

橡胶油对合成橡胶性能的影响

张新军

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:概述橡胶油在丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体(SBS)中的应用。分别介绍了 SBR、聚丁二烯橡胶和 SBS 企业在选择橡胶油时的注意事项,并分析了以环保型油品替换高芳烃油时合成橡胶性能的变化趋势,指出油品密度及油品与合成橡胶的相容性是影响合成橡胶性能的重要因素。

关键词:填充油;操作油;合成橡胶

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ333 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2015)05-0259-05

橡胶油作为增塑剂,对于降低橡胶成本以及改善加工工艺具有重要意义。不同的橡胶应根据工艺要求、相容性等选择不同的操作油,而在欧盟 REACH 法规实施之后,出口欧洲的轮胎等产品均需使用符合欧盟环保要求的环保油品,国内随着中国橡胶工业协会《绿色轮胎技术规范》的试行,轮胎所用油品不可避免地要求环保化、绿色化。其他橡胶油使用大户(如鞋材等直接与人体相接触)所用油品均应符合环保要求,即国内油品将逐渐从非环保油经环保、非环保共存向全部环保油转化。在此趋势下,各种环保油品的开发、检测与应用研究处于持续发展中,但已从井喷式过渡到现在的平稳阶段,所出现的环保油品从石油系橡胶油直至植物油等。本文主要介绍橡胶油在丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶以及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体(SBS)中的应用。

1 SBR

橡胶油在 SBR 生产企业中用作填充油,而在应用企业(本文特指轮胎企业)中用作操作油。虽然填充油与操作油在本质上并无差异,但是工艺要求却截然不同,因此 SBR 生产企业和应用企业选择油品的标准也有所区别。

1.1 乳聚丁苯橡胶(ESBR)

1.1.1 生产企业

ESBR 生产企业将橡胶油作为填充油以湿法

填充,首先需要对油品进行乳化,其选择环保型油品大致有以下两个原则。

(1)工艺的可行性。主要包括两个方面。一是油品易乳化,与胶乳可形成稳定的乳液体系。极性相近者有较好的相容性,胶厂一般选择芳烃含量(C_A)较高的环保型油品,如有的胶厂选择环保芳烃油(TDAE)时, C_A 要求不低于 19%。二是油品的运动粘度不宜过高,否则在常规输送温度下难以输送。一般环保型油品由于 C_A 减小,运动粘度比高芳烃油有所降低,不存在这个问题,但是部分重环烷油(HNAP)以及残余芳烃精油(RAE)由于油品相对分子质量较大,其运动粘度甚至高于高芳烃油,尤其是 RAE,其输送、装卸都需要较高的温度,一般要求高于 80℃。

(2)较好的产品性能。以环保型油品替代高芳烃油后,按照传统认知,由于油品与橡胶的相容性较差,其对橡胶的隔离润滑作用大,胶料性能有所变化。如混炼时炭黑分散性变差、胶料的门尼粘度减小、硫化速度减慢、硫化胶的拉伸强度下降等。但通过大量的试验以及查阅文献发现,对于胶料的物理性能、动态力学性能等可以选择一个常见且易得的参数进行判断,即油品的密度。一般环保型油品的密度均小于高芳烃油,当以等质量的油品进行替代时,加入的环保型油品体积较大,则等体积的充油胶中含油体积有所增大,胶料的门尼粘度减小、定伸应力提高、拉伸强度下降等都能得到合理的解释^[1]。为了使产品性能达到要求,可以通过对比油品密度,对替换油品胶料的性

能变化进行大致判断,而从某些专利^[2]和文献^[3]中的试验结果也能得到佐证。文献[2-3]中胶料采用干法充油,文献[3]中的部分数据见图1~3。

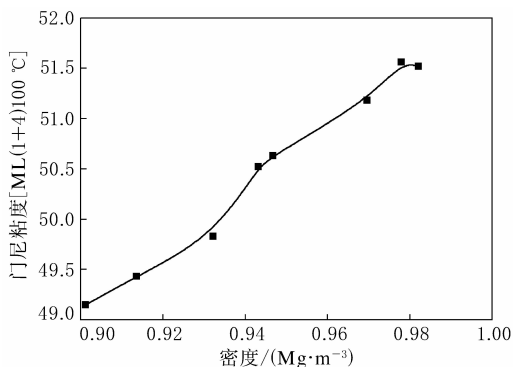


图1 油品密度对混炼胶门尼粘度的影响

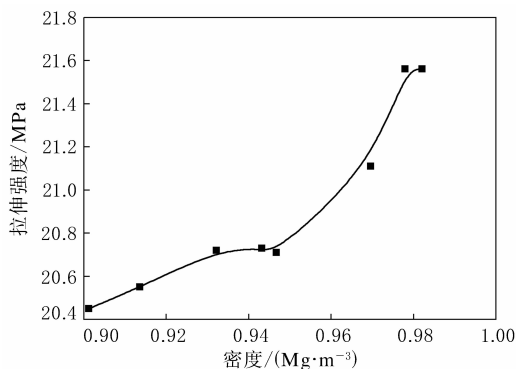


图2 油品密度对硫化胶拉伸强度的影响

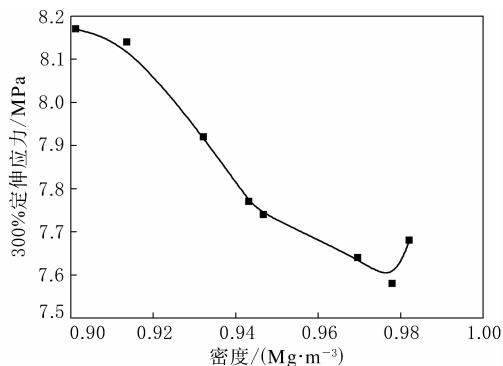


图3 油品密度对硫化胶300%定伸应力的影响

文献[4]提到 C_A 与环烷烃含量(C_N)之和大于55%的油品才可以用于ESBR的生产,文献[5]提到 C_A 不低于14%即可满足生产要求。但是在文献查阅中也发现很多油品的 C_A 与 C_N 之和小于55%,表明这并不是硬性指标。生产企业可以通过调整胶料的结构以及乳化剂中酸、皂比

例或种类,以解决适应性问题。

某ESBR生产企业内部采购TDAE的内控指标示例如下:稠环芳烃质量分数 <0.03 ;密度(15.5 °C) $0.93\sim0.98 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$;闪点 ≥ 210 °C;运动粘度(98.89 °C) $15\sim25 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$;流动点 <25 °C;折光指数(20 °C) $1.52\sim1.54$;游离水质量分数 0;蒸发损失质量分数 <0.01 ; $C_A \geq 19\%$; C_N 报告值;链烷烃含量(C_P) 报告值。

1.1.2 应用企业

ESBR应用企业将橡胶油作为操作油以干法填充,其选择环保型油品大致也有2个原则。

(1)较好的工艺性能。应用企业主要考察的是常温下较好的输送性能,一般采用50或60 °C,一般也不选择运动粘度过大的油品。

(2)替代后胶料性能良好。以环保型油品替代芳烃油后,胶料不仅要有较好的加工性能,还要有较好的物理性能与动态性能。操作油和填充油对胶料性能的影响规律是一致的。应用企业,如轮胎企业并不是单纯地只看某个指标的提升,而是需要与其他部位相匹配。在用环保型油品替代高芳烃油时,应用企业应尽量以等体积而不是等质量替代,这样则使胶料的物理性能差别不大,生热降低,耐磨性能有所提高。

应用企业会使用大量吸附性强的补强填料,即使油品与胶料相容性稍差也不会析出,因此采用油品 C_A 较低也是可以接受的。尤其是载重轮胎企业,其采用的油品用量较小,一般为5~10份,即使等质量替代其性能也差别不大。但是轿车子午线轮胎企业所使用的操作油用量较大,可达到15~20份,建议以等体积替代。在ESBR1502填充37.5份操作油的试验过程中发现,不论是环烷油(NAP)、浅抽油(MES),还是TDAE,替代DAE后胶料性能均呈现前述提到的规律。由于ESBR含有极性较强的组分,因此以环保型油品替代后,可能会出现油品向表面迁移的现象,影响胶料自粘性,如有必要可在配方中添加少量增粘树脂等。

1.2 溶聚丁苯橡胶(SSBR)

虽然SSBR与ESBR的组成相同,但不同的是SSBR含胶量高,基本不含极性的非胶组分。

常见油品与 SSBR 的结构、组成、极性非常类似,二者之间的相容性基本不存在问题。

1.2.1 生产企业

SSBR 生产企业所关注的问题主要是工艺与填充胶料的性能。

在已知的环保型油品中,NAP,MES,TDAE 和 RAE 均可以用作 SSBR 的填充油,不存在相容性问题,且不需要乳化,只需溶于 SSBR 生产用溶剂即可。其工艺要求主要是运动粘度不宜过大。

环保型油品替代高芳烃油对 SSBR 性能的影响与 ESBR 并不完全相同。SSBR 与 ESBR 的结构构型不同:ESBR 都是无规线型结构,而 SSBR 既有星型偶联结构,也有无规线型结构。线型结构 SSBR 填充环保型油品性能变化规律同 ESBR;而环保型油品在星型结构 SSBR 中替代高芳烃油后,其性能会体现不同的变化规律,尤其是拉伸强度和拉伸伸长率会有所增大。环保型油品填充的星型偶联 SSBR,其偶联效率大于高芳烃油填充胶。因此,偶联星型结构 SSBR 不能单纯用替代油品的密度变化来判断其性能变化。但是一般来讲,在 MES,TDAE 和 RAE 中,MES 是最适合的油品,其物理性能好,滚动阻力和生热低,但抗湿滑性能稍差。

由于油品与胶料相容性好,尤其是在添加补强材料后油品很难析出,对于胶料的自粘性会呈现相反的结果, C_A 低的油品胶料自粘性会更好。

1.2.2 应用企业

轮胎企业关注点与 SSBR 生产企业完全相同。使用环保型油品替代高芳烃油需要关注其工艺性能及胶料物理性能。ESBR 与 SSBR 对于油品的需求并不相同,这是由于二者极性组分和结构的差异所致。

1.3 趋势

欧盟等国实施环保法规和轮胎标签法等使中国轮胎企业开始在出口欧盟的轮胎中大量使用 SSBR 以及环保型油品,从而大大降低了国内充芳烃油 ESBR 的使用量。随着《绿色轮胎技术规范》的出台,中国轮胎企业的原料绿色化以及轮胎绿色安全化已经提上日程。该标准要求自 2015 年 1 月起,高芳烃油将不能应用于轮胎配方中,而对于轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能以及噪声等也

根据欧盟轮胎标签法进行了相应的规定。但应该指出的是,该标准为行业自律性标准,而非强制性标准,且提出的滚动阻力系数限制较低(与 GB/T 29042—2012 相同),也无欧盟提出的不同阶段限制要求。如果该标准成为强制性标准,且滚动阻力、抗湿滑性能等也完全按照欧盟标准要求,那么充环保型油品的 SSBR 将获得发展良机。SSBR 生产企业也可能需要重新洗牌。

2 聚丁二烯橡胶

聚丁二烯橡胶由于合成中的工艺问题,使得国内充油聚丁二烯橡胶仅在研究之中,并无正式工业化产品,如中国石油齐鲁石化橡胶厂开发的顺丁橡胶(BR)9053 和 BR9073,以及最新申请专利的充油钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶,此外长春应用化学研究所和锦州石油六厂也进行了大量研究。而国外以前则有充高芳烃油 BR 工业产品,如日本 JSR 公司的 BR31、瑞翁公司的 BR1441 等。目前世界各国均无充油聚丁二烯橡胶产品。聚丁二烯用油仅限于操作油。聚丁二烯橡胶多与其他橡胶并用,比如天然橡胶(NR)、SBR 等,基本无单独使用情况。因此聚丁二烯橡胶油品多在该类产品性能评价时使用。质量评价标准油按标准应使用 ASTM 103[#],该油品为美国太阳公司产品,国内比较少见。国家合成橡胶质量监督检验中心委托中国石油兰州化工研究中心开发出国产标准油。在开炼机上采用标准配方进行评价时建议采用 GB/T 8659—2008 中的 C2 方法,即在加入氧化锌和硬脂酸后先加入一半油和炭黑,割刀后再加入剩余的油和炭黑,不宜采用该标准中的 C1 方法。

聚丁二烯橡胶由于分子链间结合紧密,在混炼过程中炭黑难以渗入,导致其吃粉慢,炭黑分散效果差,当油品加入后,其将聚丁二烯橡胶分子链进行分割,填料易于进入分子链间,分散效果提高。因此合适的油品对于聚丁二烯橡胶是必不可少的,但是过量加入后,尤其是当油品与橡胶的相容性较差时,油品可形成大片的油区,隔离填料与胶料之间的相互作用,导致最终产品性能下降。

充油聚丁二烯橡胶不仅有助于改善加工性能,而且还具有较好的耐热老化和耐臭氧老化性

能,尤其是可改善耐臭氧老化性能,此外对抗割口增长性能也有所改善。如果能解决高相对分子质量聚丁二烯橡胶在合成时的工艺问题,那它将具有较好的发展前景。

3 SBS

SBS多用于鞋材,所用油品的选择需要注意:

①油品中稠环芳烃(二环及以上)含量要小,否则易导致光照黄变;② C_A 要低,否则易导致聚苯乙烯段的物理交联点丢失。

3.1 光照黄变

在热氧老化过程中填充油对SBS黄变的影响不大。加入抗氧剂的基础胶光稳定性较好,影响其光稳定性的主要因素是填充油。一般认为填充油的 C_A 是影响油品光照黄变的因素^[6-7],但试验发现^[8],油品的耐光照黄变性能与 C_A 并无直接对应关系,油品中二环及以上的稠环芳烃含量与其黄变有很好的对应关系,稠环芳烃含量越高,产品越容易发生黄变,这是因为稠环芳烃在光氧化条件下易反应成醌。

3.2 充油方法

SBS作为溶液聚合制备材料,其湿法充油与聚丁二烯橡胶和SSBR类似。但是其产品为粒料,与块状的橡胶产品不同,其干法充油有所区别。

SBS干法充油不宜直接在开炼机上加入,一般采用如下工艺:称取未充油SBS,并按照充油比例称取需要的油品,将油品倒入SBS粒料中并搅拌均匀、放置,直至油品被SBS粒料完全吸收,然后将该材料在开炼机上制备片材。

3.3 加工工艺

SBS与一般橡胶不同,其受到剪切时剪切变稀现象较少,因此增大剪切速率对改善其流动性效果不佳。对SBS来讲,提高温度比增大剪切速率效果更好。因此SBS在加热熔融流动过程中多采用低剪切、高加工温度的方法。填充石蜡油的SBS熔融流动指数较大,因此可以采用较低的加工温度,而填充环烷油时需要使用较高的加工温度才能获得良好的加工性能。

芳烃油与SBS的相容性最好,环烷油次之,石蜡油最差。研究表明^[9],100份基础胶可填充

120份以上的芳烃油,80~90份的环烷油,而石蜡油的最大填充量仅为60份。由于石蜡油的相容性差,且为线性结构,导致其容易在胶样中迁移,甚至在表面形成一层膜,使得鞋底与鞋帮之间无法粘合或粘合强度较低。因此使用石蜡油填充时,制备鞋材最好采用注射成型工艺。如果加工工艺采用粘合方法的,则宜采用环烷油。

3.4 油品

SBS本身存在软硬两相的微观相分离。硬段的聚苯乙烯相作为物理交联点以及补强性硬质粒子分散在软相的聚丁二烯段中。从而使得SBS无需硫化即具有较好的拉伸应力-应变性能。一般认为,油品对SBS性能的影响是由于二者的相容性导致的:芳烃油与聚苯乙烯段相容性好,易聚集于聚苯乙烯相中,削弱了聚苯乙烯物理交联点,使胶料刚性下降,强度降低;环烷油与SBS相容性好,与聚丁二烯段缔合,使分子溶胀,拉断伸长率增大,强度损失小,硬度高但流动性差;石蜡油与SBS相容性差,对胶料的隔离作用强,使胶料物理性能下降,但流动性、耐动态疲劳性能和光稳定性较好^[6-7]。

油品与SBS两相的相容性不同,对SBS性能影响较大,但这并不是唯一因素。油品密度是另外一个不容忽视的影响因素。如果油品与聚苯乙烯段相容性较好,则其会削弱聚苯乙烯段的物理交联作用,相当于硫化胶的交联密度降低,使得拉伸应力-应变减小。相容性较好的油品往往其密度较大,即填充油品的体积较小,因此同样大小的样条实际含胶率较高,那么在同等变形下实际的胶样变形率较小。不论是物理交联点的减少还是实际变形率的下降都会导致定伸应力减小。但是对于拉伸强度和撕裂强度,其是物理交联点减少与含胶率增大共同作用的结果,而这二者是相互矛盾的。虽然 C_A 极低、 C_N 较高的油品填充的SBS拉伸强度和撕裂强度较高,但是对于 C_A 和 C_P 较高的不同油品填充的SBS,则难以判断出拉伸强度和撕裂强度的高低。如果油品与聚苯乙烯段不相容,其不会影响塑料相中的物理交联点,此时油品对SBS性能的影响完全可以用油品的密度进行判断。如果油品密度较小,则等同质量的填充油相当于加入了更多体积的油品,而密度较

小的相当于加入的油品种类分数较大,使得橡胶相中分子链段距离增大,SBS分子链段间的色散力急剧减小,单位体积内的丁二烯链段含量也减少,以致密度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度下降。

4 结语

橡胶油作为一种重要的橡胶助剂,既可以降低成本,又能改善加工性能,在使用过程中应根据工艺要求、使用环境等进行选择。橡胶油对材料性能的影响与材料结构特点、油品密度以及油品与材料的相容性密切相关。

参考文献:

- [1] 张新军,马维德.判断橡胶油对丁苯橡胶性能影响的参数选择[J].合成橡胶工业,2012,35(1):12-16.

- [2] Takatsugu Hasimoto, Kodaira. High Aromatic Oil and Rubber Composition and Oil Extended Synthetic Rubber Using the Same[P]. USA:USP 006103808 A,2000-08-15.
- [3] 聂万江.环保油在轿车胎中的应用研究[D].北京:北京橡胶工业研究设计院,2006.
- [4] 朱江涛,刘玉良.SBR1762与SBR1723的性能对比[J].橡胶工业,2010,57(10):598-601.
- [5] 孙井侠.芳烃油替代品的研发和应用展望[J].橡胶科技市场,2007,5(20):5-8.
- [6] 张淑芬,姜东升.国产SBS填充环烷油的评选[J].合成橡胶工业,1988,10(4):243-248.
- [7] 张扬,张海涛.填充油对SBS性能的影响[J].合成橡胶工业,2000,23(2):85-87.
- [8] 彭绍洪.充油SBS变黄原因分析[J].茂名学院学报,2008,18(4):4-7.
- [9] 刘妍,马书杰.橡胶油类型对充油SBS性能的影响[J].润滑油,2011,26(2):59-64.

收稿日期:2014-11-28

固特异在日内瓦国际车展推出概念轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015年3月3日报道:

固特异轮胎橡胶有限公司在第85届日内瓦国际车展上展示了两款开创性的概念轮胎,可能在未来会从根本上改变汽车轮胎的作用。

两款轮胎属于概念产品,第1个概念命名为“BHO3”(见图1),提供了将滚动轮胎产生的热能转化为电能为电动汽车电池充电的可能性。第2个概念命名为“Triple Tube”,包含3个内胎,可以根据不断变化的道路条件做出响应来调整轮胎充气压力,使轮胎性能和多功能性达到新水平。

固特异高级副总裁兼首席技术官 Joe Zekoski 说:“这些概念轮胎重新设想了轮胎在未来可能

发挥的作用。我们设想未来我们的产品与车辆和消费者联系更紧密,同时更环保、更灵活。”

两款概念轮胎的细节如下。

BHO3 概念轮胎。该款轮胎通过其材料捕获和变换轮胎正常滚动过程中因弯曲产生的热能来发电。所用材料将优化轮胎的发电能力和滚动阻力。随着电动汽车需求增长,该技术已显示出大大利于解决未来移动性挑战的潜力。这一轮胎技术可以消除电动汽车司机对车辆行驶里程的焦虑。

Triple Tube 概念轮胎。该款轮胎的特征是轮胎内设有3个内胎。内胎位于胎面下方,靠近胎肩内侧和外侧及中心。轮胎依靠内部泵使空气从主气室流向3个独立气室或内胎,并根据道路条件自动调节。生态/安全位置——3个内胎均充以最大压力,滚动阻力降低;运动位置——胎肩内侧内胎充气压力降低,使驾驶者通过优化的接触路径获得干路面操纵性能;湿牵引位置——中心部位内胎充气压力最高,通过提升轮胎中央胎面提供高抗湿滑性能。

Zekoski 表示,虽然这些轮胎是未来概念,但代表了固特异创新战略的一个重要方面,体现了一种前瞻性以及公司研发团队的市场心态。对公司立足市场创新的过程而言这比以往更重要,这就需要关注并预测客户需求的快速发展。

(赵敏摘译 吴秀兰校)



图1 BHO3 概念轮胎