

高结苯丁苯橡胶 SBR1516的性能研究

张新军¹, 李花婷¹, 马维德¹, 高增亮², 李正勇², 李 迎²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 中国石化齐鲁股份公司橡胶厂, 山东 淄博 255438)

摘 要: 试验对 SBR1516性能进行了系统的测试, 并与其他几种丁苯橡胶做了比较。
关键词: 丁苯橡胶; 性能; SBR1516

SBR 1516是中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂新近研制的冷法合成的含 40 份结合苯乙烯的非污染丁苯橡胶。专业测试和应用试验表明, SBR 1516加工性能较好, 其混炼胶强度较高, 硫化胶耐屈挠性能好, 具有突出的抗湿滑性能, 同时滚动阻力也不高。SBR1516在国内首次试产成功, 具有积极的意义和较好的应用前景。

1 试验

1.1 主要原材料

本实验中, 除中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂开发的 SBR 1516外, 还选择了国外某公司生产的 SBR 1013、中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂生产的 SBR 1502 和 SBR 1721作为对比样品。SBR 1502是结合苯乙烯 23.5 份的非污染丁苯橡胶; 而 SBR 1013虽然也结合了 40份苯乙烯, 却是热法合成的; 1721 是结合 40份苯乙烯的充油丁苯橡胶 (见表 1)。

表 1 试验用胶样

序号	牌号	外观颜色	污染性	基础胶结合苯乙烯含量 /%	充油量 /份	生产商	试验代号
1	SBR 1502	黄色	非污染	23.5	0	齐鲁橡胶厂	1502
2	SBR 1013	黄色	非污染	40	0	国外某公司	1013
3	SBR 1516	浅黄色	非污染	40	0	齐鲁橡胶厂	1516
4	SBR 1721	黑色	污染	40	37.5	齐鲁橡胶厂	1721

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 2322-1996)《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 氧化锌 3 硫黄 1.75 硬脂酸 1; 工业参比炭黑 (RB Nα 7) 50; TBBS 1。胶料混炼按上述标准的方法 B 进行, 即初混炼用密炼机, 终混炼用开炼机。

1.3 试验仪器与设备

1. 热分析: 采用美国 PE 公司的 TGS 2型热重分析仪, 常温至 600℃, 升温速率每分钟 10℃, 氮气氛围。
2. 门尼粘度和门尼松弛: 采用北京友深电子仪器厂 M200E 型门尼粘度计测试, 试验温度 100℃, 松弛时间 120s。
3. 炼胶: 初混炼在 1.57L 的 Banbury 密炼机

- 中进行, 温度 80℃, 转子转速每分钟 100r, 终混炼及生胶包辊性测试在 XK-160 型开炼机上进行。
4. 流变性能: 混炼胶的流变性能采用 Monsanto 加工性能试验机 (MPT) 测试。毛细管直径 1.5mm, 长径比 20:1, 试验温度 100℃, 柱塞下压速度 I、II、III 和 IV 分别为每分钟 0.5、5、15、2 和 50.8mm。
 5. 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 2℃, 频率 10Hz。
 6. 其它: 其它有关生胶、混炼胶和硫化胶各种性能的测试, 均按相应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

表 2 生胶的化学分析

项目	1502	1013	1516	1721
挥发份 %	0.18	0.13	0.15	0.09
灰分 %	0.21	0.22	0.15	0.16

2 1 2 热分析

生胶热重分析 (TGA) 的试验结果见图 1 和表 3。从试验结果看, 1502 的热稳定性稍好于 1013, 1013 的热稳定性又稍好于 1516, 但三者的热稳定性相差不多, 都远优于充油的 1721。

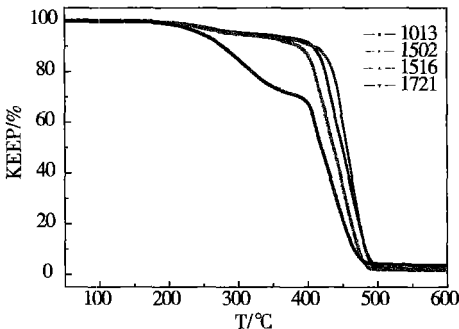


图 1 生胶热失重对比图

表 3 生胶的热分析

项目	1502	1013	1516	1721
第一阶段: 起始温度 /℃	218.3	214.4	201.4	197.5
结束温度 /℃	415.0	399.4	390.3	391.6
失重 %	9.6	7.8	10.3	29.2
第二阶段: 起始温度 /℃	415.2	411.1	395.6	398.6
结束温度 /℃	489.3	490.7	486.3	476.3
失重 %	83.6	85.2	85.2	61.9
失重温度 /℃: 1%	198.9	196.2	197.5	197.5
20%	436.6	425.5	410.5	319.8
50%	456.3	456.6	437.6	419.4

表 3 是对图 1 的一些定量说明。从表 3 来看, 在胶样热解的第一阶段, 除了充油的 1721, 其余三种胶的失重基本在 9% 左右, 应当是配合剂及其它一些小分子的组分, 其中 1516 失重最大。第二阶段, 1502 与 1013 失重起始温度大致相当, 1516 与 1721 失重起始温度大致相当, 后两者的第二段起始温度要低于前两者, 但结束温度 4 种橡胶基本相当。

2 1 3 生胶门尼粘度、 ΔML 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, 1013 高于 1502、1721 和 1516。

ΔML 的值为负, 表明门尼粘度是下降的。从门尼松弛的试验结果可以看出, 1516 的加工性能较好, 1502 和 1721 相当, 1013 的加工性能较差。

表 4 生胶门尼粘度、 ΔML 和门尼松弛

项目	1502	1013	1516	1721
ML(1+4) 100℃	53	55	49	51
ΔML	-20.9	-14.5	-15.6	-13.8
ML(1+1.5) 100℃	65.9	54.5	55.6	48.8
ML(1+15) 100℃	45	40	40	35
门尼松弛				
t_{70} /s	5	5	4	5
t_{80} /s	8	9	6	7
t_{90} /s	>120	>120	76	>120
截距 k	45.7	49.8	42.9	45.4
斜率 a	-0.40	-0.38	-0.45	-0.40
面积 A	1270.5	1482.6	1007.5	1262.2

2 2 混炼胶性能

2 2 1 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 5。混炼胶门尼粘度 1502 大于 1516, 1516 又要大于 1013 和 1721。而从加工性能来看, 1721 和 1516 的混炼胶加工性能较好, 1502 的混炼胶加工性能则较差。

表 5 混炼胶门尼粘度及门尼松弛

项目	1502	1013	1516	1721
ML(1+4) 100℃	74	59	69	55
门尼松弛				
t_{70} /s	3	4	3	4
t_{80} /s	4	5	4	5
t_{90} /s	8	45	7	24
截距 k	61.9	51.6	58.0	48.1
斜率 a	-0.49	-0.46	-0.54	-0.50
面积 A	1273.4	1172.1	1014.4	957.6

2.2.2 流变性能

混炼胶流变性能试验结果见图 2~3。

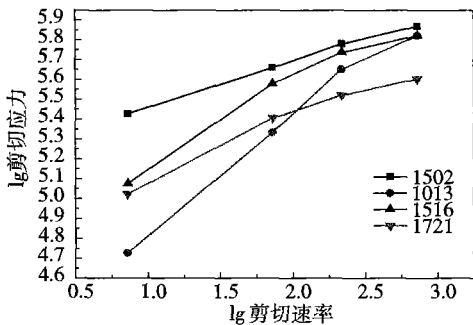


图 2 混炼胶流动曲线

测定混炼胶的流变性能可以预测胶种加工性能的好坏。在低剪切速率下, 胶料的表观粘度和

剪切应力相对较高,有利于胶料保持挺性,使胶料在成型过程中不会有明显的变形;在高剪切速率下胶料的表观粘度和剪切应力相对较低,有利于提高胶料的压出速度并保持胶料的表面光洁度。

图 2 为混炼胶的流动曲线,图 3 为混炼胶的粘度曲线。由图可见,各胶样随剪切速率的增加,剪切应力加大而表观粘度下降;各胶样间表观粘度性能上没有明显差异,而剪切应力 1516 高于 1721 和 1013 低于 1502。1013 的剪切应力和表观粘度随剪切速率变化而变化的更为明显,也说明其加工性能相对较差。

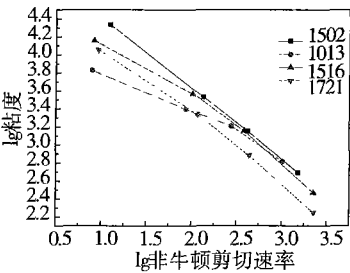


图 3 混炼胶粘度曲线

各胶样的挤出胶条均外表光滑,没有熔体破裂或表面粗糙的现象,没有明显差异。

2.2.3 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 6。

项目	1502	1013	1516	1721
硫化仪 (160℃): M_L /kN·m	14.86	12.10	12.96	11.49
M_H /kN·m	35.44	35.44	34.95	30.47
t_{s1} /min	2.45	3.08	2.25	2.40
t_{s0} /min	8.22	8.9	9.47	8.05
t_{90} /min	15.13	16.1	16.65	14.43
V_c	7.89	7.68	6.94	8.31
门尼焦烧 (120℃): M_V	59.3	45.9	52.7	42.8
t_s /min	34.48	42.73	38.78	40.58
Δt_{90} /min	11.53	10.30	15.58	8.77

在硫化特性试验中,从 V_c 和 Δt_{90} 都可以看出,1516 的硫化速度较慢,1721 较快,1013 和 1502 的硫化速度接近而居中。

混炼胶门尼焦烧试验结果表明:1516 的焦烧时间 (t_s) 稍高于 1502 又稍低于 1721,1013 的焦烧时间最长。

2.2.4 拉伸性能

混炼胶的拉伸强度见表 7。充油橡胶的拉伸强度较差,而结合苯乙烯较多的橡胶拉伸性能较

好。正如表 7 的数据所反应出的:含 40% 苯乙烯的 1516 和 1013 具有较高的拉伸强度,远大于含 23.5% 苯乙烯的 1502 和充油胶 1721。

表 7 混炼胶拉伸强度

项目	1502	1013	1516	1721
拉伸强度 /kPa	341	482	488	326

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶的拉伸应力应变性能试验结果见表 8。1502 的拉伸强度最高,1013 和 1516 接近,1721 较差;拉断伸长率 1721 较好,1516 与 1502 相似,两者稍优于 1013;定伸应力则以 1013 最大,1516 与 1502 性能相近,1721 较差;硬度方面,1516 高于 1013 然后依次是 1502、1721。

硫化胶其它的物理性能试验结果见表 9。撕裂强度性能从最好往下排列依次是 1502、1721、1516、1013。磨耗方面,1721 磨耗最小,远好于其它三种胶样,1502、1013 和 1516 相差不大;温升则以 1721 最低,1502 其次,1516 最大,这是因为虽然也含有 40 份苯乙烯,但 1721 是充油的,所以温度反而升高较少,而 1502 结合苯乙烯少,其侧基链较少,温度升高也就较小,1013 和 1516 结合苯乙烯多,侧基较多,温升较大;1 回弹性方面,1502 远大于其它三者,1516 与 1013 接近,稍好于 1721。

表 8 硫化胶的拉伸应力应变性能

项目	1502	1013	1516	1721
硫化条件 (145℃×35min)				
邵尔 A 型硬度 度	68	71	74	67
300% 定伸应力 /MPa	16.55	18.26	16.57	12.46
拉伸强度 /MPa	28.04	26.51	26.97	22.29
拉断伸长率 /%	463.2	440.8	464.0	529.6
永久变形 /%	—	14	15	30

表 9 硫化胶的其它物理性能

项目	1502	1013	1516	1721
撕裂强度 /($kN \cdot m^{-1}$)	57.47	42.00	45.30	48.04
阿克隆磨耗 / cm^3	1.145	1.169	1.175	0.054
屈挠龟裂等级 (10 万次)	4 3 0 3	1 6 0 0	0 0 6 6	6 6 6
压缩生热升温 /℃	39.6	40.5	42.9	35.8
回弹性 /%	45	19	22	16

2.3.2 老化性能

硫化胶的老化性能见表 10。1516 的耐老化性能优于其它三者。不论老化性能变化率还是老

化后性能都是最好的。

表 10 硫化胶的老化性能

项目	1502	1013	1516	1721
100℃×24h老化后				
拉伸强度 MPa	28.04	22.68	28.33	16.17
性能变化率 %	0	-14	5	-27
拉断伸长率 %	264	164	253.6	224.8
性能变化率 %	-43	-63	-43	-58

2.3.3 动态力学性能

硫化胶动态力学性能试验结果见图 4~5和表 11~12

图 4 为硫化胶储能模量 E'与温度的关系曲线,图 5 为硫化胶损耗因子 tan δ与温度的关系曲线。图中 4 条曲线的位置相隔较远,说明 4 种胶样硫化胶的动态力学性能具有比较明显的差异。

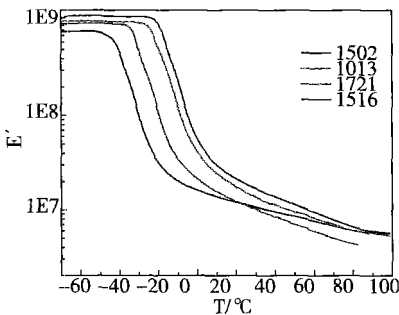


图 4 硫化胶储能模量 E'与温度的关系曲线
(按照由左到右的顺序)

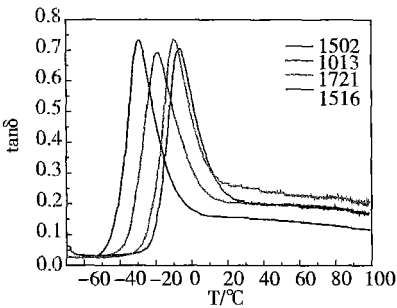


图 5 硫化胶损耗因子 tan δ与温度的关系曲线
(按照由左到右的顺序)

表 11 硫化胶粘弹性性能表征

胎面胶特性	粘弹性参数	参数预期方向	试验数值			
			1502	1013	1516	1721
滚动阻力	60℃ tan δ	低	0.140	0.195	0.191	0.226
湿牵引性与湿操纵性	0℃ tan δ	高	0.181	0.312	0.539	0.478
胎面耐磨性	Tg /℃	低	-38.9	-31.8	-12.9	-15.9

从表 11 中可以看出, 1516 的滚动阻力与 1013 相当, 低于 1721, 高于 1502; 1516 的胎面耐磨性虽然比其他三种胶样稍差, 但 1516 具有良好

的湿牵引性和湿操纵性。1502 由于苯乙烯含量低, 因此滚动阻力较低, 抗湿滑性较差。

从表 12 中可以看出, 在苛刻条件下 (条件 2), 1516 的性能虽较差, 但 4 种橡胶实际水平相差不大; 综合条件下 (条件 1), 1516 不如 1502 和 1721, 但好于 1013。

表 12 IAT 室内磨耗千公里磨耗量与耐磨性比较

配方编号	1502	1013	1516	1721
条件 1 磨耗 (g·km ⁻¹)	0.656	1.081	0.988	0.854
条件 1 耐磨性比较	100.0	60.6	66.3	76.8
条件 2 磨耗 (g·km ⁻¹)	2.335	2.326	2.366	2.255
条件 2 耐磨性比较	100.0	100.4	98.7	103.5

注: 条件 1 为速度 10 km·h⁻¹, 倾角 9°, 综合轮胎在各种使用条件下的平均磨耗水平; 条件 2 为速度 25 km·h⁻¹, 倾角 16°, 模拟轮胎在苛刻条件下的磨耗水平

3 结论

1. 冷法 1516 与热法 1013 相比, 生胶及混炼胶的加工性能 1516 好于 1013; 1516 混炼胶的焦烧时间稍短而硫化速度慢; 混炼胶强度及硫化胶拉伸应力应变性能、撕裂、磨耗、生热和回弹性, 两者相近; 1516 耐屈挠性能优于 1013; 由动态力学性能预测的抗湿滑性能, 1516 优于 1013; 滚动阻力两者相近。

2. 非充油 1516 与充油 1721 相比, 混炼胶的加工性能, 充油胶稍好, 同时其焦烧时间稍长而硫化速度快; 混炼胶强度显然非充油胶高于充油胶; 硫化胶拉伸强度、定伸应力 1516 高于 1721, 拉断伸长率、撕裂强度 1721 高于 1516; 耐磨耗性 1721 较好, 耐屈挠性 1516 较好; 充油胶生热低但回弹性也低; 由动态力学性能预测的滚动阻力与抗湿滑性能, 1516 均优于 1721。

3. 结合苯乙烯含量 40% 的 1516 与含量 23.5% 的 1502 相比, 混炼胶强度 1516 大于 1502; 硫化速度 1502 快于 1516; 硫化胶硬度 1516 较大, 而应力应变和磨耗性能基本接近; 耐屈挠性 1516 较好, 而 1502 的生热低且回弹性大; 由动态力学性能预测的滚动阻力, 1502 低于 1516; 抗湿滑性则是 1516 好于 1502。

总之, SBR1516 加工性能较好, 其混炼胶强度较高, 硫化胶耐屈挠性能好, 具有突出的抗湿滑性能, 同时滚动阻力也较低。SBR1516 的试产成功, 为橡胶行业提供了新的原材料选择。