

橡胶操作油用量对溶聚丁苯橡胶性能的影响

王鹭飞, 董 康, 刘文国, 陈亚婷, 赵晓东

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要:研究在溶聚丁苯橡胶(SSBR)和白炭黑配方体系中,橡胶操作油(简称操作油)用量对胶料性能的影响。结果表明:随着操作油用量的增大,胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 减小, t_5 和 t_{90} 延长;硫化胶的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率、撕裂强度和回弹值增大,耐磨性能和抗切割性能下降,弹性模量和粘性模量减小,0和70℃时的损耗因子变化不大,玻璃化温度(T_g)降低。SSBR胶料的门尼粘度、焦烧时间和转矩以及硫化胶的邵尔A型硬度、定伸应力、拉断伸长率、回弹值和 T_g 均与操作油用量之间具有高度线性相关性。

关键词:橡胶操作油;溶聚丁苯橡胶;物理性能;耐磨性能;抗切割性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺4

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2024)03-0159-06

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2024.03.0159



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在轮胎橡胶加工过程中,通常会加入相对分子质量较低的一类化合物作为增塑剂^[1],使分子链段间容易滑动,易于混炼,从而具有良好的加工性能。石油系操作油是橡胶配方常用的增塑剂,与橡胶的相容性较好,在橡胶制品生产过程中加入的油称为橡胶操作油(简称操作油),加入一定用量的操作油,有助于粉末状配合剂的分散,可以使硫化胶柔软的同时具有良好的弹性^[2-3],提高胶料的拉断伸长率和耐低温性能,降低分子间的作用力和玻璃化温度(T_g)^[4-5]。由于环保要求的提高,环烷油等环保油已经逐步替代芳烃油用于轮胎生产中。

随着欧盟颁布的轮胎标签法对轮胎的滚动阻力、抗湿滑性能、耐磨性能和绿色环保的要求越来越高,轮胎对原材料提出了更高要求^[6]。溶聚丁苯橡胶(SSBR)因具有相对分子质量及其分布、微观结构及序列分布可调的特点,已被应用于高性能轮胎中^[7-8]。同时受轮胎标签法的影响,白炭黑在轮胎胶料中的应用越来越广,在配方中的用量也越来越大,这就要求白炭黑具有良好的分散性^[9]。

本工作研究在SSBR和白炭黑配方体系中,操

作油用量对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号HPR850,结合苯乙烯质量分数为27%,乙烯基质量分数为59%, T_g 为-27℃,为未充油的干胶,日本捷时雅株式会社产品;钕系顺丁橡胶(NdBR),牌号CB24,朗盛化学(中国)有限公司产品;高分散性白炭黑,牌号HD165MP,福建正盛无机材料股份有限公司产品;操作油(重质环烷油),牌号Nytex4700,尼纳斯石油有限公司产品。

1.2 试验配方

小配合试验配方(用量/份):SSBR 100,白炭黑 80,偶联剂TESPT 12.8,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂4020 2,防护蜡 1,硫黄 1.5,促进剂CBS 2,促进剂DPG 2,操作油 变量。

大配合试验配方(用量/份):SSBR 80,NdBR 20,白炭黑 65,其他 19。配方A和B中的操作油用量分别为8和12份。

1.3 主要设备和仪器

BB-1600IM型密炼机,日本神钢株式会社产品;BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;HF320型串联密炼机,德国HF公司产品;GK255型密炼机,益阳橡胶塑料机械有限公司产品;XLB-D500×500×2型平板硫化机,湖州东

作者简介:王鹭飞(1991—),女,山东德州人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,学士,主要从事轮胎橡胶材料的研究与配方设计开发工作。

E-mail:wanglufei123@163.com

方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪和PREMIER MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;INSTRON 5965型万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A硬度计,英国Wallace仪器公司产品;Digi test II型回弹试验机,德国博锐仪器公司产品;GT-7012-D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器有限公司产品;RCC-I型橡胶动态耐切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用2段混炼工艺,均在BB-1600IM型密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:加入生胶、小料→压压砣30 s→加入白炭黑、操作油→压压砣50 s→压压砣30 s或温度达到 145°C →保持180 s→开炼机下片。二段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:加入一段混炼胶→压压砣40 s→加入硫黄、促进剂→压压砣50 s或温度达到 100°C →压压砣35 s或温度达到 110°C →开炼机下片。

试样在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $161^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

1.4.2 大配合试验

胶料采用2段混炼工艺。一段混炼在HF320型串联密炼机中进行,转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:加入生胶、小料、白炭黑、操作油→压压砣30 s→压压砣,温度达到 130°C →压压砣,温度达到 135°C →保持180 s→排胶到下密炼机→ 135°C 保持200 s→排胶。二段混炼在GK255型密炼机中进行,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:加入一段混炼胶、硫黄和促进剂→依次压压砣40,50,40 s→排胶。

试样硫化条件同小配合试验。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性。测试条件为 $161^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$,角度为 0.5° ,频率为 1.67 Hz 。

(2) 动态力学性能。采用拉伸模式,测试条件为:温度范围 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$,升温速率 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,静态应变 7%,动态应变 0.25%。

(3) 抗切割性能。测试条件为:胶轮转速 $1\ 080 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,打击速率 $120 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$,打击时

间 1 min。

(4) 胶料其他性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

操作油用量对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如图1—4所示。

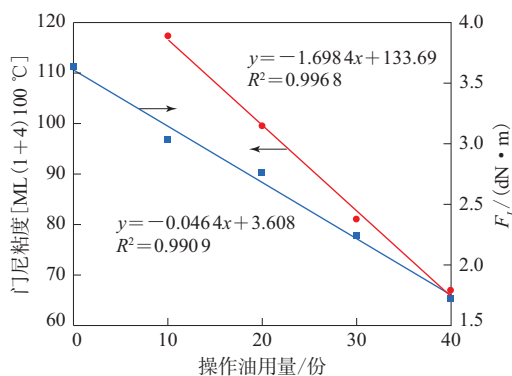


图1 胶料的门尼粘度和 F_L 与操作油用量的相关性

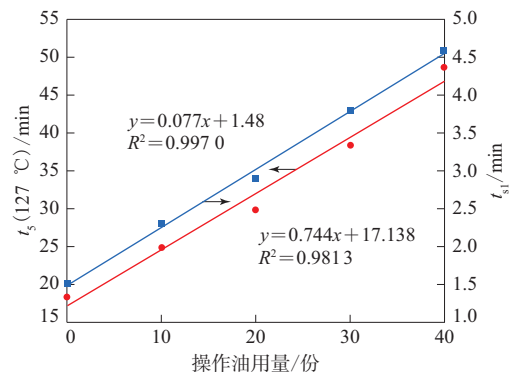


图2 胶料的 t_5 和 t_{s1} 与操作油用量的相关性

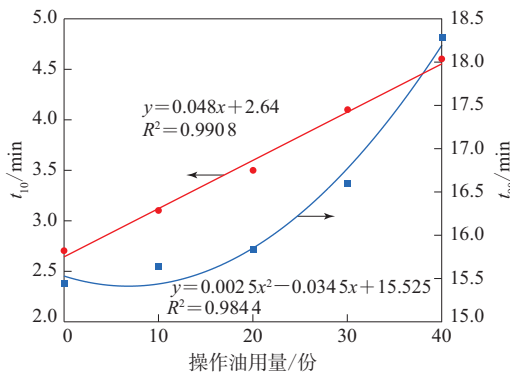
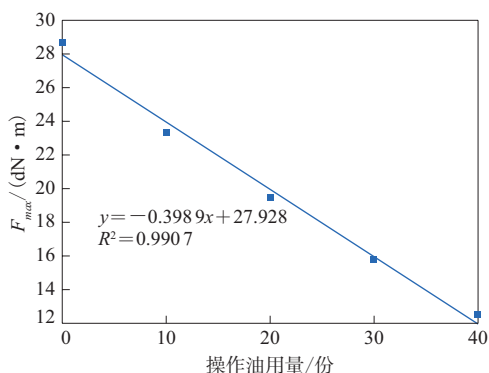


图3 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 与操作油用量的相关性

图4 胶料的 $F_{\max}$ 与操作油用量的相关性

从图1可以看出,随着操作油用量的增大,胶料的门尼粘度和表征胶料流动性的 F_L 均呈线性减小趋势。这是因为操作油为非极性增塑剂,随着操作油用量的增大,较多的小分子油削弱了橡胶分子链间的相互作用,起到隔离润滑的作用,从而导致门尼粘度减小,使胶料易于流动,提高了胶料的加工性能。可见胶料的流动性与操作油用量之间具有较高的相关性。

从图2可以看出,随着操作油用量的增大,胶料的 t_5 和 t_{s1} 均呈线性延长趋势,加工安全性不断提高。这是因为随着操作油用量的增大,操作油加入橡胶中起到了“稀释”硫化体系的作用。可见胶料的 t_5 和 t_{s1} 与操作油用量之间具有较高的相关性。

从图3可以看出,随着操作油用量的增大,胶料的 t_{10} 呈线性延长趋势, t_{90} 先缓慢延长后急剧延长,操作油用量越大, t_{90} 的延长趋势越明显。

从图4可以看出,随着操作油用量的增大,胶料的 $F_{\max}$ 呈线性减小趋势。可见胶料的硫化特性与操作油用量之间具有较高的相关性。

2.1.2 物理性能

操作油用量对硫化胶物理性能的影响如图5—7所示。

从图5可以看出,随着操作油用量的增大,硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力均呈线性减小趋势,这与 $F_{\max}$ 的变化趋势一致。可见操作油用量对小应变和大应变下的模量有较大影响,且线性相关性较高。分析认为,操作油用量的增大使得分子链段的距离增大,有效交联密度减小,因此模量减小。

从图6和7可以看出,随着操作油用量的增大,硫化胶的拉伸强度呈减小趋势,拉断伸长率呈线

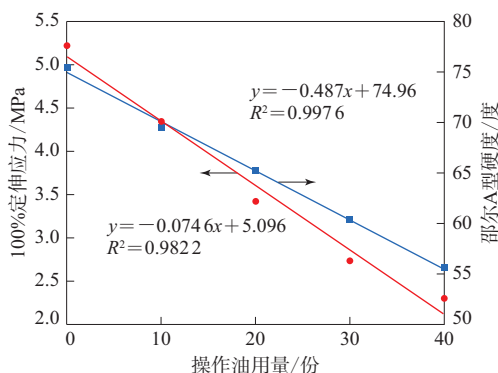


图5 硫化胶的100%定伸应力和邵尔A型硬度与操作油用量的相关性

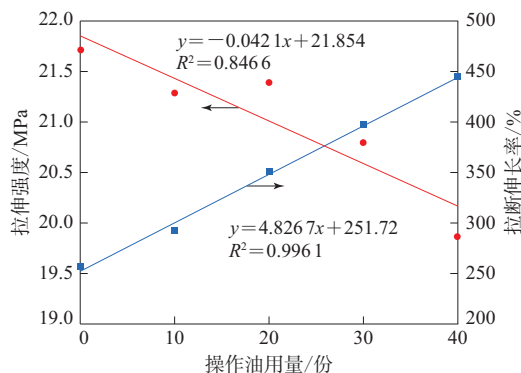


图6 硫化胶的拉伸性能与操作油用量的相关性

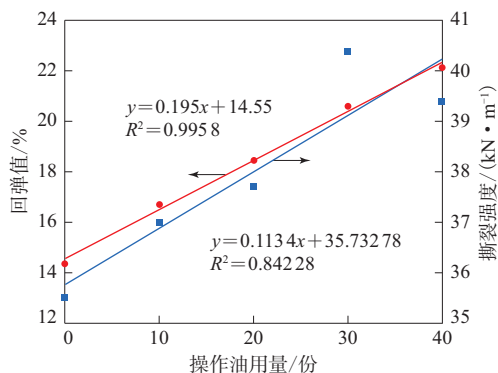


图7 硫化胶的回弹值和撕裂强度与操作油用量的相关性性增大趋势,撕裂强度呈增大趋势。操作油在橡胶大分子之间起到隔离作用,降低了分子间的作用力,操作油用量越大,分子间作用力的削弱程度越大。这与在SBR中加入操作油可以提高硫化胶拉断伸长率和撕裂强度的研究结论一致^[10]。通常撕裂强度随硬度和定伸应力的增大而减小,随拉断伸长率的增大而增大。另外,操作油的加入增加了橡胶分子链的可活动性,因此随着操作油用量的增大,硫化胶的回弹值呈线性增大趋势。

可见,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度与操作油用量之间具有较高的相关性,而硫化胶的拉断伸长率和回弹值则与操作油用量之间具有高度线性相关性。

2.1.3 耐磨性能和抗切割性能

操作油用量对硫化胶的耐磨性能和抗切割性能的影响如图8所示。

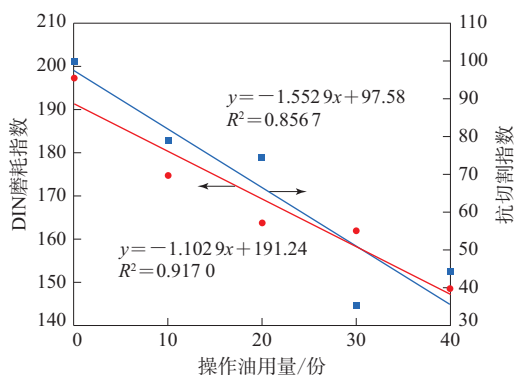


图8 硫化胶的DIN磨耗指数和抗切割性能与操作油用量的相关性

从图8可以看出,随着操作油用量的增大,硫化胶的DIN磨耗指数和抗切割指数呈减小趋势。这是因为操作油用量的增大,减弱了分子间的作用力,因此硫化胶的耐磨性能和抗切割性能下降,两者与操作油用量之间具有较高的相关性。

2.1.4 动态力学性能

操作油用量对硫化胶动态力学性能的影响如图9—13所示, E' 为弹性模量, E'' 为粘性模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图9和10可以看出:随着操作油用量的增大,高温和低温下的 E' 和 E'' 均呈减小趋势,硫化胶

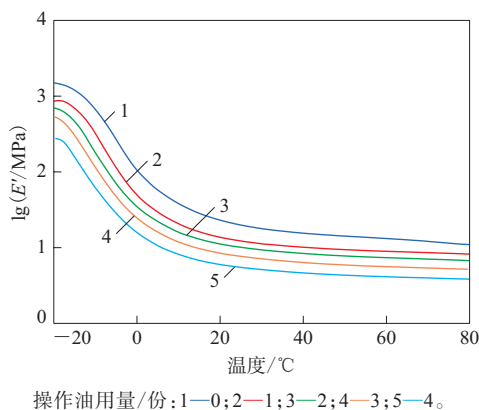
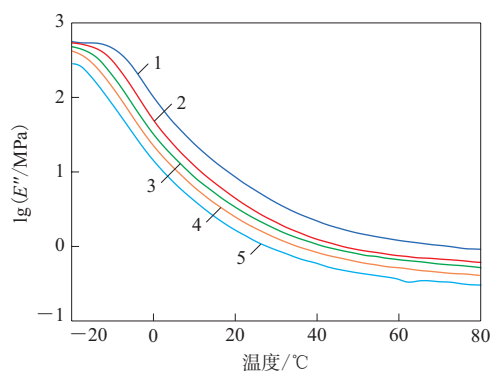
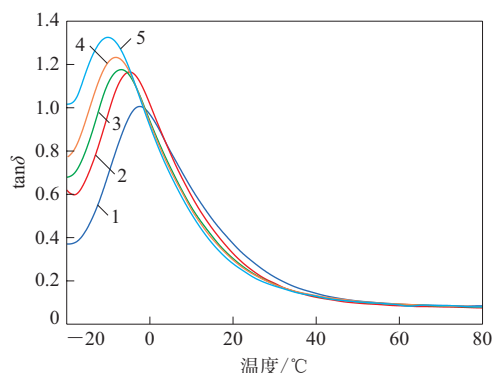


图9 操作油用量对胶料 E' -温度关系曲线的影响



注同图9。

图10 操作油用量对胶料 E'' -温度关系曲线的影响



注同图9。

图11 操作油用量对胶料 $\tan\delta$ -温度关系曲线的影响

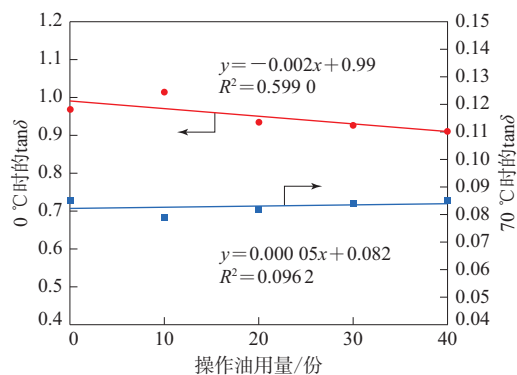


图12 胶料的 $\tan\delta$ 与操作油用量的相关性

的低温 E' 越小,轮胎的耐低温性能越好,通常通过添加较大用量的操作油来提升轮胎的耐寒性能。

从图11和12可以看出:0℃时的 $\tan\delta$ 先增大后减小,与操作油用量之间无线性相关性或相关性不高;70℃时的 $\tan\delta$ 先减小后增大,这可能是由于加入10份操作油提高了白炭黑的分散性,继续添加操作油则引入的游离末端起主导作用,造成 $\tan\delta$ 增大,与操作油用量之间无线性相关性或相关性

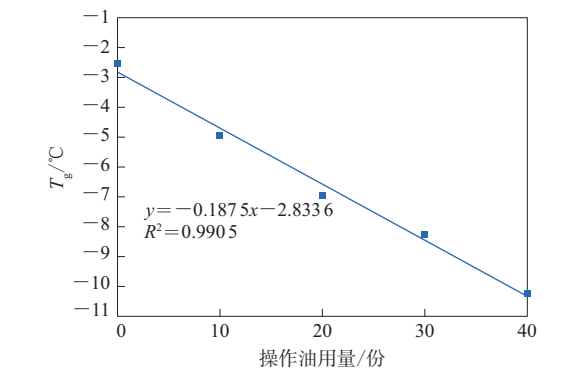


图13 胶料的 T_g 与操作油用量的相关性

不高;随着操作油用量的增大,胶料的 $\tan\delta$ 峰向左移动,且峰值增大。

从图13可以看出,加入操作油能够降低胶料的 T_g ,随着操作油用量的增大,胶料的 T_g 呈线性降低趋势,每增加10份操作油,胶料的 T_g 约降低1.9℃。可见胶料的 T_g 与操作油用量之间具有高度线性相关性。

2.2 大配合试验

2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表1所示。

表1 大配合试验胶料的硫化特性		
项 目	配方编号	
	A	B
门尼粘度[ML (1+4) 100℃]	103	95
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	34.51	36.26
硫化仪数据(161℃)		
F_L /(dN·m)	3.14	2.94
F_{max} /(dN·m)	21.77	19.81
t_{90} /min	12.92	13.30

从表1可以看出,与配方A胶料相比,配方B胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 减小, t_5 和 t_{90} 延长。

2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,与配方A硫化胶相比,配方B硫化胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力和拉伸强

表2 大配合试验硫化胶的物理性能		
项 目	配方编号	
	A	B
邵尔A型硬度/度	66	64
300%定伸应力/MPa	16.74	14.78
拉伸强度/MPa	17.26	16.08
拉断伸长率/%	308	325
回弹值/%	57.4	58.4

度减小,拉断伸长率增大。

2.2.3 耐磨性能和抗切割性能

大配合试验胶料的耐磨性能和抗切割性能如表3所示。

表3 大配合试验胶料的耐磨性能和抗切割性能		
项 目	配方编号	
	A	B
DIN磨耗指数	100	96
抗切割指数	100	98

从表3可以看出,与配方A胶料相比,配方B胶料的耐磨性能和抗切割性能下降。

2.2.4 动态力学性能

大配合试验胶料的动态力学性能如表4所示。

表4 大配合试验胶料的动态力学性能		
项 目	配方编号	
	A	B
T_g /℃	-24.8	-25.0
E' /MPa		
0℃	10.6	9.8
70℃	6.449	5.992
$\tan\delta$		
0℃	0.285	0.283
70℃	0.071	0.071

从表4可以看出,与配方A胶料相比,配方B胶料的 T_g 和 $\tan\delta$ 均变化不大, E' 减小。

3 结论

(1)在SSBR和白炭黑配方体系中,随着操作油用量的增大,胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 减小, t_5 和 t_{90} 延长;硫化胶的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率、撕裂强度和回弹值增大,耐磨性能和抗切割性能下降, E' 和 E'' 减小,0和70℃时的 $\tan\delta$ 变化不大, T_g 降低。

(2)SSBR胶料的门尼粘度、焦烧时间和转矩以及硫化胶的硬度、定伸应力、拉断伸长率、回弹值和 T_g 与操作油用量之间具有高度线性相关性。

参考文献:

[1] 黄大业,陈立,陆晓祺,等. 改性大豆油在全季轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2022,42(2):94-98.

[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):22-23,33.

[3] 石威,杨基和,林富荣. 萃取法研制环境友好型橡胶操作油[J]. 石

- 油炼制与化工, 2011 (4): 70-73.
- [4] CHOKANANDSOMBAT Y, SIRISINHA C. Influence of aromatic content in rubber processing oils on viscoelastic behaviour and mechanical properties of styrene-butadiene-rubber for tyre tread applications[J]. Polymers and Polymer Composites, 2014, 22 (7): 599-606.
- [5] 陈祝丹, 李大字, 刘军, 等. 基于高斯过程回归的橡胶玻璃化温度的预测研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69 (11): 826-829.
- [6] 熊瑜. 溶聚丁苯橡胶中国专利技术分析及展望[J]. 橡胶工业, 2023, 70 (8): 633-639.
- [7] 苏忠魁, 肖函, 李雷, 等. 我国溶聚丁苯橡胶生产现状及发展趋势[J]. 轮胎工业, 2022, 42 (1): 10-12.
- [8] 李海艳, 张宁, 龙飞飞. 不同溶聚丁苯橡胶在胎面配方中的应用[J]. 齐鲁石油化工, 2021, 49 (3): 189-193.
- [9] 周良玉, 尹荔松, 周克省, 等. 白炭黑的制备, 表面改性及应用研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17 (11): 56-59.
- [10] YOTWADEE CHOKANANDSOMBAT, CHAKRIT SIRISINHA. Influence of aromatic content in rubber processing oils on viscoelastic behaviour and mechanical properties of styrene-butadiene-rubber for tyre tread applications[J]. Polymers and Polymer Composites, 2014, 22 (7): 599-606.

收稿日期: 2023-10-17

Effect of Rubber Operating Oil Dosage on Properties of SSBR Compound

WANG Lufei, DONG Kang, LIU Wenguo, CHEN Yating, ZHAO Xiaodong

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The effect of rubber operating oil (referred to as operating oil) dosage on the properties of the compound in the formulation system of solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) and silica was studied. The results showed that as the dosage of operating oil increased, the Mooney viscosity, F_L and F_{max} of the compound decreased, t_5 and t_{90} prolonged. The Shore A hardness, modulus stress and tensile strength of the vulcanizate decreased, the elongation at break, tear strength and rebound value increased, the wear resistance and cutting resistance decreased, the elastic modulus and viscous modulus decreased, the loss factor at 0 and 70 °C changed little, and the glass transition temperature (T_g) decreased. The Mooney viscosity, scorch time and torque of the SSBR compound and the Shore A hardness, elongation stress, elongation at break, rebound value and T_g of the vulcanizate were highly linearly related to the dosage of operating oil.

Key words: rubber operating oil; SSBR; physical property; wear resistance; cutting resistance; dynamic mechanical property

卡博特2023财年第4财季每股收益增6%

日前, 卡博特公司发布2023财年第4季度和全年财务业绩报告, 公司第4财季调整后每股收益达1.65美元, 同比增长6%, 是2023财年最强劲的季节。

卡博特公司总裁兼首席执行官柯尚恩在评论业绩时表示: “尽管面临主要终端市场需求下降、市场环境疲软以及客户大量去库存等挑战, 2023财年调整后每股收益依然达到5.38美元。通过严格的成本管理和强有力的商业执行, 我们积极应对充满挑战的宏观环境, 保持了公司稳健的利润率。”

财报显示, 2023财年卡博特公司现金表现强劲, 经营活动现金流达5.95亿美元。得益于, 卡

博特公司能够有效维护资产、投资增长性项目并向股东返还现金。此外, 卡博特公司2023年推出的EVOLVE可持续解决方案技术平台, 使公司在可持续发展议程方面取得重大进展。卡博特公司也将为客户提供可持续补强碳材料和其他可持续材料, 以满足客户对提高产品循环性的需求。

柯尚恩表示: “展望2024财年, 我们预计宏观经济环境将颇具挑战, 但仍预计在功能性补强材料业务持续增长的推动下, 2024财年调整后每股收益可达6.30~6.80美元。此外, 在假设原料成本不变的情况下, 预计稳健的息税折旧摊销前利润将推动强劲的运营现金流。”

(摘自《中国化工报》, 2024-01-08)