉伸强度、300%定伸应力和撕裂强度提高。

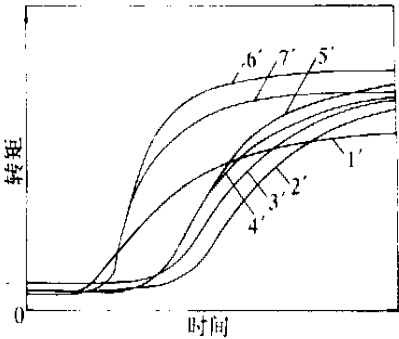


图 1 不同转化率的 SBR 胶料硫化曲线

这是转化率提高,胶料的门尼粘度增大,硫化胶的硫化网络组织更完善,橡胶分子链末端链段数减少的缘故。正如 Yanko^[3] 指出的那样,随着 SBR 相对分子质量的增大,SBR 硫化胶的拉伸强度直线上升,但 SBR 的相对分子质量达到 4×10^5 以后,SBR 硫化胶的拉伸强度变化很小。

从表 2 还可以看出,随着转化率的提高,硫化胶的扯断伸长率先增大后减小,而扯断永久变形逐渐减小。

表 2 转化率对 SBR 硫化胶性能的影响

性 能	试样号						
	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
拉伸强度/MPa	21. 5	24. 8	25. 8	28. 0	29. 1	30. 3	29. 7
300%定伸应力/MPa	15. 2	17. 6	17. 8	18. 8	19. 2	19. 6	18. 4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34. 6	35. 3	36. 0	37. 2	37. 4	38. 4	38. 1
扯断伸长率/ %	376	408	416	428	436	424	422
扯断永久变形/ %	18	15	14	13	11	10	10
屈挠温升/ ℃	24	21	20	20	21	19	19
回弹值/ %	20	22	24	25	28	28	30
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 163	0. 141	0. 101	0. 115	0. 092	0. 107	0. 095
屈挠寿命/ 万次	4. 5	15. 0	18. 0	15. 0	18. 0	15. 0	15. 0
密度/(Mg·m ⁻³)	1. 259	1. 256	1. 274	1. 263	1. 249	1. 280	1. 245
100 ℃× 72 h 老化后							
拉伸强度变化率/ %	95. 2	93. 9	89. 9	86. 0	84. 3	86. 5	89. 7
扯断伸长率变化率/ %	90	91	92	92	93	92	94

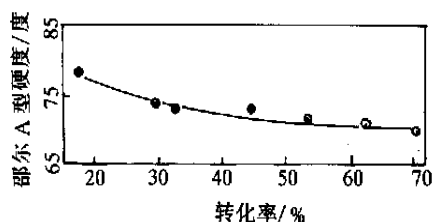


图2 不同转化率的 SBR 硫化胶硬度

从图2可以看出,转化率提高,硫化胶的硬度变化不大,原因是 SBR 硫化胶硬度与 SBR 相对分子质量几乎无关。

3 结语

随着转化率的增大, SBR 及其硫化胶的各项

性能趋于提高。综合而言,转化率为 71% 的 SBR 生产成本低,经济效益好。

参考文献:

- [1] 胡金生, 曹同玉, 刘庆普. 乳液聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 283.
- [2] 草水, 怡土. 合成ゴムの乳液重合[J]. 日本ゴム協会誌, 1963, 36(10): 781.
- [3] 北岛. 合成ゴムハンドブック[M]. 东京: 朝仓书店, 1967. 606.

收稿日期: 2001-10-14

如皋市橡胶厂 EPDM 彩色胶粒通过江苏省科技成果和新产品两项省级鉴定

中图分类号: TQ333.4 文献标识码: D

如皋市橡胶厂体育场馆铺面用 EPDM 彩色胶粒产品于 2001 年 11 月 25 日通过江苏省科技成果和新产品两项省级鉴定。参加鉴定会的有科研院所、大专院校、同行业生产厂、产品使用单位和相关的政府部门等近 30 个单位的 40 余位代表。到会专家和代表一致认为,该产品工艺技术路线先进,原材料和配方选择适当,生产工艺可行,产品质量稳定。且查新结果表明,该产品填补了国内空白。经环保部门检测,该产品的生产符合环保要求。

塑胶运动铺面的使用寿命在很大程度上取决于其表层——彩色胶粒的耐天候老化性。以往使用的彩色胶粒多为聚氨酯胶粒,其特点是生产简单,胶粒与基层的粘合性及胶粒的耐磨性、弹性和着色性好,但其致命的缺点是耐水性差,在较高温度(38℃以上)下的湿空气中易水解,从而大大降低了运动场铺面的使用寿命。以具有卓越的耐老化性、优异的抗水解性和较好的弹性和高低温性能的 EPDM 制得的彩色胶粒是目前国际上运动场馆铺面最理想的材料。国际田径联合会规定,凡大型、正规的体育场馆的铺面表层材料必须使

用 EPDM 胶粒,否则不予认可。

采用彩色胶粒作为表层的塑胶铺面,广泛用于田径跑道、环形场地、广场、休闲中心、学校、幼儿园、天桥人行道及各种乐园人造设施。铺设 1 个标准体育场馆约需 20 t 彩色胶粒。我国每年新增及维修的塑胶运动铺面约 200 万 m²,需要彩色胶粒 5 000 t 以上。如皋市橡胶厂 EPDM 彩色胶粒的出现结束了该产品依赖进口的历史,其价格比中国台湾省同类产品低 4 000 元·t⁻¹,且远远低于聚氨酯胶粒,具有极为广阔的销售市场及较高的经济效益和社会效益。

经北京、上海、广州和南京等地用户使用表明,该产品具有优异的耐天候老化性,极大地延长了体育场馆铺面的使用寿命,且大幅度降低了工程造价。产品深受用户欢迎。

目前,该项目已被批准为江苏省火炬计划项目,且国家火炬计划项目和国家新产品项目的申请也正在审批中。当前我国新型体育场馆兴建的热潮为该产品迅速大规模推向市场带来了无限商机。面对这难逢的机遇,如皋市橡胶厂将进一步提高产品质量,降低生产成本,扩大国内市场占有率,并努力将产品推向国际市场。

(北京橡胶工业研究设计院 傅彦杰;
如皋市橡胶厂 杨树林供稿)