

橡胶配合加工技术讲座

第2讲 羧橡胶(SBR)(续完)

辛振祥 郭守学

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

(接上期)

(3)挤出

为保证ESBR胶料挤出质量,应采取如下措施:

①充分热炼;

②增大填充剂和操作油用量,配合剂分散均匀;

③挤出机螺杆温度应较高,以提高胶料塑性;

④降低挤出机口型阻力,口型端部应镀铬;

⑤挤出机各部位温度应均匀,所加胶料的塑性和投入量应一致;

⑥挤出机螺杆与机筒间的间隙应尽可能小,以免胶料粘附在其中。

另外,还可选用炭黑N550、炭黑N765、炭黑N774、白炭黑和活性碳酸钙等作补强填充剂,以改善胶料的收缩性能。

(4)压延

ESBR压延或挤出时收缩率大,因此表面较粗糙。但是,通过调整配方和工艺,可以改善压延性能。这些措施是:选用适当的软化剂以降低热炼和压延温度;选用吸油值高的炭黑;延长混炼时间以改善收缩性;严格控制辊温,使之处于适合压延温度的范围。

(5)成型

①粘合性。橡胶的粘合性是成型加工的重要指标之一。几种ESBR的粘合性优劣顺序是: SBR1500> SBR1502> SBR1712> SBR1773> SBR1778。总的说来,ESBR的粘合性差,需要从配方和工艺上给予重视。

②增粘方法。提高ESBR粘合性最常用的方法是并用NR,且NR的并用量至少在30%以上胶料才具有良好的粘合性能。另外还可采用增粘剂增粘。常用的增粘剂有烷基苯酚甲醛树脂、软化点在10~60℃的古马隆-茚树脂、二甲苯树脂和氢化松香等,烷基苯酚甲醛树脂应用最广。经验证明,采用对叔丁基苯酚甲醛树脂效果较好,其用量一般为2~10份。

(6)硫化

ESBR的硫化速度比较慢,硫化曲线平坦,流动性差,并不像NR那样容易发生硫化返原,故硫化时间稍长也较安全。采用高温(150~180℃)高压硫化,硫化胶可获得良好的弹性和抗形变性能;采用低温低压硫化,硫化胶性能较差。

ESBR模压硫化时在模内的流动性差,排气性不好;同时,ESBR热撕裂性能差,脱模时易破裂。因此,应适当调整ESBR的硫化加压速度和压力,且启模前用压缩空气冷却,以避免硫化胶破裂。

2.4 ESBR的并用

(1)ESBR/NR并用

ESBR/NR并用可以改善ESBR的自粘性和弹性,提高撕裂强度和拉伸强度等性能。该并用胶可用两种方法混炼,一是分别塑炼ESBR和NR,两者塑性值相近后再掺合;二是ESBR和NR分别与配合剂配合成母炼胶后再掺合。

(2)ESBR/BR并用

ESBR/BR并用可以改善ESBR的弹性

和耐磨性。当 BR 的并用量较大时, 硫化胶的低温性能较好。但从加工性能来考虑, BR 的并用量不宜超过 50 份。若使用密炼机混炼或炭黑与操作油的用量较大时, BR 的并用量可以适当增大。

2.5 ESBR 的应用

ESBR 是 SR 的老产品, 品种齐全, 应用广泛, 加工技术成熟, 用于轮胎、胶管、胶带、胶鞋、汽车零件、电线和电缆等橡胶制品。典型的胶料配方及性能见表 2~5。

表 2 载重轮胎翻胎胶料配方及性能

配方及性能	1	2
配合剂用量/ 份		
SBR1608	100	40. 8
BR 炭黑母炼胶	0	59. 2
氧化锌	2. 4	2. 0
硬脂酸	1. 2	1. 0
促进剂 NOBS	0. 6	0. 5
促进剂 TMTD	0. 06	0. 05
硫黄	1. 0	0. 8
合计	105. 26	104. 35
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	67	63
硫化胶性能(145 ℃× 60 min)		
拉伸强度/MPa	27. 4	18. 8
扯断伸长率/ %	590	610
300%定伸应力/MPa	9. 3	6. 8

ESBR 在农业轮胎和工程机械轮胎中的用量比在载重轮胎中大(轻型载重轮胎胎面胶中用量也较大)。

在翻胎工业中, 由于采用预硫化工艺, 翻胎胎面胶主要采用 ESBR 或 ESBR/BR 并用胶。国外一些子午线轮胎胎面胶中也并用 20 份 ESBR。

3 SSBR

SSBR 是 60 年代初由美国费尔斯通公司率先以商品名 Duradene 推出的, 接着美国飞利浦石油公司和日本旭化成工业公司等十几家公司也先后生产出了该产品。

SSBR 是以丁二烯和苯乙烯为单体, 烷基锂为催化剂, 在有机溶剂中进行阴离子聚

表 3 V 带配方及性能

配方及性能	基部胶	缓冲层
配合剂用量/ 份		
NR	50	25
SBR1502	50	75
炭黑 N774	75	15
炭黑 N650	0	15
硅酸铝	25	15
防老剂	2	2
操作油	7. 5	5
白炭黑	0	15
松焦油	0	2. 5
促进剂 NOBS	0	1. 25
促进剂 TMTD	0. 2	0. 2
促进剂 MDB	1	0
促进剂 DTDm	1	0
硫黄	1	2. 5
合计	212. 7	173. 45
硫化胶性能(153 ℃× 15 min)		
300%定伸应力/ MPa	9. 7	6. 2
拉伸强度/MPa	16. 3	17. 3
扯断伸长率/ %	430	485
邵尔 A 型硬度/ 度	70	60

表 4 输水胶管配方

配合剂	用量/ 份	配合剂	用量/ 份
SBR1500	90	硬质陶土	40
3 [#] NR	10	炭黑 N550	15
氧化锌	5	防老剂 D	1
硬脂酸	1	促进剂 DM	0. 3
石蜡	1	促进剂 DPG	0. 7
操作油	4	硫黄	2. 5
活性碳酸钙	80	合计	250. 5

合的产物。根据苯乙烯和丁二烯的结合方式不同, SSBR 分为无规型和嵌段型两大类。前一类为通用型(一般 SSBR 仅指这一类, 本文也如此); 后一类为热塑性弹性体, 有线形嵌段和星形嵌段两种, 主要用于胶鞋和其它工业制品。

此外, 还有充油和充炭黑 SSBR, HTSBR 及锡偶联溶聚丁苯橡胶。与 ESBR 相比, SSBR 具有独特的性能, 这是由于二者的结构不同所致。SSBR 与 OESBR 的性能及结构对比见表 6。

表 5 鞋底配方及性能

配方及性能	高档	中档	标准
配合剂用量/份			
SBR1502	58.5	62.9	63.8
SBR1805	7.4	14.7	14.9
高苯乙烯橡胶	34.1	22.4	21.3
填充树脂	15.5	21.0	21.3
增塑剂	1.9	0	0
操作油	4.7	7.0	9.2
硬脂酸	1.9	2.1	2.1
氧化锌	2.5	2.8	2.8
硅酸铝	0	105	177
防老剂 RD	0.9	1.1	1.1
沉淀法白炭黑	34	24.5	0
二甘醇	1.9	1.1	0.7
防焦剂	0.16	0.2	0.2
硫黄	1.9	1.8	1.8
促进剂 DM	1.65	1.6	1.7
促进剂 TMTD	0.3	0.35	0.43
合计	167.31	268.55	318.33
硫化胶性能			
邵尔 A 型硬度/度	90~95	90~95	90~95
密度/(Mg·m ⁻³)	1.15	1.45	1.55
NBS 磨损/min	50	25	20

表 6 SSBR 与 OESBR 的结构及性能对比

结构及性能	SBR1712	SSBR
结构		
结合苯乙烯质量分数/%	23.5	23.5
乙烯基质量分数/%	15	50
苯乙烯排列方式	无规	无规与嵌段
T _g /℃	-51	-40
子午线轮胎胎面胶性能		
相对湿抓着性	100	105
相对滚动阻力	100	37
节省燃料油/%	0	2.7

3.1 SSBR 的配合

(1)硫化体系

SSBR 的硫化速度介于 BR 和 ESBR 之间, 只要对硫化速度加以调节, 就可采用与后两者相同的硫化体系。最常用的硫化体系是硫黄硫化体系, 其促进剂一般使用次磺酰胺类(如促进剂 CZ 和 NOBS)、二苯胍类和噻唑类等促进剂, 用于胎面胶时, 硫黄的用量为 1.8~2.2 份时较好。

(2)补强填充体系

SSBR 中橡胶烃质量分数高, 生胶复原性小, 因而可以较 ESBR 填充更多的油和炭黑, 且炭黑在其中的分散性比在 ESBR 中好。炭黑粒径越小, 补强效果越好, 但炭黑结构的高低对其使用性能影响不大。

(3)增塑剂

SSBR 所用增塑剂与 ESBR 相同, 大多使用石油系和树脂类增塑剂。其中, 污染型胶料一般使用芳香烃油, 非污染型胶料常用环烷油和石蜡油。

3.2 SSBR 的加工

SSBR 门尼粘度较低, 对温度敏感性强, 除具有 ESBR 和 BR 的加工特性外, 还具有自己独特的加工性能, 主要表现为在开炼机上的加工性能(辊温适当)、挤出和压延性能及在模型中的流动性能良好。

(1)塑炼

SSBR 热塑性好, 门尼粘度低, 一般不需要塑炼, 且机械塑炼对其无效果, 塑解剂对它的作用也较小。但若使用 3 份硬脂酸作塑解剂, 其塑解效果较好, 并稍优于 ESBR, 这对制造门尼粘度低的制品, 如鞋底、海绵制品非常有利。

(2)混炼

SSBR 可用开炼机或密炼机混炼, 混炼胶行为随其品种和牌号的不同而差异较大。在开炼机上混炼时如操作不当, 可能会出现脱辊、压碎或粘辊现象。解决这些问题可采取如下措施:

①控制好辊温。SSBR 的品种不同, 混炼的辊温也就不同。对于一般胶料, 开炼机辊温控制为 40~80℃; 对于不粘辊的胶料控制为 80℃左右; 对于易粘辊的胶料控制为 50~60℃。

②降低速比。前后辊速比取 1:1.1~1:1.3 较好。

③与 NR 或 BR 并用。这样可有效地克服粘辊问题。

④调小辊距和调节辊温, 使前辊辊温低

于后辊辊温。

⑤选择适当的配合剂和加料顺序。白色填充剂对 SSBR 粘辊性能影响较大, 应特别注意控制其用量和工艺条件。

SSBR 生胶强度低, 密炼机容量应比 ESBR 的大 10% 以上。开始混炼时, 密炼机温度控制为 60 ~ 80 ℃。密炼加料顺序与开炼基本相同, 但应注意炭黑和软化剂不能混合加入, 而应先加炭黑, 后加软化剂, 以利于炭黑分散。对高填充量的 SSBR 胶料, 为使填充剂分散均匀, 可以采用分次混合法, 也可以

采用逆混法。混炼时, 如密炼机不能达到额定负荷, 可在混炼开始时将温度升至 100 ℃左右并增大压砣的压力。

3.3 SSBR 的应用

SSBR 具有耐磨性、耐花纹裂口性、湿滑抓着性良好及挤出尺寸稳定和混炼时不易产生凝胶的特点, 常与 ESBR, BR 及 NR 并用, 主要用于轮胎、输送带、胶鞋、减震制品、密封制品和其它工业橡胶制品, 而在轮胎胎面中的应用更是越来越广泛。SSBR 用于轮胎胎面的典型胶料配方及性能见表 7。

表 7 轿车轮胎胎面胶胶料配方及性能

配方及性能	数值	配方及性能	数值
配合剂用量/份		300%定伸应力/MPa	8.0
SSBR	100	拉伸强度/MPa	19.0
氧化锌	3.6	扯断伸长率/%	550
硬脂酸	1.5	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	79
防老剂 HP	0.7	阿克隆磨耗量/[cm ³ ·(1 000 r) ⁻¹]	0.044
炭黑	58	德墨西亚屈挠试验	
芳香烃油	12.7	(产生割口, 100 ℃)/r	8 200
促进剂 CZ	1.24	回弹值/%	37
硫黄	1.2	古德里奇压缩温升/℃	20
合计	178.94	100 ℃× 96 h 老化后	
未硫化胶性能		硬度变化/度	+ 13
门尼粘度	55	300%定伸应力变化率/%	+ 66
门尼焦烧 t ₅ /min	49	拉伸强度变化率/%	- 18
硫化胶性能(141 ℃× 60 min)		扯断伸长率变化率/%	- 36
JIS 硬度/度	60	撕裂强度变化率/%	- 20

4 高苯乙烯丁苯橡胶

高苯乙烯丁苯橡胶是将苯乙烯质量分数为 85% ~ 87% 的高苯乙烯树脂胶乳与 SBRL 以一定比例混合, 并经共聚所得的产物。

- 高苯乙烯丁苯橡胶具有以下优点:
- ①对橡胶具有补强作用, 可以与 NR, ESBR, SSBR, BR, IR, NBR 和 CR 等二烯类橡胶共混, 用硫黄硫化体系硫化;
 - ②易着色, 可提高胶料的硬度;
 - ③耐老化性、耐磨性和电绝缘性好;
 - ④易混炼加工和脱模, 热塑性、模内流动性和高温下撕裂性好, 硫化胶表面光滑, 适合

- 于制做形状复杂的橡胶制品。
- 同时, 高苯乙烯丁苯橡胶具有下述缺点:
- ①对温度依赖性强, 低温特性差;
 - ②永久变形大;
 - ③开始流动温度对苯乙烯质量分数依赖性大, 一般高苯乙烯质量分数为 50% ~ 70% 时, 开始流动温度为 0 ~ 80 ℃, 质量分数超过 80% 时, 开始流动温度高于 110 ℃。
- 4.1 高苯乙烯丁苯橡胶的加工
- 高苯乙烯丁苯橡胶的硫化体系可采用噻唑类、秋兰姆类和胍类促进剂。常用的软化剂为石油系增塑剂和固体古马隆树脂等。填充剂多时可配用操作油。石蜡对其有良好的

保护作用。常用的填充剂有细粒子白炭黑、硅酸铝、硅酸钙和碳酸钙,白炭黑对促进剂有吸收作用,会延迟硫化,一般加入三乙醇胺或二甘醇对其进行活化;硅酸铝、硅酸钙也会延迟硫化,用量大时应适当增大促进剂的用量。高苯乙烯丁苯橡胶具有热塑性,混炼温度升至70~80℃后塑性明显提高。胶料混炼过程是:高苯乙烯丁苯橡胶压软后包到辊筒上,表面均匀光滑后再加入塑炼过的ESBR,充分混炼后,辊筒温度降至60~70℃,再混入其它配合剂。

4.2 应用

高苯乙烯丁苯橡胶适用于硬度高、密度小的制品,如硬质泡沫鞋底、硬质胶管、打字机辊筒、滑冰轮、铺地材料、工业制品和微孔海绵制品等。

5 XSBR

XSBR是ESBR聚合中加入少量(1%~3%)丙烯酸单体共聚制得的,其物理性能和耐老化性能等较ESBR好。但XSBR吸水后易早期硫化,工艺条件难以控制。

6 OESBR

6.1 OESBR的特点

OESBR以其价格低廉、填充量大和流动性甚佳及收缩率和挤出膨胀率小而深受配方设计者青睐。但其存在一个突出的缺点,即密炼胶料往往不能粘合成团,需要回炼后才能像普通胶料一样在压延机、挤出机上成型加工;用高速密炼机混炼这种现象更为显著。但在后加工工艺中这一缺点并不明显。

6.2 油品对OESBR性能的影响

OESBR的填充油是环烷油和芳烃油或高芳烃油,其充油量分别为15、25、37.5和50份(以100份基础胶计算)。

总的说来,OESBR的正硫化时间是随着其填充油中芳香烃质量分数的增大而延长的。但填充油中含氮碱的质量分数为15%

以上时,正硫化时间急剧缩短,因此填充油中含氮碱的质量分数超过某一极限(10%)时,就必须考虑发生焦烧的可能性。

随着填充油中芳香烃质量分数的增大,OESBR的定伸应力、硬度和耐寒性提高,生热增大,耐屈挠性降低。在低温(25℃以下)下OESBR的回弹值与填充油中芳香烃的质量分数关系不大,但在高温(100℃以上)下随着填充油中芳香烃质量分数的增大,回弹值有上升的趋势。

6.3 OESBR的加工

OESBR胶料可用一段混炼或两段混炼工艺制备,但用两段混炼工艺制备的胶料性能较好。

无论密炼还是开炼,OESBR胶料的加工性能均与填充油中的芳香烃质量分数无明显的相关性,不过在密炼机填充量接近100%的情况下,填充油中芳香烃质量分数大的OESBR加工性能较好。

6.4 OESBR的应用

OESBR用于轮胎胎面有两大优点:①提高胎面的耐磨性和降低轮胎成本;②降低胎面滚动噪声。OESBR除用于轮胎胎面外,还用于鞋底、电线和电缆、微孔胶板、绝缘胶板、橡胶地毯及浅色橡胶制品等。OESBR用于轮胎胎面的典型胶料配方及性能如下。

子午线轮胎胎面胶料配方: SBR1712 60; BR1252 40; 炭黑 N242 51; 增塑剂 0.7; 硬脂酸 1.5; 防老剂 2.2; 石蜡 2.2; 氧化锌 2.2; 硫黄 1.3; 促进剂 0.7, 合计 161.8。硫化胶性能(160℃×13 min): 300%定伸应力 5.5MPa; 拉伸强度 16.6MPa; 扯断伸长率 580%; 邵尔A型硬度 60度。

斜交轮胎胎面胶料配方: SBR1712 60; BR1252 40; 炭黑 N347 51; 增塑剂 0.7; 硬脂酸 1.5; 防老剂 2.2; 石蜡 2.2; 氧化锌 2.2; 硫黄 1.1; 促进剂 0.7, 合计 161.6。硫化胶性能(160℃×13 min):

300%定伸应力 4.5MPa; 拉伸强度 17.4MPa; 扯断伸长率 690%; 邵尔 A 型硬度 56 度。

7 结语

随着我国高速公路的迅速发展, 对轮胎

安全性能和使用性能的要求越来越高。SSBR 由于具有许多特殊的性能, 尤其是星形 SSBR 以其抗湿滑性能好、滚动阻力低和耐磨性能好而逐渐应用于轮胎胶料, 已展现出广阔的发展前景。

世界橡胶化学助剂市场

俄罗斯《合成橡胶、轮胎及工业橡胶制品工业快报》1997 年 2 期 37~39 页报道:

目前世界橡胶化学助剂(以下简称助剂)的销售额已达 170 亿美元。据美国 Freedonia 集团公司预测, 1986~1994 年世界助剂需求量平均增长率为 1.2%; 1995~2000 年, 由于世界生胶需求量增长较大, 助剂年均增长率将达 3.6%。预计防老剂和促进剂(主要是硫代氨基甲酸盐类的超促进剂)的需求量增长幅度较大。现在市场上对次磺酰胺类和噻唑类促进剂的需求量仍占较大份额。能生成亚硝胺的促进剂将被其它种类促进剂所取代。

现在世界助剂年需求量约为 40 余万 t, 各地区或国家所占比例(%)为: 北美 25; 拉美 6; 日本 12; 西欧 18; 亚洲其它国家(不包括近东) 28; 东欧 6; 其余国家 5。

惠利实(Flexsys)公司预测, 到 2000 年世界助剂年生产能力每年至少提高 3%~4%。目前世界防老剂和促进剂的年需求量估计分别约为 25 万和 5 万 t, 其中美国和加拿大分别占 5.2 万和 4 万 t。世界特种助剂(如粘合促进剂和发泡剂等)的需求量为 1.5 万 t 左右。在未来 10 年内, 拉美、中国及亚洲其它国家的助剂需求量预计增长最快, 东欧(包括俄罗斯)的助剂需求量增长也较快。

(相 泰摘译)

杜邦道公司新技术制造烯烴弹性体

英国《国际现代塑料》1996 年 26 卷 10 期 135~136 页和 11 期 28~29 页报道:

杜邦道弹性体公司采用道塑料公司开发的新型金属茂催化剂原位聚合技术, 生产了一系列聚烯烴弹性体。

一类是该公司商品名为 Engage 的聚烯烴弹性体, 该弹性体是乙烯-己烯共聚物, 采用上述原位技术生产, 已有 20 多个品种。据称该弹性体可代替 PVC、EPR、EVA、动态交联烯烴类热塑性弹性体、超低密度聚乙烯, 用于胶带、胶管及电缆绝缘层、挤出异型制品、柔性模制品、胶鞋、压延薄膜及 PP 的抗冲击改性等场合。

该公司计划 1997 年开始在美国 9.1 万 t $\cdot$ a $^{-1}$ 规模的合资厂内采用上述金属茂催化技术生产 EPDM, 并宣称由试验工厂生产的新法 EPDM 已有 60 个用户, 上市的新法 EPDM 有 13 个品种。新技术有不少优点。普通 EPDM 从开始设计至生产某品种, 需要较长的时间进行反复探索试验, 还经常走弯路。而新技术则显著不同于以前的方法, 是通过计算机设计 EPDM(及其最终性能), 金属茂催化剂很精确, 首次使 EPDM 的分子设计和制造方便可行。采用此新技术从试制到得到定型产品所需时间比常法减少了 70%, 而最终产品的测试仅需重复 1~2 次。据称新法 EPDM 的行为和普通 EPDM 差不多, 但气味降低; 由于是粒状, 操作方便; 拉伸性能及压缩变形性能得到改善。该类材料主要用途是作冲击性能改善剂(如改善 PP 的抗冲击性)、制造低压电线电缆及鞋底。

杜邦道称, 原位金属茂催化技术将对世界弹性体市场产生显著的影响。

(刘益军摘译 涂学忠校)