填充环保型芳烃油的溶聚丁苯橡胶性能研究

邵峰¹, 张新军², 周志峰², 马维德²

(1. 中国石化北京燕山石油化工公司研究院, 北京 102500; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:与填充高芳烃油的胶料相比, 填充环保型芳烃油 VIVATEC 500 的胶料加工性能更好, 并且在耐磨、耐热老化、压缩生热方面也表现出一定的优势, 因此采用环保型芳烃油 VIVATEC 500 代替高芳烃油是完全可行的。

关键词:溶聚丁苯橡胶, 环保型芳烃油, 高芳烃油

充油丁苯橡胶填充的普通高芳烃油内含有萘、菲等稠环芳烃化合物, 早在 20 世纪 70 年代就有研究表明稠环芳烃化合物有致癌性。随着环保的呼声越来越高, 有些国家和地区规定在橡胶制品中限制使用稠环芳烃化合物含量较高的高芳烃油及填充该油的橡胶。将于 2010 年 1 月 1 日实施的欧盟 2005/43/EC 第 3(2) 条款要求产品中使用的油品必须符合该要求。日本将在同一时间内将此作为法规执行, 美国及中国等也会越来越重视环保。中国石化北京石油化工公司研究院在溶聚丁苯橡胶(SSBR)中进行了湿法环保型芳烃油(TDAE)的应用研究工作, 所用填充油为 VIVATEC 500。为了考察该填充油对胶料性能的影响, 在实验室测试其基本性能, 并与高芳烃油进行对比。

1 实验

1.1 原材料

主要原材料为以某牌号溶聚丁苯胶乳分别用湿法填充环保型芳烃油 VIVATEC 500 和高芳烃油 N28 的两种 SSBR, 分别以 V500 和 DAE 作为代号。其余材料为市售常用产品。所用填充油的物理性能见表 1。

VIVATEC 500 芳烃含量稍低, 并且不含胶质, PCA 含量为 2.6%。二者链烷烃含量相近, 但 VIVATEC 500 环烷烃含量较高。

表 1 填充油的物理性能

项 目	VIVATEC 500	N28
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	19.6	27.54
VGC	0.887	>0.94
折光率(20℃)	1.5281	1.5702
PCA 含量/%	2.6	
倾点/℃	24	10
闪点/℃	271	228
碳型分布/%		
C _A	25	40
C _N	31	30.4
C _P	44	29.6

1.2 配方

SSBR 137.5, 氧化锌 3, 硫黄 1.75, 硬脂酸 1.7, 工业参比炭黑 68.75, 促进剂 NS 1.38。

1.3 混炼工艺

胶料的混炼工艺按照 GB/T 8656—1998 中的混炼方法 B 进行, 即初混炼用密炼机, 终混炼用开炼机。初混炼在 1.57 L 的 Bambury 密炼机中进行, 初始温度 80℃, 转子转速 80 r·min⁻¹; 终混炼在 XK-160 型开炼机上进行。

1.4 试验仪器及设备

(1) 门尼粘度和门尼松弛参数: 采用北京友深电子仪器有限公司 M200E 型门尼粘度计测试, 试验温度 100℃, 松弛时间 120 s。(2) 硫化特性: 采用北京友深电子仪器有限公司 C200E 型硫

化仪分析测试。(3)动态力学性能:采用美国 Rheometric Scientific™公司的 DMTA-V 型粘弹谱仪测试,试验温度范围-70~100 ℃,升温速率 5 ℃·min⁻¹,频率10 Hz。(4)滚动阻力:采用北京万汇一方科技有限公司 RSS-II 橡胶滚动阻力试验机进行测试。(5)耐磨性能:采用荷兰 VMI 公司的 LAT-100 磨损试验机进行分析。其他均按照国家有关标准进行。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

表 2 为生胶的门尼粘度与门尼松弛参数。门尼松弛参数反映了橡胶加工性能的优劣。 t_{80} (t_{90}) 为在负载应变下,应力衰减 80% (90%) 时所需的时间,它与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,而应力松弛面积则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。二者相差不大,加工难易程度相当。

表 2 生胶的门尼粘度和门尼松弛参数

项 目	DAE	V500
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	39	37
门尼松弛参数		
t_{80}/s	8	8
t_{90}/s	12	11
a	-1.1	-1.1
k	34.6	36.5
A	131	139

从表 2 可以看出,V500 胶料的门尼粘度略低,这是因为芳烃含量低的油品表现出很高的油效应(油填充量每增加 1% 时充油胶门尼粘度下降的数值)。其原因之一是油品的粘度低;另外,在充油胶中,填充油与橡胶分子链之间属于物理吸附作用,油在橡胶分子链中起着稀释隔离作用,使分子链间的作用力减小,表现为门尼粘度 [ML(1+4)100 ℃] 减小,或者说相同充油量下,饱和烃含量较高的油品油效应较大的原因是饱和烃含量高的油品与不饱和橡胶的相容性较差,即油与大分子链的结合较弱,起到了更明显的“润滑

作用”。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 门尼粘度

表 3 为混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数。从试验结果来看,混炼后两种胶料的门尼粘度均有一个门尼升值效应,并且增幅相同,但是 DAE 胶料仍稍高。

2.2.2 硫化特性

油品中的胶质含量和芳烃含量对充油 SSBR 的硫化速度有明显的影响,随着油品中胶质含量和芳烃含量的增加,胶料的硫化速度加快。油品中的胶质之所以能促进充油 SSBR 硫化,主要是因为胶质成分中含有能促进硫化反应的氮碱化合物。表 4 为胶料的硫化特性。VIVATEC 500 中是不含胶质的,并且其芳烃含量低,所以 V500 胶料硫化速度慢,但是焦烧时间较短,这是一个奇怪或说值得注意的现象。此外,从硫化仪最小转矩看出 V500 胶料流动性稍好,但是二者之间的差距并不明显。

表 3 混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数

项 目	DAE	V500
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	67	65
门尼松弛参数		
t_{80}/s	7	6
t_{90}/s	10	10
a	-0.9	-0.9
k	63	60
A	387	368

表 4 胶料的硫化特性

项 目	DAE	V500
门尼焦烧时间		
$t_5/\min$	57	51
$\Delta t_{30}/\min$	8	9
硫化仪		
$F_L/(N \cdot m)$	0.885	0.855
$F_{max}/(N \cdot m)$	2.270	2.180
$t_{a1}/\min$	5.77	5.35
$t_{90}/\min$	8.87	8.68
V_{cl}	32.26	30.03

2.3 硫化胶性能

2.3.1 生热性能

表5为硫化胶的物理性能。从试验结果来看,两种胶料仅在阿克隆磨耗量与压缩生热方面有一定的区别,表明环保型芳烃油 VIVATEC 500 的填充效果非常接近高芳烃油。油品中胶质和

芳烃含量对充油 SSBR 的生热有明显影响,充油胶的压缩生热随油品中胶质和芳烃含量的增加呈线性上升趋势。充油胶的耐磨性能随油品中烷烃含量的增加而改善,随芳烃与胶质总含量的增加而变差,所以 DAE 的压缩生热较高,耐磨性能较差。

表5 硫化胶的物理性能

项 目	DAE			V500		
硫化时间(145℃)/min	25	35	50	25	35	50
邵尔 A 型硬度/度	62	62	63	62	62	62
100%定伸应力/MPa	2.33	2.36	2.44	2.39	2.40	2.46
300%定伸应力/MPa	9.99	10.4	10.5	10.5	10.7	10.9
拉伸强度/MPa	18.6	18.8	19.0	17.7	18.6	17.6
拉断伸长率/%	469	484	442	508	496	495
永久变形/%	9	8	6	7	8	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		52			52	
阿克隆磨耗量/cm ³		0.221			0.186	
压缩温升						
终动压缩率/%		11.2			11.6	
温升/℃		39.3			37.9	
变形/%		4.6			3.8	
回弹值 ¹⁾ /%		37			38	

注:1)硫化时间 40 min。

2.3.2 动态疲劳性能

硫化胶的屈挠龟裂性能见表6。可以看出两种胶料并没有明显的差异。但一般情况下,芳烃含量太高不利于硫化胶屈挠性能的改善。

2.3.3 热老化性能

硫化胶的热老化性能见表7。V500 硫化胶的耐热老化性能稍好,但只是体现在拉断伸长率方面。因为 VIVATEC 500 填充油极性稍低,饱

表7 硫化胶的热老化性能

项 目	DAE	V500
邵尔 A 型硬度/度		
老化前	62	62
老化后	68	68
变化值	+6	+6
拉断伸长率/%		
老化前	484	496
老化后	317	360
变化率/%	-35	-27
拉伸强度/MPa		
老化前	18.8	18.6
老化后	16.6	16.3
变化率/%	-12	-12

和度较高,稳定性好,但是油品对橡胶的热老化性能影响并不明显。

2.3.4 滚动阻力

表8所示为硫化胶的滚动阻力和动态变形。两种胶料的滚动阻力相差不大。

表6 硫化胶的屈挠龟裂性能 万次

裂口级别	DAE			V500		
	1	2	3	1	2	3
0	—	1.5	15	—	42	1.5
1	1.5	—	—	1.5	—	—
2	25.5	—	—	4.5	—	—
3	—	—	16.5	—	43.5	—
4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	45	—
6	34.5	3	18	6	46.5	3

表 8 硫化胶的滚动阻力和动态变形

项 目	DAE	V500
滚动阻力/(J·rev ⁻¹)	1.93	1.91
动态变形/mm	33.53	42.93

2.3.5 室内磨耗试验

LAT-100 室内磨耗机是荷兰 VMI 公司生产的用于测试硫化胶在一定条件下的耐磨耗性能及湿路面牵引性能或安全性能的试验仪器。硫化胶的耐磨性能和抗湿滑性能试验结果分别见表 9 和 10。从表 9 和 10 中可以看出, V500 胶料耐磨性能较好, 2 种胶料抗湿滑性能相当。

3 结论

综合试验结果, 从胶料各方面性能来看, 采用环保型芳烃油 VIVATEC 500 代替高芳烃油是完

表 9 硫化胶的磨耗性能

项 目	DAE	V500
综合条件下磨耗量/(g·km ⁻¹)	0.309	0.289
耐磨指数	93.5	100
苛刻条件下磨耗量/(g·km ⁻¹)	1.630	1.570
耐磨指数	96.3	100

注: 条件 1 为速度 10 km·h⁻¹, 倾角 9°, 模拟轮胎在综合使用条件下的平均磨耗水平; 条件 2 为速度 25 km·h⁻¹, 倾角 16°, 模拟轮胎在苛刻条件下的磨耗水平。

表 10 抗湿滑性能测试结果

项 目	湿滑因数
DAE	0.775
V500	0.781

全可行的, 充油胶的加工性能更好, 并且在耐磨、热老化、压缩生热性能方面还表现出一定的优势。

米其林在中国等的新厂 将于 2012 年投产

米其林集团公司计划 2012 年前投资 7 亿欧元(折合 6.1 亿英镑或 9.89 亿美元), 在中国建设一家乘用车/载重汽车轮胎厂, 新厂厂址定在沈阳——米其林在此地已经有一家轮胎厂。新厂建成后, 米其林在中国的年生产能力将翻一番。

2009 年, 米其林从双钱集团股份有限公司、上海闵行联合发展有限公司收购了上海米其林回力轮胎股份有限公司 30% 股权, 从而全面掌控了上海米其林回力轮胎股份有限公司。目前, 米其林在中国拥有 2 家工厂, 日生产能力估计已达到 2.8 万条轮胎。

米其林还计划投资 3 亿欧元(折合 2.61 亿英镑或 4.23 亿美元), 在巴西勒森德建设一家绿色乘用车轮胎厂, 并于 2012 年年初投产。

此外, 米其林已公开建设印度泰米尔纳德邦 Chennai 轮胎厂的一些详情。该厂投资额度为 5.8 亿欧元(折合 5.05 亿英镑或 8.18 亿美元), 定位为“专注于国内市场的世界级工厂”, 生产绿色轮胎(包括载重轮胎和工程机械轮胎), 将有员工 1500 人, 预定 2012 年年底投产。 邓海燕

台湾正新集团将在重庆 建大陆最大生产基地

世界十大轮胎巨头之一的台湾正新集团, 近期将在重庆长寿晏家工业园区建设生产基地。

2011 年 6 月之前, 正新集团将投资 10 亿美元在长寿建设年产 1200 万条轮胎(包括 1000 万条半钢子午线轮胎和 200 万条全钢子午线轮胎)的生产基地, 届时将为三峡库区提供 7000 多个就业岗位。

正新集团是世界十大轮胎企业之一, 也是台湾最大的轮胎公司, 拥有玛吉斯轮胎、正新轮胎、樱花轮胎三大知名品牌, 产品销往全球 170 多个国家和地区, 年产值达 200 亿元。

正新集团在中国大陆、中国台湾、泰国和越南等地共设立了 12 个轮胎生产基地, 其中在大陆的生产基地已有 5 个。长寿基地将是正新集团在中国大陆设立的第 6 个生产基地, 也是大陆最大的轮胎生产基地。

该项目总投资 10 亿美元, 占地 900 亩, 预计 2010 年 5 月开工, 2011 年 6 月投产。该项目建成后, 年产值将达 90 亿元。 明 月