

环保芳烃油对充油丁苯橡胶性能的影响

吕万树¹, 李正勇², 张新军³

(1. 中石化北京燕山石化研究院, 北京 102500; 2. 中石化齐鲁石化公司橡胶厂, 山东 淄博 255438;

3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:对环保芳烃油(TDAE)替代普通高芳烃油填充的乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能进行研究。结果表明, TDAE在ESBR和SSBR中均可以替代高芳烃油用作填充油。用TDAE替代高芳烃油用作填充油后, ESBR和SSBR的大部分性能变化趋势一致, 但拉伸伸长率、阿克隆磨耗量以及抗湿滑性能变化却完全相反, SSBR比ESBR表现更佳。

关键词:环保芳烃油; 高芳烃油; 乳聚丁苯橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 耐磨性能; 抗湿滑性能

普通高芳烃油含有致癌性的蒽、菲等稠环芳烃化合物, 2010年1月1日实施的欧盟指令2005/43/EC要求轮胎中使用的油品必须符合环保性要求。为应对欧盟环保指令的要求, 国内各橡胶生产厂家纷纷对环保油作为填充油进行尝试, 其中最为看好的环保油是处理过的环保芳烃油(TDAE)。充油橡胶的最大胶种无疑是丁苯橡胶(SBR), 包括乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)。为了考察TDAE作为橡胶填充油对胶料性能的影响, 并研究TDAE在ESBR和SSBR这2种不同类型SBR中的表现, 本工作以传统高芳烃油作为对比, 探讨胶料性能的变化。

1 实验

1.1 胶样

SBR1712(填充高芳烃油的ESBR), 中石化齐鲁石化公司产品; SSBR2335(填充高芳烃油的SSBR), 中石化北京燕山分公司中试产品; HESBR(填充环保芳烃油SBR1712), HSSBR(填充环保芳烃油SSBR2335)。

1.2 配方

配方为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》中的试验配方: 充油橡胶 137.5, 氧化锌 3, 硫黄 1.75,

硬脂酸 1, 工业参比7#炭黑 68.75, 促进剂NS 1.38。

1.3 试样制备

胶料混炼按照GB/T 8656—1998中的混炼方法B进行, 即初炼在密炼机中进行, 终炼在开炼机上进行。

1.4 仪器与设备

M200E型门尼粘度计和C200E型硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; 1.57 L的本伯里密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; DMTA-IV型粘弹谱仪, 美国Rheometric Scientific公司产品; LAT-100型磨耗试验机, 荷兰VMI公司产品。

1.5 性能测试

各项性能测试均按相应国家标准或行业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 生胶门尼粘度

4种生胶的充油情况和门尼粘度见表1。

由表1可以看出, 填充TDAE的生胶比填充普通高芳烃油的生胶门尼粘度略低, 这是因为在填充油品的芳香烃含量范围内, 芳香烃含量小的油品表现出很高的油效应(油量每增大1%, 充油

表 1 生胶充油情况和门尼粘度				
胶 种	颜色	充油种类	充油量/ 份	门尼粘度 [ML(1+4)100 ℃]
SBR1712	棕褐色	高芳烃油	37.5	58
HESBR	棕黑色	TDAE	37.5	51
SSBR2335	棕黑色	高芳烃油	37.5	47
HSSBR	黄褐色	TDAE	37.5	44

橡胶料门尼粘度下降一定数值),原因是芳香烃含量小的油品粘度更低;另外在充油橡胶中,填充油与橡胶分子之间属于物理吸附,油在橡胶分子中起着稀释、隔离作用,使分子间的作用力减小,表现为门尼粘度减小,在相同充油量下饱和烃含量较大的油品其油效应较大,这是因为饱和烃含量大的油品与不饱和橡胶的相容性较差,即油与橡胶大分子的结合力较弱,起到了更明显的润滑作用。总之,TDAE 对橡胶有更好的增塑作用,使充油橡胶更易于加工,并且 TDAE 替代高芳烃油后,对ESBR 和 SSBR 生胶门尼粘度的影响是一致的。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 门尼粘度

4 种混炼胶的门尼粘度见表 2。

表 2 混炼胶门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]		
胶 种	门尼粘度	与生胶门尼粘度差值
SBR1712	61	3
HESBR	60	9
SSBR2335	85	38
HSSBR	78	34

从表 2 可以看出,4 种混炼胶门尼粘度与生胶相比均有不同程度提高,其中填充普通芳烃油的混炼胶门尼粘度比填充 TDAE 的混炼胶更大,SSBR 混炼胶的门尼粘度增幅比 ESBR 混炼胶更大。这是因为 SSBR2335 和 HSSBR 是经过锡偶联并有一定偶联率的新一代 SSBR,其炭黑具有更好的分散性和结合性。

2.2.2 混炼特性

SBR 的包辊性一般较好,本试验中的 4 种胶料在室温下对开炼机包辊性均良好,无起兜或破碎现象,且 4 种胶料的包辊性没有显著差异。

2.2.3 硫化性能

4 种胶料的硫化特性见表 3。

表 3 胶料硫化特性				
项 目	SBR1712	HESBR	SSBR2335	HSSBR
门尼焦烧时间(120 ℃)				
t_5/min	54	57	64	75
硫化仪数据(160 ℃)				
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.670	0.68	0.655	0.630
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	2.10	1.88	1.765	1.755
t_{91}/min	4.70	4.88	7.08	7.60
t_{90}/min	17.15	21.22	10.42	13.22
V_{C1}	8.03	6.12	30.00	18.00

填充油品中的胶质含量和芳香烃含量对 SSBR 的硫化速度有明显的影响,随着油品中胶质含量和芳香烃含量增大,胶料的硫化速度加快。油品中的胶质之所以能促进 SSBR 硫化,主要是因为胶质成分中含有氮碱化合物。而 TDAE 中不含胶质,且芳香烃含量小,所以填充 TDAE 的胶料比填充高芳烃油的胶料硫化速度更慢。结合 M_H 和生胶门尼粘度来看,SSBR2335 较高的门尼粘度不是缘于其相对分子质量大,而是由于偶联作用引起的。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

4 种硫化胶的物理性能见表 4。

从表 4 可以看出,由于 TDAE 比高芳烃油具有更明显的增塑作用,填充 TDAE 的胶料比填充高芳烃油的胶料硬度和压缩温升明显降低,回弹值有所升高。填充 TDAE 的胶料与填充高芳烃油的胶料定伸应力、拉伸强度和撕裂强度差异不大。在拉断伸长率和耐磨性能方面,TDAE 对 ESBR 和 SSBR 的影响完全相反。

2.3.2 耐热氧老化性能

4 种硫化胶经热氧老化(100 ℃×24 h)后的性能变化见表 5。

从表 5 可以看出,填充 TDAE 胶料的耐老化性能略逊于填充高芳烃油的胶料,并且 TDAE 对 SSBR 的影响更大一些。

2.3.3 动态性能

(1)动态力学性能

包括轮胎在内的许多橡胶制品,在实际应用中主要承受交变应力的作用。轮胎的牵引性、滚动阻力、转向性和耐磨性等特性均取决于轮胎材

表4 硫化胶物理性能

项 目	SBR1712	HESBR	SSBR2335	HSSBR
邵尔 A 型硬度/度	64	62	63	58
300%定伸应力/MPa	13.3	14.0	9.8	9.4
拉伸强度/MPa	21.7	19.2	19.4	19.7
拉断伸长率/%	467	399	554	576
拉断永久变形/%	5	4	8	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	46	54	52
回弹值/%	34	38	31	36
阿克隆磨耗量/cm ³	0.093	0.110	0.184	0.153
压缩温升/℃	35.5	32.4	32.5	31.0

表5 硫化胶热氧老化后性能变化

项 目	SBR1712	HESBR	SSBR2335	HSSBR
拉伸强度/MPa				
老化前	21.7	19.2	19.4	19.7
老化后	19.6	18.3	18.9	16.8
变化率/%	-10	-5	-3	-15
拉断伸长率/%				
老化前	467	399	554	576
老化后	366	278	421	350
变化率/%	-22	-30	-24	-39

料的动态力学性能。通过实验室测得胶料的动态力学性能可以预测和评估其作为轮胎胶料的使用性能。4种硫化胶的动态力学性能见表6。

由表6可以看出,填充 TDAE 的胶料,不论ESBR 还是 SSBR,其滚动阻力都有所降低,耐磨

性能有所提高。但在抗湿滑性方面,ESBR 和 SSBR表现出差异,填充 TDAE 的 ESBR 胶料抗湿滑性变差了,填充 TDAE 的 SSBR 胶料的抗湿滑性却有较大的提高。这种转变是 TDAE 填油胶在胎面胶应用中理想的结果,其实际性能还需要在应用中进行进一步检验。

(2) 耐磨性能

用 LAT-100 型磨耗试验机进行耐磨性能试验,4种硫化胶的耐磨性能见表7。

LAT-100 型磨耗试验机是荷兰 VMI 公司生产的用于测试胶料在一定条件下的耐磨性能及湿路面牵引性能或安全性能的试验仪器。其磨耗性能测试结果与轮胎实际里程试验结果有很好的相关性,因此可以很好的表征胶料真实的耐磨性能。从试验结果来看,填充 TDAE 的胶料在综合条件

表6 硫化胶动态力学性能

项 目	对应性能	SBR1712	HESBR	SSBR2335	HSSBR
60℃的 tanδ	滚动阻力	0.10917	0.09823	0.12571	0.10715
0℃的 tanδ	抗湿滑性	0.20113	0.19125	0.19992	0.22602
玻璃化温度/℃	耐磨性	-26.30	-29.00	-23.84	-25.76

注:试验温度-70~100℃,升温速率2℃·min⁻¹,频率10Hz。

和苛刻条件下都表现出了更好的耐磨性能。其中,HSSBR 胶料在综合试验条件下比 HESBR 胶料表现出更好的耐磨性能,但在苛刻条件下的耐磨性能不如 HESBR。

3 结论

(1)由于 TDAE 具有更强的增塑作用,填充 TDAE 的 ESBR 和 SSBR 生胶和混炼胶门尼粘度

表7 硫化胶耐磨性能

项 目	SBR1712	HESBR	SSBR2335	HSSBR
条件1磨耗量 ¹⁾ /(g·km ⁻¹)	0.363	0.347	0.272	0.246
条件2磨耗量 ²⁾ /(g·km ⁻¹)	1.258	1.152	1.650	1.338

注:1)综合试验条件:速度10km·h⁻¹,倾角9°,模拟测试使用条件下的平均磨耗水平;2)苛刻试验条件:速度25km·h⁻¹,倾角16°,模拟测试苛刻条件下的磨耗水平。

降低。

(2) 由于 TDAE 不含胶质, 且芳香烃含量小, 所以填充 TDAE 的 ESB R 和 SSBR 硫化速度较慢。

(3) 由于 TDAE 具有更强的增塑作用, 填充 TDAE 的 ESB R 和 SSBR 硬度和压缩温升都有所降低, 回弹值有所升高。

(4) 填充 TDAE 的 ESB R 和 SSBR 滚动阻力

都有所降低, 耐磨性能有所提高。

(5) 填充 TDAE 后, ESB R 和 SSBR 的拉断伸长率、阿克隆磨耗量以及抗湿滑性能变化是相反的。在这 3 个方面, 填充 TDAE 的 SSBR 表现更好, 或者说 SSBR 比 ESB R 更加适应于填充 TDAE。

(6) 无论对于 ESB R 还是 SSBR, 用 TDAE 替代高芳烃油作为填充油品都是可行的。

贵轮公司工程机械及载重汽车子午线轮胎 技改项目获贵阳市特等奖

日前, 贵阳市工业和信息化委员会评选出贵阳市 2010 年技术进步奖, 贵州轮胎股份有限公司工程机械及载重汽车子午线轮胎(二期工程)技改项目被评为优秀技术改造项目(环保项目)特等奖。

贵轮公司工程机械及载重汽车子午线轮胎技改项目为贵州大力士轮胎有限责任公司项目, 初期设计建设 65 万条全钢子午线轮胎生产能力, 分二期实施, 一期工程年产 40 万条载重汽车子午线轮胎技改项目于 2008 年年底顺利达产, 2009 年 5 月完成竣工验收; 二期工程计划新增 20 万条载重汽车子午线轮胎和 5 万条工程机械子午线轮胎生产能力。

二期工程实施期间, 将工程机械子午线轮胎

产品规格由大调到小, 以腾出场地增设载重汽车子午线轮胎生产设备, 将其生产规模由 20 万条增大到 75 万条。

项目引进、新增的生产线工艺设备符合工艺技术要求, 全部达到国内先进水平, 部分设备达到世界先进水平。项目在实施过程中认真执行了环保、消防和劳动安全要求, 严格执行“三同时”制度。整个项目实际完成总投资 19940 万元, 形成固定资产 21988 万元。

该项目 2010 年计划产量 120 万条, 产值 16.8 亿元。据统计, 2010 年 1~9 月份, 该项目产量 859785 条, 产值 13.742 亿元, 预计能实现全年计划。

钟明贵

江苏三友集团将建废旧轮胎裂解生产线

日前, 江苏三友集团股份有限公司与上海金匙环保科技有限公司签订了“工业化集成控制固废裂解生产线”项目的合作协议。双方将共同投资建设废弃轮胎裂解生产线, 正式进军环保产业。据悉, 该项目总投资约 6.5 亿元。设计产能为年处理 20 万 t 废弃轮胎。项目分 3 期进行, 总建设周期为 3 年。其中, 一期工程总投资约 1.5 亿元, 将建成年处理 4 万 t 废弃轮胎的裂解工业化生产线, 有望于 2011 年下半年投产。新公司名称暂定为“江苏三友环保能源科技有限公司”, 注册资金 1.5 亿元, 江苏三友集团出资比例为 60%, 上海金

匙环保科技有限公司出资 40%。

上海金匙环保科技有限公司是一家专业处理固体垃圾及生产成套装备的研发制造商。其废旧轮胎裂解技术水平先进, 能够把废轮胎通过连续低温裂解, 转化为高附加值的工业燃料油和紧缺的工业原材料炭黑、钢丝, 并提供设备本身运行过程中所需的高热值纯净瓦斯气。整条生产线攻克了多项行业内的技术难题, 在生产过程中, 自动化程度高, 无废水、废气、废渣排放, 实现了低成本运营和废旧资源循环利用的效果, 达到同类生产线的国际先进水平。

清风