

丁苯橡胶用环保油的选择

牟守勇¹,冯占美²,马晓¹,冯涛¹,张新军¹,吴琴红³

(1. 北京橡胶工业研究设计院,北京 100143;2. 山东玲珑轮胎股份有限公司,山东 招远 265400;3. 中国化工橡胶总公司,北京 100080)

摘要:介绍丁苯橡胶(SBR)用环保油的选择方法,并分析采用环保油替代高芳烃油需要注意的问题。采用环保油替代高芳烃油用于 SBR,需要关注其工艺性能以及替代后胶料的物理性能。由于乳聚丁苯橡胶和溶聚丁苯橡胶(SSBR)的分子结构及其中是否存在极性组分不同,导致两者对油品的要求不尽相同,其中 SSBR 与环保油的相容性较好,运动粘度不高的所有环保油均可用于 SSBR。

关键词:乳聚丁苯橡胶;溶聚丁苯橡胶;环保油;选择

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ333.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)03-0166-03

对填充油和操作油的环保性提出要求的欧盟 REACH 法规已经实施,丁苯橡胶(SBR)生产企业和应用企业均需以环保油替代价格低廉、适用性好的高芳烃油(DAE)。各相关企业因此进行了大量试验工作并制定了一些选择标准,但目前并无得到业内一致性认可的相应指标。

本文就 SBR 用环保油的选择问题作了分析。

1 乳聚丁苯橡胶(ESBR)环保油的选择

SBR 生产企业将油品作为填充油,SBR 应用企业(以下特指轮胎企业)将油品作为操作油,虽然本质上填充油与操作油用途相同,但两者工艺要求截然不同,应用企业尤其需要考虑到配方中大量使用炭黑等添加剂的情况,因此两者选择标准有所不同。

1.1 生产企业

对于 ESBR 生产企业,填充油采用湿法填充,需要将其乳化,在选择环保油时基本依据两个原则。

(1)工艺可行性。工艺可行性主要包括两个方面。一是油品乳化较好,能够与胶乳形成稳定的乳液体系。由于极性相近相容性较好,因此 ESBR 生产企业一般选择芳烃含量尽可能高的环保油,例如选择处理芳烃油(TDAE)时,要求芳烃

型碳原子比例高于 19%。二是油品运动粘度不宜过高,否则在常见输送温度下输送困难。一般环保油由于芳烃含量降低,运动粘度比 DAE 有所降低,不存在输送困难的问题,但部分重环烷油和残余芳烃精油(RAE)相对分子质量较高,其运动粘度高于 DAE,尤其是 RAE,其输送和装卸都需要较高温度,一般要求高于 80℃,为企业带来额外支出。

(2)较好的产品性能。采用环保油替代 DAE 后,由于环保油与橡胶相容性较差,其对橡胶的隔离润滑作用大,胶料性能发生变化,如混炼时炭黑分散性变差、混炼胶硫化速度减小、胶料门尼粘度降低、硫化胶拉伸强度减小等。进行大量试验并查阅相关文献发现,可以采用油品密度这一常见易得的参数对胶料物理性能和动态力学性能等进行判断。环保油密度一般小于 DAE,当进行等质量替代时,加入的环保油体积较大,则等体积充油橡胶含油量提高,导致胶料门尼粘度降低,拉伸强度减小,定伸应力提高^[1]。为了得到性能达到要求的产品,可以通过比较油品密度对替换油品后的胶料性能进行大致判断。相关研究也证明了这一观点^[2-3],文献[2]和[3]均采用干法充油工艺,文献[3]部分数据见图 1~3。

此外,文献[4]指出芳烃型和环烷烃型碳原子比例高于 55%的油品可用于充油 ESBR 的生产,文献[5]提到芳烃型碳原子比例不低于 14%的油

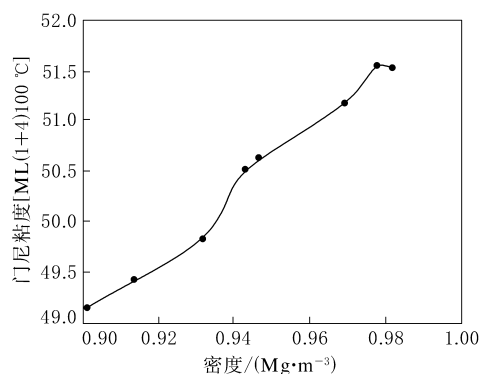


图1 油品密度与混炼胶门尼粘度的关系

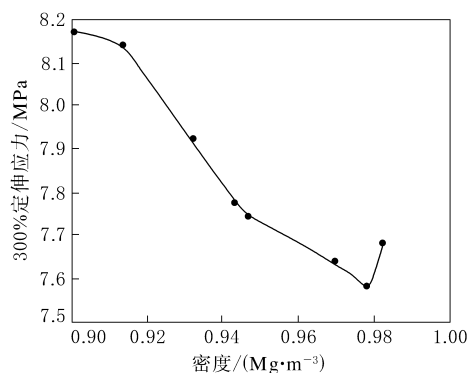


图2 油品密度与硫化胶300%定伸应力的关系

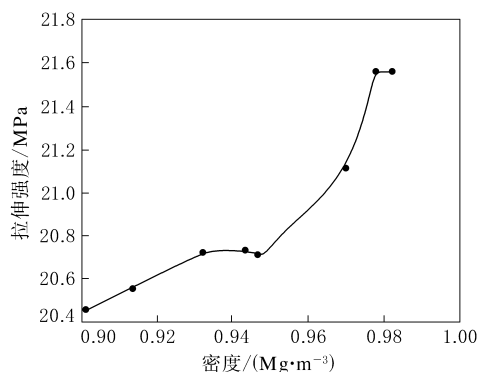


图3 油品密度与硫化胶拉伸强度的关系

品满足充油ESBR的生产要求。但存在芳烃型和环烷烃型碳原子比例低于55%的油品的应用实例,这表明油品芳烃型和环烷烃型碳原子比例高于55%并不是充油ESBR生产的硬性指标,生产企业通过对橡胶结构以及乳化剂中酸、皂比例或种类进行调整都可以解决适应性问题。但是目前环烷油(NAP)很难满足ESBR1712的生产要求。某生产厂家提出的TDAE内控指标为:多环芳烃质量分数 <0.030 ,密度(15.5℃) 0.930 0~

0.980 0 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,闪点 $\geq 210^\circ\text{C}$,运动粘度(98.89℃) 15.0~25.0 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,倾点 $<25^\circ\text{C}$,折光率(20℃) 1.520 0~1.540 0,游离水无,蒸发损失 $<1.0\%$,芳烃型碳原子比例 $\geq 19\%$,环烷烃型碳原子比例 报告值,链烷烃型碳原子比例 报告值。

1.2 应用企业

对于ESBR应用企业,操作油采用干法填充。其选择环保油时大致也有两个原则。

(1)较好的工艺性能。应用企业需要油品在常用温度(50或60℃)下具有较好的输送性能,否则会提升生产成本,因此应用企业一般不选择运动粘度过高的油品,如RAE。

(2)替代后胶料性能良好。采用环保油替代DAE后,胶料不仅要有较好的加工性能,还需要有较好的物理性能和动态性能。操作油对胶料性能的影响规律与填充油一致。对于应用企业而言,并不考虑单个指标的提升,而需要综合考虑各部位的性能匹配问题。应用企业采用环保油替代DAE时,应尽量等体积替代而不是等质量替代,以确保替代后胶料物理性能变化不大,生热降低,耐磨性能提高。

应用企业一般会大量使用吸附性强的补强填料,即使油品与橡胶相容性稍差也不会析出,因此采用芳烃含量较低的油品也是可行的。载重轮胎用胶料配方中油品用量较小,一般为5~10份,即使油品进行等质量替代胶料性能也无差别;但是轿车轮胎用胶料配方中油品用量较大,在合成橡胶价格高涨的今天,一般用量达到15~20份,建议油品等体积替代。

需要注意的是,由于ESBR含有极性较强的组分,采用环保油替代DAE后可能会出现油品向表面迁移的情况,影响胶料自粘性,必要时可在配方中添加少量增粘树脂等。

2 溶聚丁苯橡胶(SSBR)环保油的选择

虽然SSBR组成与ESBR相同,但SSBR含胶量高,基本不含极性的非胶组分,因此其与油品间相容性较好。

2.1 生产企业

对于SSBR生产企业,其关注点也主要集中

在工艺可行性和较好的胶料性能两个方面。

(1)工艺可行性。已知的环保油,如 NAP、浅抽油(MES)、TDAE 和 RAE,与 SSBR 相容性均较好,也不存在乳化稳定性问题,均可作为填充油使用。其工艺上主要要求运动粘度不要过高。

(2)较好的胶料性能。采用环保油替代 DAE 对 SSBR 性能的影响与对 ESBR 并不完全相同。就分子结构而言,ESBR 均为无规线形结构,而 SSBR 既有星形偶联结构,也有无规线形结构。无规线形结构 SSBR 填充环保油后性能变换规律与 ESBR 相同;而星形偶联结构 SSBR 填充环保油替代 DAE 后,拉伸强度和拉断伸长率有不同程度的提高,偶联效率也高于 DAE 填充星形偶联结构 SSBR,因此对于星形偶联结构 SSBR,不能单纯用替代油品的密度变化来判断其性能变化。一般而言,在 MES、TDAE 和 RAE 中,MES 最适合填充星形偶联结构 SSBR,相应胶料物理性能好,滚动阻力和生热低,但抗湿滑性能稍差。

此外,由于环保油与 SSBR 相容性好,尤其是添加补强填料后,油品很难析出,所以填充低芳烃含量油品的胶料自粘性更好。

2.2 应用企业

SSBR 应用企业对环保油的关注点与生产企业完全相同,值得注意的是,如果大量使用白炭黑

作为补强填料,分散性非常重要。

除性能外,可以大量供应且价格低廉也是企业的关注重点。

3 结语

采用环保油替代 DAE 用于 SBR,需要关注其工艺性能以及替代后胶料的物理性能。由于 ESBR 和 SSBR 的分子结构及其中是否存在极性组分不同,导致两者对油品的要求不尽相同,其中 SSBR 与环保油相容性较好,运动粘度不高的所有环保油均可用于 SSBR。

参考文献:

- [1] 张新军,马维德.判断橡胶油对丁苯橡胶性能影响的参数选择[J].合成橡胶工业,2012,35(1):12-16.
- [2] Takatsugu Hasimoto, Kodaira. High Aromatic Oil and Rubber Composition and Oil Extended Synthetic Rubber Using the Same[P]. USA:USP 006103808A,2000-08-15.
- [3] 聂万江.环保油在轿车胎中的应用研究[D].北京:北京橡胶工业研究设计院,2006.
- [4] 朱江涛,刘玉良.SBR1762 与 SBR1723 的性能对比[J].橡胶工业,2010,57(10):598-601.
- [5] 孙井侠.芳烃油替代品的研发和应用展望[J].橡胶科技市场,2007,5(20):5-8.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Selection of Environment-friendly Oil for Styrene-butadiene Rubber

MU Shou-yong¹, FENG Zhan-mei², MA Xiao¹, FENG Tao¹, ZHANG Xin-jun¹, WU Qin-hong³

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Shandong Linglong Rubber Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China; 3. China National Tire & Rubber Corporation, Beijing 100080, China)

Abstract: The selection of environment-friendly oil for styrene-butadiene rubber(SBR) was introduced. The key issues in application of environment-friendly oil to replace distillate aromatic extracts (DAE) were analyzed, for example, the processing properties and physical properties of the compound. The emulsion polymerized SBR and solution polymerized SBR(SSBR) had a different requirement in oil due to different molecular structure and polarity component. The compatibility between SSBR and environment-friendly oil was better, and most of the environment-friendly oil with low kinematic viscosity could be applied to SSBR.

Key words: emulsion polymerized styrene-butadiene rubber; solution polymerized styrene-butadiene rubber; environment-friendly oil; selection