

国产与进口 SBS 的性能评价

韩亚东 王丽霞 揭伟 陈汉初

(中外合资东莞惠隆塑胶有限公司 511781)

摘要 概述了几种国产与进口苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)的基本性能和聚合物组成及其分子量的差别,评价典型 SBS品种在鞋材热塑性橡胶(TPR)中的应用特点. 国产 SBS产品中的 SBS含量和平均分子量均高于进口同类产品,其 TPR制品的物理性能好,但硬度稍高,熔体流动性稍差.

关键词 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,热塑性橡胶,分子量,熔体流动性

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)在我国生产始于 1989年,生产技术由北京燕山石油化工公司和岳阳石油化工公司共同开发而成,目前,这两家公司都生产 SBS,生产能力分别为 1万和 3万 t/a. 据悉,中国石油化工总公司已对发展我国的 SBS产品作出规划,将在 1997和 1998年使岳阳石油化工总厂的 SBS生产能力达到 5万和 8万 t/a. 近年来,国外的 SBS生产能力也在不断扩大,尤其以台湾地区最为迅速. 台湾奇美实业股份有限公司和李长荣化工有限公司以及英全化学公司先后于 1995年 5月、1996年 7月和 1996年 10月试产成功,目前,年生产能力分别为 10万、6万和 5万 t,加上台湾合成橡胶股份有限公司的 5.7万 t/a,现有生产能力近 27万 t/a. 此外,美国壳牌公司、比利时菲纳公司和韩国锦湖公司的生产能力也略有增长. SBS产品市场曾一度供不应求的局面得到改善,使我们在使用中有了相互比较和选择的余地. 实际上,各公司生产的同类 SBS产品的性能也略有差异,若掌握这些差异,取长补短,调整生产配方,对降低生产成本和提高产品质量将是十分有益的.

1 实验

1.1 主要原料

共对 11个牌号的 SBS产品进行了试验. Taipol 475和 Taipol 416,台湾合成橡胶股份有限公司产品;CM 575,台湾奇美实业股份有限公司产品;LCY 475,台湾李长荣化学工业股份有限公司产品;KTR 201和 KTR 301,韩国锦湖石油化学株式会社产品;F475,比利时菲纳化学公司产品;SOLT 171,意大利 Enichem 公司产品;S411,墨西哥 Negromex 公司产品;YH 805和 YH 802,岳阳石油化工总厂产品;软化油 RP5,台湾中油公司产品;GPPS PG-22,台湾奇美实业股份有限公司产品;填充剂为广东产;其它添加剂均为进口产品.

1.2 试验设备及仪器

300L高混机,5L密炼机,110L密炼机和 H180mm双腕挤出造粒机均为台湾仕航机械工业股份有限公司产品;PM 165平模注射机,台湾太平洋机械股份有限公司产品;GT-7006型罗斯耐屈挠试验机,GT-7012A型阿克隆磨耗试验机,50kg电子拉力强度试验机和耐黄变测试仪为台湾 GOTECH科技股份有限公司产品;Precisa 400型电子天平-密度仪,瑞士产品;邵尔 A型硬度计,日本产品;熔体流动速率测定仪,吉林大学科教仪器厂产品.

作者简介 韩亚东,男,46岁,高级工程师. 吉林大学化学系高分子化学专业毕业. 主要从事橡胶、塑料、化纤等专业科研工作,取得国家、部和省级科研成果 10余项,发表论文 30余篇,其中收入国际学术讨论会论文集 2篇.

1.3 试验方法

SBS与各种辅料、填充剂及添加剂,按试验配方混合均匀后进入密炼机,在 140~150°C的温度和 0.6~0.8 MPa的压力下密炼塑化 8~10min,然后挤出造粒,用注射成型机制成试样进行测试

1.4 测试方法

耐屈挠性试验按 ASTM D1052方法进行;耐磨耗性试验按 ISO 4649方法进行;拉伸性能试验按 ASTM D412方法进行;硬度测试按 ASTM D2240方法进行;密度测试按 ASTM D792方法进行;熔体流动速率测试按 ISO 1133方法进行;耐黄变性试验条件:紫外光照射,功率 30W,样品距灯管距离 20cm,照射时间 3h

2 结果与讨论

2.1 几种 SBS原胶的基本性能比较

表 1为几种 SBS产品的基本性能测试结果。从表 1结果可见,国产 SBS YH 805和 YH 802与进口同类 SBS产品相比,主要差异在于拉伸强度大,扯断伸长率和硬度偏高,有利于提高制品的物理性能,在加工过程中,可以适当增大软化油和填充剂的用量,或者说,在同等含胶量的情况下,较进口 SBS产品会有更好的物理性能;但与进口 SBS相比,国产 SBS挥发分含量较高,熔体流动性较差,外观颜色白度不够,耐光、氧老化性稍差。

进口 SBS产品中,以台湾合成橡胶公司、奇美公司和 Negromex 公司的产品为好,

表 1 几种 SBS产品基本性能测试结果

项 目	Taipol 475	CM 575	LCY 475	F 475	SOLT 171	KTR 301	YH 805	YH 802	Taipol 416	KTR 201	S 411
丁二烯(苯乙烯) ¹⁾	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	70/30	69/31	70/30
密度 /Mg ³ m ⁻³	0.936	0.937	0.936	0.929	0.935	0.931	0.939	0.937	0.935	0.932	0.932
挥发分 %	0.32	0.40	0.41	0.28	0.35	0.33	0.83	0.41	0.29	0.27	0.23
灰分 ²⁾ %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
充油量 ¹⁾ 份	50	50	50	50	50	50	50	0	0	0	0
颜色	浅白	浅白	暗白	白	浅白	浅白	微黄	浅白	白	白	白
形状	颗粒	颗粒	颗粒	粉末	颗粒	颗粒	颗粒	颗粒	粉末	颗粒	粉末
拉伸强度 /MPa	19.9	19.0	17.8	15.3	17.9	15.0	23.6	20.2	17.7	16.1	19.9
扯断伸长率 %	980	1000	940	990	910	890	1060	860	730	700	810
邵尔 A型硬度 /度	65	62	65	62	64	60	70	80	72	68	70
耐黄变性	好	好	尚可	好	好	尚可	稍差	好	好	好	好
熔体流动指数 ³⁾ / g ³ (10min) ⁻¹	4.0	4.5	4.1	3.9	3.9	4.7	1.9	0.3	0.5	2.5	1.0

注: 1)文献值; 2)文献值,最大值; 3)试验温度 190°C,负荷 49N

各项性能指标比较均衡,很适合于生产热塑性橡胶(TPR);而锦湖公司和李长荣化工公司的产品稍差,前者物理性能明显差,但颜色和熔体流动性很好,后者物理性能和颜色均稍逊于台湾合成橡胶公司和奇美公司产品。

2.2 几种 SBS产品的聚合物组成及分子量比较

表 2是采用凝胶渗透色谱(GPC)分析方法测出的几种 SBS产品的分子量、分子量分

表 2 几种 SBS产品的聚合物组成及分子量

项 目	YH 805	Taipol 475	CM 575	YH 802	Taipol 416
聚合物组成 %					
SBS	92.4	91.1	91.6	92.9	90.9
PSB	5.2	7.0	6.9	4.3	8.4
聚苯乙烯(PS)	2.3	1.9	1.5	2.8	0.7
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	22.1	18.1	17.0	17.3	11.1
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	18.9	15.7	15.0	14.9	9.4
\bar{M}_w / \bar{M}_n	1.17	1.18	1.14	1.16	1.18
偶合度	3.32	3.17	3.16	3.74	2.95
油 /SBS	0.288	0.323	0.311	—	—

布及聚合物组成的结果。

由表中数据可见,国产 SBS的充油胶和未充油胶的分子量均高于台湾同类产品,其中未充油胶 YH 802 较 Taipol 416 高出 55.9%,最为明显;充油胶 YH 805 也较 CM 575 和 Taipol 475 分别高出 30% 和 22%。从聚合物组成看,国产 SBS 中的 SBS 含量也均高于台湾同类产品,苯乙烯-丁二烯共聚物 (PSB) 含量低于台湾同类产品。这便是国产 SBS 产品硬度偏高、加工时可增加充油量,其制品的耐屈挠性和耐磨性优于台湾产 SBS 的主要原因之一。由此可见国产 SBS 的内在质量优势。

2.3 不同 SBS 品种对 TPR 物性的影响

按正常生产配方,变更 SBS 品种,制取

本色 TPR 用单种充油 SBS 制取 TPR 的配方列于表 3 表 4 为用各种牌号单种 SBS 按表 3 配方制取的 TPR 的性能测试结果。

由表 4 结果可见,用 YH 805 为主料制

表 3 单种充油 SBS 试验配方

组 分	质量 /kg	比例 /%
SBS	100	52.8
通用聚苯乙烯 (GPPS)	25	13.2
乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA)	7	3.7
白炭黑	10	5.3
碳酸钙	20	10.6
软化油	26	13.7
硬脂酸锌	0.5	0.3
抗氧化剂	1	0.5

表 4 使用单种 SBS 的 TPR 性能测试结果

项 目	SBS 品种					
	Taipol 475	CM 575	SOLT 171	KTR 301	LCY 475	YH 805
罗斯屈挠裂痕长度 ¹⁾ /mm	3.2	3.8	4.2	5.0	4.5	2.5
磨耗量 ²⁾ /mm ³	366	321	340	378	359	301
拉伸强度 /MPa	4.28	4.37	3.57	3.30	3.49	4.36
扯断伸长率 /%	460	460	410	390	400	480
密度 /Mg ^o m ⁻³	0.981	0.979	0.986	0.977	0.984	0.979
邵尔 A 型硬度 /度	65	66	63	62	65	70
熔体流动指数 ³⁾ /g ^o (10min) ⁻¹	10.3	11.6	10.4	12.1	10.9	6.1
外观颜色	米白	米白	米白	米白	米白	米黄

注: 1) 屈挠 50 000 次; 2) 负荷 88.98N, 转数 2 000r; 3) 试验温度 200℃, 负荷 20.17N

造的 TPR, 其各项物理性能均优于几种进口 SBS 产品, 但相同充油量情况下, 硬度偏高, 熔体流动性差, 外观颜色偏黄。进口 SBS 产品中, 以锦湖公司 KTR 301 为主料的 TPR 物理性能较差, 而以 Taipol 475 和 CM 575 为主料生产的 TPR 的物理性能和加工性能较佳。根据 YH 805 分子量较高的特点, 加工使用时应适当增大充油量, 降低硬度, 提高熔体流动性。也可在满足 TPR 制品物性指标的前提下, 适当增大填充剂用量, 以降低成本。目前, YH 805 因颜色偏黄, 耐光、氧化性能稍差, 不适宜生产白色 TPR 制品, 否则要适当增大增白剂、紫外线吸收剂和抗氧化剂的用量。

表 5 为 Taipol 475 与未充油 SBS 配合使用生产 TPR 的配方, 其中所用未充油胶的品种分别为 Taipol 416, S411, KTR 201 和 YH 802 所制得 TPR 的性能测试结果列于表 6

表 5 Taipol 475 与未充油 SBS 配合使用的配方

组 分	质量 /kg	比例 /%
Taipol 475	58	31.3
未充油 SBS	28	15.1
GPPS	20	10.8
EVA	10	5.4
软化油	38	20.4
白炭黑	10	5.4
碳酸钙	20	10.8
硬脂酸	0.5	0.3
抗氧化剂	1	0.5

表 6 Taipol 475与未充油 SBS配合使用的
TPR的性能测试结果

项 目	未充油 SBS品种			
	Taipol 416	S 411	KTR 201	YH 802
罗斯屈挠裂痕长度 ¹⁾ /mm	5	4	8	3.5
磨损量 ²⁾ /m m ³	388	380	420	344
拉伸强度 /MPa	3.5	4.1	2.9	3.6
扯断伸长率 %	310	340	280	340
密度 /Mg° m ⁻³	0.989	0.991	0.986	0.995
邵尔 A型硬度 /度	48	50	46	48
熔体流动指数 ³⁾ / g° (10min) ⁻¹	14.1	8.9	13.7	9.7
外观颜色	白	白	白	白

注: 注同表 4

由表 6 结果可见,以不同品种未充油 SBS与 Taipol 475以 1: 2.07的比例配合使用时,使用 YH 802的 TPR有很好的物理性能,外观颜色白,熔体流动性也可满足加工要求。从试验数据看,锦湖公司的 KTR 201的物性比较差

3 结论

(1)国产 SBS中的 YH 805和 YH 802品种,其 SBS含量和平均分子量均高于进口同类产品,因而其 TPR制品的物理性能好,硬度高。使用时可酌情增大软化油和填充剂的用量。分子量偏高的副作用是导致 TPR的熔体流动性下降,注射成型时加工性能差。

(2)进口 SBS产品中,以台湾 Taipol 475和 CM 575的综合性能较好,其物理性能、加工性能及外观颜色均为上乘,从使用角度看,不失为鞋材用 SBS产品中的首选品种。

(3)国产 SBS产品和进口 SBS均有各自的特点,若能按照 TPR制品的品种差别选择性地配合使用,会收到更加令人满意的效果。

致谢 本文中的 GPC分析数据由岳阳石油化工总厂合成橡胶厂黄新泉厂长提供,在此表示感谢!

收稿日期 1997-02-16

扬州橡胶总厂推出 GPZ型 盆式橡胶支座

为适应交通桥梁建设事业的飞速发展,江苏扬州橡胶总厂推出一种 GPZ型盆式橡胶支座。其作用原理是:利用橡胶不可压缩的特性,置橡胶块于密封的钢盆中,使其三向受压而产生巨大的反力,以承受巨大的垂直荷载;同时利用橡胶的高弹性,适应梁端的转动;盆顶的聚四氟乙烯与梁底不锈钢板间的自由滑移,可适应上部构造的水平位移。GPZ型盆式橡胶支座具有承载安全性高、适应水平位移量大、摩擦系数小($\mu = 0.05$)、建筑高度低、使用方便和养护简便等特点。橡胶支座胶料的物理性能符合交通部 JT/T4标准“公路桥梁板式橡胶支座”的规定,荷载等级为 1 000~ 50 000kN。

(江苏扬州橡胶总厂 陈 辉供稿)

韩国开发液状合成橡胶

韩国三养化学工业公司最近开发成功具有广泛用途的液体合成橡胶。

这种名为羟基聚丁二烯(Hydroxy polybutadiene)的液状合成橡胶分成 SR-45HT和 SR-45M两种,前者为民用产品,后者为军用产品。

SR-45HT民用液状合成橡胶可制成具有 NR弹性的 PU,作为制造塑胶跑道、汽车挡板和轮胎的原料。同时,它还还可用作屋顶与地面的防漏剂、防腐喷涂剂、磁砖粘合剂、防寒与防热密封剂、特殊涂料添加剂和电线绝缘物。

三养化学公司为开发液状合成橡胶总共投资了 10亿韩元(约 880韩元合 1美元),耗时 3年,该公司将年产 200t液状合成橡胶。

(摘自《中国汽车报》,1997-04-24)