

新产品 新技术

国产充环保型芳烃油丁苯橡胶的基本性能研究

张新军¹, 马维德¹, 周志峰¹, 李花婷¹, 刘 尚²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中国石油上海销售公司, 上海 200031)

摘要: 对国产充环保型芳烃油乳聚丁苯橡胶进行了性能评价。其加工性能和物理性能与境外同类产品相似, 与填充普通高芳烃油的 SBR1712 相比仍稍逊一筹, 但其制造的胎面胶性能良好, 即耐磨性较好, 滚动阻力较低。作为国内首次开发的环保同时性能优异的新胶种, 充环保型芳烃油乳聚丁苯橡胶会有很好的应用和市场发展前景。

关键词: 环保油; 乳聚丁苯橡胶; 充油橡胶; 加工性能; 耐磨性能; 滚动阻力

充油丁苯橡胶(SBR)填充的普通高芳烃油内含有蒽、菲等稠环芳烃化合物。早在 1970 年, 就有研究表明稠环芳烃化合物有致癌性。随着环保呼声越来越高, 有些国家和地区限制在橡胶制品中使用稠环芳烃化合物含量较高的高芳烃油及填充该类油的橡胶。将于 2010 年 1 月 1 日实施的欧盟 2005/43/EC 第 3(2)条款规定产品中使用的油品必须符合环保要求。日本将在同一时间将此作为法规执行, 其它国家也会越来越重视环保。为适应对油品的环保要求, 国内某石化公司橡胶厂开发了结合苯乙烯含量为 23.5%、填充 37.5 份环保芳烃油的乳聚丁苯橡胶。该胶种基本不含多环类物质, 减少了轮胎在制造和使用过程中有害物质的散发量, 同时具有滚动阻力低的特点, 欧洲发达国家的轮胎公司已经在使用相似牌号的产品, 但目前我国大陆地区还没有相关的生产及应用报道。

1 实验

1.1 试验用胶

本工作的试验用胶为充环保油乳聚丁苯橡胶(本研究以 HSBR 为代号), SBR1712 和境外产品 SBR1723。

三种基础胶中的结合苯乙烯含量均为 23.5%, 最重要的区别在于所填充芳烃油的种类。详见表 1。

表 1 试验用胶

序号	橡胶	外观	填充油种类	充油量/份
1	HSBR	棕黑	环保芳烃油	37.5
2	SBR1712	棕褐	普通芳烃油	37.5
3	SBR1723	棕黑	环保芳烃油	37.5

1.2 试验配方与混炼工艺

评价混炼胶和硫化胶性能所采用的试验配方采用 GB 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》中所规定的标准试验配方: 充油橡胶 100, 氧化锌 3, 硫黄 1.75, 硬脂酸 1, 工业参比炭黑(IRB No. 7) 50, 促进剂 TBBS 1。

胶料的混炼工艺按照 GB 8656—1998 中的混炼方法 B 进行。初混炼在 1.57 L 的本伯里(Bambury)密炼机中进行, 初始温度 80℃, 转子转速 100 r·min⁻¹; 终炼及生胶包辊性测试在 XK-160 型开炼机上进行。

1.3 表征及分析测试

凝胶渗透色谱法(GPC)分析采用美国 Waters 公司 Maxims820 型液相凝胶渗透色谱仪。

玻璃化温度测试采用美国 TA 2910 型差热分析仪进行, 温度范围为-150~150℃, 升温速率为 10℃·min⁻¹。

热重分析(TGA)采用 CDR-4D 型热重分析仪进行, 温度范围为室温~600℃, 升温速率为 10℃·min⁻¹, 氮气氛围。

门尼粘度和门尼松弛采用北京友深电子仪器

厂 M 200E 型门尼粘度计测试, 试验温度 100 ℃, 松弛时间 120 s。

混炼胶的流变性能采用孟山都公司的毛细管流变仪测试, 毛细管直径为 0.0591 英寸(1.5 mm), 长径比 20 : 1, 试验温度 100 ℃, 柱塞 I, II, III 和 IV 段下压速度分别为 0.02(0.5), 0.2(5.1), 0.6(15.2)和 2(50.8)英寸·min⁻¹(mm·min⁻¹)。

硫化特性采用美国阿尔法(Alpha)公司 MDR 2000 型硫化仪分析测试。

硫化胶的动态力学性能采用美国 Rheometric Scientific 公司的 DMTA-IV 型粘弹谱仪测试, 试验温度范围 -70 ~ 100 ℃, 升温速率为 2 ℃·min⁻¹, 频率 10 Hz。

耐磨性能采用荷兰 VMI 公司的 LAT-100 磨耗试验机进行分析测试。

本工作中其它生胶、混炼胶和硫化胶性能的测试均按相应的国家标准或行业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 灰分、挥发分及油含量

生胶灰分、挥发分及油含量见表 2。从试验结果来看, SBR1723 的油含量略偏低(油含量优等品要求为 25.3% ~ 29.3%)。

表 2 生胶灰分、挥发分及油含量 %			
项 目	HSBR	SBR1712	SBR1723
灰分含量	0.10	0.14	0.09
挥发分含量	0.10	0.10	0.08
油含量	25.66	27.81	24.45

2.1.2 门尼粘度、门尼粘度差(ΔML)及门尼松弛性能

一般来说, 门尼粘度与聚合物的相对分子质量有关, 聚合物的相对分子质量大, 门尼粘度大; ΔML 与聚合物的长链支化度以及凝胶含量相关, ΔML 绝对值越大, 说明聚合物的支化度或者凝胶含量越高。门尼松弛参数则反映了橡胶加工性能的优劣, t_{70} (t_{80}) 为在负载应变条件下, 应力衰减 70%(80%)所需的时间, 对数线性回归直线的截距 k 和斜率 a 均可反映胶料加工性能的好坏, 而通过应力松弛面积能更好地衡量加工行为,

应力松弛面积 A 越大, 加工性能越差, 反之则越好。由于生胶分子空隙较多, 所以采用过辊法进行生胶门尼粘度的测试。生胶的门尼粘度、ΔML 及门尼松弛性能见表 3。

由表 3 可以看出, ΔML 的值为负, 表明门尼粘度是下降的; 国产充环保油 SBR 的加工效果不如充普通芳烃油的 SBR 及对比样品 SBR1723, 这说明该产品加工性能稍差, 应力松弛面积所反映情况也是如此。

表 3 生胶的门尼粘度、ΔML 及门尼松弛性能			
项 目	HSBR	SBR1712	SBR1723
门尼粘度 ML(1+4)100 ℃	58	51	47
门尼粘度 ML(1+1.5)100 ℃	60	56	54
门尼粘度 ML(1+15)100 ℃	49	41	37
ΔML	-11	-15	-17
门尼松弛参数			
t_{70}/s	4	5	5
t_{80}/s	6	6	6
k	52.0	46.1	43.0
a	-0.43	-0.42	-0.42
A	1306	1198	1117

注: ΔML=[ML(1+15)100 ℃]-[ML(1+1.5)100 ℃]

2.1.3 热分析

2.1.3.1 玻璃化温度

生胶的玻璃化温度见表 4。影响玻璃化温度的内因有分子链的柔顺性、几何结构和分子间的作用力等。分子链中引入苯基、联苯基、萘苯基等芳杂环后, 分子链的刚性增加, 玻璃化温度升高。SBR1712 苯基芳杂环含量较高, 所以其玻璃化温度向高温方向移动, 而 HSBR 和 SBR1723 的玻璃化温度相近。

表 4 生胶的玻璃化温度 ℃			
橡胶	玻璃化温度	橡胶	玻璃化温度
HSBR	-52.87	SBR1723	-53.69
SBR1712	-48.06		

2.1.3.2 热重分析

生胶热重曲线见图 1。从图 1 中可以看出, 各生胶的起始质量损失温度基本相同, 但 SBR1712 由于苯基芳杂环含量较高, 初期质量损失速度稍快, 随后三者质量损失过程趋于一致, 并无明显差异。

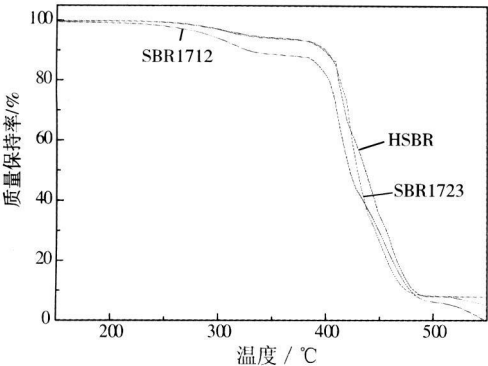


图 1 生胶热重曲线

2 1 4 GPC 表征

在 GPC 分析中,使用示差和紫外双检测器可以更深入地了解到有关产品质量或工艺的信息。在 254 nm 波长下,紫外检测器对苯环双键有最大程度的吸收,而对丁二烯不吸收,因此可以利用示差和紫外双检测器联用来检测丁苯共聚物中的苯环类物质的含量。因为本实验中胶料粘度过大,无法测得精确的试验数据,但可以得出如下基本结论: SBR1712 的多环芳烃含量高得多,并且相对分子质量较小,而两种充环保油的产品测试结果相同,表明 HSRB 与境外产品多环芳烃含量和相对分子质量相似。

2 2 混炼胶性能

2 2 1 门尼粘度和门尼焦烧时间

混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间见表 5。从中可以看出,与生胶门尼粘度相比,HSRB 混炼胶的门尼粘度只是稍有增加,而 SBR1712 和 SBR1723 混炼胶的门尼粘度则增加较多,但门尼粘度值都相差不大。 Δt_{30} 表征的硫化速度 SBR1712 稍快,其余两种混炼胶的硫化速度相近。

表 5 混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	HSRB	SBR1712	SBR1723
门尼粘度 ML(1+4)100 °C]	60	61	56
门尼焦烧时间(120 °C)			
t_5 / min	57	54	53
Δt_{30} / min	12	10	13

2 2 2 包辊性

SBR 的包辊性一般均无问题,在室温条件下所试 3 种胶样在开炼机上包辊良好,无起兜或破碎现象。3 种胶样的包辊性没有显著差异。

2 2 3 流变性能

通过混炼胶的流变性能可以预测胶料加工性能的好坏。在低剪切速率下,混炼胶的表观粘度(η_a)或剪切应力(τ)相对较高,有利于胶料保持挺性,在成型过程中不会有明显的变形;在高剪切速率下混炼胶的表观粘度或剪切应力相对较低,有利于提高胶料的压出速度并保持胶料的表面光洁度。混炼胶流变性能试验结果见图 2、图 3 和表 6 ($\dot{\gamma}$ 为牛顿剪切速率, γ 非牛顿剪切速率)。

图 2 为混炼胶的流变曲线,图 3 为混炼胶的粘度曲线。由混炼胶粘度曲线图可以看出各试验用胶表观粘度随非牛顿剪切速率变化的规律,同样也可以从混炼胶的流变曲线中看出各试验用胶的剪切应力随剪切速率的变化规律。对于门尼粘度相近但相对分子质量分布和支化度不同的胶料,在高剪切速率下,相对分子质量分布宽的表观粘度小,因为相对分子质量分布宽的胶料流动性大,表观粘度随剪切速率的增大而下降得很快。非牛顿流体的剪切速率值随相对分子质量的增大而向低剪切速率方向移动,即相对分子质量越大,剪切速率越低,因为相对分子质量大,松

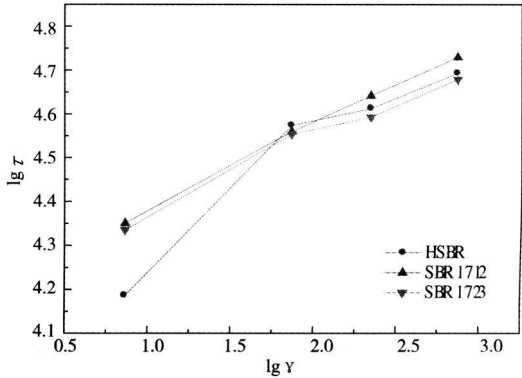


图 2 混炼胶流变曲线

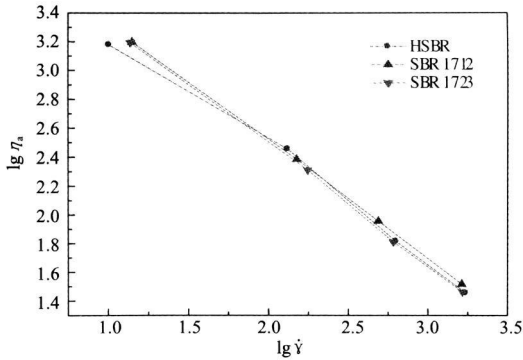


图 3 混炼胶粘度曲线

弛时间长,流动过程中不易松弛收缩,使这部分阻力减小,同时相对分子质量大,缠结点多,有些易解脱,使粘度下降。在相同的剪切速率下,SBR1712 的剪切应力最大,同时表观粘度较高,随着剪切速率的升高,其表观粘度下降很快,与其他两种胶料非常接近。高聚物熔体挤出时,如果剪切速率过大,超过极限值时,从口模出来的挤出物不再是平滑的,而会出现表面粗糙、起伏不平、有螺旋波纹、扭曲甚至为碎块状物,这种现象称为不稳定流动或熔体破裂。影响高聚物熔体弹性的因素有剪切速率、温度、相对分子质量及相对分子质量分布和流道的几何形状,试验中除了相对分子质量和相对分子质量分布外其余因素是相同的,所以在此只分析相对分子质量和相对分子质量分布的影响。相对分子质量大,或者相对分子质量分布宽,高聚物熔体弹性效应明显。在不同挤出速度下,国内两种试验用胶的挤出物外观光滑,且基本没有熔体破裂现象,而境外公司产品 SBR1723 混炼胶的挤出物表面光滑度稍差。

表 6 列出了流变试验中各试验用胶混炼胶在不同挤出速度下的出口膨胀率。

表 6 不同挤出速度 出口膨胀率 %			
挤出区段	HSBR	SBR 1712	SBR1723
I	18 4	20 7	21 5
II	21 7	22 1	21 9
III	24 3	22 4	24 5
IV	30 3	23 4	32 7

挤出膨胀现象是指熔体挤出口模后,挤出物的截面积比口模截面积大的现象,又称为巴拉斯效应。在相同实验条件下,聚合物相对分子质量大、分布窄,出口膨胀率大。此外,聚合物分子支化严重影响挤出物膨胀率,长支链支化聚合物的出口膨胀率大大增加。SBR1712 低相对分子质量部分较多,所以其出口膨胀率较小。出口膨胀率也表明充环保型芳烃油的 SBR 的低相对分子质量部分较少。

2 2 4 自粘性

混炼胶的自粘性试验结果见表 7。SBR1712 的自粘性较好,这可能与其填充的高芳烃油有关。HSBR 和 SBR1723 都是充环保型芳烃油,其自粘性相似。

表 7 混炼胶自粘性对比 N ° mm ⁻¹			
橡胶	粘合强度	橡胶	粘合强度
HSBR	0 099	SBR1723	0 111
SBR1712	0 478		

2 2 5 硫化特性

混炼胶的硫化特性数据见表 8。SBR1712 的硫化速度较快,其次是 HSBR。高芳烃油一般含有促进剂类物质,所以填充高芳烃油的 SBR1712 硫化速度较快,此外其相对分子质量较小,链活性较强,交联速度较快,所以硫化速度也会快一些。

表 8 混炼胶的硫化特性			
项 目	HSBR	SBR1712	SBR1723
$M_L/(N \cdot m)$	0 68	0 67	0 62
$M_H/(N \cdot m)$	1 88	2 10	2 07
t_{s1}/min	4 88	4 70	4 52
t_{10}/min	5 00	4 92	4 95
t_{50}/min	7 28	6 82	7 03
t_{90}/min	21 22	17 15	24 22
V_{cl}	6 12	8 03	5 08

2 3 硫化胶性能

2 3 1 物理性能

硫化胶的应力-应变性能和其它物理性能见表 9。可以看出, SBR1712 的压缩温升较高、回弹值较小,这应该是多环芳烃含量高导致的结果。SBR1723 的屈挠龟裂性能最好,其次是 HSBR。其它性能相差不大。

2 3 2 动态力学性能

硫化胶的动态粘弹谱如图 4、图 5 所示。图 4 为硫化胶储能模量(E')与温度的关系曲线,图 5 为硫化胶损耗因子($\tan \delta$)与温度的关系曲线。SBR1712 中芳烃含量高,所以其玻璃化温度较高。此外内耗的大小与高聚物本身的结构有关,刚性分子(指主链)的内耗较小,柔性分子(指主链)的内耗较大,相对分子质量小的(主分子链较短)刚性大,所以相同形变下 SBR1712 硫化胶的内耗值要比其他两种硫化胶小,两种环保型 SBR 硫化胶在相同形变下的储能模量值和内耗值相近。

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、转向性和耐磨性等均取决于轮胎所用材料的动态力学性能。胶料的动态力学性能可以用来

预测和评估其作为轮胎材料的使用性能。表 10 列出了根据动态力学性能测试结果所预测的轮胎胎面胶的使用性能。从表 10 可以看出,在与境外

产品 SBR1723 滚动阻力相当的情况下,HSBR 有相对较高的抗湿滑性能,并且其胎面胶耐磨性能与 SBR1712 相当。

表 9 硫化胶的物理性能测试结果

性 能	HSBR			SBR1712			SBR1723		
硫化时间(145 ℃)/ min	35			35			35		
邵尔 A 型硬度/ 度	62			64			64		
300%定伸应力/ M Pa	14 0			13 3			14 6		
拉伸强度/ M Pa	19 2			21 7			19 5		
拉断伸长率/ %	399			467			380		
撕裂强度(直角型)/ (k N · m ⁻¹)	46			48			45		
回弹值/ %	38			34			38		
阿克隆磨耗量/ cm ³	0 110			0 093			0 145		
压缩升热(4 45 mm, 1 M Pa, 55 ℃)									
温升/ ℃	32 4			35 5			31 2		
永久变形/ %	4			5			5		
达到裂口级别时屈挠次数/ 万次									
无		31 5	39 0	21 0	4 5	22 5	51 0	51 0	22 5
1 级	1 5	33 0	40 5						
2 级					6 0				
3 级				22 5					24 0
4 级									
5 级									
6 级	3 0	34 5	42 0	24 0	7 5	24 0			25 5

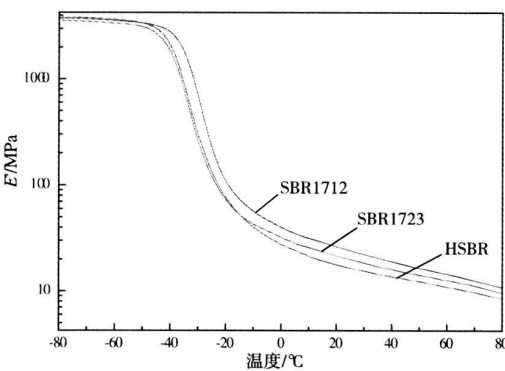


图 4 储能模量与温度的关系曲线

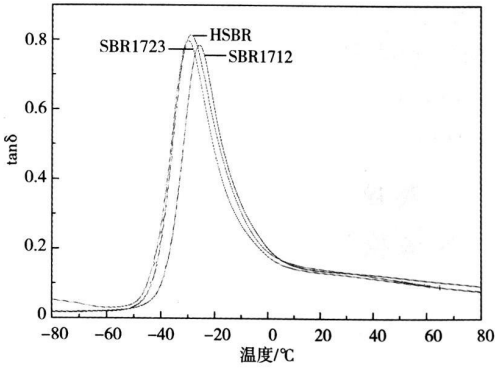


图 5 损耗因子与温度的关系曲线

表 10 胎面胶特性与粘弹谱参数

胎面胶特性	粘弹性参数	参数预期方向	试验数据		
			HSBR	SBR 1712	SBR 1723
滚动阻力	$\tan \delta(60\text{ }^{\circ}\text{C})$	低	0.098 23	0.109 17	0.095 61
湿牵引性与湿操纵性	$\tan \delta(0\text{ }^{\circ}\text{C})$	高	0.191 25	0.201 13	0.178 36
耐磨性	玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$	低	-29.00	-26.30	-30.33

2 3 3 磨耗性能和抗湿滑性能

耐磨性和滚动阻力、牵引性并列为轮胎的三大重要使用性能。硫化胶的磨耗本质上取决于生胶、交联结构网络和由填料类型及填充量确定的超分子结构网络,然而磨耗是一个很复杂的物理性能,测试仪器和测试条件不同,磨耗试验结果也会不同。表 11 为采用 LAT-100 室内磨耗机测试得到的胎面胶的磨耗量与耐磨性的比较。可以看出,无论是在比较温和的条件下还是在苛刻的条件下,国产充环保油的 SBR 硫化胶的耐磨性均优于充高芳烃油的 SBR 硫化胶。

表 12 为采用 LAT-100 室内磨耗机测得的抗湿滑性能数据,可以看出两种充环保油的 SBR 硫化胶的抗湿滑性能相近,而充高芳烃油的 SBR1712 硫化胶抗湿滑性能稍好。

2 3 4 老化性能

三种硫化胶老化前后性能比较见表 13。可以看出,HSBR 硫化胶的老化性能与境外产品 SBR1723 硫化胶相当,拉伸强度保持性甚至更好,但两种充环保油的 SBR 硫化胶拉伸伸长率保持率稍低于充高芳烃油的 SBR1712 硫化胶。

3 结论

国产充环保油的 SBR 的加工性能和物理性能与境外产品 SBR1723 相似,与填充高芳烃油的 SBR1712相比仍稍逊一筹,这可能是因为所充环

表 11 LAT-100 室内磨耗机测得的磨耗量
与耐磨性比较

项 目	HSBR	SBR1712	SBR1723
条件 1 磨耗量/(g·km ⁻¹)	0 347	0 363	0 432
条件 1 耐磨性比较	0 994	0 950	0 798
条件 2 磨耗/(g·km ⁻¹)	1 152	1 258	0 940
条件 2 耐磨性比较	1 042	0 954	1 277

注:条件 1 为速度 10 km·h⁻¹,倾角 9°,模拟轮胎的综合使用条件;条件 2 为速度 25 km·h⁻¹,倾角 16°,模拟轮胎的苛刻使用条件。

表 12 LAT-100 室内磨耗机测得的抗湿滑性能 %

橡胶	抗湿滑性	橡胶	抗湿滑性
HSBR	0 88	SBR1723	0. 87
SBR1712	0 90		

表 13 硫化胶老化前后性能比较

项 目	HSBR	SBR1712	SBR1723
老化前拉伸强度/MPa	19 2	21 7	19 5
老化后拉伸强度/MPa	18 3	19 6	17 2
拉伸强度变化率/%	- 5	- 10	- 12
老化前拉伸伸长率/%	399	467	380
老化后拉伸伸长率/%	278	366	264
拉伸伸长率变化率/%	- 30	- 22	- 31

保型芳烃油与橡胶的相容性不及高芳烃油。但是与 SBR1712 相比,充环保型芳烃油 SBR 制造的胎面胶性能良好,耐磨性较高,滚动阻力较低,只是抗湿滑性能稍差。充环保型芳烃油 SBR 作为国内首次开发的环保、并且性能优异的新胶种,应该有很好的市场发展前景。

英国 PYReco 公司推广 废旧轮胎循环回收热解技术

一家名为 PYReco 的英国公司将推广其研发的回收利用废旧轮胎的闭路循环热解技术。该公司日前与 Metso 矿物公司签订了一份协议,到 2010 年年底建成一座废旧轮胎连续化热解装置并投入运行。Metso 矿物公司是世界上主要的特种矿物加工工程承包商,隶属芬兰 Metso 集团。

该项目旨在把废旧轮胎转化为可再利用的材料。连续化热解装置的安装地已定在英格兰提斯谷南部的生态工业园(STEP),每年可回收处理废旧轮胎 6 万 t(相当于 750 万条轮胎)。该装置

还能处理来自其它橡胶材料,包括胶带、胶管、挡风玻璃密封围条、刮水器胶片、挡泥胶片和橡胶地垫。

热解工艺利用外来热源使得轮胎发生降解,热解室处于无氧状态,废轮胎发生分解,生成可燃性气体和油以及焦炭状物质和钢丝的混合物。通过分离、进一步提炼,即制成钢丝、炭黑、油、气。由于该过程是在密闭的空间内进行的,因此不会排放出气态或液态有害物质。

PYReco 公司称,该项目有助于减少诸如生产炭黑、炼钢以及发电所产生的温室气体排放,而最大的经济效益将来自于可回收的炭黑和钢丝。通常,每生产 1 t 炭黑需要燃烧 1.4 t 油。据称,欧洲的废旧轮胎循环利用可节约 600 万桶石油,每年可减少排放 70 万 t 二氧化碳。 朱永康