国产中乙烯基含量溶聚丁苯橡胶性能的研究

张新军，陈瑞军，陈名行，李花婷
（北京橡胶工业研究设计院，100143 北京）

摘要：介绍国产中乙烯基含量溶聚丁苯橡胶（MVSSBR）性能的研究。结果表明：与国外同类产品相比，国产MVSSBR相对分子质量和油含量较小，加工性能稍好，大部分物理性能相近。今后应增大国产MVSSBR的相对分子质量和油含量，提高性价比。

关键词：溶聚丁苯橡胶；中乙烯基含量；相对分子质量；加工性能；物理性能；动态力学性能

与乳聚丁苯橡胶相比，溶聚丁苯橡胶（SSBR）牌号众多，可用于不同性能要求的轮胎。80%的SSBR用于轮胎，各牌号SSBR的消费量基本取决于轮胎生产需求量。对国外16家合成橡胶公司共计73个牌号SSBR统计得出：中苯乙烯含量、中乙烯基含量的产品牌号占比23%，中苯乙烯含量、高乙烯基含量的产品牌号占比26%，中苯乙烯含量、低乙烯基含量的产品牌号占比25%，高苯乙烯含量、中乙烯基含量的产品牌号占比11%。其中，中乙烯基含量的产品牌号占比较大。目前，中乙烯基含量的SSBR（MVSSBR）代表产品主要有国外生产的SSBR3830和SSBR3835。SSBR3830主要用于要求滚动阻力与抗湿滑性能良好平衡且低生热的轮胎，SSBR3835主要用于要求干、湿路面抓着性能好的轮胎。中国石化巴陵石油化工有限责任公司针对这2种MVSSBR，自主开发了2个牌号的线形 MVSSBR。

本工作研究巴陵石化公司开发的MVSSBR的基本性能，并将其与相似结构的国外产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

巴陵石化公司2个牌号MVSSBR，记为 MV1和MV2；国外某公司MVSSBR，记为MV3（MV1同类产品）和MV4（MV2同类产品）；罗地亚白炭黑（青岛）有限公司白炭黑，牌号175Gr。

1.2 配方

试验配方采用SBR评价标准GB/T 8656—1998的基本性能评价配方：MVSSBR（以干胶计），100；硫黄，1.75；硬脂酸，1；炭黑N330， 68.75；氧化锌，3；促进剂NS，1.38。

1.3 胶料制备

混炼工艺按照GB/T 8656—1998中的混炼方法B进行：初炼在1.57 L本伯里密炼机中进行，终炼在XK-160型开炼机上进行。

1.4 测试分析

（1）相对分子质量及相对分子质量分布：采用美国Waters公司Maxims820型液相凝胶渗透色谱（GPC）仪测试。

（2）微观结构：采用瑞士Bruker公司Avance-DRX-400MHz型核磁共振仪（^{1}H-NMR）分析。

（3）玻璃化温度（T_g）：采用美国TA-MDSC-2901型差热扫描仪测试，升温速度10 ℃·min^{-1}，氮气气氛。

（4）门尼粘度和门尼松弛：采用北京友深电子仪器有限公司M200E型门尼粘度计测试，试验温度100 ℃，松弛时间120 s。

（5）生胶包辊性能测试在XK-160型开炼机上进行。

（6）硫化特性：采用北京友深电子仪器有限公司C200E型硫化仪测试，试验温度为160 ℃。

（7）流变性能（加工性能）：采用Instron3211

型毛细管流变仪分析表征，试验温度为100 ℃，毛细管直径1.6 mm，毛细管长度为25.6 mm，长径比为16∶1。

（8）炭黑分散性：采用北京万汇一方科技发展有限公司炭黑分散测试仪测试。

（9）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2 ℃·min^{-1}，频率10 Hz，应变0.2%。

（10）其余性能按相应国家或行业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 结构参数

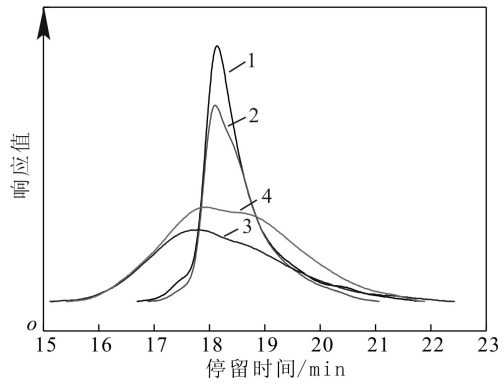
生胶结构参数见表1，GPC谱见图1。表1中，$\overline{M}_n$为数均相对分子质量，$\overline{M}_w$为重均相对分子质量，RAE和SRAE分别为壳牌公司的环保芳烃油和RAE调和油。

从表1可以看出，国内外同类产品，即MV1和MV2分别与MV3和MV4的苯乙烯含量和丁二烯含量相近。

表1 生胶结构参数

项 目	MV1	MV2	MV3	MV4
苯乙烯含量/%	34.4	37.1	33.6	36.4
嵌段苯乙烯含量/%	2.8	2.1	0.1	0.1
非嵌段苯乙烯含量/%	31.6	35.0	33.5	36.3
1，2-丁二烯含量/%	25.0	25.2	24.1	24.9
顺式1，4-丁二烯含量/%	40.6	37.7	42.3	38.7
1，2-丁二烯/顺式1，4-丁二烯质量比[1)]	38.1∶61.9	40.0∶60.0	36.3∶63.7	39.1∶60.9
$\overline{M}_n\times10^{-4}$	25.4	28.9	23.2	22.8
$\overline{M}_w\times10^{-4}$	38.9	38.8	68.6	58.8
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1.53	1.34	2.96	2.58
充油品种	RAE	RAE	SRAE	SRAE
油含量/%	28.1	30.8	38.3	37.3

注：1）按丁二烯总含量100%计。



1—MV1；2—MV2；3—MV3；4—MV4。

图1 生胶GPC谱

从图1可以看出：MV1和MV2的相对分子质量较小，相对分子质量分布宽度较窄；MV3和MV4含有较多大相对分子质量级分，曲线的小相对分子质量级分部分拖尾明显，相对分子质量分布较宽。一般而言，$\overline{M}_w$受大相对分子质量级分影响较大，其值接近大相对分子质量级分端；$\overline{M}_n$受小相对分子质量级分影响较大，其值较接近小相对分子质量级分端。因此，MV1和MV2的$\overline{M}_n$分别高于MV3和MV4，而$\overline{M}_w$远低于MV3和MV4。

此外，MV1和MV2的填充油品种和用量与MV3和MV4不同。从抽提物总量来看，MV1和MV2的油含量均较小，含胶率较高；MV3和MV4的油含量较大。国产MV1和MV2可以适当提高相对分子质量，进一步增大充油量。

2.1.2 基本性能

生胶基本性能见表2。门尼松弛时间t是在负载应变中，应力衰减到一定程度所需的时间，而斜率α和截距K是对松弛函数的对数采用线性回归分析，由回归直线计算而得，它们均受聚合物相对分子质

表2 生胶门尼松弛参数和门尼粘度

项 目	MV1	MV2	MV3	MV4
门尼松弛参数				
α	−1.1	−1.0	−0.6	−0.6
K	61.0	40.1	65.7	51.6
t_{70}/s	6	6	6	7
t_{80}/s	7	8	10	12
A	232	192	951	747
T_g/℃	−34.08	−29.74	−36.54	−31.99
门尼粘度［ML（1+4）100 ℃］	64	42	67	54

量分布、支化程度、平均相对分子质量、微观结构和凝胶的制约。K代表在测定温度下橡胶的刚度，与门尼粘度成正比；α代表松弛速度，综合反映材料门尼粘度与弹性。α越趋于零，则松弛越慢、门尼粘度越高。这些门尼松弛参数均可单独表征胶料的加工性能，但作为回归直线下所围成的面积，即上述参数组合体的应力松弛面积A用于衡量加工性能的相关行为时优于其它参数。A越小，加工性能越好。

从表2可以看出：MV1和MV2的加工性能分别优于MV3和MV4；MV1和MV2的T_g相应略高（2 ℃左右），这是MV1和MV2稍高的苯乙烯和乙烯基含量以及较低的油含量导致的。

门尼粘度与$\overline{M}_w$具有较好的线性关系，而与相对分子质量分布关系不大。MV1和MV2的$\overline{M}_w$分别低于MV3和MV4，因此门尼粘度较低。然而，尽管MV1的$\overline{M}_w$远低于MV3，但由于油含量极小，MV1的门尼粘度与MV3相差不大，而高于MV4。MV2的$\overline{M}_w$接近于MV1，且苯乙烯含量稍高，油含量仅略高，但MV2门尼粘度却远低于MV1，其原因值得进一步研究。

在开炼机塑炼或均匀化时MV4会出现粘辊现象，可通过预先提高辊温来克服。MV1不粘辊，且包辊性能较好。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 混炼工艺性能

胶料密炼的电流变化情况见表3。可以看出：MV2生胶破胶电流低，原因是MV2门尼粘度较低，破胶功率较小；MV1门尼粘度虽然不是很高，但由于油含量较低，生胶破胶电流较高。

添加填料的4种胶料在开炼机上进行二段混炼时包辊性能均很好，未出现粘辊现象。

2.2.2 门尼粘度

混炼胶的门尼粘度见表4。可以看出：从门尼松弛参数来看，MV1和MV2混炼胶的加工性能分别优于MV3和MV4混炼胶；MV3和MV4生胶的门尼粘度较高，但添加炭黑后胶料的门尼粘度增值效应较差，混炼胶的门尼粘度较低。

2.2.3 硫化特性

混炼胶的硫化特性见表5。可以看出：与MV3胶料相比，MV1胶料的硫化速度相近，流动性稍好，交联密度稍高（硫化胶的300%定伸应力稍高）；与MV4胶料相比，MV2胶料的焦烧时间短，硫化速度大幅提高。

另外，MV1,MV3和MV4胶料的硫化曲线较平坦；MV2胶料硫化返原现象较严重，该胶料硫化时应注意控制温度和时间。

表3 密炼机混炼电流变化情况

项 目	MV1	MV2	MV3	MV4
生胶破胶电流/A	13→12	10→8	10	10
加入小料和炭黑后电流/A	18	16	22→19	21
提砣清扫继续混炼电流/A	18	15→16	17	21→18
排胶				
温度/℃	110	111	135	140
结团性	一般	一般	稍好	好

表4 混炼胶门尼粘度

项 目	MV1	MV2	MV3	MV4
门尼松弛参数				
α	−0.9	−0.9	−0.7	−0.7
K	84.8	76.9	73.6	61.5
t_{70}/s	5	5	6	6
t_{80}/s	7	7	8	9
A	521	472	786	657
门尼粘度［ML（1+4）100 ℃］	91	82	78	65
Δ［ML（1+4）100 ℃］1)	27	40	11	11

注：1）混炼胶与生胶门尼粘度［ML（1+4）100 ℃］差。

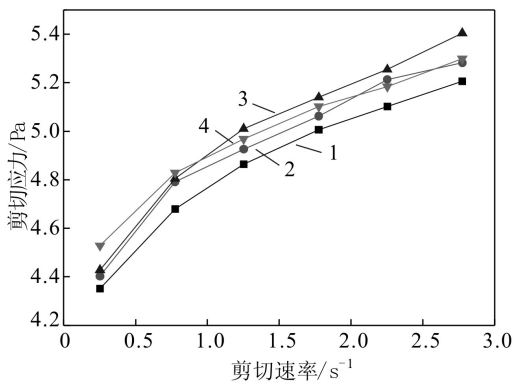
表5 混炼胶硫化特性

项 目	MV1	MV2	MV3	MV4
门尼焦烧时间（120 ℃）				
t_5/min	70.05	46.25	75.42	85.72
Δt_{30}/min	10.02	5.38	10.27	10.65
硫化仪数据（160 ℃）				
M_L/（N·m）	0.745	0.810	0.780	0.625
M_H/（N·m）	1.635	1.260	1.600	1.970
t_{s1}/min	4.52	4.35	6.23	5.35
t_{90}/min	9.72	6.98	10.60	14.90
V_{c1}/min^{-1}	19.2	38.0	22.9	10.5

2.2.4 流变性能

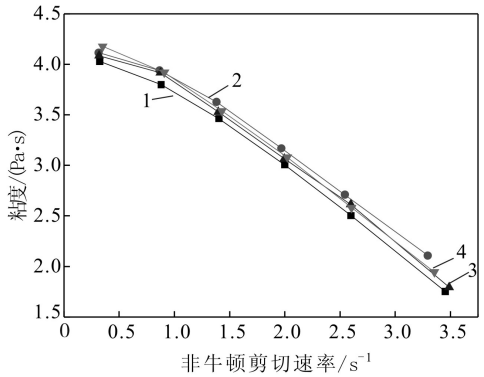
流变性能可以表征胶料加工性能。在低剪切速率下胶料的粘度和剪切应力较高，有利于提高胶料挺性，减少胶料在成型过程中的变形；在高剪切速率下胶料的粘度和剪切应力较低，有利于提高胶料的挤出速度和表面光滑度。

混炼胶的毛细管挤出性能见图2~4。从图2和3



注同图1。

图2 混炼胶流变曲线

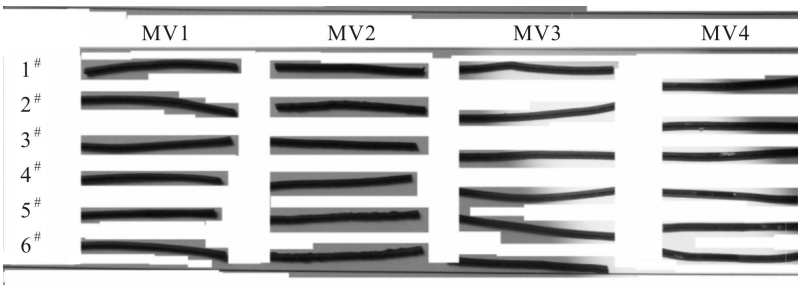


注同图1。

图3 混炼胶粘度曲线

可以看出：4种胶料均为假塑性流体；MV1，MV3和MV4胶料在高速挤出时剪切变稀现象比MV2胶料明显。

从图4可以看出：MV1，MV3和MV4混炼胶在各挤出速度下挤出表面均较光滑，无熔体破裂现象；MV2混炼胶随着挤出速度增大，挤出表面光滑度下降，这是因为虽然MV2相对分子质量较小，但其相



1~6#胶条的挤出速度分别为0.04，0.2，0.6，2，6，20 m·min^{-1}。

图4 不同挤出速度下混炼胶挤出外观

对分子质量分布较窄，小分子级分较少，充油量较小，弹性记忆效应高。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

补强填料的分散性对胶料性能影响较大。试验得出，MV1，MV2，MV3和MV4胶料的炭黑分散性基本相同，均为8级。

硫化胶物理性能见表6。可以看出：4个胶料的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率基本相当；MV1，MV3和MV4胶料的硬度偏低（SBR胶料的邵尔A型硬度为64度左右）；MV2胶料撕裂强度、回弹值较低；MV1和MV2胶料的压缩温升较高，这是嵌段苯乙烯含量和含油量较小所致；MV1胶料的耐热老化性能较好，MV2胶料的耐热老化性能较差。

2.3.2 屈挠龟裂性能

硫化胶屈挠龟裂性能见表7。可以看出，MV1胶料的耐屈挠龟裂性能较好，MV2胶料的耐屈挠龟裂性能较差。

2.3.3 动态力学性能

动态力学性能可用来表征轮胎胎面胶的三大特性——滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能。硫化胶的动态力学性能见图5和6及表8。图中，E' 为弹性模量，$\tan\delta$ 为损耗因子。可以看出：与MV3胶料相比，MV1胶料抗湿滑性能较好，滚动阻力稍高；与MV4胶料相比，MV2胶料的滚动阻力略高，抗湿滑性能稍差，但在4个胶料中MV2胶料的抗湿滑性能较好。

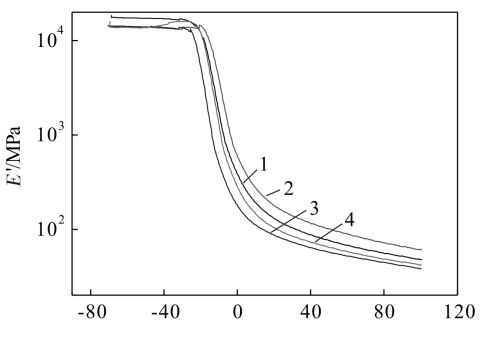
表6 基本配方硫化胶物理性能

项 目	MV1			MV2			MV3			MV4		
硫化时间（160 ℃）/min	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40
邵尔A型硬度/度	59	58	60	62	63	64	55	56	57	56	57	58
100%定伸应力/MPa	2.16	2.33	2.42	2.48	2.74	3.13	2.18	2.33	2.52	2.28	2.45	2.60
300%定伸应力/ MPa	9.02	9.95	10.4	10.2	11.2	12.7	9.93	11.0	11.9	10.4	11.1	11.9
拉伸强度/ MPa	19.8	19.6	19.6	18.6	19.1	19.0	19.8	18.9	18.7	20.6	19.2	18.3
拉断伸长率/%	585	538	522	528	514	462	544	487	460	550	490	447
拉断永久变形/%	–	16	12	20	–	13	15	12	9	–	16	11
撕裂强度/（kN·m^{-1}）		50			46			49			48	
回弹值/%		23			18			32			25	
压缩温升/℃		31.0			31.6			29.4			29.7	
阿克隆磨耗量/mm^3		0.160			0.134			0.175			0.153	
100 ℃×24 h老化后												
邵尔A型硬度变化/度		–1			1			4			3	
拉伸强度变化率/%		–13			–26			–21			–17	
拉断伸长率变化率/%		–4			–14			–6			–4	

表7 硫化胶耐屈挠龟裂性能 万次

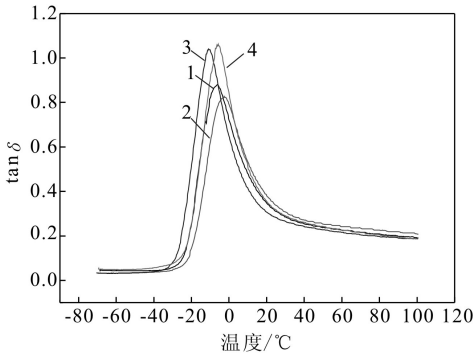
裂口等级	MV1	MV2	MV3	MV4
0	16.5	1.5	9.0	15.0
1	–	–	10.5	–
2	18.0	–	–	16.5
3	–	3.0	12.0	–
4	19.5	–	–	–
5	–	–	–	–
6	21.0	4.5	13.5	18.0

注：硫化条件为160 ℃×20 min；试验值取3个试样的居中值。



注同图1。

图5 硫化胶温度–E'曲线



注同图1。

图6 硫化胶温度–tan δ 曲线

表8 硫化胶动态力学性能参数

项 目	表征	预期	MV1	MV2	MV3	MV4
T_g/℃	耐磨性能	低	– 6.13	– 2.6	– 10.88	– 6.36
0 ℃时的tan δ	抗湿滑性能	高	0.7217	0.7890	0.6502	0.8278
60 ℃时的tan δ	滚动阻力	低	0.2257	0.2416	0.2169	0.2261

3 结论

中国石化巴陵石油化工有限责任公司自主开发的MVSSBR大部分性能与国外同类产品接近，今后国产MVSSBR应增大相对分子质量以及油含量，提高产品性价比。

Properties of Domestic Medium Vinyl SSBR

Zhang Xinjun, Chen Ruijun, Chen Mingxing, Li Huating

（Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143，China）

Abstract: This paper introduces the properties of domestic medium vinyl solution polymerization styrene-butadiene rubber (MVSSBR). Compared with foreign products, the molecular weight and oil content of domestic MVSSBR are lower, the processing properties are slightly better, and the physical properties are similar. The future work should focus on the increase of the molecular weight and oil content, to improve the cost/performance ratio.

Keywords: SSBR; medium vinyl content; relative molecular weight; processing properties; physical properties; dynamic mechanical properties