

环保填充油对丁苯橡胶性能的影响

高悦凯¹, 吴友平¹, 赵志超², 李曙光¹, 吴丝竹¹

(1. 北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029; 2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195)

摘要: 研究不同品种的环保填充油替代传统芳烃油(DAE)对丁苯橡胶(SBR)性能的影响。结果表明: 不同填充油对胶料内部分子链产生多种作用, 导致胶料结构与性能存在一定差异; DAE 芳烃含量高、极性较强, 填充 SBR 后胶料玻璃化温度提高, 物理性能比填充环保芳烃油的胶料好, 但生热较高; 环保油填充胶料的性能与 DAE 填充胶料差别不大, 可以通过优化橡胶制品配方消除差异。

关键词: 丁苯橡胶; 环保填充油; 芳烃油; 动态性能

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)07-0417-05

填充油是橡胶生产重要原料, 传统工艺使用的芳烃油(DAE)含多环芳烃物质, 对人体和自然环境危害较大, 欧盟规定进入欧洲市场的轮胎中 8 种稠环芳烃质量分数不超过 1×10^{-5} , 苯并芘质量分数不超过 1×10^{-6} , 美国和日本也积极跟进这项规定。为实现产品环保化, 世界各大丁苯橡胶(SBR)生产商和轮胎公司纷纷开展环保助剂研发和 DAE 替代工作。目前市场上主要替代产品有处理芳烃油(TDAE)、残余芳烃提取物和环烷油(NAP), 但环保填充油与橡胶相容性比 DAE 差, 相应胶料性能与 DAE 胶料存在一定差距, 需做深入研究和改进^[1]。

本工作研究不同环保填充油替代 DAE 对 SBR 性能的影响, 以期环保高性能胎面产品提供基础数据及技术依据。

1 实验

1.1 主要原材料

乳聚丁苯橡胶(ESBR), 结合苯乙烯质量分数为 0.4, 中国石油兰州化学工业公司合成橡胶厂产品。NAP, 牌号 NAP-10, 中国石油克拉玛依石化公司产品; 牌号 AP-15, 中国石油辽河石化公司产品。TDAE, 德国汉圣化工集团产品。环

保型充油 ESBR, 牌号 SBR1739, 结合苯乙烯质量分数为 0.4, 中华化学工业有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100, 填充油(变品种) 37.5, 炭黑 N234 50, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 4010NA 2, 石蜡油 1.5, 硫黄 1.4, 促进剂 CZ 1.5。

1.3 主要设备与仪器

STARe 型差示扫描量热(DSC)仪, 瑞士 Mettler-Toledo 公司产品; $\Phi 160 \text{ mm} \times 620 \text{ mm}$ 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; P3555B2 型盘式硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XLDS-15 型核磁交联密度仪, 德国 IIC 公司产品; VA3000 型动态力学分析(DMA)仪, 法国 01dB-Mettravib 公司产品; CMT4104 型电子拉力机, 深圳新三思计量技术公司产品; BM-III 型摆式摩擦仪, 江苏沐阳高速公路仪器有限公司产品; MZ-4061 型磨耗试验机, 江都市明珠试验机械厂产品; YS-III 型动态压缩生热仪, 北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

按照 GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》在两辊开炼机上混炼均匀出片。混炼胶停放 24 h, 返炼, 胶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50973007, 51103006)

作者简介: 高悦凯(1988—), 男, 山西运城人, 北京化工大学硕士研究生, 从事聚合物结构与性能的研究。

料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 热分析

采用 DSC 仪进行充油生胶热性能分析,测试时首先以 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率快速升温至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后保温 5 min,消除热历史,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降温到 SBR 玻璃化温度(T_g)以下,从 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,选取最后一段升温曲线进行对比。

1.5.2 硫化特性

采用硫化仪测定 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下胶料硫化特性。

1.5.3 动态性能

采用 RPA 仪对混炼胶和硫化胶进行应变扫描。混炼胶测试条件:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0 \sim 400\%$ 。硫化胶测试条件:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz ,应变范围 $0 \sim 43\%$ 。

采用动态力学分析仪对硫化胶进行温度扫描和应变扫描。温度扫描:拉伸模式,温度范围 $-80 \sim +80\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz ,应变 1% 。应变扫描:温度 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz ,应变范围 $0.7\% \sim 10\%$ 。

1.5.4 物理性能和抗湿滑性能

采用拉力机按照相应国家标准测试硫化胶拉伸、撕裂性能。采用摆式摩擦仪测定硫化胶湿摩擦因数,在摩擦面毛玻璃上铺一层水膜,摆锤摩擦距离为 126 mm 。

1.5.5 动态压缩生热性能

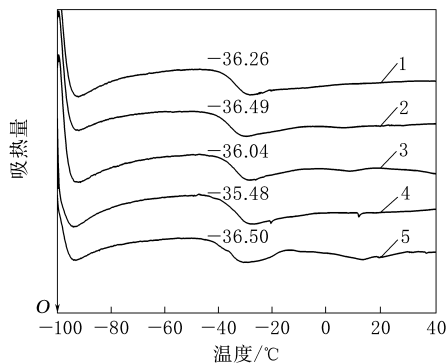
采用压缩生热仪测试硫化胶动态压缩生热性能。测试条件:负荷 1 MPa ,冲程 4.45 mm ,温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$,预热时间 30 min ,测试时间 25 min 。

2 结果与讨论

2.1 热分析

研究填充油品种对 SBR 生胶 DSC 曲线的影响,并与 SBR1739 进行对比,结果见图 1。

从图 1 可以看出,采用不同填充油的 SBR 生胶均在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近链段运动启动,发生玻璃化转变,说明填充油品种对 SBR 链段运动性能影响不大。几种环保油填充 SBR 与 SBR1739 的 T_g 相差很小,而 DAE 填充 SBR 的 T_g 比环保油填充



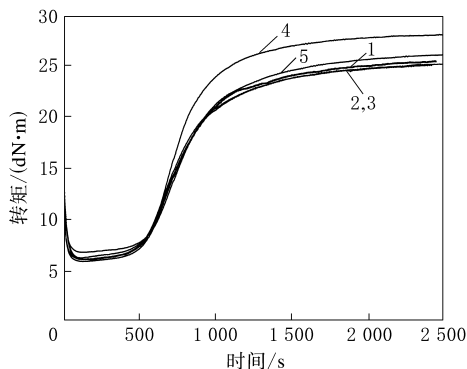
填充油品种:1—NAP-10;2—TDAE;3—AP-15;
4—DAE。5—SBR1739。

图 1 填充油品种对 SBR 生胶 DSC 曲线的影响

SBR 高 $0.5 \sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明填充油中稠环芳烃含量对 SBR 分子链增塑作用有一定影响,环保填充油中稠环芳烃少,对分子链润滑作用好。对比环保油试样可以发现 TDAE 增塑效果比环烷油稍好^[2-3]。

2.2 硫化特性

填充油品种对 SBR 胶料硫化特性的影响见图 2。



注同图 1。

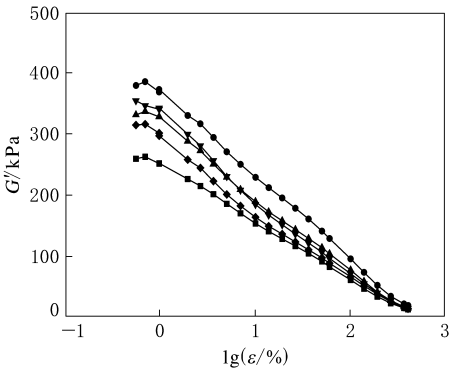
图 2 填充油品种对 SBR 胶料硫化曲线($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)的影响

从图 2 可以看出,5 种胶料的起硫时间和正硫化时间基本相同,但 DAE 胶料硫化曲线模量较高,这是其与橡胶结合较好的缘故,DAE 中极性较强的稠环芳烃含量高,因此相应胶料中填料-橡胶分子间网络结构较强,交联密度较大,导致模量较大^[4]。

2.3 动态力学性能

填充油品种对混炼胶应变扫描曲线的影响见图 3,其中 G' 为剪切储能模量, ϵ 为应变。

混炼胶不同应变时的 G' 可以反映其中填料

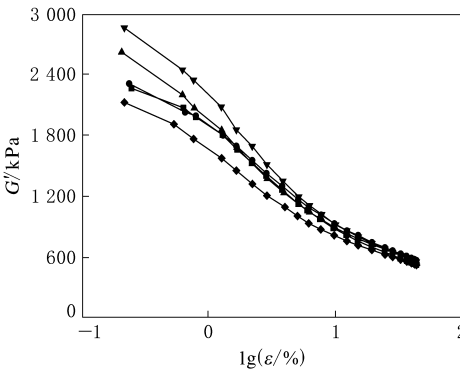


填充油品种: ■—NAP-10; ●—TDAE; ▲—AP-15;
▼—DAE。◆—SBR1739。

图 3 填充油品种对混炼胶应变扫描曲线的影响

分散情况。从图 3 可以看出:填充油不同,混炼胶的填料分散情况略有差别,总体 Payne 效应相差不大;其中添加 NAP-10 的混炼胶填料分散情况相对较好;而 TDAE 和 DAE 中芳烃极性较强,导致 Payne 效应较强,试样最小应变与最大应变差值大;另外,两种填充油试样与 SBR1739 的填料分散程度基本相同。

填充油品种对硫化胶应变扫描曲线的影响见图 4。



注同图 3。

图 4 填充油品种对硫化胶应变扫描曲线的影响

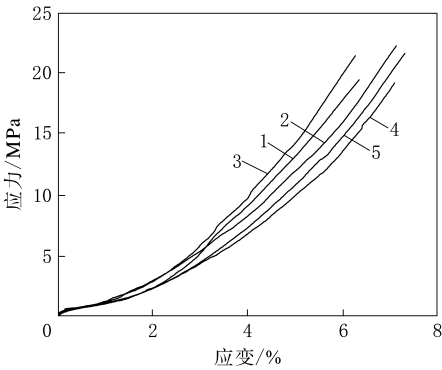
大应变下试样内部炭黑网络与炭黑和橡胶分子网络的结合粘附被破坏,硫化胶应变扫描的 G' 是交联密度与填料网络共同作用的结果,故其大小可在一定程度上反映试样定伸应力和拉伸强度, G' 越大,定伸应力越大。由于 DAE 与橡胶和填料结合性较好,故小应变时 DAE 胶料的 G' 最大, SBR1739 的 G' 最小,而大应变时 5 种试样的网络结构均被破坏, G' 基本趋近^[5-6]。

2.4 物理性能

填充油品种对硫化胶物理性能的影响见表 1,对拉伸应力-应变曲线的影响见图 5。

表 1 填充油品种对硫化胶物理性能的影响

项 目	填充油品种				SBR
	NAP-10	TDAE	AP-15	DAE	1739
交联密度×10 ⁵ / (mol·cm ⁻³)	13.83	14.25	12.90	15.93	14.30
邵尔 A 型硬度/度	56	58	55	66	57
100%定伸应力/MPa	1.2	1.3	1.1	1.2	1.2
300%定伸应力/MPa	5.3	5.3	5.4	4.8	4.8
拉伸强度/MPa	20.2	22.7	21.9	19.5	21.6
拉断伸长率/%	639	719	635	629	740
拉断永久变形/%	28	26	27	24	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	53	52	59	54



注同图 1。

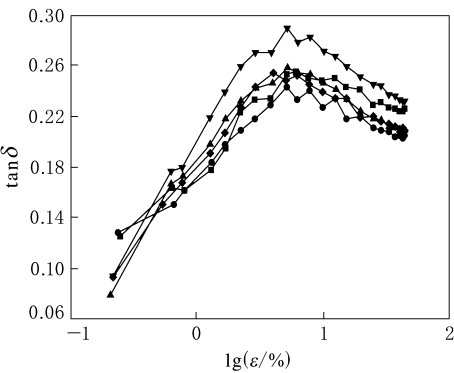
图 5 填充油品种对硫化胶拉伸应力-应变曲线的影响

由于 DAE 试样交联密度较高,因此硬度较高,拉断永久变形稍低;其拉伸强度稍低,是由于橡胶材料力学性能不仅与交联密度有关,还受交联键种类及填料网络和橡胶网络结合作用等多种因素影响。总体来看,不同填充油试样拉伸性能相差不超过 5%,说明填充油品种对材料内部性能影响不大,且这些差别可以通过优化胶料配方消除,从而使环保填充油试样达到生产使用要求^[7]。

2.5 动态生热性能

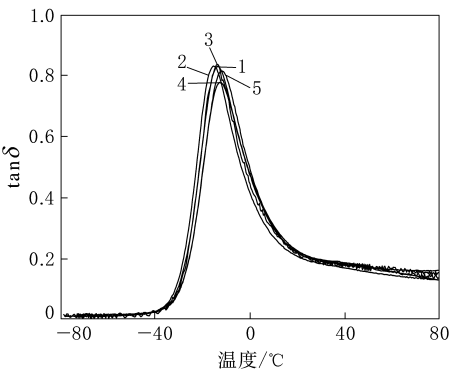
填充油品种对 RPA 应变扫描得到的硫化胶损耗因子($\tan\delta$)-应变曲线的影响见图 6,对动态生热性能的影响见表 2。

材料生热性能主要与材料内部产生应变时的内摩擦阻力有关。硫化胶应变扫描的 $\tan\delta$ 可反



注同图 3。

图 6 填充油品种对硫化胶 tanδ-应变曲线的影响



注同图 1。

图 7 填充油品种对硫化胶 tanδ-温度曲线的影响

项 目	填充油品种				SBR 1739
	NAP-10	TDAE	AP-15	DAE	
压缩疲劳温升/℃	19.85	21.45	21.05	23.20	21.50
压缩永久变形/%	5.02	4.54	4.95	4.77	5.08

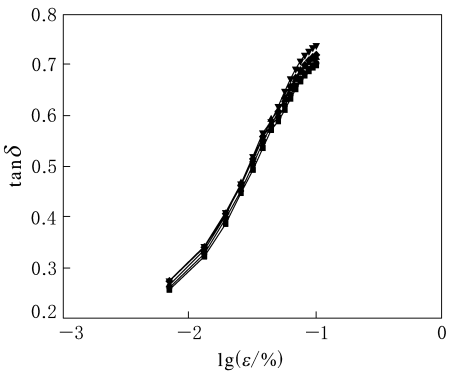
映胶料的生热性能。对比图 6 和表 2 几种试样压缩疲劳温升可见,DAE 由于芳烃含量高,填充后橡胶内部分子运动产生的内摩擦阻力较大,导致其 tanδ 值最大,因此生热高于其他 4 种试样,动态压缩疲劳温升也稍高,永久变形反而小。NAP-10 是环烷油,芳烃含量最小,故温升较低^[8]。

2.6 抗湿滑性能与动态力学性能

填充油品种对硫化胶抗湿滑性能的影响见表 3,对 DMA 温度扫描和应变扫描曲线的影响见图 7 和 8。

项 目	填充油品种				SBR 1739
	NAP-10	TDAE	AP-15	DAE	
tanδ					
0℃	0.481	0.422	0.452	0.487	0.502
60℃	0.173	0.146	0.160	0.164	0.157
湿摩擦因数	4.88	4.54	4.765	5.02	5.12
阿克隆磨耗量/cm ³	0.271	0.241	0.255	0.202	0.236

tanδ 用来表征胶料的动态粘弹性能,通常认为胶料的抗湿滑性能与其 0℃ 下的 tanδ、材料表面以及硬度等因素有关。一般认为胎面胶 0℃ 下的 tanδ 值越大,抗湿滑性能越好。从表 3 可以看出,0℃ 下 tanδ 与湿摩擦因数有一定的对应关系,DAE 填充胶料和 SBR1739 湿摩擦因数较高,但总体来看 5 种胶料差别不大。从图 8 也可以看



注同图 3。

图 8 填充油品种对硫化胶 tanδ-应变曲线的影响

出,5 种胶料小应变时 tanδ 差距不大,随着应变逐渐增大,DAE 填充胶料的 tanδ 稍高于其他胶料。此外,从表 3 还可以看出,由于 DAE 中芳烃与分子间结合作用好及其极性大,相应胶料磨耗性能较好。

3 结论

- (1)DAE 中稠环芳烃含量较高,对分子链润滑作用比环保填充油稍低;环保填充油以链烷烃为主,对橡胶分子润滑作用较好。
- (2)与 DAE 相比,环保填充油中芳烃含量低,极性较弱,与橡胶分子作用力较小,故环保油填充胶料硫化交联后橡胶分子网络和填料网络作用稍差,硬度和耐磨性能等较 DAE 填充胶料稍差,但分子链内摩擦较小,生热较低。
- (3)虽然 DAE 填充胶料的一些性能指标较环保油填充胶料稍高,但差别不大,可以通过优化橡胶制品配方消除,表明环保填充油可逐渐取代 DAE 广泛用于各种橡胶制品。

参考文献:

- [1] 高红, 马书杰, 刘妍, 等. 橡胶油的种类和性能及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(12): 753-759.
- [2] 王元霞, 吴友平, 赵素合. SSBR 和 ESBR 胎面胶性能研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56(8): 468-471.
- [3] Takeo Nakazono, Anri Ozaki, Akikazu. Phase Separation and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates Using Liquid Polymers as Plasticizers Studied by Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Spectroscopy[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2011, 120(1): 434-440.
- [4] 赵平, 谢其诚, 李文东, 等. 环保芳烃油对充油 SBR 性能的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27(3): 151-158.
- [5] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨损性能的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27(10): 579-584.
- [6] Jean L. Leblanc, Matthew Putman, Ekkawit Pianhanuruk. A Thorough Study on the Relationships between Dispersion Quality and Viscoelastic Properties in Carbon Black Filled SBR Compounds[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2010, 121(2): 1096-1117.
- [7] Kuta A, Hrdlicka Z, Voldanova J, et al. Dynamic Mechanical Properties of Rubbers with Standard Oils and Oils with Low Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[J]. Kautsch. Gummi. Kunstst., 2010, 63(4): 120-122.
- [8] Reincke K, Grellmann W, Friedel J. Influence of Process Oils on the Mechanical Properties of Elastomers[J]. Kautsch. Gummi. Kunstst., 2009, 62(10): 246-251.

收稿日期: 2014-02-10

Effects of Environment-friendly Extending Oils on Properties of SBR

GAO Yue-kai¹, WU You-ping¹, ZHAO Zhi-chao², LI Shu-guang¹, WU Si-zhu¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Petrochemical Research Institute, CNPC, Beijing 100195, China)

Abstract: In this study, different environment-friendly extending oils were tested in SBR compounds to replace DAE, and their effect on the properties of SBR was investigated. The results showed that, different oils affected the motion of molecular chain and caused the difference of the structures and properties of SBR. Since DAE had more aromatic hydrocarbon and higher polarity, the glass transition temperature of DAE filled SBR was higher than that of environment-friendly oils filled SBR, and the physical properties were better, but the heat build-up was higher. However, the difference of the physical properties of environment-friendly oils filled SBR comparing with DAE filled SBR was quite small, and could be made up by formulation optimization of the rubber products.

Key words: SBR; environment-friendly extending oil; aromatic oil; dynamic property

耐二甲醚橡胶密封材料行业标准发布

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

日前, 国家工信部第 32 号公告批准发布了《耐二甲醚橡胶密封材料》的化工行业标准, 实施日期为 2014 年 10 月 1 日。该标准的发布实施, 结束了我国二甲醚适用的橡胶密封材料无性能要求及试验方法的历史。

该标准由云南煤化工应用技术研究院组织起草, 西北橡胶塑料研究设计院、山东久泰能源科技有限公司等参与编制。标准中规定了耐二

甲醚橡胶密封材料的技术要求和检验规则以及标志、包装、运输、贮存方法等, 不但适用于耐二甲醚的橡胶密封材料, 也适用于耐液化石油气二甲醚混合燃气的橡胶密封材料, 并为耐二甲醚橡胶密封材料的产品质量提供了检测及判定的依据。

《耐二甲醚橡胶密封材料》化工行业标准的制定及发布实施, 有利于维持市场秩序, 促进二甲醚产业健康发展。

(摘自《中国化工报》, 2014-05-20)