

环保油对不同结构溶聚丁苯橡胶性能的影响

王丽丽¹, 张新军², 冯 涛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:研究环保油对线形和星形溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明:以环保油(TDAE)替代高芳烃油(DAE),线形 SSBR 物理性能的变化趋势与乳聚丁苯橡胶一致;填充 TDAE 的星形 SSBR 偶联效率更高,在拉伸强度和拉断伸长率方面有不同于线形 SSBR 的变化趋势,且压缩生热低,耐磨性能好,但抗湿滑性能与填充 DAE 的星形 SSBR 相比稍差。

关键词:溶聚丁苯橡胶;环保油;结构;偶联

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)05-0289-04

随着欧盟 REACH 法规对橡胶填充油环保性提出了更高要求,环保油在橡胶中的应用研究日益广泛。溶聚丁苯橡胶(SSBR)对于油品的需求与乳聚丁苯橡胶(ESBR)有很大不同,且 SSBR 有线形和星形两种不同结构,环保油对这两种结构 SSBR 的性能影响不同。本工作主要研究环保油对不同结构 SSBR 性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

充油 SSBR,将中国石化上海高桥石油化工有限公司的 SSBR T2535L 和中国石化北京化工研究院燕山分院中试产品 SSBR2335 的基础胶液湿法填充油品后干燥得到,分别简称为高桥 SSBR 和燕山 SSBR,其中高桥 SSBR 为非偶联的线形产品,燕山 SSBR 为锡偶联的星形产品;环保芳烃油(TDAE),牌号 VIVATEC 500,德国汉圣公司产品;高芳烃油(DAE),牌号 N28,中国石油辽河石化分公司产品。

填充油的理化参数见表 1。

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;M200E 型门尼粘度计和 C200E 型硫化仪,北京友深电子

作者简介:王丽丽(1979—),女,山西朔州人,中国石化北京化工研究院燕山分院工程师,硕士,主要从事高分子材料的复合改性工作。

表 1 填充油的理化参数

项 目	填充油品种	
	TDAE	DAE
运动粘度(100 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	19.6	27.5
闪点/℃	271	228
倾点/℃	24	10
折光率(20 ℃)	1.528 1	1.570 2
粘重常数	0.89	>0.94
多环芳烃质量分数	0.026	
碳原子所占比例 ¹⁾ /%		
C _A	25	40
C _N	31	30
C _P	44	30

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。

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,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:充油 SSBR(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。

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 测试分析

- (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)硫化特性:采用硫化仪测定,试验温度 160 ℃。
- (3)动态力学性能:采用粘弹谱仪测定,试验温度 -100 ~ +100 ℃,升温速率 5 ℃·min⁻¹,频率 10 Hz。
- (4)滚动阻力:采用橡胶滚动阻力试验机测定。
- (5)耐磨性能:采用磨耗试验机测定。综合条件:速度 10 km·h⁻¹,倾角 9°,模拟轮胎在各种使用条件下的平均磨耗水平。苛刻条件:速度 25 km·h⁻¹,倾角 16°,模拟轮胎在苛刻条件下的磨耗水平。
- (6)抗湿滑性能:采用磨耗试验机测定,速度 6 km·h⁻¹,负荷 75 N,倾角 16°,温度 20 ℃。
- (7)其他性能:均按照相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 生胶门尼粘度

填充 DAE 和 TDAE 的高桥 SSBR 生胶门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]分别为 39 和 37,填充 DAE 和 TDAE 的燕山 SSBR 生胶门尼粘度分别为 47 和 44。可以看出,填充 TDAE 的 SSBR 生胶门尼粘度均略低于填充 DAE 的 SSBR 生胶,这是由于在使用油品的芳烃含量范围内,芳烃含量低的油品表现出很高的油效应。其原因之一是芳烃含量低的油品门尼粘度低;原因之二是在充油橡胶中,填充油与橡胶分子链之间属物理吸附,油在橡胶分子链中起稀释隔离作用,使分子链间作用力减小,表现为充油橡胶的门尼粘度减小,在相同充油量下,饱和烃含量高的油品与不饱和性橡胶的相容性较差,即油与大分子链的结合较弱,可起到更明显的“润滑作用”^[1]。此外,环保油品的密度与 DAE 相比差别较大,其实际填充体积较大,稀释隔离作用也大。

油品种对两种结构的 SSBR 生胶门尼粘度

的影响趋势相同。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 门尼粘度

填充 DAE 和 TDAE 的高桥 SSBR 混炼胶门尼粘度分别为 67 和 65,与生胶门尼粘度相比增幅均为 28;填充 DAE 和 TDAE 的燕山 SSBR 混炼胶门尼粘度分别为 85 和 78,与生胶门尼粘度相比分别增大 38 和 34。由此可见,填充 DAE 的 SSBR 混炼胶的门尼粘度仍高于填充 TDAE 的 SSBR 混炼胶;4 种胶料经过混炼后门尼粘度均存在门尼升值效应,其中填充 DAE 和 TDAE 的高桥 SSBR 门尼粘度增幅相同,且均小于燕山 SSBR,这是由于燕山 SSBR 属锡偶联 SSBR,炭黑在其中具有更好的分散性和结合性,因此相应混炼胶门尼粘度增幅较大。

2.2.2 硫化特性

油品中的胶质含量和芳烃含量对充油 SSBR 的硫化速度有明显影响,油品中胶质含量和芳烃含量增大,胶料硫化速度加快,这是由于胶质中含有能促进硫化反应的氮碱化合物。

混炼胶的硫化特性如表 2 所示。

表 2 混炼胶的硫化特性

项 目	高桥 SSBR		燕山 SSBR	
	DAE	TDAE	DAE	TDAE
门尼焦烧时间/min				
<i>t</i> ₅	57	51	64	75
Δ <i>t</i> ₃₀	8	9	14	15
硫化仪数据				
<i>M</i> _L /(N·m)	0.885	0.855	0.655	0.630
<i>M</i> _H /(N·m)	2.270	2.180	1.765	1.755
<i>t</i> _{s1} /min	5.77	5.35	7.08	7.60
<i>t</i> ₉₀ /min	8.87	8.68	10.42	13.22
<i>V</i> _c /min ⁻¹	32	30	30	18

从表 2 可以看出,填充 TDAE 的 SSBR 硫化速度慢,这是由于 TDAE 中不含胶质,且芳烃含量低的缘故。值得注意的是高桥 SSBR 的门尼焦烧时间较短。此外,填充 TDAE 的 SSBR 胶料的 *M*_L 稍小,表明其流动性稍好,但与填充 DAE 的 SSBR 胶料差距不很明显。综合胶料的 *M*_H 和生胶的门尼粘度,可以发现燕山 SSBR 具有较高的门尼粘度不是由于其相对分子质量大,而是由偶联引起的。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 硫化胶的物理性能

项 目	高桥 SSBR		燕山 SSBR	
	DAE	TDAE	DAE	TDAE
邵尔 A 型硬度/度	62	62	63	58
300%定伸应力/MPa	10.4	10.7	9.23	9.44
拉伸强度/MPa	18.8	18.6	18.9	19.7
拉断伸长率/%	496	484	422	576
拉断永久变形/%	8	8	8	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	52	54	52
回弹值/%	37	38	31	36
阿克隆磨耗量/cm ³	0.221	0.186	0.184	0.153
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	39.3	32.5	32.5	31.0

注:1)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55 ℃。硫化条件为 145 ℃×35 min。

根据相关文献以及实际经验,环保型油品由于密度较小,等质量替换 DAE 后在 ESBR 中填充体积较大,导致硫化胶的定伸应力和回弹值升高,拉伸强度和拉断伸长率降低,阿克隆磨耗量和压缩生热亦降低。从表 3 可以看出,高桥线形 SSBR 完全符合上述规律,而燕山星形 SSBR 在拉伸强度和拉断伸长率方面则呈现出完全不同的规律,且填充不同油品时回弹值相差也较大。文献[2]显示,填充 TDAE 的偶联型 SSBR 较填充 DAE 的胶料偶联效率更高,这可能就是星形 SSBR 具有不同特性的原因。

油品中胶质和芳烃含量对充油 SSBR 的生热有明显影响,压缩生热随着油品中胶质和芳烃含量的增大呈线性上升趋势。充油橡胶的耐磨性能随着油品中烷烃含量的增大而改善,随着芳烃与胶质总含量的增大而变差。从表 3 可以看出,高桥和燕山 SSBR 均遵从该规律,但燕山 SSBR 由于锡偶联的原因游离的活性端较少,因此其压缩疲劳温升更低。

2.3.2 耐热空气老化性能

硫化胶的耐热空气老化性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出:油品对橡胶耐热空气老化性能的影响并没有表现出一定的规律性;燕山 SSBR 填充 TDAE 后耐热空气老化性能明显变差,而填充不同油品的高桥 SSBR 的耐热空气老化性能基本一致。

表 4 硫化胶的耐热空气老化性能

项 目	高桥 SSBR		燕山 SSBR	
	DAE	TDAE	DAE	TDAE
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6	+6	+8
拉伸强度变化率/%	-12	-12	-3	-15
拉断伸长率变化率/%	-35	-27	-24	-39

注:硫化条件为 145 ℃×35 min,热空气老化条件为 100 ℃×24 h。

2.3.3 滚动阻力

填充 DAE 和 TDAE 的高桥 SSBR 的滚动损失分别为 1.93 和 1.91 J·r⁻¹,填充 DAE 和 TDAE 的燕山 SSBR 的滚动损失分别为 2.44 和 2.37 J·r⁻¹,由此可见,填充 TDAE 的 SSBR 硫化胶滚动阻力性能略优,但整体而言,填充不同油品的硫化胶间的滚动阻力差别微小,高桥 SSBR 尤为如此。

2.3.4 耐磨和抗湿滑性能

硫化胶的耐磨和抗湿滑性能如表 5 所示。

表 5 硫化胶的耐磨和抗湿滑性能

项 目	高桥 SSBR		燕山 SSBR	
	DAE	TDAE	DAE	TDAE
耐磨性能				
综合条件				
磨耗量/(g·km ⁻¹)	0.309	0.289	0.272	0.246
磨耗指数	100.0	106.9	113.6	125.6
苛刻条件				
磨耗量/(g·km ⁻¹)	1.630	1.570	1.650	1.338
磨耗指数	100.0	103.8	98.8	121.6
湿滑系数	0.775	0.781	0.875	0.863

注:硫化条件为 145 ℃×35 min。

从表 5 可以看出:填充 TDAE 的硫化胶耐磨性能较好;油品品种对同种硫化胶的抗湿滑性能基本无影响;燕山 SSBR 的耐磨性能优于高桥 SSBR,这得益于锡偶联带来的与炭黑的良好结合以及炭黑在其中的良好分散。

填充不同油品时,高桥线形 SSBR 的耐磨性能存在微小差距,这是由于油品玻璃化温度(T_g)不同导致的;燕山星形 SSBR 的耐磨性能差距较大,这一方面是由于 TDAE 的 T_g 较低导致充油橡胶的 T_g 向低温方向偏移,另一方面也缘于填充 TDAE 的胶料偶联效率更高。

此外,偶联效率高、生热低也会导致胶料的抗湿滑性能稍差。表 5 中填充 TDAE 的燕山 SSBR

偶联效率高于填充 DAE 的燕山 SSBR,其抗湿滑性能差,从而验证了上述结论。燕山 SSBR 的乙烯基质量分数远大于高桥 SSBR,因此其抗湿滑性能与高桥 SSBR 相比也较好。

3 结论

(1)油品对两种结构 SSBR 生胶门尼粘度的影响趋势相同。经过锡偶联的星形 SSBR 的炭黑分散性及与炭黑的结合性更好,其混炼胶门尼粘度有较大的升值效应。

(2)以 TDAE 替代 DAE,线形 SSBR 物理性能的变化规律与 ESBR 一致;由于填充 TDAE 后

偶联效率更高,星形 SSBR 在拉伸强度和拉伸伸长率方面有不同表现。

(3)填充 TDAE 的星形 SSBR 具有更高的偶联效率,压缩生热低,耐磨性能好,但抗湿滑性能与填充 DAE 的星形 SSBR 相比稍差。

参考文献:

- [1] 武玉斌,范汝良.高芳烃油填充镍系顺丁橡胶的性能[J].合成橡胶工业,1994,17(6):362-364.
- [2] Steven Kristofer Henning, Hudson. Oil Extended Rubber and Composition Containing Low PCA Oil [P]. USA: USP 2005159513A1, 2005-07-21.

收稿日期:2012-11-14

Influence of Environment-friendly Oil on Properties of SSBR with Different Structures

WANG Li-li¹, ZHANG Xin-jun², FENG Tao², 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: The influence of environment-friendly oil on the properties of linear and star-shaped SSBR was investigated. The results showed that, by using environment-friendly oil (TDAE) instead of DAE, the physical properties of linear SSBR were similar to those of ESBR. Because of the higher coupling efficiency of the TDAE extended star-shaped SSBR, the change of its tensile strength and elongation at break was different from the TDAE extended linear SSBR. The compression heat build-up of the TDAE extended star-shaped SSBR was lower and the abrasion resistance was better. But the wet skid resistance of the TDAE extended star-shaped SSBR was slightly lower than that of the DAE extended star-shaped SSBR.

Key words: SSBR; environment-friendly oil; structure; coupling

一种高绝缘性氯化聚乙烯橡胶的 制备方法

中图分类号: TQ333.92; TQ336.4+2 文献标志码: D

由杭州科利化工有限公司申请的专利(公开号 CN 101899124A, 公开日期 2010-12-01)“一种高绝缘性氯化聚乙烯橡胶的制备方法”,提供了一种氯化聚乙烯橡胶的制备方法:向水中加入高密度聚乙烯以及分散剂、乳化剂和过氧化物引发剂,在搅拌状态下使高密度聚乙烯悬浮在水

中;然后将悬浮液加热,通入氯气进行氯化反应,充分反应后,用过滤方法将氯化产物和其余介质分离,并在搅拌下加水反复洗涤;加入氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠等中和剂进行中和,再水洗去除过量的中和剂,最后经离心、干燥制得产品。该产品具有高绝缘性能,解决了现有技术存在的电线电缆行业用氯化聚乙烯橡胶绝缘性能较差等问题。

(本刊编辑部 赵敏)