

新 产 品

乳聚丁苯橡胶 SBR 1507基本性能试验研究

李 花 婷, 蔡 尚 脉, 颜 晋 钧
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要 对中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂开发的乳聚丁苯橡胶新牌号 SBR1507 产品进行全面质量分析, 并与 SBR1502进行性能比较, 突出了该胶种的性能特点, 为实际应用提供基础数据。
关键词: 乳聚丁苯橡胶; SBR 1507; SBR 1502

乳聚丁苯橡胶 SBR 1507是采用低温乳液聚合的方法生产的丁苯橡胶, 其结合苯乙烯含量为 23. 5%, 与 SBR 1502相比, 属低门尼粘度橡胶。由于其门尼粘度相对较低, 因此具有良好的加工工艺性能, 可广泛用于海绵制品、胶布、胶鞋以及要求注压成型的橡胶工业制品中。中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂近年来陆续研究开发了多种不同牌号的丁苯橡胶, SBR 1507即为其中之一。本工作是对其基本性能进行试验研究, 了解该胶种的全面性能和特点, 并与目前广泛使用的 SBR 1502进行性能比较, 从而为进一步的实用配方研究和应用推广打下基础。

1 试验

1. 1 胶样

本工作中采用的试验胶样, 除中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂开发的 SBR 1507外, 还选择了国外相同牌号的 SBR1507产品, 以中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂生产的 SBR 1502作为对比样品, 各样品的基本参数见表 1。

表 1 试验胶样基本参数

牌号	颜色	结合苯乙烯 /%	门尼粘度	生产商	试验代号
SBR 1507	白、微黄	23. 5	35	齐鲁	QL1507
GW 1507	浅黄	23. 5	35	国外	GW 1507
SBR 1502	浅黄	23. 5	50	齐鲁	QL1502

1. 2 试验配方与混炼工艺

评价混炼胶和硫化胶性能的试验配方, 采用国家标准 GB/T 8656-1998(idt ISO 2324: 1996) 《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)

评价方法》中的试验配方, 即: SBR 100 0; 氧化锌 3 0 硫黄 1 75 硬脂酸 1 0 工业参比炭黑 (IRB No. 7) 50 促进剂 TBBS 1 0

胶料混炼按上述标准的方法 B 进行, 即初混炼采用密炼机, 终混炼采用开炼机。

1. 3 性能测试

1. 热分析: 采用德国 NETZSCH 有限公司的仪器。TGA(热重分析)为 449型, 常温至 600℃, 升温速率每分钟 10℃, 氮气氛围; DSC(差示扫描量热)为 204型, 升温速率每分钟 5℃, 氮气氛围。

2. 门尼粘度和门尼松弛: 采用北京友深电子仪器有限公司 M 200E 型门尼粘度计测试。试验温度 100℃, 松弛时间 120s

3. 冷流性能: 将试验胶样切成边长约 50mm 的立方体胶块, 置于水平玻璃上, 以胶块的高度保持率表征其抗冷流性能。

4. 炼胶: 初混炼在 1. 57L 的 Banbury 密炼机中进行, 温度 60℃, 转子转速每分钟 100r 终混炼及生胶包辊性能测试在 XK- 160 型开炼机上进行。

5. 加工性能: 胶料的加工性能采用 ALPHA Technologies 公司的橡胶加工性能分析仪 (RPA 2000 型) 进行测试。测试条件为温度 100℃, 应变 7%, 频率 0. 01 ~ 30Hz 范围内进行扫描。

6. 动态力学性能: 硫化胶的动态力学性能采用美国 Rheometric Scientific 公司的 DMTA IV 型粘弹谱仪测试, 试验温度范围 - 70 ~ 100℃, 升温速率每分钟 3℃, 频率 10Hz。

7. 其它: 本实验中其它有关生胶、混炼胶和硫化胶各种性能的测试, 均按照相应的国家标准

或行业标准的有关规定进行。

2 结果与讨论

2 1 生胶性能

2 1 1 化学分析

生胶的化学分析结果见表 2。三种胶样的挥发分相差不大,齐鲁两种胶样的灰分均较低,GW 1507的灰分较高一些,可能是实验误差或与存放时间较长有一定的关系。

表 2 生胶的化学分析

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
挥发分 $\%$	0.13	0.18	0.17
灰分 $\%$	0.056	0.19*	0.078

注: *此值仅作参考之用。

2 1 2 热分析结果

生胶热重分析(TGA)的试验结果见表 3。从试验结果看,三种橡胶的热稳定性基本一致,热失重的温度没有明显区别。

生胶玻璃化温度 T_g 用差示扫描量热法(DSC)测试,见表 3。三种胶样 T_g 非常接近。

表 3 生胶的热分析结果

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
TGA			
第一阶段			
起始温度 $^{\circ}\text{C}$	205.1	201.4	202.7
结束温度 $^{\circ}\text{C}$	281.3	279.9	285.9
失重 $\%$	4.82	4.27	4.63
第二阶段			
起始温度 $^{\circ}\text{C}$	425.5	423.6	422.5
结束温度 $^{\circ}\text{C}$	481.1	480.0	480.5
失重 $\%$	87.83	88.86	87.70
第三阶段			
结束温度 $^{\circ}\text{C}$	600	600	600
残余重量 $\%$	2.15	3.28	3.74
失重温度 $^{\circ}\text{C}$			
1%	236.0	245.0	249.0
20%	413.0	416.0	414.0
50%	451.0	450.0	449.0
DSC			
T_g $^{\circ}\text{C}$	-51.3	-52.3	-50.9

2 1 3 生胶门尼粘度和门尼松弛

生胶门尼粘度、 ΔML 和门尼松弛试验结果列于表 4。生胶门尼粘度与聚合物的相对分子质量及其分布有关,齐鲁 SBR 1502高于齐鲁 SBR 1507和国外 SBR 1507。1507的标称门尼粘度 $\text{ML}(1+4) 100^{\circ}\text{C}$ 为 35 ± 5 试验值有些偏高。

ΔML 的值为负,表明门尼粘度是下降的。1507的这一差值大于 1502 说明前者的加工性能好于后者。门尼松弛试验结果也可以反映橡胶的加工性能,1507同样稍好于 1502 齐鲁的样品与国外公司的样品性能基本一致。

表 4 生胶门尼粘度、 ΔML 和门尼松弛

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
$\text{ML}(1+4) 100^{\circ}\text{C}$	41	41	67
ΔML	-10	-9	-7
$\text{ML}(1+1.5) 100^{\circ}\text{C}$	45	45	71
$\text{ML}(1+15) 100^{\circ}\text{C}$	35	36	64
门尼松弛			
t_0 /s	5	5	5
t_{80} /s	8	7	8
截距 k	36.3	36.1	57.6
斜率 a	0.41	0.42	0.42
面积 A	975	938	1496

2 1 4 冷流性能

生胶的冷流曲线见图 1。丁苯橡胶的大分子链上由于有苯环支撑,除非相对分子质量过低,一般抗冷流性能均较好。由于 SBR 1507为低门尼粘度产品,分子量相对较低,因此与 SBR1502相比,表现出一定的冷流性,其中 QL1507比 GW 1507更易冷流。但是经过长达 110天的试验周期,所试三种胶样的高度保持率基本在 90%以上,抗冷流性仍然较好。

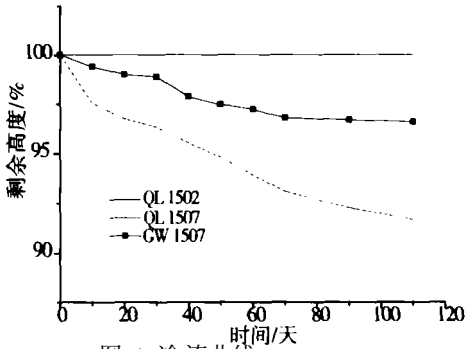


图 1 冷流曲线

2 1 5 包辊性

丁苯橡胶的包辊性一般均无问题,所试三种胶样亦是如此,室温下开炼机包辊良好,无起兜或破碎现象。三种胶样的包辊性没有显著差异,QL1507和 GW 1507稍好一些。

2 2 混炼胶性能

2 2 1 胶料混炼性能

胶料在密炼机中的混炼行为可以用密炼机的负荷电流等表征,电流的变化反映了炼胶过程中

所耗功率的变化,胶料的混炼性能见表 5。

QL1502 的混炼电流稍高于 QL1507 和 GW 1507 这与前者的门尼粘度大于后两者有关。QL1507 与 GW 1507 的混炼行为相近,无明显差异。

表 5 胶料的混炼性能

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
密炼机电流 A			
生胶塑炼	15	15	15
加炭黑及小料后最大电流	33	33	36
平衡电流	23~24	23~25	24~27
排胶温度 ℃	169	169	164
排胶结团性	良好	良好	良好
压片后胶片外观	良好	良好	良好

2 2 2 混炼胶门尼粘度及门尼松弛

混炼胶门尼粘度及门尼松弛的试验结果见表 6。QL1502 混炼胶的门尼粘度明显高于 QL1507

和 GW 1507 而门尼松弛参数所反映的胶料加工性能,QL1507和 GW 1507 仍好于 QL1502 与生胶所测结果一致。

表 6 混炼胶门尼粘度及门尼松弛

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
ML(1+4) 100℃	64	77	91
门尼松弛			
t ₇₀ /s	3	3	3
t ₈₀ /s	5	4	4
t ₉₀ /s	10	7	8
截距 k	54.4	65.5	77
斜率 a	-0.50	-0.48	-0.44
面积 A	1083	1392	1870

2 2 3 混炼胶的加工性能

用 RPA 2000型橡胶加工分析仪对混炼胶在 100℃、7%定应变下进行不同频率的扫描,以测试其加工性能,如图 2和图 3所示。

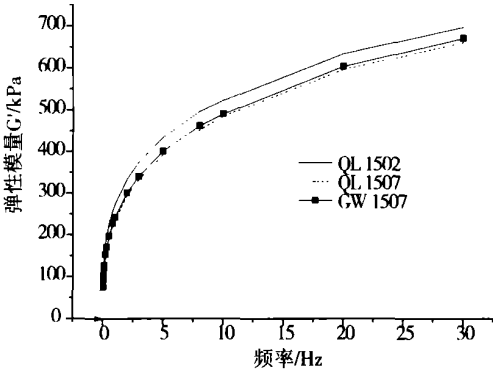


图 2 三种胶料弹性模量的频率扫描图

结果表明,随着频率的增加,三种胶料的弹性模量 G 均呈上升趋势,而 QL1502 的弹性模量明显高于 QL1507 和 GW 1507,QL1502 的滞后损失明显低于 QL1507 和 GW 1507,QL1507 与 GW 1507 两者的性能特点非常接近,说明 QL1507 与 GW 1507 的加工性能相近,出口膨胀效应较小,都优于 QL1502 的加工性能。

2 2 4 硫化特性及门尼焦烧

混炼胶的硫化特性及门尼焦烧试验结果列于表 7。各胶样的硫化特性总体接近。

在硫化特性试验中,QL1507 和 GW 1507 的最小转矩都小于 QL1502 这是由于前两者的平均分子量较小、门尼粘度较低缘故,三种胶料的最大转矩相差不大,QL1507 与 QL1502 更接近一些,可能是因为齐鲁两个产品的生产体系比较接近。

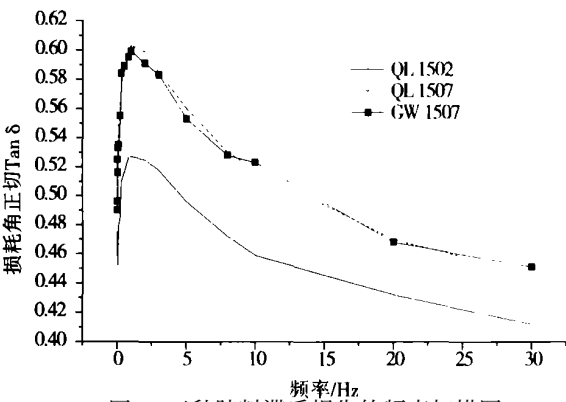


图 3 三种胶料滞后损失的频率扫描图

QL1507 与 GW 1507 的硫化速度和焦烧时间相近,而 QL1502 的硫化速度稍快,焦烧时间也稍短一些。

表 7 混炼胶的硫化特性及门尼焦烧

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
硫化仪 (160℃)			
M _L /N·m	0.72	0.87	1.05
M _H /N·m	2.46	2.76	2.52
t ₁₀ /min	5'23	5'17	5'05
t ₅₀ /min	7'7	7'40	7'09
门尼焦烧 (120℃)			
t ₅ /min	66	57	51
t ₅₅ /min	87	81	67
Δ t ₅₀ /min	21	24	16

2 3 硫化胶性能

2 3 1 拉伸性能

硫化胶的拉伸应力应变性能试验结果见表

8 QL1507和 GW 1507胶料的硬度、拉伸强度及定伸应力与 QL1502相差不大, 拉断伸长率和永久变形略高于 QL1502 这可能是由于胶料的门尼粘度的差别引起的。

表 8 硫化胶的拉伸应力应变性能

项目	QL1507			GW 1507			QL1502		
硫化条件 145℃×m in	25	35	50	25	35	50	25	35	50
邵尔 A 型硬度 度	67	68	71	69	71	72	70	71	71
100%定伸应力 MPa	1. 95	2. 54	3. 28	2. 16	2. 60	3. 52	2. 66	3. 07	2. 66
300%定伸应力 MPa	9. 71	14. 0	18. 3	11. 6	15. 2	20. 1	16. 2	20. 6	14. 1
拉伸强度 MPa	21. 3	23. 8	22. 4	24. 0	24. 9	26. 3	22. 4	25. 6	20. 8
拉断伸长率 %	575	482	366	582	467	383	438	441	294
永久变形 %	15	11	6	—	—	8	—	8	6

2 3 2 老化性能等

硫化胶的老化性能如表 9所示, 其它物理性能试验结果见表 10。

在 100℃×24h热空气老化实验中, 各胶样拉断伸长率的下降幅度较大, QL1507的拉伸强度下降幅度较大, 撕裂强度下降幅度较小。QL1507老化前后的撕裂强度略高于 GW 1507。从拉伸性能看, 1507的老化性能比 1502稍差。

两种 1507 的磨损和屈挠性能略低于 QL1502,回弹性相差不大。两种 1507的生热略高于 1502 这也是由于 1507的分子量低, 分子末端数量较多引起滞后损失增大, 导致压缩生热增加。

表 9 硫化胶的老化性能

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
100℃×24h热空气老化后性能			
老化前拉伸强度 MPa	23. 8	24. 9	25. 6
老化后拉伸强度 MPa	16. 9	22. 8	24. 1
拉伸强度变化率 %	-24	-8. 4	-5. 8
老化前拉断伸长率 %	482	467	441
老化后拉断伸长率 %	207	222	247
拉断伸长率变化率 %	-57	-52	-44
老化前撕裂强度 (kN· m ⁻¹)	66	64	58
老化后撕裂强度 (kN· m ⁻¹)	62	54	48
撕裂强度变化率 %	-6	-15	-17

表 10 硫化胶的其它物理性能

项目	QL1507	GW 1507	QL1502
阿克隆磨耗量 (km ³)	0. 084	0. 070	0. 066
屈挠龟裂裂口等级 (10万次)			
最大值	51	16. 5	27
最小值	4. 5	4. 5	3
压缩生热			
温升 /℃	43. 7	42. 0	41. 2
终动压缩率 %	12. 8	11. 5	10. 5
永久变形 %	6. 6	5. 7	4. 4
回弹性 %	43	44	44

2 3 3 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能试验结果见表 11及图 4和图 5。

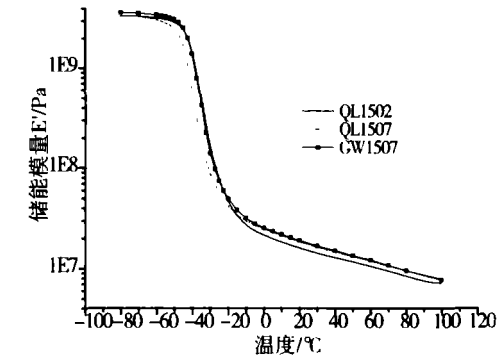


图 4 硫化胶储能模量 E'与温度的关系曲线

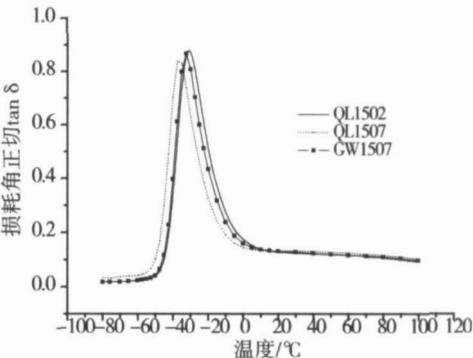


图 5 硫化胶损耗因子 tan δ与温度的关系曲线

图 4和图 5为硫化胶的储能模量 E'和损耗因子 tan δ与温度的关系曲线。由图可见, QL1507的损耗因子峰值的温度区域略低于 GW 1507和 QL1502 在低温区, QL1507的储能模量低于 GW 1507和 QL1502 在高温区, QL1507与 GW 1507基本一致, 两者略高于 QL1502 QL1507与 GW 1507仅在玻璃化转变温度上略有区别。

表 11列出了硫化胶动态力学性能测试的一些结果, 通过它可以预测或评估橡胶材料的某些实用性能。从 60℃时的 tan δ值看, QL1507的

生热较高, 常温 25℃的储能模量较高, 玻璃化转变温度相对较低, 可以承受更低的温度。由于 0℃下的 $\tan \delta$ 和-25℃下的 E均较低, 因此抗湿滑性稍差。

表 11 硫化胶动态力学性能粘弹谱参数

粘弹谱参数	QL1502	QL1507	GW 1507
$\tan \delta$			
60℃	0.116	0.125	0.116
0℃	0.176	0.145	0.160
25℃	0.125	0.133	0.130
E(25℃) MPa	15.0	17.2	17.8
E(-25℃) MPa	77.0	56.1	73.3
T _g /℃	-31.9	-36.5	-32.7

3 结论

齐鲁石化公司橡胶厂开发并生产了低门尼丁苯橡胶 SBR 1507, 生胶的化学分析与热分析试验结果表明, 其与对比样品即国外公司生产的同一品种胶样基本相同。

齐鲁 SBR 1507生胶或混炼胶的加工性能与对比胶样 GW 1507的性能基本相当, 主要反映在生胶或混炼胶的门尼松弛、包辊性、加工性能及胶样的炼胶行为等试验结果上, 但齐鲁 SBR1507的冷流性稍差, 混炼胶的门尼粘度稍低。

齐鲁 SBR 1507混炼胶的硫化特性与国外对比胶样相当, 焦烧时间都比 SBR1502稍长, 这对橡胶加工是有利的, 但硫化速度稍慢。在混炼胶的加工分析中, 齐鲁 SBR 1507的弹性模量 G和损耗因子 $\tan \delta$ 与 GW 1507基本一致, 因此加工性能没有区别。

在硫化胶性能方面, 齐鲁 SBR 1507的拉伸强度、定伸应力、拉断伸长率与国外对比胶样相当, 永久变形稍大。齐鲁 SBR 1507的耐热空气老化性能与对比胶样大致相近, 拉伸性能下降较大, 但撕裂性能变化较小, 而耐磨耗和耐屈挠性能均对比胶样 1502稍差, 同时两种 1507的压缩生热都高于 SBR1502。

综上所述, 齐鲁石化公司橡胶厂开发并生产的低门尼粘度丁苯橡胶 SBR 1507, 其基本力学性能和加工性能与国外对比胶样大体相当。与通用牌号的 SBR 1502相比, 拉伸性能和撕裂性能各有所长, 虽然某些物理性能稍差, 如生热、曲挠龟裂和磨耗, 但加工工艺性能优势明显, 因此可以在对

某些性能要求不高, 但对加工工艺性能有特殊要求或较高要求的橡胶制品工业生产中推广应用, 如模压制品、发泡橡胶制品等, 这正是我国橡胶行业不可或缺的一部分市场, 该产品也可推广到通用橡胶制品的应用领域, 用于增加填料的填充量, 降低生产成本。因此可以考虑进一步优化生产工艺, 稳定产品质量和性能, 扩大生产, 投放市场, 以满足橡胶工业不断增长的多层次、多方面的需求。

风神获得实用新型专利

日前, 风神轮胎股份有限公司“防脱气门嘴”技术获得了国家知识产权局颁发的实用新型专利证书, 专利号为 ZL2005201282745。

该技术用于 23.1-26内胎, 配套 23.1-26G-23梅花花纹压路机轮胎。该轮胎以前在使用过程中出现了脱嘴子(轮胎气门嘴与内胎胎身脱开)的现象, 经调查发现, 该现象发生在需要在内胎中充盐水即液体压载的车型中, 经过工程技术人员认真分析认为造成的主要原因主要是由于盐水对气门嘴的腐蚀作用; 气门嘴底座直径小, 与橡胶的附着力低和压路机械工作中内胎气门嘴受到较大剪切应力造成。为此技术人员大胆创新, 在 23.1-26内胎硫化前, 用两层纤维材料呈 90度交叉贴在气门嘴胶垫上, 且覆盖整个胶垫, 在胶垫上加了骨架材料, 紧紧地束缚住整个气门嘴胶垫及气门嘴底座, 确保工作中内胎气门嘴不会脱落, 而且利用了斜交轮胎骨架材料的边角料, 减少浪费。该技术为国内首创。采用该技术生产的内胎使用在液体压载的压路机后, 彻底解决了内胎气门嘴脱落的现象, 使我公司 23.1-26G-23梅花花纹压路机轮胎产品得到了用户的好评, 除满足国内配套市场外, 还出口到国外多个国家和地区, 全国市场占有率达到 40%, 为洛阳建筑机械厂、徐工集团等国内多家压路机生产厂配套。

该公司于 2005年 10月申请了实用新型专利和发明专利, 并予以确认。该专利的申请成功, 实现了该公司历史上零的突破, 改写了该公司无实用新型专利的历史, 同时在知识产权保护上迈出了重要一步, 也为该产品长期占领市场提供了保证。

何红卫