

环保油对丁苯橡胶性能的影响

聂万江

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究环保油对丁苯橡胶(SBR1500 和 SBR1500/SBR1516 并用胶)性能的影响。结果表明,环保油代替芳烃油后,SBR1500 的定伸应力、拉伸强度相近,硬度、拉断伸长率、撕裂强度稍低,回弹性略有提高,压缩疲劳试验的温升下降、永久变形变小;硫化胶的硬度、拉伸强度、定伸应力提高,拉断伸长率、撕裂强度降低,回弹性降低、压缩疲劳试验的温升下降、永久变形减小,耐热老化性能相近,抗湿滑性能改善,滚动阻力增大,耐磨性能略差。

关键词:丁苯橡胶;环保油;芳烃油;抗湿滑性能;滚动阻力;磨损性能

轮胎行业普遍使用的芳烃油(DAE)中含有大量对人体有害的多环芳烃(PCA)。欧洲橡胶工业联合会(BLIC)和国际合成橡胶生产者协会(IISRP)已经规定从 2010 年 1 月 1 日起在轮胎生产中全面禁用 DAE。美国、日本都制定了限制在轮胎中使用芳烃油以及禁止销售使用芳烃油轮胎的期限。目前可以替代 DAE 的安全油品称之为环保油,使用环保油替代 DAE 可降低胶料滚动阻力,但同时不可避免地致使胶料抗湿滑性能变差,因此可考虑在生胶体系中并用抗湿滑性能较好的胶种来改善胶料的抗湿滑性能。

SBR1516 为结合苯乙烯含量高的非污染型丁苯橡胶(SBR),除具备普通充油 SBR 加工性能好、生热低、低温屈挠寿命长、牵引性能佳的特点外,还具有卓越的耐磨性能、抗湿滑性能,其与 SBR1500 并用可用于轮胎胎面胶;另外,SBR1516 还可用于胶管、胶带等领域。本研究以 DAE 为对比样,以胎面胶配方为试验配方,研究环保油对 SBR1500 和 SBR1500/SBR1516 并用胶性能的影响,以期环保油的推广应用和解决环保油替代芳烃油时抗湿滑性能降低问题提供积累经验。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR1500 和 SBR1516,中国石化齐鲁石化公司橡胶厂;炭黑 N234,青岛德固赛化学有限公司;DAE 以及环保油 N840,N20,NK,FLEX,国外产品;环保油 SX500,国产产品。

1.2 胶料配方及试样制备

胶料配方见表 1。胶料初炼在美国 FARREL 公司 BR1600 型密炼机上进行,终炼(加硫黄)在开炼机上进行。

1.3 性能测试

性能测试按相应国家或行业标准进行,采用美国阿尔法科技有限公司的 M2000 型门尼黏度计、MDR2000 型硫化仪、RPA2000 橡胶加工分析仪测定门尼黏度、硫化特性、工艺性能;采用 Instron 公司橡胶应力-应变试验机测定强力性能;采用荷兰 VMI 公司 LAT-100 型磨耗试验机测定磨耗性能;采用美国 Rhometric Scientific 公司 DMTA Mark V 型动态黏弹谱仪测定动态黏弹性能。

2 结果与讨论

2.1 油品理化性能

试验所用环保油和 DAE 的理化性能见表 2。

表 1 胶料配方 份

组 分	配方编号										
	A1	AB1	A2	AB2	A3	AB3	A4	AB4	A5	AB5	A6
SBR1500	100	70	100	70	100	70	100	70	100	70	100
SBR1516	0	30	0	30	0	30	0	30	0	30	0
炭黑 N234	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CZ	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
N840	37.5	37.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N20	0	0	37.5	37.5	0	0	0	0	0	0	0
NK	0	0	0	0	37.5	37.5	0	0	0	0	0
FLEX	0	0	0	0	0	0	37.5	37.5	0	0	0
SX500	0	0	0	0	0	0	0	0	37.5	37.5	0
DAE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37.5
其它	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
合计	228.3	228.3	228.3	228.3	228.3	228.3	228.3	228.3	228.3	228.3	228.3

表 2 环保油和 DAE 的理化性能

项 目	环保油					DAE
	N840	N20	NK	FLEX	SX500	
密度/(Mg·m ⁻³)	0.924	0.921	0.913	0.915	0.950	1.013
黏度(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	37.0	—	—	189.9	410.0	1170.0
黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	19.20	22.63	18.94	14.71	18.80	25.40
PCA 含量/%	2.0	1.7	1.0	<2.9	<2.8	<3.0
闪点/℃	245.0	239.0	244.5	262.0	272.0	201.0
苯胺点/℃	96.0	99.0	102.5	92.2	68.0	25.8
碳型分析						
C _A /%	12	—	—	11	25	>35
C _N /%	34	—	—	62	30	20~40
C _P /%	54	—	—	27	45	20~35

注:数据由厂家提供。C_A,C_N,C_P 分别为芳烃含量、环烷烃含量、石蜡烃含量。

可以看出:环保油的密度、黏度、PCA 含量、芳烃含量低于 DAE,闪点、苯胺点高于 DAE;环保油的 PCA 含量均小于 3%,符合现行标准。

2.2 未硫化胶性能

混炼胶的门尼黏度、门尼焦烧时间及硫化特性见表 3。可以看出:用环保油替代芳烃油后,SBR1500 混炼胶的门尼黏度降低,门尼焦烧时间延长(除 A4 配方混炼胶外),操作安全性能更好。使用环保油的胶料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,胶料的门尼黏度增大,这是由于 SBR1516 相对分子质量较大的缘故;焦烧时间和 *t*₉₀ 呈延长趋势,*M*_H 和 *M*_L 增大,操作安全性较好。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶物理性能见表 4(硫化条件为 151℃×30 min)。可以看出:使用环保油替代芳烃油后,SBR1500 硫化胶的定伸应力、拉伸强度变化不大,硫化胶的硬度、拉断伸长率、撕裂强度降低,回弹值稍大,压缩疲劳试验的温升下降、永久变形减小;使用环保油的胶料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,胶料的硬度提高,定伸应力、拉伸强度增大,拉断伸长率、撕裂强度降低,回弹值减小,压缩疲劳试验的温升下降、永久变形减小。

2.3.2 热老化性能

硫化胶的热老化性能见表 5(热老化条件

表3 混炼胶的门尼黏度、门尼焦烧时间及硫化特性

项 目	配方编号										
	A1	AB1	A2	AB2	A3	AB3	A4	AB4	A5	AB5	A6
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	42.70	52.44	42.04	50.92	41.45	50.54	42.94	49.23	46.67	53.31	48.56
门尼焦烧时间(127℃)											
t_5/min	41.56	49.18	42.38	45.14	42.11	43.32	39.43	42.16	42.03	49.09	40.58
t_{35}/min	47.43	54.58	48.55	51.55	48.32	50.10	45.44	48.29	47.45	55.01	46.21
硫化仪数据(151℃)											
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.01	2.37	1.89	2.23	1.83	2.26	1.87	2.06	2.18	2.54	1.98
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.74	14.98	13.55	13.94	13.67	13.95	13.52	13.70	14.06	14.65	13.94
t_{s1}/min	8.24	7.58	8.28	9.01	8.55	8.54	8.21	9.04	9.33	11.09	8.56
t_{s2}/min	10.06	11.19	10.19	10.43	10.35	10.34	9.54	10.31	10.37	12.25	10.11
t_{10}/min	8.55	9.36	9.00	9.33	9.26	9.23	8.48	9.27	9.52	11.33	9.21
t_{90}/min	22.24	25.41	23.01	24.06	23.52	24.37	21.32	23.53	22.09	25.58	21.41

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号										
	A1	AB1	A2	AB2	A3	AB3	A4	AB4	A5	AB5	A6
邵尔 A 型硬度/度	71	72	71	73	70	71	70	71	71	72	72
100%定伸应力/MPa	2.08	2.39	2.12	2.72	2.18	2.67	2.13	2.80	2.07	2.19	2.12
300%定伸应力/MPa	11.03	12.67	10.90	13.58	10.91	13.05	10.63	12.93	10.27	11.06	10.20
拉伸强度/MPa	17.98	19.45	17.82	18.61	17.22	17.94	17.19	18.19	17.46	20.07	17.61
拉断伸长率/%	484	448	471	425	459	407	471	424	499	456	512
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	27	23	24	22	26	23	23	21	29	29	32
回弹值/%	17	16	17	16	17	16	18	17	16	16	16
压缩疲劳试验											
温升/℃	38.8	36.5	40.1	37.9	40.7	35.6	40.7	34.1	42.8	40.4	47.5
永久变形/%	18.7	12.8	20.6	12.0	19.7	16.0	19.4	11.5	21.7	12.7	21.95

表5 硫化胶的热老化性能

项 目	配方编号										
	A1	AB1	A2	AB2	A3	AB3	A4	AB4	A5	AB5	A6
100%定伸应力/MPa											
老化前	2.08	2.39	2.12	2.72	2.18	2.67	2.13	2.80	2.07	2.19	2.12
老化后	5.31	4.82	4.72	5.57	4.37	5.28	4.21	5.37	4.22	4.81	3.95
变化率/%	155.38	101.7	122.6	104.8	100.5	97.8	97.7	91.8	103.9	119.6	86.3
拉伸强度/MPa											
老化前	17.98	19.45	17.82	18.61	17.22	17.94	17.19	18.19	17.46	20.07	17.61
老化后	17.78	18.01	17.03	17.37	15.91	17.37	16.88	16.73	16.39	17.12	16.46
变化率/%	-1.11	-7.40	-4.43	-6.66	-7.61	-3.18	-1.80	-8.03	-6.13	-14.70	-6.53
拉断伸长率/%											
老化前	484	448	471	425	459	407	471	424	499	456	512
老化后	269	281	274	261	269	260	309	261	310	272	352
变化率/%	-44.4	-37.3	-41.8	-38.6	-41.4	-36.1	-34.4	-38.4	-37.9	-40.4	-31.3

为 100℃×48 h)。可以看出:使用环保油替代芳烃油后,SBR1500 硫化胶的拉断伸长率变化率大,耐热老化性能变差。使用环保油的胶

料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,硫化胶的耐热老化性能则有一定改善(除 A5 配方硫化胶外)。

2.3.3 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能采用 DMTA Mark V 型动态黏弹谱仪测试,以单悬臂梁工作方式、动态温升模式进行,测试频率 10 Hz。试样尺寸为 15 mm×8 mm×2 mm。试样用液氮冷却到 -50 ℃,停温 2 min,升温至 120 ℃(升温速率 2 ℃·min⁻¹)。硫化胶的动态力学性能测试结果见图 1~5 和表 6($\tan\delta$ 为损耗因子)。可以看出:使用环保油品替代 DAE 后,SBR1500 硫化胶的玻璃化温度向低温方向移动,这是由于环保油的

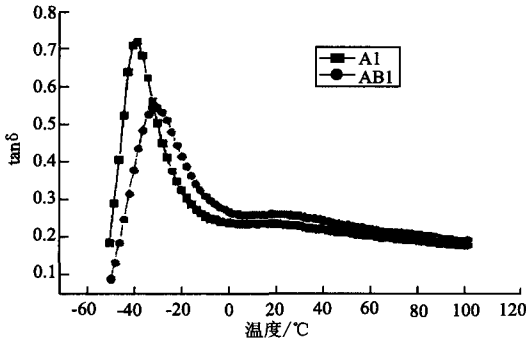


图 1 N840 硫化胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系

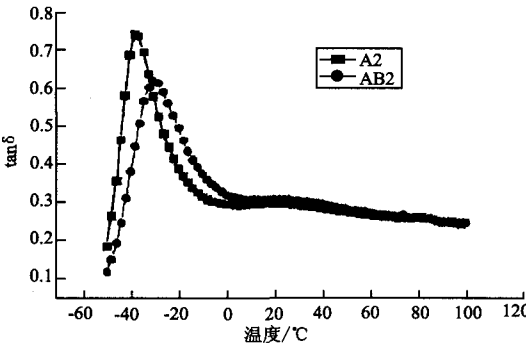


图 2 N20 硫化胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系

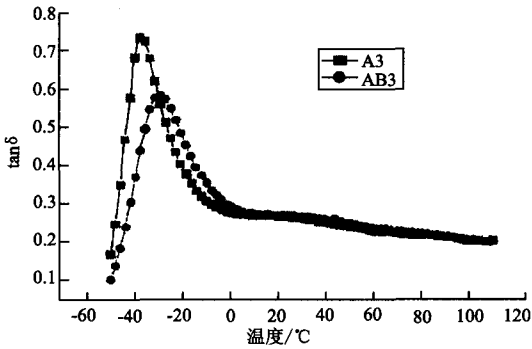


图 3 NK 硫化胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系

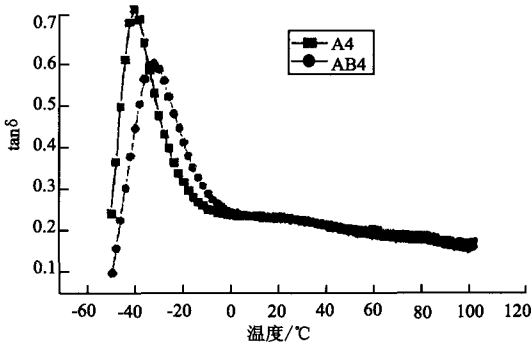


图 4 FLEX 硫化胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系

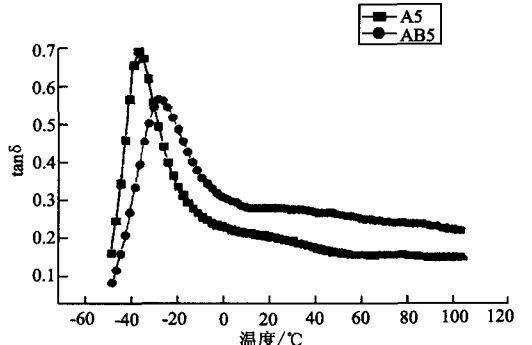


图 5 SX500 硫化胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系

表 6 硫化胶的主要动态力学性能参数

项 目	配方编号										
	A1	AB1	A2	AB2	A3	AB3	A4	AB4	A5	AB5	A6
60 ℃ 的 $\tan\delta$	0.203	0.219	0.206	0.214	0.202	0.205	0.214	0.204	0.224	0.227	0.232
0 ℃ 的 $\tan\delta$	0.238	0.266	0.237	0.264	0.254	0.265	0.250	0.256	0.253	0.277	0.242
玻璃化温度/℃	-38.0	-31.0	-37.8	-30.1	-37.9	-30.0	-40.0	-32.0	-36.0	-29.9	-35.0

极性物质含量低的缘故;60 ℃ 的 $\tan\delta$ 较低,符合降低轮胎滚动阻力的要求。SBR1500 与 SBR1516 并用后,硫化胶的玻璃化温度向高温方

向移动,这是因为 SBR1516 的刚性基团苯乙烯含量较大,且侧基体积大,妨碍分子链内旋转的缘故; $\tan\delta$ 与温度的关系曲线峰宽有所扩大,

这主要是由于环保油与相对分子质量较大的 SBR1516 相容性较差的缘故;玻璃化转变峰降低,这可能是由于炭黑分散性变差,被填料聚集体包容的橡胶多,参与玻璃化转变的橡胶少导致的;60 ℃ 和 0 ℃ 的 $\tan\delta$ 呈增大趋势,说明滚动阻力增大,抗湿滑性能提高,但滚动阻力增大不很明显,而抗湿滑性能则有较明显改善。

硫化胶的抗湿滑性能受温度、运动速度和胶料硬度的影响,是润滑和动态黏弹性共同作用的结果,因而仅采用动态黏弹性能表征胶料的抗湿滑性能是不够的,需要辅助验证试验。本研究采用 LAT-100 型磨耗试验机测试硫化胶的湿滑性能,测试条件为:摩擦盘 Corundum 180,负载 75 N,速度 $1.5 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,温度 20 ℃,抗湿滑性能用侧力因数(μ)表征:

$$\mu = F_s / F_L$$

式中, F_s 为侧滑力, F_L 为负荷。

硫化胶的湿滑性能测试结果见表 7。可以看出:用环保油替代 DAE 后,硫化胶的抗湿滑性能变差。使用环保油的胶料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,硫化胶的抗湿滑性能有不同程度的提高。

表 7 硫化胶的湿滑性能

配方编号	μ	配方编号	μ
A1	0.9047	AB1	0.9074
A2	0.9078	AB2	0.9108
A3	0.9068	AB3	0.9095
A4	0.9023	AB4	0.9037
A5	0.9074	AB5	0.9211
A6	0.9214		

2.3.4 磨耗性能

耐磨性能表征摩擦力作用下硫化胶表面抵抗磨损的能力。橡胶磨损比金属的磨损复杂得多,它不仅与使用条件、产品结构有关,而且与橡胶的物理性能、力学性能、化学性质密切相关,不同仪器、不同试验条件下测得的磨耗性能结果不同。本研究采用 LAT-100 型磨耗试验机测试硫化胶磨耗性能,试验所用摩擦盘为 Corundum 60,负载为 75 N,预磨条件为:倾角 13° ,速度 $25 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,摩擦距离 500 m,加粉速率 40%。综合条件磨耗量测试条件为:倾角 9° ,速度 $10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,摩擦距离 600 m,加粉速率 30%;苛刻条件磨耗量测试条件为:倾角 16° ,速度 $25 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,摩擦距离 300 m,加粉速率 40%。硫化胶的磨耗性能测试结果见表 8。可以看出:用环保油替代 DAE 后,

表 8 硫化胶的磨耗性能

项 目	配方编号										
	A1	AB1	A2	AB2	A3	AB3	A4	AB4	A5	AB5	A6
综合条件磨耗量/($\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$)	0.3053	0.3399	0.2650	0.3688	0.2383	0.3568	0.2659	0.3481	0.2833	0.3390	0.2768
相对综合条件磨耗量	110.29	122.80	95.75	133.23	86.08	128.89	96.053	125.76	102.36	122.48	100
苛刻条件磨耗量/($\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$)	1.0683	1.2809	1.0432	1.4529	1.1183	1.3908	1.1455	1.3567	1.2444	1.3281	1.2603
相对苛刻条件磨耗量	84.76	101.63	82.77	115.28	88.72	110.35	90.89	107.64	98.73	105.37	100

在苛刻条件下,硫化胶的耐磨性能有所改善。使用环保油的胶料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,硫化胶耐磨性能降低,这是因为苯乙烯含量较高对硫化胶耐磨性能不利的缘故。

2.3.5 RPA2000 橡胶加工分析仪试验

RPA2000 橡胶加工分析仪温度显示器分辨率 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$,可测试参数范围为:室温 $\sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$,频率 $2 \sim 2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,应变值 $0.7\% \sim 1256\%$ 。

RPA2000 橡胶加工分析仪是一种动态力学性能流变试验机,其设计目的是在研究和生产环

境下,在较大范围的温度、应变和频率条件下对橡胶进行扫描试验,测量橡胶的黏性和弹性,以表征橡胶在加工过程中的特性及其最终成品性能。本研究设计的 RPA2000 橡胶加工分析仪试验程序见图 6。

2.3.5.1 混炼胶的流动性、口型膨胀率和炭黑分散性

孟山都公司的研究人员认为,在相同的低应变扫描中,胶料的 $\tan\delta$ 与工艺运行稳定性及口型膨胀率成反比。混炼胶 $\tan\delta$ 的小应变扫

描曲线见图7。可以看出:使用环保油的胶料中SBR1500与SBR1516并用后,混炼胶的 $\tan\delta$ 减小,口型膨胀率增大,制品的尺寸稳定性稍差。

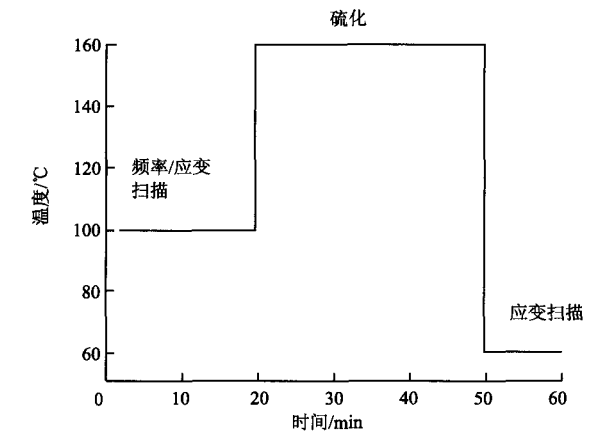


图6 RPA2000 橡胶加工分析仪试验程序

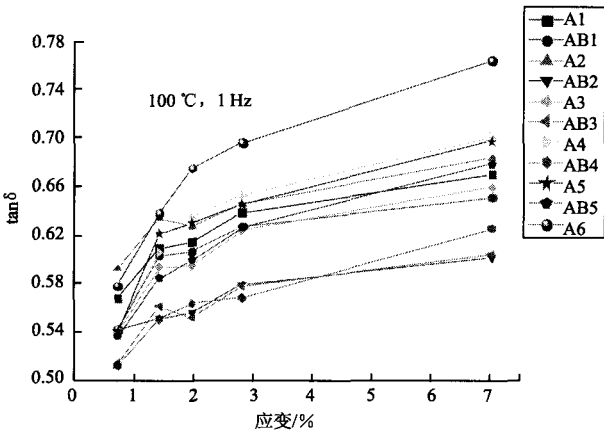


图7 混炼胶 $\tan\delta$ 的小应变扫描曲线

混炼胶 $\tan\delta$ 的大应变扫描曲线见图8。可以看出:使用环保油的胶料中SBR1500与SBR1516并用后,混炼胶的 $\tan\delta$ 减小,说明炭黑分散性变差。

混炼胶 $\tan\delta$ 的频率扫描曲线见图9。可以看出:使用环保油的胶料中SBR1500与SBR1516并用后,混炼胶的 $\tan\delta$ 减小,说明胶料流动性变好,胶料分子间相对位移减小,内耗减小。

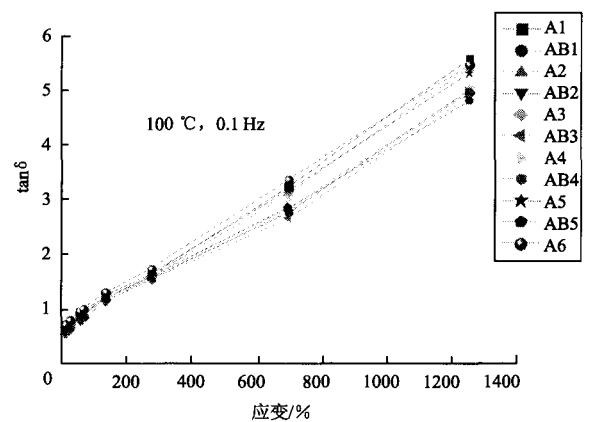


图8 混炼胶 $\tan\delta$ 的大应变扫描曲线

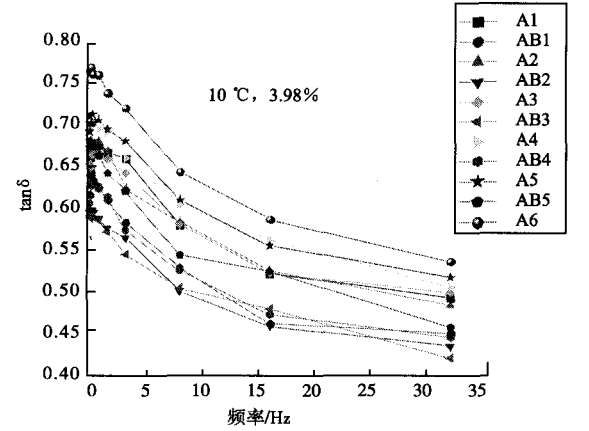


图9 混炼胶 $\tan\delta$ 的频率扫描曲线

2.3.5.2 胶料的硫化特性

RPA2000 橡胶加工分析仪测得的胶料硫化特性见表9。可以看出:使用环保油的胶料中

表9 RPA2000 橡胶加工分析仪测得的胶料硫化特性

项 目	配方编号										
	A1	AB1	A2	AB2	A3	AB3	A4	AB4	A5	AB5	A6
$M_L/(dN \cdot m)$	0.96	1.32	0.95	1.09	0.96	1.12	1.10	1.09	1.16	1.40	1.20
$M_H/(dN \cdot m)$	6.72	7.39	6.62	6.84	6.58	6.86	6.99	6.87	7.12	7.75	7.27
t_{10}/min	3.98	4.38	4.07	4.54	4.31	4.38	3.98	4.41	4.10	4.15	4.04
t_{30}/min	6.28	7.21	6.36	6.58	6.42	6.61	6.16	6.41	6.48	7.49	6.30
t_{60}/min	8.04	9.06	8.18	8.50	8.23	8.50	7.83	8.14	8.13	9.24	7.83
t_{90}/min	12.11	13.5	12.37	12.92	12.61	12.9	11.81	12.35	12.25	13.55	11.54

SBR1500 与 SBR1516 并用后,胶料的 M_L 和 M_H 增大,焦烧时间延长, t_{90} 稍有延长,这与前面的硫化仪数据相符。

2.3.5.3 硫化胶的力学性能

RPA2000 橡胶加工分析仪测得的硫化胶的力学性能见图 10 和 11。

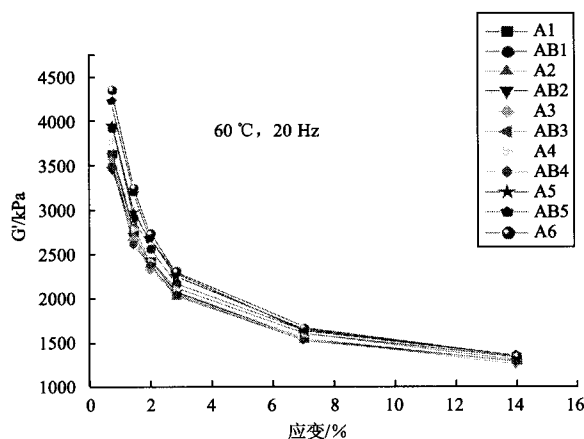


图 10 硫化胶储能模量(G')的应变扫描曲线

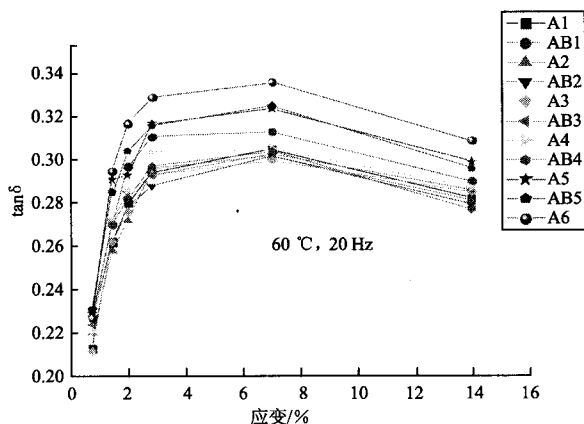


图 11 硫化胶 $\tan\delta$ 的应变扫描曲线

从图 10 可以看出,随着应变振幅的增大, G' 非线性下降,通常称之为培恩效应,这主要与聚合物母体内形成的填料网络有关。提高应变振幅会打破填料网络,进而释放包覆橡胶,以致减小填料有效体积分,进而降低 G' 。使用环保油的胶料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,硫化胶的 G' 增大,这与其拉伸强度、定伸应力增大是相符合的。

$\tan\delta$ 值取决于黏弹性模量,在给定输入功的情况下, $\tan\delta$ 是转化为热量的功与返还系统的功的比值,除了流体动力学效应外,填料对 G' 、损耗

模量(G'')的影响涉及不同的机理和不同的应变依赖关系,两者对 $\tan\delta$ 都有影响。因此控制 $\tan\delta$ 的主导因素是填料的有关结构和状态,即动态应变过程中填料网络被打破部分与不变部分的比例。改变应变振幅所导致的 $\tan\delta$ 变化可反映出 2 个过程的变化率。从图 11 可以看出, $\tan\delta$ 在较低应变振幅下随着应变增大而提高,直至达到最大值后逐渐下降。

胎面胶的 $\tan\delta$ 与牵引力和滚动阻力相关, $\tan\delta$ 越大则牵引力越大,滚动阻力越大。从图 11 还可以看出,使用环保油的胶料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,硫化胶的 $\tan\delta$ 增大,可能是并用 SBR1516 后炭黑分散性变差,填料网络结构较强、应变较高,因而填料间摩擦力较大,硫化胶的滚动阻力增大。

3 结论

(1) 环保油代替芳烃油后, SBR1500 的操作安全性改善,定伸应力、拉伸强度相近,硬度、拉断伸长率、撕裂强度稍低,回弹性略有提高,压缩疲劳试验的温升下降、永久变形变小。

(2) 使用环保油的胶料中 SBR1500 与 SBR1516 并用后,硫化胶的硬度、拉伸强度、定伸应力提高,拉断伸长率、撕裂强度降低,回弹性降低,压缩疲劳试验的温升下降、永久变形减小,耐热老化性能相近,抗湿滑性能改善,滚动阻力增大,耐磨性能略差。

▲日本横滨橡胶公司宣布,自 2011 年 9 月 1 日起,其在美国市场的工程机械轮胎售价一律上调 11%。公司表示,由于原材料价格大幅上涨,为了保障长期稳定地供货,上调价格是必须的。

国 宣

▲凭借过硬的产品质量和良好的企业信誉,益阳橡胶塑料机械集团有限公司日前获评湖南省“质量信用 A 级企业”称号,其主导产品密炼机、轮胎硫化机、平板硫化机和双锥双螺杆挤出机在国内外市场中具有广泛影响。

李中宏