

石油系橡胶油对丁苯橡胶性能的影响(二)

张新军¹, 牟守勇¹, 吴琴红², 李花婷¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中国化工橡胶总公司, 北京 100080)

(续上期)

3.2 SSBR

为考察填充油变化对充油 SSBR 生产工艺、加工性能和物理性能的影响, 中国石化北京燕山石化研究院与北京橡胶工业研究设计院共同进行了此方面的工作。试验发现, 以环保油替代 DAE, 无需对充油工艺、橡胶油用量、基础胶作改变, 所得充油 SSBR 性能见表 6。

从表 6 可以看出, 所有填充环保油的 SSBR 混炼胶门尼黏度较填充 DAE 的 SSBR 混炼胶低, 加工性能较好。国外研究得出, 对于锡偶联的 SSBR, 填充 DAE 和 TDAE 的产品在干燥和老化过程中偶联效率下降幅度比填充 MES 的产品大得多。但在实际试验中并没有发现此规律。

与填充 DAE 的 SSBR 胶料相比, 填充环保油的 SSBR 胶料的焦烧时间稍长, 硫化速度较慢, 滚动阻力较低; 除填充调和油的 SSBR 胶料外, 填充其余环保油的 SSBR 胶料的自黏性、耐磨性能较好。除调和油外, 其余 4 种环保橡胶油都可以替代 DAE 用作 SSBR 填充油。

需要特别指出的是, 橡胶油参数对于胶料物理性能和动态力学性能的影响不大, 且无规律。但是橡胶油品种对胶料加工性能如生胶门尼黏度、混炼胶门尼黏度、混炼胶自黏性等的影响有规可循。橡胶油对 SSBR 的自黏性影响与 ESBR 截然相反。填充 TDAE 的 SSBR 胶料的自黏性好于填充 DAE 的胶料。由于橡胶油分子体积小, 流动性好, 能够渗透到橡胶大分子间, 拉开橡胶大分子间距, 因此用与橡胶相容性稍差但是不会喷出的橡胶油填充的橡胶自黏性好。

对 RAE, DAE 和 TDAE 等填充的 SSBR 性

能研究表明, RAE 填充的 SSBR 耐磨性能稍差, 但是抗湿滑性能较好, 其他性能与其余油品填充的 SSBR 相近, 满足充油 SSBR 的性能要求, 因此 RAE 可作为 SSBR 的填充油品之一。

充油 SSBR 与 ESBR 有不同的特点。随着欧盟轮胎标签的实施, 高性能轮胎的进一步发展, SSBR 在国内的发展会越来越快, 充环保油的 SSBR 需求量会越来越大, 橡胶油对 SSBR 性能的影响还需要进行更系统的研究, 这需要环保油生产企业与橡胶生产企业和轮胎生产企业共同合作。

国内尚无 HNAP 用于 SSBR 的试验研究, 而国外已进行了这方面的探索, 产品牌号为 SSBR5025 等^[13]。

4 橡胶油在 SBR 中使用的有关问题

4.1 橡胶油与 SBR 的相容性

最有价值的溶解理论是相似相溶, 即化学组成和结构相似的物质之间容易相互溶解。这里所说的相似包括溶剂与溶质的分子元素组成相似、分子结构相似、分子极性相似等, 故该理论又称为极性相似原则。橡胶油与 SBR 从成分到结构以及极性都比较类似, 而实际生产中发现 SSBR 和 ESBR 与橡胶油的相容性却相差较大, 原因在于橡胶内部。如果能够确定具体的原因, 油品选择的指标参数将更合理。

ESBR 和 SSBR 作为 2 种合成方式的 SBR, 从组分到结构都有很多相同之处。与 SSBR 相比, ESBR 除了结构上不能随意调整、反式结构含量较大外, 最大的不同是其含有 7% 左右的非胶组分, 包括乳化剂等, 这些组分都是一些极性较大的物质, 这应该是导致 SSBR 和 ESBR 与油品相

表6 各种橡胶油填充的SSBR性能

项 目	DAE	TDAE1	TDAE2	TDAE3	MES	调和油
油性能						
运动黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	29.00	19.06	18.82	15.90	19.26	28.00
密度(15℃)/(g·cm ⁻³)	1.0071	0.9420	0.9398	0.9500	0.9547	0.9400
VGC	0.9723	0.887	0.8704	0.872	0.8889	0.866
折光率(20℃)	1.5774	1.5281	1.5150	1.5130	1.5231	—
PCA含量/%	<3.0	2.6	2.1	3.0	2.3	—
苯胺点/℃			82.6	82.0	68.0	90.0
闪点/℃	265	271	230	222	228	220
碳型分析						
C _A /%	44.0	25.0	12.8	14.0	17.8	—
C _N /%	25.0	31.0	47.2	43.0	47.2	—
C _P /%	31.0	44.0	40.0	43.0	35.0	—
生胶性能						
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	52	44	51	52	56	47
混炼胶性能						
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	85	68	75	81	77	80
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	60	76	90	75	83	89
t_{90} (160℃)/min	11.07	14.15	14.62	13.22	13.47	13.70
硫化速度指数(160℃)	22	16	18	18	19	18
自黏力/N	1.4	2.2	3.5	2.9	3.5	1.0
硫化胶性能						
邵尔A型硬度/度	63	58	61	62	61	63
100%定伸应力/MPa	2.21	1.88	1.83	2.52	1.75	2.13
300%定伸应力/MPa	9.79	9.44	8.77	12.0	9.19	8.43
拉伸强度/MPa	19.4	19.7	19.3	18.7	20.0	17.4
拉断伸长率/%	554	576	559	433	574	551
拉断永久变形/%	—	13	9	5	10	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	52	54	50	56	49
回弹值/%	32	36	33	40	38	35
阿克隆磨耗量/cm ³	0.134	0.153	0.124	0.158	0.155	0.185
压缩温升/℃	34.9	31.0	32.0	29.0	31.4	34.6
抗湿滑因数(LAT100磨耗机测试)	0.875	0.863	0.851	0.863	0.846	0.848
60℃时的tanδ	0.1257	0.1072	0.1098	0.1061	0.1020	0.1016
0℃时的tanδ	0.1999	0.2260	0.2425	0.2119	0.2044	0.1910
T _g /℃	-23.84	-25.76	-22.25	-25.98	-28.55	-27.34

注:按ASTM D 3185—2006测试,配方为充油SBR,137.5;氧化锌,3;硫黄,1.75;硬脂酸,1.00;7#工业参比炭黑,68.75;促进剂TBBS,1.38。

容性差异的一个重要原因。油品参数中最能代表其极性的指标是苯胺点,而油品组成中与苯胺点相关性最大的就是芳烃含量。橡胶油芳烃含量与苯胺点的关系如图2所示。

ESBR生产企业应该更加关注橡胶油芳烃含

量。橡胶油生产企业致力于生产极性稍强的环保油品,ESBR生产企业应该从乳化剂入手,寻找适宜于生产充环保油的ESBR的乳化剂,同时进一步降低ESBR非胶组分含量。

相对分子质量、黏度对橡胶油与橡胶的相容

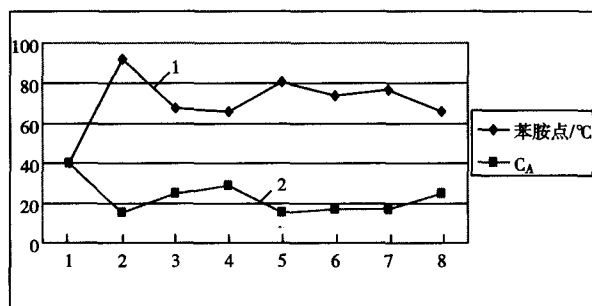
1—苯胺点(°C);2—C_A(%)。

图2 橡胶油芳烃含量与苯胺点的关系

性也有一定的影响。2种物质黏度相近也会有较好的相容性,因此增大油品黏度,对于油品与橡胶的相容性也有增益,还可以通过调整橡胶油的填充量使充油 SBR 有一个比较合适的门尼黏度值。

前面提到的 ESRB 自黏性与 SSBR 不同,这是 ESRB 中极性非胶组分导致的。SBR 和橡胶油都是弱极性物质,ESBR 中的极性物质会导致弱极性的橡胶油向橡胶表面转移甚至渗出,因此芳烃含量高的橡胶油填充的 ESRB 自黏性好;而 SSBR 的填充油不会向橡胶表面转移、挥发,芳烃含量低的橡胶油对橡胶分子的隔离作用强,橡胶分子活性高导致充油 SSBR 的自黏性好。

综上所述,SSBR 与所测试油品的相容性均较好,或者说其油品选择时不像 ESRB 那样挑剔,橡胶油只要满足环保性能和工艺性能要求(闪点高、挥发性小、黏度适中、易输送、易分散),并且填充后不会渗出,就可用作 SSBR 的填充油。其实,炭黑和橡胶油的高填充性、橡胶油的低迁移性是 SSBR 不同于 ESRB 的特点,这得益于 SSBR 的高含胶率。用于替代充油 ESRB(如 SBR1712)的 DAE 的环保油芳烃含量不低于 20%,或者使用高黏度、新开发的油品。

4.2 橡胶油性质与 SBR 性能

在研究环保油替代 DAE 引起的 SBR 性能变化时,首先要分析环保油与 DAE 理化性质的不同:环保油芳烃含量、沥青质含量和胶质含量较小,苯胺点较高,密度、运动黏度和折光指数较小。

通过试验,笔者认为橡胶油对 SBR 性能的影响分为 3 部分。第 1 部分是对加工性能,包括门尼黏度、硫化特性、自黏性、黏合特性和压延挤出

性能等的影响;第 2 部分是对物理性能,包括定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率等的影响;第 3 部分就是对动态性能,包括回弹性、压缩生热、磨损、屈挠龟裂、永久变形和动态力学性能等的影响。橡胶油是小分子物质,其在橡胶中主要是隔离、稀释和吸附作用,对橡胶加工性能影响较大;橡胶油不参与硫化交联,其与橡胶分子链间的作用是物理作用,对橡胶物理性能和动态性能的影响较小。

橡胶油对 SBR 加工性能的具体影响在前面已论述。

影响 SBR 物理性能的橡胶油主要参数是橡胶油密度(最好是物性试验操作温度下的密度)。由于油品的密度不同,相同质量的填充油体积不同,填充相同质量的橡胶油,密度小的橡胶油所填充的橡胶体积大。体积相同的橡胶,填充的橡胶油密度大,其含胶率较大,这时橡胶的变形量小,定伸应力小,拉伸伸长率大,拉伸强度低,耐屈挠龟裂性能好。需要说明的是,橡胶油密度相差不大时,其由于密度不同导致的填充体积差异对胶料性能的影响可能小于试验误差,在此情况下,油以等体积加入,胶料的拉伸性能基本相同。

影响 SBR 动态性能的橡胶油主要参数是橡胶油与橡胶之间的相容性。橡胶油的相对分子质量、芳烃含量和环烷烃含量大均有利于提高其与橡胶的相容性。相容性差,橡胶的弹性高、滞后损失低,而高弹性带来挤出膨胀率大、玻璃化温度低、耐磨耗性能好等;滞后损失低带来压缩生热和滚动阻力低、抗湿滑性能差。但最关键的问题是用具体的橡胶油参数来表征橡胶油与橡胶的相容性甚至是作为对橡胶性能变化趋势的判断依据。笔者仍然推荐以具体试验项目操作温度下橡胶油的密度为参数(密度测量时建议至少精确到小数点后 3 位)。这是因为橡胶油密度不同导致的填充体积差异对于橡胶耐磨性能、生热等有很大的影响。

要说明的是,橡胶油用量误差、试验检测误差都可能导致试验结果有所不同。但是油品密度作为一个容易检测、并且不受任何限制一定可以测得的一个指标,确实可以作为充油 SBR 性能判断的一个参数,但只能是一个大概的判断。

5 建议

虽然欧盟 REACH 法规已经于 2010 年 1 月开始实行,但是欧洲之外的一些地区目前还未采用。国内一些轮胎生产企业将出口的方向调整到北美、非洲等,这只能是一种暂行方式。随着世界各国逐渐采用欧盟环保标准,中国作为轮胎出口大国,轮胎产业必须采用环保的非充油橡胶或者充环保油橡胶,其生产成本必然会有大幅提升,这将对以获取加工利润为主的中国轮胎企业造成极大冲击,这是橡胶生产企业、轮胎生产企业及橡胶油生产企业需要共同面对的课题。为此,对橡胶生产企业、轮胎生产企业及橡胶油生产企业提出以下建议。

(1) SBR 生产企业

① SSBR 生产企业开发更多与橡胶油相容性好的新牌号 SSBR,将 SSBR 的生产正常化、规模化,产品系列化,以更好的为轮胎生产企业服务。随着高性能绿色轮胎的开发以及欧盟轮胎标签法规的实施,国产 SSBR 迎来了新的发展机遇。目前很多轮胎企业已经开始进行 SSBR,甚至是第 3 代 SSBR 和集成橡胶的应用试验。中国石化燕山石化分公司开发的充油集成橡胶就在一家轮胎企业的应用试验中表现良好。

② ESR 生产企业也要积极开发新牌号 ESR。通过调整分子结构,使 ESR 适应不同软化力的橡胶油;通过调整乳化体系等工艺条件,使 ESR 与环保油相容性更好。

③ 用环保油代替 DAE 时,是等体积而不是等质量替代。

(2) 轮胎生产企业

① 选适当的橡胶油。不同的轮胎或轮胎不同部位可以尽量选择价格低但能满足环保要求的橡胶油,例如载重汽车子午线轮胎 NR 胎面胶的操作油可以选择国产 NAP,甚至可以选用植物油。

② 积极改进胶料配方,加大可选择的环保操作油范围,甚至用其他增塑剂例如液体橡胶等代替石油系操作油,在米其林的专利中就有很多液体橡胶或石油树脂代替 DAE 的方案。

③ 使用环保油代替 DAE 时,是等体积而不是等质量替代。

④ 大胆创新,例如日本住友轮胎公司开发了 97% 不含石油类原材料的轮胎,用 NR 取代了合成橡胶,用白炭黑取代了炭黑,用植物油取代了 DAE;米其林公司发明了 TWEEL 轮胎,橡胶用量大大减小。

(3) 橡胶油生产企业

① 改进工艺,降低生产成本,并提供质量稳定的环保油。

② 加强与橡胶生产企业和轮胎生产企业合作,形成良好的配合。

③ 拓展原料油来源,以制备更好品质的环保油品。

④ 完善检测手段,提供更多可供参考的橡胶油特性参数,如 T_g 、酸值、黏度-温度特性曲线(或 50~60 °C 的黏度)、密度-温度曲线等。

⑤ 在橡胶价格高涨、环保油价格过高的背景下,橡胶油生产企业的供应方向应适合轮胎生产企业的要求。

总之,橡胶油及其上下游企业在完善自身的同时,应加强合作,必要时还要加强与科研单位的合作,共同把中国的环保油和充油橡胶事业做大做强。

6 结语

随着对橡胶环保性能要求的日益提高,需要橡胶油生产企业开发性能稳定、供应量充足、价格低廉、满足橡胶使用性能要求的环保橡胶油;需要生产单位、应用单位和科研单位共同协作,全面掌握环保橡胶油对橡胶性能的影响规律,以更好地指导橡胶油生产企业的生产以及橡胶生产企业和轮胎生产企业的应用。

参考文献:

- [1] 高红,杨建湘,杨俊杰. 环保型橡胶操作油的应用展望[J]. 世界橡胶工业, 2001, 28(6): 41-47.
- [2] 王凤娟. 环保型轮胎用橡胶操作油的研究[J]. 化工生产与技术, 2004, 11(4): 22-23.
- [3] 刘登祥. 丁苯橡胶加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983: 109-110.
- [4] 胡振亚. 充油橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1978, 2(2):

101-111.

- [5] 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.
- [6] 韩生,高红.我国橡胶油的发展现状及市场分析[J].石油商技,2009(1):69-72.
- [7] 孙井侠.芳烃油替代品的研发和应用展望[J].橡胶科技市场,2007(20):5-8.
- [8] 曹晖.几种环保油的性能对比[J].轮胎工业,2010,30(9):542-546
- [9] 安孟学.塑料橡胶加工助剂[M].北京:化学工业出版社,2002:948-961.

- [10] Wommelsdorff R. 操作油——橡胶胶料中的矿物油软化剂[J].戴梅英译.橡胶参考资料,1989(11):18-25.
- [11] 王琰.无毒增量油对SBR性能的影响[J].橡胶参考资料,2004,34(5):10-14.
- [12] 刘玉良,朱江涛.SBR1762与SBR1712的性能对比研究[J].中国橡胶,2010,26(13):38-42.
- [13] 黄组长.动态力学性能好的非致癌性轮胎增容油[J].橡胶参考资料,2008,38(5):50-52. (完)

行业动态

赛轮在越南建立轮胎基地

赛轮股份有限公司在越南投资设立赛轮(越南)有限公司项目获批。该项目基地位于距胡志明市约50 km的西宁省福东工业园内,投资总额9500万美元,主要从事轮胎产品的生产、销售和轮胎模具、设备、橡胶材料的研发,年销售收入将达2.6亿美元。

近年来,天然橡胶价格迅速上涨,人民币持续

升值,我国轮胎制造能力过剩,轮胎产品出口频繁遭遇反倾销调查,已严重影响我国橡胶工业发展。赛轮越南项目建成后,将依托当地优质的天然橡胶资源,利用中国-东盟自贸区的政策和越南与西方发达国家优惠的双边贸易政策,大力发展公司海外业务,拓展海外发展空间。

横笛

第6代双星彩色轮胎投放市场

日前,双星东风轮胎有限公司批量生产的第6代双星彩色轮胎投放市场,用户反映良好。

第6代双星彩色轮胎是双星东风轮胎公司在不断了解和彩色轮胎使用信息、多次进行技术优化和配方改进的基础上,采用特殊“六专”管理(专人操作、专机生产、专门技术、专用工装、专

人检验、专放区域)、特殊工艺、特殊技术研制而成,打破了彩色轮胎不耐磨的技术误区,突破了彩色轮胎的技术难点,进一步提高了彩色轮胎性能。试验表明,第6代双星彩色轮胎性能优于黑色轮胎,尤其是适应路况性能、刹车性能、安全性能好,且时尚亮丽。

陈维芳

东海炭素天津工厂扩产6万t

日本东海炭素公司天津工厂的二期扩产工程正在建设之中,预计2012年底竣工,2013年初投入运营,将新增炭黑年产能6万t,包括1条年产3万t软质炭黑生产线和1条年产3万t硬质炭

黑生产线。目前,东海炭素天津工厂已有1条年产2.5万t软质炭黑生产线和1条年产2.5万t硬质炭黑生产线。扩产工程完成之后,该厂炭黑总年产能将达到11万t。

果益