

国产环保型增塑剂在溶聚丁苯橡胶中的应用

王雪¹, 呼振鹏¹, 姜云平², 殷春照³, 冯涛³

(1. 中国石化北京化工研究院燕山分院 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 3. 中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256600)

摘要: 研究国产环保型增塑剂HJA2026和HJA1824在溶聚丁苯橡胶(SSBR)中的应用。结果表明: 填充国产环保型增塑剂HJA1824的SSBR胶料的部分性能与进口增塑剂V500胶料还有一定差距; 填充国产环保型增塑剂HJA2026的SSBR胶料的硫化特性以及硫化胶的物理性能、抗湿滑性能、耐压缩疲劳性能、滚动阻力和抗切割性能均与进口增塑剂V500胶料相当, 耐磨性能较好; 国产环保型增塑剂HJA2026可以替代进口增塑剂V500。

关键词: 环保型增塑剂; 溶聚丁苯橡胶; 物理性能; 耐磨性能

中图分类号: TQ330.38⁺4; TQ333.1

文章编号: 1000-890X(2019)06-0445-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0445

溶聚丁苯橡胶(SSBR)是以丁二烯、苯乙烯为单体, 烷基锂为催化剂, 在有机溶剂中进行阴离子共聚的产物^[1-3]。根据苯乙烯和丁二烯结合方式的不同, SSBR分为嵌段型和无规型两大类。嵌段型SSBR属热塑性弹性体, 主要用于鞋类、工业橡胶制品和粘合剂; 无规型SSBR主要用于轮胎、鞋类和工业橡胶制品, 当其用于轮胎胎面胶时, 结合苯乙烯含量及其序列分布、嵌段苯乙烯含量、基础相对分子质量及相对分子质量分布、丁二烯分子链段微观结构等均可在较宽范围内进行调整, 以满足轮胎抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能的不同需求。

充油SSBR在保持原有物理性能的基础上, 具有生热低、耐低温屈挠以及收缩率小等优点, 其胎面胶具有优异的牵引性能和耐磨性能。另外, SSBR充油后塑性改善, 易于混炼, 有助于提高设备的炼胶能力^[4]; 填充廉价的石油馏分, 有效降低成本并显著提高产量。据统计, 充油SSBR产品约占SSBR总产量的60%。随着环保要求的提高, 欧盟2005/69/EC指令规定自2010年起, 欧盟境内的橡胶油和用于制造轮胎的操作油需满足苯并芘

(BaP)含量小于 $1\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和8种多环芳烃(PAHs)总含量应小于 $10\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[5]。因此, SSBR填充油要求绿色化、安全化。环保型增塑剂主要有环保芳烃油(TDAE)、重质环烷油(HNAP)、残余芳烃抽提物(RAE)以及调合型芳烃油等^[6-7]。国外环保型增塑剂的发展速度较快, 主要生产企业有德国汉圣-罗胜泰集团公司、尼纳斯公司以及法国道达尔公司等。近年来, 国产环保型增塑剂也得到了逐步发展, 以中海沥青股份有限公司环保型增塑剂为代表的国产产品与进口产品的差距逐渐缩小, 其市场竞争力显著提高^[8-9]。

本工作以SSBR为基础胶进行测试评价, 填充37.5份增塑剂, 研究国产环保型增塑剂HJA2026和HJA1824在SSBR胶料中的应用, 并与进口产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号2636, 苯乙烯质量分数为0.25, 乙烯基质量分数为0.63, 实验室自制。顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司合成橡胶部产品。白炭黑, 牌号165GR, 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。环保型增塑剂, 牌号HJA2026和HJA1824, 中海沥青股份有限公司产品; 牌号V500, 进口产品。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目(215037)

作者简介: 王雪(1978—), 男, 河北衡水人, 中国石化北京化工研究院燕山分院高级工程师, 学士, 主要从事锂系聚合技术开发及产品推广工作。

E-mail: wangxue.bjhy@sinopec.com

1.2 试验配方

(1) 基本性能试验胶料配方:采用GB/T 8656—2002《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》规定的SBR标准试验配方,即充油SSBR 137.5,炭黑(IRB7[#]) 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂TBBS 1,合计156.75。

(2) 应用性能试验胶料配方:采用半钢子午线轮胎胎面胶配方,即充油SSBR 96.25, BR 30,白炭黑 80,炭黑 5,偶联剂Si69 8,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 3.5,硫黄 2.1,促进剂 4.2,环保油 11.3,合计 245.35。

填充环保型增塑剂HJA2026, HJA1824和V500的SSBR分别记为HJA2026-SSBR, HJA1824-SSBR和V500-SSBR,基本性能试验胶料配方编号分别为1, 2, 3,应用性能试验胶料配方编号分别为1[#], 2[#], 3[#]。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;BR1600型密炼机,Banbury公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-7080S2型门尼粘度计、GT-GS-HB型硬度计、GT-AT-3000型拉力测试机、GT-7017-E型老化箱和GT-7012-A型阿克隆磨耗机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态粘弹谱仪,德国GABO公司产品;Y3000E型压缩生热机,北京友深电子仪器有限公司产品;RSS-II型橡胶滚动阻力试验机 and RCC-I型橡胶动态切割机,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 混炼工艺

(1) 基本性能试验胶料:混炼工艺采用GB/T 8656—2002的方法A,即初炼和终炼均在开炼机上进行。

(2) 应用性能试验胶料:采用两段混炼工艺,一段混炼在密炼机(温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹)中进行,混炼工艺为:生胶(1 min)→白炭黑、炭黑和偶联剂Si69(2 min)→小料(1 min)→清扫(2 min)→排胶(150~170℃);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通6次→下片。终炼胶室温下停放24 h后进行补充混炼。

1.5 性能测试

滚动阻力测试条件:试验负荷 15 MPa,试验速度 600 N·min⁻¹,试验时间 15 min。

其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 环保型增塑剂的理化性能

3种环保型增塑剂的理化性能见表1,其中C_A, C_N和C_P分别为芳碳率、环烷碳率和链烷碳率。

表1 3种环保型增塑剂的理化性能

项 目	增塑剂		
	HJA2026	HJA1824	V500
密度(20℃)/(Mg·m ⁻³)	0.955 1	0.955 4	0.942 0
闪点/℃	255	242	271
倾点/℃	2	4	24
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	25.7	24.1	19.6
折光率(20℃)	1.525 7	1.524 2	1.528 1
粘重常数	0.890	0.890	0.887
碳型分布/%			
C _A	20.1	18.4	25.0
C _N	37.8	45.6	31.0
C _P	42.1	36.0	44.0
苯胺点/℃	73.5	72.1	—
BaP含量/(mg·kg ⁻¹)	未检出	未检出	未检出
PAHs总含量/(mg·kg ⁻¹)	4.2	5.2	—

从表1可以看出:3种增塑剂均具有较高的C_A和C_P;与进口增塑剂V500相比,国产增塑剂HJA2026和HJA1824的C_A略低,但C_N较高,弥补了C_A略低的缺陷;3种增塑剂均未检测出BaP;进口增塑剂V500未检测出PAHs,国产增塑剂HJA2026和HJA1824的PAHs总含量小于10 mg·kg⁻¹。因此,3种增塑剂均满足欧盟有关环保型增塑剂的相关法规要求。

2.2 充油SSBR的基本性能

2.2.1 门尼粘度和门尼松弛特性

充油SSBR的门尼粘度和门尼松弛特性如表2所示,其中k为截距,α为斜率,A为门尼松弛面积。

从表2可以看出,HJA2026-SSBR混炼胶的门尼粘度和A值均与V500-SSBR混炼胶较为接近,且明显小于HJA1824-SSBR混炼胶。说明HJA2026-SSBR混炼胶的加工性能与V500-SSBR混炼胶接近,且优于HJA1824-SSBR混炼胶。

表2 充油SSBR的门尼粘度和门尼松弛特性

项 目	配方编号		
	1	2	3
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	78	83	67
门尼松弛数据(100℃)			
k	71.9	77.3	62.3
α	-0.70	-0.65	-0.83
A	1 180	1 396	1 125

2.2.2 物理性能

充油SSBR的物理性能如表3所示。

表3 充油SSBR的物理性能

项 目	配方编号		
	1	2	3
300%定伸应力/MPa			
硫化条件为145℃×25 min	9.30	10.31	8.65
硫化条件为145℃×35 min	12.4	13.2	11.1
硫化条件为145℃×50 min	14.5	15.3	13.5
拉伸强度 ¹⁾ /MPa	18.1	19.7	17.8
拉断伸长率 ¹⁾ /%	423	434	462

注:1)硫化条件为145℃×35 min。

从表3可以看出,HJA2026-SSBR和HJA1824-SSBR硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度均大于V500-SSBR硫化胶,但拉断伸长率略小于V500-SSBR硫化胶。综合而言,HJA1824-SSBR硫化胶的物理性能最优,HJA2026-SSBR硫化胶的物理性能略优于V500-SSBR硫化胶。

2.3 充油SSBR的应用性能

2.3.1 混炼特性

充油SSBR胶料的混炼特性如表4所示。

表4 充油SSBR胶料的混炼特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密炼机电流/A			
生胶捏炼	6	6	8
白炭黑、炭黑、偶联剂Si69	18	20	20
小料	15	15	18
排胶	15	15	16
包辊性	好	好	好
排胶结团性	好	好	好
下压后胶片外观	好	好	好

从表4可以看出,3种充油SSBR在混炼过程中表现出的混炼特性基本相当,说明不同环保型填充剂对胶料的混炼特性没有显著影响。另外,3种充油SSBR在开炼过程中的包辊性良好,无起兜或破碎现象;填料混入速度快,下片后胶片外观平整光滑,光泽度好。

2.3.2 门尼粘度和门尼松弛特性

充油SSBR混炼胶的门尼粘度和门尼松弛特性如表5所示。

表5 充油SSBR混炼胶的门尼粘度和门尼松弛特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	73	77	75
门尼松弛数据(100℃)			
k	68.3	72.0	70.0
α	-0.56	-0.53	-0.53
A	1 121	1 300	1 264

从表5可以看出:HJA2026-SSBR混炼胶的门尼粘度和 A 值略小;HJA1824-SSBR混炼胶的门尼粘度和 A 值均与V500-SSBR混炼胶接近,且略大于HJA2026-SSBR混炼胶。说明HJA2026-SSBR混炼胶的加工性能略优于V500-SSBR混炼胶,HJA1824-SSBR混炼胶的加工性能与V500-SSBR混炼胶相当。

2.3.3 硫化特性

充油SSBR胶料的硫化特性如表6所示。

表6 充油SSBR胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼焦烧时间(120℃)/min			
t_5	18.4	20.2	16.7
t_{35}	23.2	25.4	20.7
Δt_{30}	4.8	5.2	4.0
硫化仪数据(150℃)			
$F_L/(dN \cdot m)$	18.5	17.9	19.4
$F_{max}/(dN \cdot m)$	36.4	38.4	36.4
t_{10}/min	3.5	3.7	3.2
t_{90}/min	8.1	9.6	7.8
V_c/min^{-1}	17.3	14.2	18.1

从表6可以看出:V500-SSBR,HJA2026-SSBR和HJA1824-SSBR胶料的门尼焦烧时间依次延长,其间隔基本为2 min;HJA2026-SSBR胶料的硫化特性与V500-SSBR胶料接近,都具有较快的硫化速度;HJA1824-SSBR胶料的硫化速度最慢。总体来看,HJA2026-SSBR胶料的硫化特性和加工安全性与V500-SSBR胶料最接近。

2.3.4 物理性能

充油SSBR硫化胶的物理性能如表7所示。

从表7可以看出:3种充油SSBR硫化胶的硬度、100%和300%定伸应力以及回弹值均比较接

表7 充油SSBR硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	71	71	72
100%定伸应力/MPa	3.38	3.18	3.14
300%定伸应力/MPa	14.63	14.23	14.54
拉伸强度/MPa	18.22	17.98	18.50
拉断伸长率/%	354	366	373
拉断永久变形/%	39	37	33
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	75	72	75
回弹值/%	25	23	24
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	77	77	78
拉伸强度/MPa	17.29	18.06	19.39
拉伸强度变化率/%	-5.1	+0.4	+4.8
拉断伸长率/%	266	295	304
拉断伸长率变化率/%	-24.8	-19.5	-18.7

注:硫化条件为145℃×35 min。

近;HJA2026-SSBR和HJA1824-SSBR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均与V500-SSBR硫化胶相差不大,硫化胶的拉伸强度由大到小依次为:V500-SSBR, HJA2026-SSBR, HJA1824-SSBR; 拉断伸长率由大到小依次为:V500-SSBR, HJA1824-SSBR, HJA2026-SSBR; HJA2026-SSBR 和 HJA1824-SSBR硫化胶的撕裂强度均与V500-SSBR硫化胶相近。

从表7还可以看出,HJA1824-SSBR硫化胶的耐老化性能与V500-SSBR硫化胶相当,HJA2026-SSBR硫化胶的耐老化性能略差。

综合而言,HJA2026-SSBR和HJA1824-SSBR硫化胶的物理性能均与V500-SSBR硫化胶较为接近。

2.3.5 抗湿滑性能

1[#]—3[#]配方硫化胶的抗湿滑因数分别为35,38和35。可以看出,3种充油SSBR硫化胶的抗湿滑性能相差不大,HJA2026-SSBR硫化胶的抗湿滑因数与V500-SSBR硫化胶相同,二者的抗湿滑性能相当,均略低于HJA1824-SSBR硫化胶。

2.3.6 耐压缩疲劳性能

充油SSBR硫化胶的耐压缩疲劳性能如表8所示。

从表8可以看出,3种充油SSBR硫化胶的耐压缩疲劳性能相近,且均具有较低的压缩生热,表明硫化胶的耐压缩疲劳性能较好。其中,HJA1824-SSBR硫化胶的压缩生热略高,耐压缩疲劳性能

表8 充油SSBR硫化胶的耐压缩疲劳性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
终动压缩率/%	10.6	11.5	10.0
温升/℃	23.0	23.9	22.9
永久变形/%	4.5	4.6	3.8

注:冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃。

略差。

2.3.7 滚动阻力

充油SSBR硫化胶的滚动阻力如表9所示。

表9 充油SSBR硫化胶的滚动阻力

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
滚动阻力/(J·rev ⁻¹)	1.53	1.48	1.51
动态变形/mm	1.21	1.19	1.25
动态生热/℃	12.5	11.9	12.2

从表9可以看出,HJA1824-SSBR硫化胶的滚动阻力、动态变形及动态生热均最低,其滚动阻力性能最优,其次为V500-SSBR硫化胶,HJA2026-SSBR硫化胶最差。

2.3.8 耐磨性能

1[#]—3[#]配方硫化胶的阿克隆磨耗量分别为0.089,0.095和0.125 cm³。可以看出,HJA2026-SSBR硫化胶的耐磨性能最好,其次为HJA1824-SSBR硫化胶,这两种充油SSBR均表现出良好的耐磨性能,均优于V500-SSBR硫化胶。

2.3.9 抗切割性能

1[#]—3[#]配方硫化胶的切割试验的质量损失率分别为4.77%,3.90%和4.72%。可以看出,HJA2026-SSBR硫化胶的质量损失率与V500-SSBR硫化胶相近,略大于HJA1824-SSBR硫化胶,表明HJA2026-SSBR硫化胶的抗切割性能与V500-SSBR硫化胶相当,均略低于HJA1824-SSBR硫化胶。

3 结论

通过对国产环保型增塑剂HJA2026和HJA1824及进口环保型增塑剂V500填充SSBR的基本性能及其在半钢子午线轮胎中的应用性能研究表明:HJA1824-SSBR胶料的部分性能与V500-SSBR胶料还有一定差距;HJA2026-SSBR具有优良的混炼工艺性能和硫化胶综合性能,其硫化胶的耐磨性能优于V500-SSBR硫化胶。HJA2026-

SSBR与V500-SSBR的基本性能和应用性能相近, HJA2026可以替代进口产品。

参考文献:

- [1] 高冬兰,崔玉叶,张洪学. 溶聚丁苯橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2018, 38(4): 221-224.
- [2] 王雪,刘慧玲,徐炜,等. 复合调节体系对合成溶聚丁苯橡胶的反应动力学及微观结构的影响[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(6): 424-428.
- [3] 陶燕春,孙征,吴友平. 白炭黑补强高乙烯基溶聚丁苯橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 20-24.
- [4] 韩艳,朱新远,徐燕,等. 不同环保填充油对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(2): 130-133.
- [5] 冯涛,于恩强,殷春照,等. 环保型橡胶增塑剂HJA系列产品及其应用[J]. 橡胶科技, 2017, 15(10): 30-33.
- [6] 肖英,刘云龙. 环保型橡胶增塑剂的发展概况[J]. 橡胶科技, 2017, 15(11): 5-8.
- [7] 王亮燕,陶平,邹惠芳,等. 环保增塑剂在丁腈橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 245-249.
- [8] 于恩强,冯涛,王瑞瑞. 环保型橡胶增塑剂的研制及其充油丁苯橡胶的性能[J]. 橡胶科技, 2015, 13(12): 27-30.
- [9] 冯涛,于恩强,秦锴,等. 环保型橡胶增塑剂在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2016, 14(10): 39-42.

收稿日期: 2019-01-19

Application of Domestic Environment-friendly Plasticizer in SSBR

WANG Xue¹, HU Zhenpeng¹, JIANG Yunping², YIN Chunzhao³, FENG Tao³

(1. Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China; 2. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 3. China Offshore Bitumen Co., Ltd, Binzhou 256600, China)

Abstract: The application of domestic environment-friendly plasticizer HJA2026 and HJA1824 in solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) was studied. The results showed that, some properties of SSBR compound filled with domestic plasticizer HJA1824 were still inferior comparing with the compound with imported plasticizer V500. However, the curing characteristics, physical properties, wet slip resistance, compression fatigue resistance, rolling resistance and cutting resistance of SSBR compound filled with domestic plasticizer HJA2026 were similar to those of SSBR compound with imported plasticizer V500, and the wear resistance was good. Domestic environment-friendly plasticizer HJA2026 could replace imported plasticizer V500.

Key words: SSBR; environment-friendly plasticizer; physical properties; wear resistance

米其林自密封轮胎成为福特探险者原配轮胎
美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年3月13日报道:

福特汽车公司将其2020款探险者运动型多用途车(SUV)配备采用自密封技术的两款米其林品牌轮胎。

福特称,探险者是世界上第1款展示米其林自密封轮胎的SUV,该轮胎是探险者白金和探险者有限混合四轮驱动车型的标准配置,是探险者有限两轮驱动和四轮驱动车型的可选配置。

所有车型轮胎规格均为255/55R-20。

米其林自密封轮胎设计成能够密封90%的直

径可达6.35 mm(1/4英寸)的胎面穿孔,将气压损失降至每周103.42 kPa以下。以上结果源于米其林内部分析测试。

如果钉子或螺钉刺穿了自密封轮胎并停留在原位,则密封胶会包围住物体,密封穿刺部位,以避免空气损失。如果物体刺穿轮胎后又出来,密封剂可以填充直径6.35 mm以内的胎面穿孔。

福特称,这种密封剂的设计使得司机能够不间断其旅程。如果检测到胎面穿孔或低压,应由合格的轮胎专业人员检查和修理轮胎。

(马晓摘译 吴秀兰校)