

新产品 新技术

充油丁苯橡胶 SBR1723 基本性能研究

申华化学工业有限公司技服课

摘要: 申华化学工业有限公司试产成功填充低稠环芳烃油的丁苯橡胶 SBR1723, 以满足橡胶制品在使用过程中的环保要求。SBR1723 与 SBR1712 相比, 生胶门尼粘度低、伸长率稍低、定伸应力稍高, 开炼机混炼工艺性能稍好, 两者基本物理性能没有明显的差异。SBR1723 能适用于环保要求较高的橡胶制品。

关键词: SBR1723; 环保; 充油丁苯橡胶

充油丁苯橡胶填充的普通高芳烃油内含有葱、菲等稠环芳烃化合物, 早在 1970 年, 就有研究表明, 稠环芳烃化合物有致癌性。随着环保的呼声越来越高, 有些国家和地区规定, 对橡胶制品限制使用含有稠环芳烃化合物较高的高芳烃油及填充该油的橡胶。

将于 2010 年 1 月 1 日实施的由欧盟立法委员会确定的欧盟 2005/43/EC 第 3(2) 条款指示, 要求产品中使用的油品必须符合其要求。日本将在同一时间内将此作为法规执行, 美国及我国等国家和地区也会越来越重视环保。为适应油品的环保要求, 申华化学工业有限公司使用稠环芳烃化合物含量较低的芳烃油, 开发成功填充该油的

橡胶 SBR1723。该芳烃油的组分中稠环芳烃化合物的含量在 3%(wt) 以下, 可以满足上述法规的要求。

申华化学工业有限公司于 2006 年 1 月成功试产了丁苯橡胶 SBR1723, 本文主要探讨 SBR1723 的基本性能特点。

1 实验部分

1.1 原材料

SBR1723, 申华化学工业有限公司试产品; 对比胶样: SBR1712E, 申华化学工业有限公司产品。两胶样基本指标见表 1。N330 及其它配合剂皆为市售品。

表 1 实验胶样化性及控制指标

项目	胶样 SBR1723		胶样 SBR1712E	
	实测	申华产品指标	实测	申华产品指标
挥发分 / %	0.18	≤ 0.50	0.17	≤ 0.50
总灰分 / %	0.13	≤ 0.40	0.12	≤ 0.40
有机酸 / %	4.76	3.90 ~ 5.70	4.79	3.90 ~ 5.70
结合苯乙烯 / %	23.8	22.50 ~ 24.50	23.4	22.50 ~ 24.50
油含量 / %	26.9	25.3 ~ 29.3	27.5	25.3 ~ 29.3
稠环芳烃含量 / %	-	≤ 3	-	-
生胶门尼粘度 ML(1+4) 100℃	43	45 ± 7	51	49 ± 5

1.2 实验配方

基本配方见表 2。

1.3 混炼工艺

按 GB/T8656 1998 中的混炼方法 A 进行开炼机混炼。

1.4 主要设备

6 寸开炼机、75t 硫化机、MV2000 型门尼粘度仪、ODR2000 型流变仪、电子拉力机。

1.5 测试

相对分子量分布图: 凝胶渗透色谱仪(GPC)。

门尼松弛: 门尼粘度做完后立即进行松弛。

收缩率: 在开炼机上取一圆形混炼胶样, 停放

一段时间后,测试胶样长直径和短直径与原直径的变化率。

硫化特性:采用 ODR2000 型流变仪测试。
其它物性按相关标准进行测试。

表 2 基本实验配方

原材料	SBR1723	SBR1712E
橡胶	100.00	100.00
氧化锌	3.00	3.00
硬脂酸	1.00	1.00
硫黄	1.75	1.75
炭黑 N330	50.00	50.00
TBBS	1.00	1.00
总计	156.75	156.75

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 相对分子量分布图

SBR1723 与 SBR1712E 的相对分子量分布见图 1。从图中看出 SBR1723 内特大分子部分含量比 SBR1712E 少,预见 SBR1723 的加工性能要稍好于 SBR1712E,但总体来看两胶种相对分子量分布非常接近。

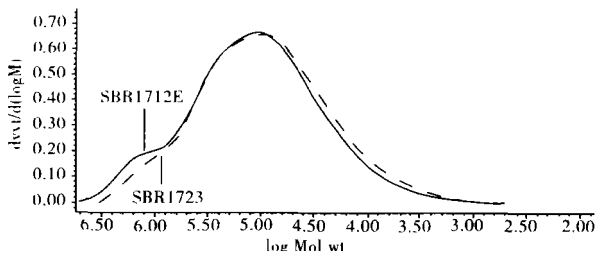


图 1 SBR1723 与 SBR1712E 相对分子量分布图

2.1.2 门尼粘度、△ML 及门尼松弛

SBR1723 与 SBR1712E 的门尼粘度及门尼松弛见表 3。

表 3 生胶门尼粘度及门尼松弛测试结果

性能	SBR1723	SBR1712E
门尼粘度 ML(1+4) 100℃	43.1	50.8
门尼粘度 ML(1+1.5) 100℃	47.8	54.3
门尼粘度 ML(1+15) 100℃	32.0	40.0
△ML (1.5-15) 100℃	15.8	14.3
松弛时间 /s	120	120
t ₇₀ /s	7.9	8.9
t ₈₀ /s	24.0	28.3
线性回归直线截距 k	27.5	32.8
线性回归直线斜率 a	-0.38	-0.36
应力松弛面积 A	860	1094

注: t₇₀和 t₈₀为应力衰减 70%和 80%时所用的时间。

门尼粘度和橡胶的重均分子量有关,一般来说,聚合物的重均分子量越大,门尼粘度越大;门尼粘度差 △ML 与橡胶的长链支化度或凝胶含量有关,该值的高低反映加工性能的好坏;应力松弛面积 A 反映橡胶的加工性能,松弛面积越小,橡胶松弛越快,由此可确定半成品的停放时间。

从表 3 中可以看出, SBR1723 的门尼粘度较低, △ML 稍高同时应力松弛面积较小,可以预测 SBR1723 的加工性能比 SBR1712E 好。

2.2 混炼及混炼胶性能

2.2.1 加工性能

开炼机混炼过程中, SBR1723 比 SBR1712E 易包辊,包辊性良好;粉料易于混入,炭黑加完后 SBR1723 比 SBR1712E 包辊性稍好, SBR1723 混炼胶片稍光滑。总体来说 SBR1723 的开炼机加工性能稍好于 SBR1712E。

2.2.2 收缩率

混炼胶片停放 40min 后,测试混炼胶收缩率见表 4。

表 4 混炼胶收缩率的测试结果

	SBR1723	SBR1712E
长径/mm	88.3	87.5
膨胀率/%	8	7
短径/mm	57.2	62.3
收缩率/%	30	24

注:圆型混炼胶试片初始直径为 81.8 mm。

橡胶在压延方向表现出收缩,在垂直压延方向表现出膨胀。从表 4 中可以看出, SBR1723 的收缩率稍大,这与油品内稠环芳烃成份的减少,胶内部摩擦力变小,大分子易于伸张有关。

2.2.3 硫化特性

硫化特性测试温度为 160℃,结果见表 5。

表 5 混炼胶硫化特性的测试结果

橡胶	SBR1723	SBR1712E
M _L /(N·m)	0.674	0.701
M _H /(N·m)	4.121	4.219
t _{s1} /min	3.67	3.66
t _{s2} /min	4.66	4.49
t ₁₀ /min	5.52	5.16
t ₅₀ /min	8.14	7.21
t ₉₀ /min	13.63	11.67

从表 5 中可以看出,两者的焦烧时间接近,但 SBR1723 达到正硫化的时间较长,硫化速度较慢。
(下转第 19 页)

它们表现出的耐油耐介质性能非常相似。可见,二次硫化时间的长短并不影响耐油耐介质性能。

表5和表6为HS型氟橡胶在加入5份填充剂和少量操作助剂后的耐油耐介质性能的实验数据。实验样品在250℃下的二次硫化时间为2h。该实验并没有采用标准氟橡胶作为对比,实验的数据仅供对可能遇到的其它化学介质环境应用作为参考。

表5 HS型氟橡胶性能

配方	HS 型氟橡胶/份
HS 型氟橡胶, O 形密封件	100
氢氧化镁(高活性)	9
热裂法炭黑 N990	35
FPA 1	0.75
初始物理性能(加压硫化 177℃×10min; 二次硫化 250℃×2h)	
邵尔 A 型硬度/度	73
拉伸强度/MPa	17.2
扯断伸长率/%	191
100%定伸/MPa	7.5
压缩永久变形/(O 型密封圈 AS568 214, 336h×200℃)	34

表6 HS 型氟橡胶耐油耐溶剂性能

溶剂	耐油耐溶剂性能			
	硬度变化/度	拉伸强度变化/%	伸长率变化/%	体积溶胀/%
燃料 C, 70h×23℃	-2	-11	-3	3
甲醇, 70h×23℃	-19	-67	-56	88
甲醇, 70h×70℃	-19	-58	-36	47
蒸馏水, 70h×100℃	-1	-20	-6	4
参考油IRM 903, 70h×150℃	-1	-11	-7	2
苯, 70h×23℃	-4	-16	-5	9
苯, 70h×100℃, 回流液	-15	-45	-32	33

2 结论

上述实验结果表明,二次硫化时间较短的HS型氟橡胶的物理性能要胜过二次硫化时间较长的标准氟橡胶。HS型聚合物的二次硫化时间较短并不影响它的耐油耐介质性能。因此,用HS型氟橡胶取代标准氟橡胶生产的橡胶制品物理性能更优异,生产效率更高。

在用户急需密封件时,较短的二次硫化时间能使密封件制造商大大缩短生产周期,减少能源消耗,降低库存量从而缩短了供货周期,降低了总的生产成本。此外,还缩短了从模具制作到最终产品的完成之间的质量反馈周期,有利于制造商改善工艺过程和进行质量控制。

何 敏 编译

(上接第16页)

2.3 硫化胶性能

硫化胶物理性能见表6。从表中可以看出,SBR1723与SBR1712E比,硬度、拉伸强度与老化性能都比较接近,扯断伸长率稍低,300%定伸应力稍高,永久变形较小。

表6 硫化胶物理性能测试结果

项目	SBR1723			SBR1712E		
硫化时间(145℃)/min	25	35	50	25	35	50
拉伸强度/MPa	20.9	20.0	19.5	20.8	20.7	20.3
扯断伸长率/%	514	441	394	520	498	420
300%定伸应力/MPa	10.2	12.5	13.6	9.8	11.6	12.5
拉伸永久变形/%		13			18	
邵尔 A 型硬度/度	63	64	66	64	65	66
热空气老化后(100℃×24h)						
拉伸强度/MPa		16.9			17.0	
扯断伸长率/%		283			314	
邵尔 A 型硬度/度		68			72	
拉伸强度变化率/%		-16			-18	
扯断伸长率变化率/%		-36			-37	

3 结论

1. 生胶门尼粘度指标 SBR1723 比 SBR1712E 低 4 个门尼值。

2. SBR1723 与 SBR1712E 相比存在微小差别,表现在 SBR1723 收缩率稍大,松弛稍快,定伸稍高,扯断伸长率稍低。

3. 总体来看 SBR1723 混炼工艺性能稍好,两种胶基本物理性能相近,可预计 SBR1723 能适用于环保要求较高的橡胶制品。

参考文献:略

▲8月22日,经“湖南省出口名牌”专家组评审,益阳橡胶塑料机械集团有限公司“益橡机”牌密炼机、压片机、轮胎硫化机、挤出机、胶片冷却装置、成型机、硫化罐、鼓式硫化机、平板硫化机产品获得“湖南省出口名牌”称号。 陈建绥

▲日前,贵州省贵阳市政府批准和命名一批2006年贵阳市优秀技术进步奖获奖产品和项目,贵州轮胎股份有限公司载重子午线轮胎三期技术改造项目获优秀技术改造项目一等奖;大型农业轮胎技术改造项目获优秀技术改造项目二等奖。

钟明贵