

环保填充油对丁苯橡胶性能的影响

邵 峰¹,张新军²,马维德²,李花婷²

(1. 中国石化北京化工研究院 燕山分院,北京 102500;2. 北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:研究不同环保填充油替代高芳烃油对乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明:SSBR 对环保油的适应性较好,充环保油 SSBR 胶料的自粘性提高,硫化胶的物理性能相当,滚动阻力、耐磨性能和抗湿滑性能较优;ESBR 对填充油的选择性较高,芳烃含量较低的环保填充油在其中存在析出现象,充环保油 ESBR 胶料的自粘性降低、抗湿滑性能稍差。

关键词:乳聚丁苯橡胶;溶聚丁苯橡胶;环保油;自粘性;相容性

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)08-0473-05

欧盟 REACH 法规公布后,丁苯橡胶(SBR)生产厂家一直在寻找合适的环保替代油品。充不同环保油的乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)从生产工艺到产品性能均表现不同。本工作研究不同环保填充油替代高芳烃油(DAE)对 ESBR 和 SSBR 性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ESBR,中国石化齐鲁石油化工股份有限公司合成橡胶厂产品;SSBR,中国石化北京化工研究院燕山分院提供;处理芳烃油(TDAE),TDAE1 和 TDAE3 是分别由两家国外公司提供的芳烃含量不同的产品,TDAE2 为国内某公司产品;DAE,国外某公司产品;浅抽油(MES),国外某公司产品。

不同填充油的理化指标见表 1。

采用不同油品填充 ESBR 和 SSBR,制得的 7 种充油 SBR(OE-SBR)见表 2。

1.2 主要设备与仪器

1.57 L 本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;Maxims 820 型液相凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国 Waters 公司产品;M200E 型门尼粘度计和 C200E 型硫

作者简介:邵峰(1978—),男,辽宁营口人,中国石化北京化工研究院燕山分院工程师,硕士,主要从事橡胶合成与后加工工作。

表 1 不同填充油的理化指标

项 目	填充油品种				
	DAE	TDAE1	TDAE2	TDAE3	MES
密度(15 ℃)/ (Mg·m ⁻³)	1.007	0.942	0.955	0.950	0.940
运动粘度(100 ℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	29.0	19.6	19.3	15.9	18.8
闪点/℃	265	271	228	222	230
倾点/℃	27	24	2	-6	10
苯胺点/℃			68.0	82.0	82.6
折光率(20 ℃)	1.577	1.528	1.523	1.513	1.515
粘重常数	0.972	0.887	0.889	0.872	0.870
多环芳烃质量分数 >0.030	0.026	0.023	0.030	0.021	
碳原子所占比 例 ¹⁾ /%					
C _A	44	25	18	14	13
C _N	25	31	47	43	47
C _P	31	44	35	43	40

注:1)C_A,C_N 和 C_P 分别表示芳烃、环烷烃和链烷烃中的碳原子数。

表 2 充不同油品的 OE-SBR 的组成特征

OE-SBR 编号	胶种	油品
1 [#]	ESBR	DAE
2 [#]	ESBR	TDAE1
3 [#]	SSBR	DAE
4 [#]	SSBR	TDAE1
5 [#]	SSBR	TDAE2
6 [#]	SSBR	TDAE3
7 [#]	SSBR	MES

化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;DMTA-Ⅳ型粘弹谱仪,美国 Rheometric Scientific 公司产品;RSS-Ⅱ型橡胶滚动阻力试验机和 RZN-Ⅱ型

橡胶自粘性测定仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品;LAT-100 型磨耗试验机,荷兰 VMI 公司产品。

1.3 配方和混炼工艺

评价混炼胶和硫化胶性能所采用的试验配方和混炼工艺均按照 GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》的规定进行。

试验配方为:OE-SBR(变品种) 137.5(充37.5 份油),7[#]工业参比炭黑 68.75,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂 NS 1.38。采用1[#]~7[#]OE-SBR 的试验配方分别记为1[#]~7[#]配方。

混炼工艺采用混炼方法 B,一段混炼在密炼机中进行,初始温度为 80 ℃,转子转速为 80 r·min⁻¹,二段混炼在开炼机上进行。

1.4 分析测试

(1)门尼粘度和门尼松弛:采用门尼粘度计测定,试验温度 100 ℃,松弛时间 120 s。

(2)SSBR 偶联效率:采用 GPC 仪测定。

(3)自粘性:采用橡胶自粘性测定仪测定,压合时间 5 s,压合力 500 g,扯离速率 20 mm·s⁻¹。

(4)硫化特性:采用硫化仪测定,试验温度 160 ℃,试验时间 1 h。

(5)动态力学性能:采用粘弹谱仪测定,试验温度 -70~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,频率 10 Hz。

(6)滚动阻力:采用橡胶滚动阻力试验机测定,试验负荷 15 kg,转速 400 r·min⁻¹。

(7)耐磨性能:采用磨耗试验机测定。

(8)其他性能:均按照相应国家或行业标准测定。

2 结果与讨论

2.1 ESBR 和 SSBR 与环保填充油的相容性

ESBR 和 SSBR 与环保填充油的相容性差别较大。

在对 SBR1723(基础胶与 SBR1712 相同的充环保油 ESBR)进行研发时发现,如果填充油中的芳烃含量过小,则乳化时很难得到稳定的乳液,制

得的 OE-SBR 存放时有填充油析出。因此要求 SBR1723 填充的 TDAE 的芳烃含量不小于 20%。MES 作为与 SBR1712 基础胶相同的 ESBR 的填充油并不适合,若要使用,则需改变橡胶的结构参数等,甚至降低充油量,因此开发了 SBR1732(结合苯乙烯质量分数为 0.32,充油 32.5份)。

在 SSBR2335 基础胶中填充不同芳烃含量的环保油均非常容易,置于 70 ℃下长时间加热后,OE-SSBR 质量几乎无变化。这说明 SSBR 与所充油品的相容性均较好,油品只要满足环保及工艺生产要求(如闪点足够高、挥发性足够小、粘度适中、既容易输送又易于分散),且填充后不渗出,即可用作 SSBR 填充油。

2.2 胶料性能

2.2.1 门尼粘度

生胶和混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]见表 3。

表 3 生胶和混炼胶的门尼粘度

OE-SBR(或配方)编号	生胶	混炼胶
1 [#]	58	61
2 [#]	51	60
3 [#]	52	85
4 [#]	44	68
5 [#]	51	75
6 [#]	52	77
7 [#]	56	81

从表 3 可以看出,充 TDAE 的 ESBR 胶料的门尼粘度略低。这一方面是由于芳烃含量小的油品粘度低;另一方面,充油橡胶中填充油与橡胶分子链间属物理吸附,油在橡胶分子链中起稀释隔离作用,使橡胶分子链间作用力减小,且饱和烃含量高的油品与不饱和橡胶的相容性较差,油与橡胶大分子链的结合较弱,“润滑作用”更为明显,表现为门尼粘度降低,胶料更易加工。

孙秀麟^[1]在研究不同芳烃油对 ESBR 性能的影响时发现,在芳烃含量从 11%到 70%变化的过程中,油品的油效应无规律性变化。采用干法填充(即将油品作为操作油加入,可保证材料稳定、用量准确)的胶料门尼粘度基本随油品密度的变化而变化,规律性高于与芳烃含量的相关性^[2]。

综上所述,油品密度对 OE-ESBR 的门尼粘度影响更大,密度小的油品体积大,其对橡胶大分子的隔离稀释作用强,胶料门尼粘度低。

从表 3 还可以看出,对 SSBR 而言,随着填充油中芳烃含量的增大,充油橡胶的门尼粘度先减小后增大。此外,SSBR 混炼胶门尼粘度与生胶门尼粘度相比增幅较大,这是由于炭黑在新一代 SSBR 中的分散性和结合性较好的缘故。

研究表明,在干燥和老化过程中,充 DAE 和 TDAE 的锡偶联 SSBR 的偶联效率降幅远大于充 MES 的 SSBR,如在 70 ℃ 下干燥 24 h 后,充 DAE,TDAE 和 MES 的锡偶联 SSBR 的偶联效率分别下降了 23%,13% 和 1%^[3]。本试验采用的 SSBR 为锡偶联产品,其充油橡胶的偶联效率及其对生胶门尼粘度的影响见表 4。

表 4 OE-SSBR 的偶联效率及其对生胶门尼粘度的影响

项 目	基础胶	OE-SSBR 编号		
		3 [#]	4 [#]	6 [#]
偶联效率/%	58.68	52.71	57.71	55.66
门尼粘度	125	62	58	61

从表 4 可以看出,偶联效率与胶料门尼粘度之间无相关性。对所有充油 SSBR 进行分析发现,芳烃含量与基础胶苯乙烯含量最接近的胶料门尼粘度最低,其与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)充油胶中填充油的芳烃含量对 SBS 门尼粘度的影响规律^[4-5] 相同。

2.2.2 硫化特性

胶料的硫化特性见表 5。

从表5可以看出,充环保油胶料的门尼焦烧

表 5 胶料的硫化特性

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
门尼焦烧时间/min							
t_5	54	57	60	76	90	75	83
Δt_{30}	64	69	12	18	26	15	16
硫化仪数据							
$M_L/(N \cdot m)$	0.67	0.68	0.75	0.69	0.58	0.63	0.67
$M_H/(N \cdot m)$	2.10	1.88	1.92	1.87	1.65	1.76	1.87
t_{s1}/min	4.70	4.88	6.48	8.08	9.18	7.60	8.32
t_{90}/min	17.15	21.22	11.07	14.15	14.62	13.22	13.47
V_c/min^{-1}	8	6	22	16	18	18	19

时间较充 DAE 胶料长,硫化速率小,这是由于填充油中的胶质含有能促进硫化反应的氮碱化合物,可缩短 OE-SBR 胶料的门尼焦烧时间并加速硫化,而 TDAE 和 MES 已脱除胶质。填充油的芳烃含量对 OE-SBR 的硫化速率无明显影响^[1]。SSBR 呈碱性,因此其硫化速率大于 ESBR,但其加工安全性较好。

2.2.3 自粘性

充环保油 SBR 一般用于轿车子午线轮胎胎面胶,要求胶料自粘性良好,成型时裁断面才能很好地贴合。1[#]~7[#] 配方胶料的自粘力分别为 18.0,15.6,3.5,4.5,6.5,6.5 和 6.7 N,可见,充环保油的 SSBR 胶料自粘性优于充 DAE 的 SSBR 胶料,充油 ESBR 胶料则相反。分析认为:ESBR 中存在极性非胶组分,会导致弱极性的环保填充油向橡胶表面转移甚至渗出,影响粘合,而

DAE 芳烃含量高,极性强,填充油渗出少,胶料自粘性好;SSBR 中的填充油不会向表面迁移、挥发,且芳烃含量低的填充油对橡胶大分子链的隔离作用强,分子链活性高,胶料自粘性好。

2.2.4 物理性能

硫化胶的物理性能见表 6。

从表 6 可以看出,与充 DAE 的 ESBR 硫化胶相比,充 TDAE 的 ESBR 硫化胶 300%定伸应力和回弹值较大,拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形和压缩疲劳温升较小。这是由于 TDAE 密度较小,等体积充油胶的含胶率较小,含油体积较大,定伸应力测试时相当于较少的胶发生较大的变形,导致 300%定伸应力测试结果较大;拉伸强度测试时,充 TDAE 的试样相同截面积的实际含胶率稍低导致拉伸强度较低;填充油对胶料的拉断伸长率无贡献,因此含胶率小的试样拉断伸长

表 6 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
邵尔 A 型硬度/度	64	62	63	58	61	62	61
300%定伸应力/MPa	13.3	14.0	9.8	9.4	8.8	12.0	9.2
拉伸强度/MPa	21.7	19.2	19.4	19.7	19.3	18.7	20.0
拉断伸长率/%	467	399	554	576	559	433	574
拉断永久变形/%	5	4		13	9	5	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	46	50	52	54	50	56
回弹值/%	34	38	32	36	33	40	38
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	35.5	32.4	34.9	31.0	32.0	29.0	31.4

注:1)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55 ℃。

率较低。对于动态性能,密度较小的填充油在胶料中的体积相对较大,隔离、稀释作用较强,即增塑性较强,使得相应胶料的回弹值较大、拉断永久变形和压缩疲劳温升较小。由充 TDAE 的 ESBR 定伸应力稍大、拉断伸长率较小可以推断其耐屈挠龟裂性能稍差。

从表 6 还可以看出,与充 DAE 的 SSBR 硫化胶相比,充环保油的 SSBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和压缩疲劳温升较小,回弹值较大。这是由于环保油增塑作用较好。填充油对 SSBR 硫化胶的

300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度影响不大。

填充油对 SSBR 硫化胶性能的影响与对 ESBR 硫化胶性能的影响不同,可能是由于填充油品过程中导致锡偶联 SSBR 的偶联效率发生改变,最终导致胶料性能变化;也可能是由于本研究试样均采用湿法填充,易导致不同胶料的实际充油量不同,不适合做油品的横向对比。因此对油品进行对比时建议采用干法填充。

2.2.5 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能见表 7。

表 7 硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
tanδ							
60 ℃	0.109 2	0.098 2	0.125 7	0.107 2	0.109 8	0.106 1	0.102 0
0 ℃	0.201 1	0.191 3	0.199 9	0.226 0	0.242 5	0.211 9	0.204 4
玻璃化温度(T _g)/℃	-26.3	-29.0	-23.8	-25.8	-24.3	-26.0	-28.6

从表 7 可以看出:与充 DAE 的 SBR 相比,充环保油的 SBR 在 60 ℃下的 tanδ 减小,表明胶料的滚动阻力下降。这是由于环保油密度较小,用量相同的情况下在同体积胶料中所占体积与 DAE 相比较大,对橡胶大分子链的隔离稀释作用较强,胶料的压缩生热降低的缘故。T_g 降低,表明胶料的耐磨性能提高。这是由于环保油的 T_g 较 DAE 低,T_g 具有加和性,充环保油的 SBR 硫化胶的 T_g 较低,耐磨性能较好。

从表 7 还可以看出:充环保油的 ESBR 在 0 ℃下的 tanδ 比充 DAE 的 ESBR 小,表明其抗湿滑性能差;SSBR 则相反,这对 SSBR 在胎面胶中的应用有益。

2.2.6 耐磨性能

硫化胶的室内磨耗试验结果如表 8 所示。

表 8 硫化胶在不同试验条件下

的磨耗量			g·km ⁻¹
配方编号	综合条件 ¹⁾	苛刻条件 ²⁾	
1#	0.363	1.258	
2#	0.347	1.152	
3#	0.272	1.650	
4#	0.246	1.338	
5#	0.251	1.520	
6#	0.204	1.331	
7#	0.221	1.508	

注:1)倾角 9°,速度 10 km·h⁻¹;2)倾角 16°,速度 25 km·h⁻¹。

从表 8 可以看出,与充 DAE 的 SBR 胶料相比,充环保油的 SBR 胶料在综合条件和苛刻条件下均表现出更好的耐磨性能。与 ESBR 胶料相比,SSBR 胶料在综合条件下耐磨性能较好,在苛刻条件下耐磨性能稍差。

3 结论

- (1)SSBR 与各种环保填充油的相容性较好,ESBR 较差。
- (2)OE-ESBR 的门尼粘度随填充油密度的变化而变化;OE-SSBR 的门尼粘度随填充油中芳烃含量的增大先减小后增大。
- (3)充环保油 ESBR 胶料的自粘力稍小于充 DAE 胶料,充油 SSBR 胶料则相反。
- (4)与充 DAE 的硫化胶相比,充环保油 ESBR 硫化胶的定伸应力增大,拉伸强度和拉伸伸长率减小;充环保油 SSBR 硫化胶的物理性能变

化无明显规律。

- (5)与充 DAE 的硫化胶相比,充环保油的 ESBR 和 SSBR 硫化胶滚动阻力减小、耐磨性能提高,充环保油的 SSBR 硫化胶抗湿滑性能提高,但充环保油的 ESBR 硫化胶抗湿滑性能稍差。

参考文献:

[1] 孙秀麟. 油品组成对充油丁苯橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,1991,14(2):101-105.

[2] 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.

[3] Takatsugu Hasimoto, Kodaira. High Aromatic Oil and Rubber Composition and Oil Extended Synthetic Rubber Using the Same[P]. USA;USP 6 103 808,2000-08-15.

[4] 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.

[5] 张淑芬,姜东升,顾成芝. 国产 SBS 填充环烷油的评选[J]. 合成橡胶工业,1987,10(4):243-247.

收稿日期:2012-02-15

Influence of Environment-friendly Extending Oil on Properties of SBR

TAI Feng¹, ZHANG Xin-jun², MA Wei-de², LI Hua-ting²

(1. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yansan Branch, Beijing 102500, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: Different kinds of environment-friendly extending oil were applied in ESBR and SSBR to replace DAE, and their influence on the properties of ESBR and SSBR was investigated. The results showed that SSBR could be easily extended by environment-friendly oil. The tackiness of environment-friendly oil-extended SSBR was improved, the physical properties of vulcanizate changed little, and the rolling resistance, wear resistance and wet skid resistance were improved. In ESBR compound, the environment-friendly oil with low aromatic content separated from ESBR. The tackiness and wet skid resistance of environment-friendly oil-extended ESBR compound were decreased.

Key words: ESBR; SSBR; environment-friendly extending oil; tackiness; compatibility

鞋底橡胶勾心结构

中图分类号: TS943. 714 文献标志码: D

由徐京诺申请的专利(公开号 CN 202233331U, 公开日期 2012-05-30)“鞋底橡胶勾心结构”, 涉及的鞋底顶端中部开设有长条状槽体, 槽体内紧密焊接有与长条状槽体形状相对应

的橡胶勾心。长条状槽体的前端至鞋前掌后部处, 后端至鞋后跟前部处。该结构简单新颖, 橡胶勾心与鞋底连接紧密, 不会来回滑动, 更不会刺穿鞋底伤及人体足部, 比现有铁心条更具弹性和韧性, 更有利于人体足部运动。

(本刊编辑部 马 晓)