

特约来稿

充环烷油溶聚丁苯橡胶的实用配合研究

胡保利, 吕万树, 王雪, 徐林

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院燕山分院/橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500)

摘要: 研究补强体系、生胶并用和硫化体系对充环烷油的溶聚丁苯橡胶(SSBR)胶料性能的影响。结果表明: 对纯炭黑补强体系, 炭黑用量为75份的胶料的综合性能较好, 两种炭黑并用体系的胶料的综合性能提高, 但耐磨性能稍差, 对炭黑/白炭黑并用补强体系, 白炭黑用量为20份的胶料的综合性能优异, 继续增大白炭黑用量, 填料分散性和胶料性能下降; SSBR并用20份顺丁橡胶, 胶料的压缩生热和滚动阻力降低, 耐磨性能提高, 耐老化性能优异, 其他性能满足使用要求; 在硫化体系中硫黄用量对SSBR胶料性能的影响最大, 硫黄的适宜用量为1.4~1.6份。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 环烷油; 充油橡胶; 补强体系; 生胶并用; 硫化体系; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38⁺4

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)05-0323-09

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.05.0323



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

充油溶聚丁苯橡胶(SSBR)不仅保持了原有SSBR的物理性能和耐磨性能, 还具有优异的动态力学性能, 特别是滚动阻力低, 且填充芳烃油(DAE)后降低了生产成本, 改善了加工性能, 更容易为下游用户所接受。DAE具有粘度高、密度大、加工性能优异及亲和性好等特点, 是原来充油SSBR的常用油品, 但DAE中含有致癌的多环芳烃, 已被欧盟禁止在橡胶及其他制品中使用。因此, DAE的环保替代品的生产和应用引起了橡胶油生产和应用企业以及轮胎制造商的高度关注。

目前充油SSBR使用的环保油品主要有处理芳烃油(TDAE)、浅抽油(MES)和环烷油(NAP)三类^[1-3]。其中, TDAE为DAE除去有毒多环芳烃所得, 与DAE的性质最为接近, 是研究和应用较多的油品^[4-9], 但TDAE产率低、生产成本低。MES的生产原料为重馏分, 而石蜡基油的重馏分产率低, 且饱和烃含量高的MES与SSBR的相容性较差^[10], 因此限制了MES在充油SSBR中的应用。与TDAE

和MES相比, NAP的生产工艺变动和调整规模小, 且原料供应充足, 以NAP替代DAE填充SSBR更具成本和资源优势, 克拉玛依石化公司的环烷油NAP10已被用于SSBR2557中^[8]。

填充油与橡胶分子链之间产生物理吸附, 油分子在橡胶分子链之间起着隔离作用, 填充油的加入使分子链间的作用力减小, 不同油品对橡胶的“润滑作用”各异^[10]。不同油品的运动粘度、闪点、粘度、密度以及族组成等对填充橡胶的门尼粘度、加工性能和应用性能的影响各异。目前, 关于环保油品的应用, 多集中在SSBR的基本性能评价领域^[11-14], 而对充油SSBR的实用配方报道^[15-16]较少。作为生产应用过程中的重要环节, 通过实用配方的研究, 可以得出充油SSBR在轮胎胎面胶中的应用表现, 为充油SSBR的实际应用提供一定的借鉴作用。

本工作针对充环烷油SSBR, 研究补强体系、生胶并用和硫化体系对其性能的影响。

作者简介: 胡保利(1971—), 男, 北京人, 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院工程师, 学士, 主要从事锂电池新型材料的研究工作。

E-mail: hubl.bjhy@sinopec.com

引用本文: 胡保利, 吕万树, 王雪, 等. 充环烷油溶聚丁苯橡胶的实用配合研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(5): 323-331.

Citation: HU Baoli, LYU Wanshu, WANG Xue, et al. Study on practical formulation of naphthenic oil-extended SSBR[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(5): 323-331.

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号2335, 充37.5份环烷油(牌号Nytex8450, 瑞典尼纳斯公司产品); 镍系顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化北京燕山石化股份有限公司产品。钕系BR, 牌号CB24, 德国朗盛公司产品。炭黑和改性炭黑, 天津亿博化工有限公司产品。白炭黑, 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。偶联剂Si69, 南京曙光化工有限公司产品。

1.2 试验配方

补强体系、生胶并用和硫化体系的试验配方分别如表1—3所示。

表1 补强体系试验配方
Tab. 1 Test formulas of reinforcing systems

组 分	配方编号							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
炭黑N330	80	72	75	58	35	50	0	0
炭黑N375	0	0	0	0	0	0	80	60
炭黑N234	0	0	0	0	0	0	0	20
改性炭黑	0	8	0	0	0	8	0	0
白炭黑	0	0	0	20	40	20	0	0
偶联剂Si69	0	0	0	2	4	2	0	0
促进剂D	0	0	0	0.4	0.8	0.4	0	0

注: 配方其余组分及用量为SSBR 137.5, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1, 防护蜡 1, 硫黄 1.5, 促进剂TBBS 1.5。

表2 生胶并用试验配方
Tab. 2 Test formulas of raw rubber lending

组 分	配方编号					
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
SSBR	137.5	123.75	110	96.25	110	96.25
BR9000	0	10	20	30	0	0
BRCB24	0	0	0	0	20	30
Nytex8450	0	4	7.5	11.5	7.5	11.5

注: 配方其余组分及用量为炭黑N330 55, 白炭黑 20, 偶联剂Si69 2, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1, 防老剂D 0.4, 防护蜡 1, 硫黄 1.5, 促进剂TBBS 1.5。

1.3 混炼工艺

B1, B2, B4, B6, B8, L1和L6配方胶料的一段和二段混炼工艺各异, 而B3和B7配方胶料的混炼工艺与B1配方胶料相同, B5, Y1—Y6配方胶料的混炼工艺与B4配方胶料相同, L2—L5配方胶料的混炼工艺与L1配方胶料相同, L7与L6配方胶料的混炼工艺相同。

胶料的一段和二段混炼在1.57 L本伯里密炼

表3 硫化体系配方
Tab. 3 Test formulas of curing systems

组 分	配方编号						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
炭黑N330	55	55	55	55	55	80	80
白炭黑	20	20	20	20	20	0	0
偶联剂Si69	2	2	2	2	2	0	0
低含量氧化锌	0	0	3	0	0	0	0
氧化锌	3	3	0	3	3	3	3
硫黄	1.4	1.6	1.6	1.8	2	1.5	1.5
促进剂TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.2
促进剂D	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0
促进剂DM	0	0	0	0	0	0.6	0.4

注: 配方其余组分及用量为SSBR 137.5, 硬脂酸 1, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1, 防护蜡 1。

机中进行, 三段混炼在XK-160型开炼机上进行。一段混炼条件为: 初始温度 110 °C, 转速 60 r · min⁻¹; 二段混炼条件为: 初始温度 100 °C, 转速 60 r · min⁻¹; 三段混炼加入硫黄和促进剂。

1.4 测试分析

(1) 门尼粘度和门尼松弛。门尼粘度采用北京友深电子仪器有限公司的M200E型门尼粘度计按照GB/T 1232.1—2016测试, 门尼松弛测试温度为100 °C, 松弛时间为120 s。

(2) 硫化特性。采用北京友深电子仪器有限公司的C200E型硫化仪按照GB/T 16584—1996测试。

(3) 物理性能。邵尔A型硬度采用营口市材料试验机有限公司的TH210型邵氏硬度计按照GB/T 531.1—2008测试; 拉伸性能采用日本岛津公司的AG-20KNG型材料试验机按照GB/T 1040—2018测试。

(4) 回弹值。采用德国Zwick公司的5109型回弹仪测试。

(5) 滚动阻力。采用北京万汇一方科技发展有限公司的RSS-II型橡胶滚动阻力试验机测试。

(6) 动态力学性能。采用美国Rheometric Scientific公司的DMTA-V型粘弹谱仪测试, 温度范围 -70~100 °C, 升温速率 5 °C · min⁻¹, 频率 10 Hz。

(7) 其他性能均按照相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 补强体系的影响

不同补强体系的混炼胶和硫化胶的性能分别

如表4和5所示。 α 和 k 分别为门尼松弛指数(应力松弛速率)和常数(应力松弛1 s时的门尼值), V_{cl} 为硫化速率 $[100/(t_{90}-t_{s1})]$ 。

从表5可以看出:对比B1和B3配方胶料,与使用80份炭黑的B1配方胶料相比,使用75份炭黑的B3配方胶料除定伸应力稍小外,其他性能较好或相当;对比B1与B2配方以及B4与B6配方胶料,并

用部分改性炭黑的B2和B6配方胶料的硫化速率降低,定伸应力减小,拉断永久变形增大,耐磨性能和耐屈挠龟裂性能下降,其余性能表现较佳或相当;对比B1,B3,B4和B5配方胶料,并用20份白炭黑的B4配方胶料的综合性能较好,但并用40份白炭黑后,B5配方胶料的定伸应力较B4配方胶料减小,耐磨性能下降,而拉伸强度和拉断伸长率增

表4 不同补强体系的混炼胶的性能
Tab. 4 Properties of compounds with different reinforcing systems

项 目	配方编号							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	74	74	71	80	87	82	82	79
门尼松弛数据(100 ℃)								
α	-0.637	-0.688	-0.684	-0.624	-0.549	-0.648	-0.613	-0.614
k	68.3	68.0	65.6	73.4	80.3	75.1	75.4	72.8
t_{70}/s	6	6	6	6	6	6	6	6
t_{80}/s	9	9	9	9	9	8	8	9
门尼焦烧时间(120 ℃)/min								
t_5	55	38	63	62	42	63	57	65
Δt_{30}	13	13	13	16	17	22	11	14
硫化仪数据(160 ℃)								
$F_L/(N \cdot m)$	0.720	0.720	0.605	0.695	0.845	0.825	0.760	0.720
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.825	1.680	1.730	1.640	1.895	1.705	1.835	1.630
t_{s1}/min	3.50	1.85	3.83	3.20	2.87	2.22	3.62	3.28
t_{90}/min	7.83	7.60	8.13	6.33	9.52	9.58	7.38	6.30
V_{cl}/min^{-1}	23	17	23	32	15	14	27	33

表5 不同补强体系的硫化胶的性能
Tab. 5 Properties of vulcanizates with different reinforcing systems

项 目	配方编号							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
邵尔A型硬度/度	64	64	62	64	64	63	65	63
100%定伸应力/MPa	2.4	2.0	2.2	2.6	2.4	2.2	2.8	2.2
300%定伸应力/MPa	11.7	8.2	10.5	11.4	10.1	8.5	13.0	10.5
拉伸强度/MPa	16.8	19.6	18.8	16.9	19.6	18.5	19.0	20.0
拉断伸长率/%	410	643	503	427	504	582	438	531
拉断永久变形/%	8	12	8	8	12	17	9	10
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	49	50	49	53	54	50	48	52
回弹值/%	38	42	44	43	41	42	38	42
阿克隆磨耗量/cm ³	0.155	0.251	脱胶	0.147	0.158	0.217	0.169	脱胶
压缩生热 ¹⁾ /℃	33.80	35.85	31.30	34.25	33.00	35.60	36.65	33.90
功率损耗/(J · r ⁻¹)	1.86	1.91	1.84	1.62	1.61	1.67	1.64	1.65
屈挠龟裂试验								
出现裂口的屈挠次数×10 ⁻⁴	51.0	13.5	51.0	51.0	51.0	37.5	51.0	33.0
100 ℃×24 h老化后								
拉伸强度/MPa	16.7	19.0	19.1	18.4	20.4	18.4	17.9	19.5
变化率/%	-1	-3	+2	+9	+4	-1	-6	-3
拉断伸长率/%	350	485	442	410	450	493	350	470
变化率/%	-15	-25	-12	-4	-11	-15	-20	-12

注:1) 试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃,时间 25 min。硫化条件为160 ℃×25 min。

大,压缩生热降低。

考虑加工分散性,并用20份白炭黑的B4配方胶料的各项性能较佳。此外,炭黑N375与N234并用的B8配方胶料的综合性能也较优。对比B1和B7配方胶料,使用低生热炭黑N375的B7配方胶料的滚动阻力较使用炭黑N330的B1配方胶料明显下降。

不同补强体系的硫化胶的动态力学性能如图1和2及表6所示。 E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子, T_g 为玻璃化温度。

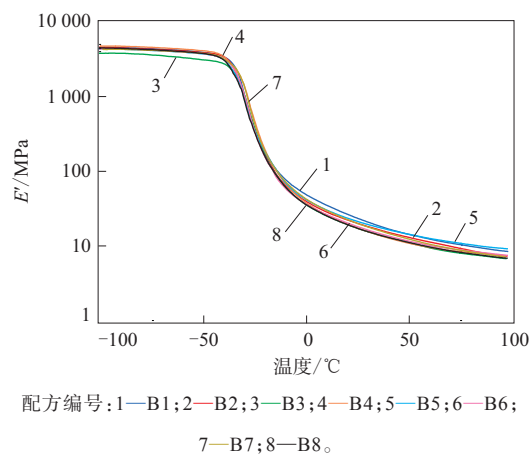


图1 不同补强体系的硫化胶的 E' -温度曲线
Fig. 1 E' -temperature curves of vulcanizates with different reinforcing systems

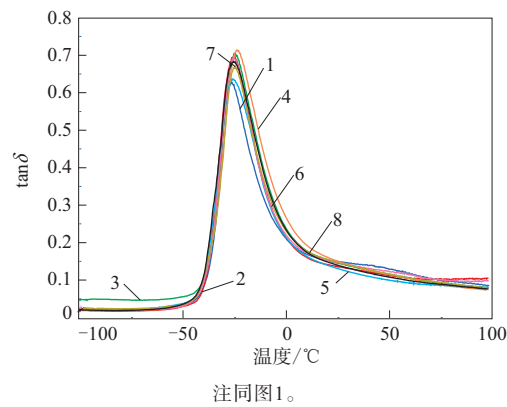


图2 不同补强体系的硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig. 2 $\tan\delta$ -temperature curves of vulcanizates with different reinforcing systems

从图1和2及表6可以看出:对比B1与B2配方以及B4与B6配方胶料,在未使用白炭黑的补强体系中并用部分改性炭黑后,B2配方胶料的抗湿滑性能提高,滚动阻力下降,耐磨性能略变差;在并用白炭黑的补强体系中并用部分改性炭黑后,B6配方胶料在以上3个方面呈现完全相反的结果;对比B1和B3配方胶料,使用75份炭黑的B3配方胶料的滚动阻力比使用80份炭黑的B1配方胶料降低,抗湿滑性能提高,耐磨性能略有下降;对比B1,B3,B4和B5配方胶料,采用白炭黑部分替代炭黑后,白炭黑用量增大,胶料的滚动阻力和抗湿滑性能降低,使用20份白炭黑的B4配方胶料的综合动态力

表6 不同补强体系的硫化胶的动态力学性能
Tab. 6 Dynamic mechanical properties of vulcanizates with different reinforcing systems

项 目	配方编号							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
$\tan\delta$								
0 °C	0.210 0	0.213 6	0.237 3	0.265 5	0.213 4	0.219 6	0.230 5	0.233 3
60 °C	0.116 2	0.105 5	0.105 4	0.103 1	0.092 6	0.113 9	0.105 2	0.098 3
$T_g/^\circ\text{C}$	-26.48	-25.58	-24.58	-23.91	-26.31	-25.09	-24.84	-25.44

学性能最好,而使用40份白炭黑的B5配方胶料的抗湿滑性能与使用纯炭黑的B1配方胶料相当;对比B1,B7和B8配方胶料,使用低生热炭黑N375后,B7和B8配方胶料的滚动阻力降低,抗湿滑性能提高,但耐磨性能稍差。

2.2 生胶并用的影响

不同生胶并用的混炼胶和硫化胶的性能分别如表7和表8所示。

从表7和8可以看出:并用BR后,胶料的门尼粘

度有所下降,胶料易于加工;对比Y3与Y5以及Y4与Y6配方胶料,并用BR CB24的Y5和Y6配方胶料的门尼粘度分别高于并用相同用量的BR9000的Y3和Y4配方胶料,而焦烧时间相当,硫化速率略有降低;由于BR的不饱和度,主分子链较长且柔顺,并用BR后,胶料的定伸应力和拉伸强度随BR用量的增大而呈减小趋势,但是并用20份BR的Y3和Y5配方胶料的性能基本满足使用要求,且耐老化性能较好;并用BR CB24的Y5和Y6配方胶料分

表7 不同生胶并用的混炼胶的性能
Tab.7 Properties of compounds with different raw rubber blending

项 目	配方编号					
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	86	75	67	64	70	70
门尼松弛数据(100 ℃)						
α	-0.577	-0.604	-0.603	-0.592	-0.620	-0.593
k	78.5	69.4	62.5	60.0	65.2	64.5
t_{70}/s	6	6	6	7	7	6
t_{80}/s	8	9	9	10	10	10
门尼焦烧时间(120 ℃)/min						
t_5	57	58	58	57	56	55
t_{35}	12	14	13	12	13	13
硫化仪数据(160 ℃)						
$F_L/(N \cdot m)$	0.790	0.690	0.825	0.775	0.730	0.790
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.880	1.650	1.725	1.685	1.700	1.800
t_{s1}/min	3.52	3.03	3.05	2.97	2.93	2.83
t_{90}/min	6.68	5.93	5.20	5.10	5.07	5.32
V_{cl}/min^{-1}	32	34	47	47	47	40

表8 不同生胶并用的硫化胶的性能
Tab.8 Properties of vulcanizates with different raw rubber blending

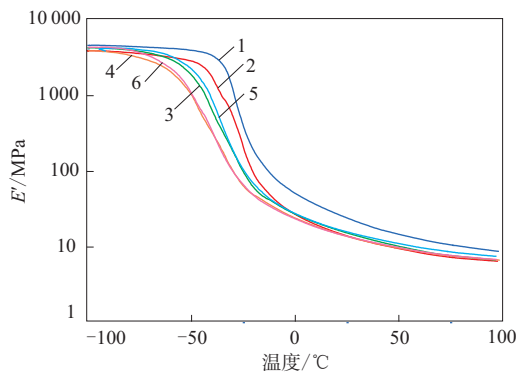
项 目	配方编号					
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
邵尔A型硬度/度	67	62	62	62	62	63
100%定伸应力/MPa	3.0	2.5	2.2	2.4	2.5	2.4
300%定伸应力/MPa	13.6	10.7	10.2	9.4	10.5	9.6
拉伸强度/MPa	19.4	18.6	17.3	15.4	17.1	15.8
拉断伸长率/%	435	478	472	443	450	440
拉断永久变形/%	8	8	8	9	10	8
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	50	50	51	50	51	49
回弹值/%	37	44	47	49	48	50
阿克隆磨耗量/cm ³	0.166	0.163	0.202	0.216	0.188	0.188
压缩生热 ¹⁾ /℃	36.25	33.30	33.20	33.50	32.25	34.25
功率损耗/(J · r ⁻¹)	1.84	1.69	1.56	1.60	1.50	1.54
屈挠龟裂试验						
出现裂口的屈挠次数×10 ⁻⁴	33.0	51.0	37.5	39.0	51.0	51.0
100 ℃×24 h老化后						
拉伸强度/MPa	18.6	18.4	17.4	14.5	16.8	13.5
变化率/%	-4	-1	+1	-6	-2	-15
拉断伸长率/%	370	432	432	376	394	330
变化率/%	-15	-10	-9	-15	-12	-25

注:同表5。

别只是滚动阻力低于和耐磨性能稍好于并用相同用量的BR9000的Y3和Y4配方胶料,而其他性能相当;不论并用哪种BR,并用BR的胶料的压缩生热和滚动阻力均有所降低,尤其是滚动阻力降低表现良好,但BR用量达到30份的胶料的滚动阻力升高,这可能由胶料的变形增大导致。

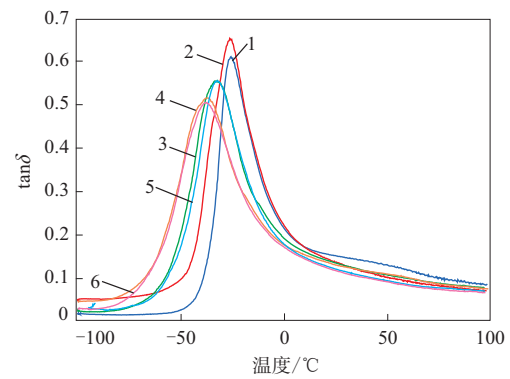
不同生胶并用的硫化胶的动态力学性能如图3和4及表9所示。

从图3和4及表9可以看出:对比Y1—Y4配方胶料,随着BR用量的增大,胶料的滚动阻力先降低后略有升高,但仍低于纯SSBR的Y1配方胶料,BR用量为10份的Y2配方胶料的抗湿滑性能与纯SSBR的Y1配方胶料相当,继续增大BR并用量,胶料的抗湿滑性能明显下降;对比Y1和Y3—Y6配方胶料,在滚动阻力方面,并用BR CB24的胶料与并用BR9000的胶料的变化规律基本一致,但并用



配方编号:1—Y1;2—Y2;3—Y3;4—Y4;5—Y5;6—Y6。

图3 不同生胶并用的硫化胶的 E' -温度曲线
Fig. 3 E' -temperature curves of vulcanizates with different raw rubber blending



注同图3。

图4 生胶并用体系硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线
Fig. 4 $\tan \delta$ -temperature curves of vulcanizates with different raw rubber blending

表9 不同生胶并用的硫化胶的动态力学性能
Tab. 9 Dynamic mechanical properties of vulcanizates with different raw rubber blending

项 目	配方编号					
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
$\tan \delta$						
0 °C	0.214 6	0.220 7	0.191 8	0.177 1	0.178 4	0.171 4
60 °C	0.119 3	0.094 2	0.100 4	0.101 9	0.085 9	0.083 2
$T_g/^\circ\text{C}$	-25.86	-26.37	-32.50	-37.59	-32.72	-37.52

BR CB24的Y5和Y6配方胶料的滚动阻力分别较并用BR9000的Y3和Y4配方胶料低很多;在抗湿滑性能方面,并用BR CB24的Y5和Y6配方胶料的抗湿滑性能分别较并用BR9000的Y3和Y4配方胶料稍差,但BR用量为30份的Y4与Y6配方胶料相差不

大;在耐磨性能方面,并用BR的胶料的耐磨性能明显提高,且随着BR用量的增大而提高。

2.3 硫化体系的影响

不同硫化体系的混炼胶和硫化胶的性能分别如表10和11所示。

表10 不同硫化体系的混炼胶的性能
Tab. 10 Properties of compounds with different curing systems

项 目	配方编号						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	71	78	78	87	75	73	73
门尼松弛数据(100 °C)							
α	-0.638	-0.632	-0.318	-0.569	-0.612	-0.652	-0.666
k	65.9	72.1	72.0	80.4	69.1	67.9	68.0
t_{70}/s	6	6	6	6	6	6	6
t_{80}/s	9	9	9	8	9	9	9
门尼焦烧时间(120 °C)/min							
t_5	63	62	40	49	56	39	40
t_{35}	16	16	24	11	13	14	14
硫化仪数据(160 °C)							
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.575	0.620	0.605	0.735	0.595	0.560	0.555
$F_{\text{max}}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.525	1.540	1.520	1.900	1.700	1.645	1.735
t_{s1}/min	3.28	3.17	3.07	2.87	3.13	2.57	2.82
t_{90}/min	8.13	6.27	7.35	6.23	6.48	5.53	6.45
V_{cl}/min^{-1}	21	33	24	30	30	34	28

表11 不同硫化体系的硫化胶的性能
Tab. 11 Properties of vulcanizates with different curing systems

项 目	配方编号						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
邵尔A型硬度/度	59	64	64	69	63	63	63
100%定伸应力/MPa	2.3	2.5	2.4	3.9	2.9	2.4	2.4
300%定伸应力/MPa	10.7	10.9	10.5	16.0	13.7	11.9	12.2
拉伸强度/MPa	20.9	20.4	18.7	19.4	18.3	19.6	20.1
拉断伸长率/%	547	518	482	366	393	482	483
拉断永久变形/%	10	12	10	10	10	10	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	49	50	48	51	50	46
回弹值/%	43	44	42	35	41	42	42
阿克隆磨耗量/cm ³	0.193	0.141	0.154	0.125	0.147	0.149	0.169
压缩生热 ¹⁾ /℃	32.95	31.50	32.10	36.50	29.30	34.10	33.10
功率损耗/(J·r ⁻¹)	1.66	1.72	1.75	1.82	1.52	1.91	1.76
屈挠龟裂试验							
出现裂口的屈挠次数×10 ⁻⁴	22.5	51.0	36.0	51.0	51.0	51.0	51.0
100℃×24 h老化后							
拉伸强度/MPa	20.9	20.1	18.3	19.4	18.0	20.3	19.2
变化率/%	0	-2	-2	0	-2	+4	+5
拉断伸长率/%	507	455	421	319	331	406	378
变化率/%	-7	-12	-13	-13	-16	-16	-21

注:同表5。

从表10和11可以看出,对比L1,L2,L4和L5配方胶料,随着硫黄用量的增大,胶料的门尼粘度先增大后减小,硫化速率先提高后降低,其中采用1.6份硫黄的L2配方胶料的焦烧时间较长,硫化速率较高,满足了加工安全性和生产效率的要求。

对比L2和L3配方胶料,采用低含量氧化锌的L3配方胶料的焦烧时间较短,硫化速率较低,表现不佳。对比L2和L6,L7配方胶料,采用促进剂DM和TBBS并用硫化体系的L6和L7胶料的焦烧时间较短,但也可以满足工厂生产要求,且硫化速率较高,混炼胶的门尼粘度比较合适。

对比L2和L3配方胶料,采用低含量氧化锌等量替代普通氧化锌后,L3配方胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均有所减小,耐磨性能下降,滚动阻力略有上升,故采用低含量氧化锌时需采用合适的用量并调整配方以改善胶料性能。

对比L1,L2,L4和L5配方胶料,在采用促进剂TBBS和D并用的硫化体系中,随着硫黄用量的增大,胶料的定伸应力先增大后减小,拉伸强度略有减小。定伸应力的变化是因为硫黄用量增大,胶料的交联密度达到一定值后继续增大,交联的链间长度不够均匀,受力后应力不能很快分散,出现交联键断裂。硫黄用量为1.8份的L4配方胶料的

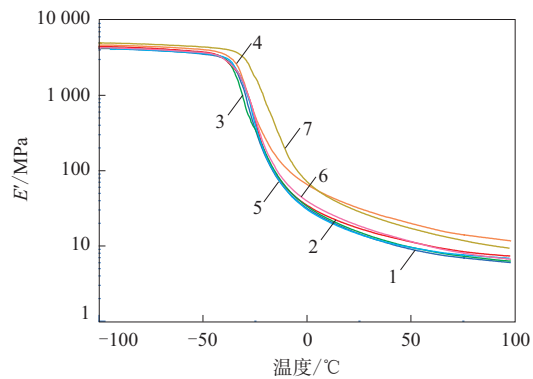
滚动阻力最高,这是由于硫黄用量较大时胶料的交联密度较大,受力后导致生热升高,滚动阻力升高;硫黄用量达到一定程度后,生热不再是滚动阻力的主要因素,应力变形成为主要因素后,较大的交联密度使得胶料受力后变形减小,滚动阻力明显降低。

综合来看,L1和L2配方胶料的硫黄用量比较合适,即硫黄的适宜用量为1.4~1.6份,继续增大硫黄用量,胶料的拉断伸长率明显减小。对比L2与L6和L7配方胶料,促进剂TBBS,D和DM并用硫化体系的L6和L7配方胶料的综合性能较佳。

不同硫化体系的硫化胶的动态力学性能如图5和6及表12所示。

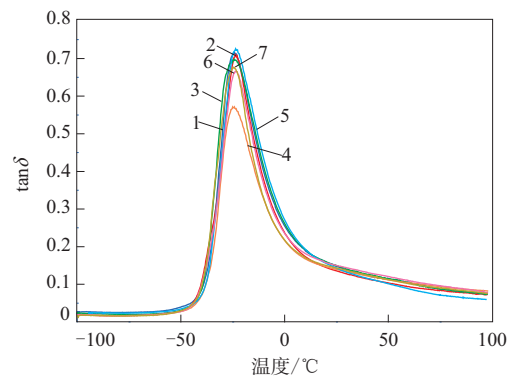
从图5和6及表12可以看出:对比L1,L2,L4和L5配方胶料,随着硫黄用量的增大,胶料的滚动阻力开始比较稳定,硫黄用量达到2份的L5配方胶料的滚动阻力明显下降,分析认为这时胶料的应力变形趋于减小,进而降低了滚动阻力;硫黄用量为1.8份的L4配方胶料的抗湿滑性能最差,而硫黄用量为2份的L5配方胶料的抗湿滑性能有一极大的反弹。

对比L2和L3配方胶料,使用低含量氧化锌替代普通氧化锌后,L3配方胶料的滚动阻力上升,抗



配方编号:1—L1;2—L2;3—L3;4—L4;5—L5;6—L6;7—L7。

图5 不同硫化体系的硫化胶的 E' -温度曲线
Fig. 5 E' -temperature curves of vulcanizates with different curing systems



注同图5。

图6 不同硫化体系的硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig. 6 $\tan\delta$ -temperature curves of vulcanizates with different curing systems

表12 不同硫化体系的硫化胶的动态力学性能
Tab. 12 Dynamic mechanical properties of vulcanizates with different curing systems

项 目	配方编号						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
$\tan\delta$							
0 °C	0.255 7	0.237 1	0.261 6	0.216 7	0.272 2	0.241 7	0.217 7
60 °C	0.105 9	0.093 9	0.105 2	0.104 3	0.087 8	0.111 4	0.101 4
$T_g/^\circ\text{C}$	-24.15	-23.69	-24.21	-24.20	-23.57	-23.52	-24.45

湿滑性能提高。

从 T_g 数据看,不论使用哪种硫化体系,胶料的耐磨性能均相差不大。

3 结论

- (1)对纯炭黑补强体系,炭黑用量为75份的胶料的综合性能较好,两种炭黑并用体系胶料的综合性能提高,但耐磨性能稍差。
- (2)对炭黑/白炭黑并用补强体系,白炭黑用量为20份的胶料综合性能优异,继续增大白炭黑用量,填料分散性和胶料性能均变差。
- (3)SSBR并用20份BR后,胶料的压缩生热和滚动阻力降低,耐磨性能改善,耐老化性能优异,其他性能满足使用要求。
- (4)硫化体系中硫黄用量对SSBR胶料性能的影响最大,硫黄的适宜用量为1.4~1.6份。

参考文献:

[1] 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.
SUN J X. Prospect for development and application of aromatic oil substitutes[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2007,

5(20):5-8.
[2] 肖英,刘云龙. 环保型橡胶增塑剂的发展概况[J]. 橡胶科技, 2017, 15(11):5-8.
XIAO Y, LIU Y L. Development of environmentally friendly rubber plasticizer[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(11):5-8.
[3] 王亮燕,陶平,邹惠芳,等. 环保增塑剂在丁腈橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3):245-249.
WANG L Y, TAO P, ZOU H F, et al. Application of environment-friendly plasticizers in NBR compound[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(3):245-249.
[4] 白玉光,王玉瑛,李树丰. 充油丁苯橡胶生产及研发现状[J]. 弹性体, 2011, 21(1):104-108.
BAI Y G, WANG Y Y, LI S F. Production, research and development of oil-extended styrene-butadiene rubber[J]. China Elastomerics, 2011, 21(1):104-108.
[5] 张新军,马维德,曾季,等. 环保芳烃油对溶聚丁苯橡胶工艺性能的影响[J]. 轮胎工业, 2012, 32(3):151-155.
ZHANG X J, MA W D, ZENG J, et al. Effect of environment-friendly aromatic oil on processibility of solution polymerized styrene butadiene rubber[J]. Tire Industry, 2012, 32(3):151-155.
[6] 徐燕,华伦松,张贵棉,等. 溶聚丁苯橡胶2557-A的基本性能[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(2):94-97.
XU Y, HUA L S, ZHANG G M, et al. Basic properties of solution polymerized styrene-butadiene rubber 2557-A[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(2):94-97.

- [7] 邵峰,张新军,马维德,等. 环保填充油对丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2012,59(8):473-477.
TAI F, ZHANG X J, MA W D, et al. Influence of environment-friendly extended oil on properties of SBR[J]. China Rubber Industry,2012,59(8):473-477.
- [8] 韩艳,朱新远,徐燕,等. 不同环保填充油对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2018,41(2):130-133.
HAN Y, ZHU X Y, XU Y, et al. Effects of different environmental extended oil on properties of solution polymerized styrene butadiene rubber [J]. China Synthetic Rubber Industry,2018,41(2):130-133.
- [9] 王雪,呼振鹏,姜云平,等. 国产环保型增塑剂在溶聚丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2019,66(6):445-449.
WANG X, HU Z P, JIANG Y P, et al. Application of domestic environment-friendly plasticizer in SSBR[J]. China Rubber Industry, 2019,66(6):445-449.
- [10] 李俊山,孙军. 橡胶助剂的溶解度参数[J]. 橡胶工业,1995,42(8):455-465.
LI J S, SUN J. Solubility parameters of rubber additives[J]. China Rubber Industry,1995,42(8):455-465.
- [11] 付玉娥,于恩强,商希红,等. 环保橡胶油的研究开发及工业化[J]. 润滑油,2011(5):7-11.
FU Y E, YU E Q, SHANG X H, et al. The research and development of non-carcinogenic rubber oil and its industrialization[J]. Lubricating Oil,2011(5):7-11.
- [12] 王凤菊. 国内外充油丁苯橡胶生产及应用[J]. 当代石油石化, 2005,13(2):37-38.
WANG F J. The production and application of oil-extended SBR at home and abroad[J]. Petroleum & Petrochemical Today,2005,13(2):37-38.
- [13] 殷兰,刘圣华,潘文华,等. 环保型充油胶SBR1763基本性能研究[J]. 弹性体,2019,29(1):55-57.
YIN L, LIU S H, PAN W H, et al. Study on properties of SBR1763[J]. China Elastomerics,2019,29(1):55-57.
- [14] 郭庆,尚志强,陈晓博,等. 抗湿滑、低滚动阻力环保型溶聚丁苯橡胶SOL RC2557TH生产技术和性能研究[J]. 橡胶科技,2020,18(2):101-106.
GUO Q, SHANG Z Q, CHEN X B, et al. Research on production technology and performance of environmentally friendly SSBR SOL RC2557TH[J]. Rubber Science and Technology,2020,18(2):101-106.
- [15] 李雯,张新建,云霄,等. 3种环保油的特性及其在半钢子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2017,37(9):544-550.
LI W, ZHANG X J, YUN X, et al. Characteristics of three kinds of environment-friendly oils and their application in steel belted radial tire[J]. Tire Industry,2017,37(9):544-550.
- [16] 刘华侨,孙茂忠,李红卫,等. 不同牌号溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用性能[J]. 轮胎工业,2020,40(5):286-290.
LIU H Q, SUN M Z, LI H W, et al. Application property of different brand SSBR in tire tread compound[J]. Tire Industry,2020,40(5):286-290.

收稿日期:2020-11-09

Study on Practical Formulation of Naphthenic Oil-extended SSBR

HU Baoli, LYU Wanshu, WANG Xue, XU Lin

(Yanshan Branch, SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

Abstract: The effects of reinforcement system, raw rubber blending and curing system on the properties of naphthenic oil-extended solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) were studied. The results showed that, with the pure carbon black reinforcement system, the overall performance of the compound with 75 phr carbon black was better, and if two kinds of carbon black were used as a blended reinforcement system, the overall property of the compound could be improved, while the wear resistance was slightly reduced. When the carbon black/silica blending reinforcement system was applied, the comprehensive properties of the compound with 20 phr silica were excellent. With further increase of the silica amount, the dispersion of fillers and the properties of the compound decreased. When SSBR was blended with 20 phr butadiene rubber, the compression heat build-up and rolling resistance of the compound were reduced, the wear resistance was improved, the aging resistance was excellent, and other properties met the use requirements. In the curing system, the amount of sulfur had the greatest influence on the properties of SSBR compounds, and the suitable amount of sulfur was 1.4~1.6 phr.

Key words: SSBR; naphthenic oil; oil-extended rubber; reinforcing system; rubber blend; curing system; dynamic mechanical property