

环保芳烃油用量及充油工艺对 SSBR 性能的影响

郑蕊¹, 赵素合^{1,2*}, 陈益艺¹

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 研究环保芳烃油(Vivatec 700)用量及充油工艺(液相充油和固相充油)对溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明, 随着 Vivatec 700 用量的增大, 胶料的拉伸强度和撕裂强度降低, 压缩疲劳温升和回弹性能得到改善。当环保芳烃油填充量为 37.5 份时, 胶料表现出良好的加工流动性和炭黑分散性, 优异的抗湿滑性能, 低的滚动阻力, 良好的耐磨性能; 液相充油 SSBR 的综合性能优于固相充油 SSBR。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 充油量; 环保芳烃油; 充油工艺

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)05-0283-05

一般情况下, 相对分子质量较高的橡胶力学性能较好, 但加工性能较差^[1-2], 在工业应用中一般通过添加填充油进行改善, 常用填充油有石蜡油、环烷油、芳烃油等^[3-4]。芳烃油具有较好的橡胶相容性, 但芳烃油含有较多致癌性的苯并芘等稠环芳族化合物, 对环境和人类健康产生极大伤害^[5], 环保型芳烃油在轮胎中的应用成为趋势。大量研究^[6-9]表明环保芳烃油的加入可以明显提高橡胶加工性能。

橡胶中最常见的充油量为 20~50 份^[10], 对于轮胎胶料, 最佳充油量和充油工艺是企业普遍关注的问题。充油工艺一般分为液相和固相充油 2 种, 液相工艺充油均匀, 但会增加工序和成本; 固相充油工艺简便, 是被普遍看好的方法。

本工作研究新型环保芳烃油(Vivatec 700)用量和 2 种充油工艺对溶聚丁苯橡胶(SSBR)硫化特性、物理性能、动态力学性能、疲劳生热特性及炭黑分散性的影响, 以获得有价值的理论数据, 为制备充油 SSBR 奠定基础。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号 HPR350HD, 数均相对分子质量

151 023, 多分散性指数(α) 1.47, 峰型 线性, 乙烯基质量分数 0.56, 苯乙烯基质量分数 0.205 0, 门尼粘度[ML(1+4)100 °C] 65, 玻璃化温度(T_g) -33.93 °C, 日本合成橡胶公司产品; 环保芳烃油, 牌号 Vivatec 700, 宁波汉圣化工有限公司产品; 炭黑 N234, 天津海豚橡胶集团有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR 100, 炭黑 N234 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 1, 防老剂 RD 1.5, 硫黄 1.8, 促进剂 DM 1.2, 促进剂 D 0.6, 促进剂 TMTD 0.2, Vivatec 700 变量(胶料 A0 为未充油胶料; 胶料 A1, A2, A3 和 A4 采用固相充油工艺, 充油量分别为 20, 30, 37.5 和 45 份; 胶料 B1 采用液相充油工艺, 充 37.5 份油)。

1.3 主要设备与仪器

XK-160 型开炼机, 广东湛江橡塑机械厂产品; XOLB-350 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; P3555B2 型硫化仪, 北京环峰仪器有限公司产品; CMT4104 型拉力机, 深圳新三思材料检测有限公司产品; XSH 型邵尔 A 型硬度计, 营口市材料试验机厂产品; YS-III 型压缩疲劳试验机, 上海橡胶机械厂产品; MZ-4061 型阿克隆磨耗试验机和 MZ-4065 型回弹性测试仪, 江都市明珠实验机械厂产品; VA3000 型动态力学分析仪, 法国 01dB-Mettravib 公司产品; RPA2000 型橡胶加工

作者简介: 郑蕊(1989—), 女, 内蒙古赤峰人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事轿车胎面胶的研究。

* 通信联系人

分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Tecnai G220 型透射电子显微镜(TEM),FEI 香港有限公司产品。

1.4 试样制备

(1)固相充油。将 SSBR 置于开炼机上薄通制得胶料薄片,将不同用量的 Vivatec 700 均匀涂覆于薄胶片上,室温放置 24 h 至浸润完全。然后将胶片在开炼机上混炼制成固相充油胶。

(2)液相充油。取 100 g 的 SSBR 溶于环己烷中,制得质量分数为 0.10 的溶液,然后按比例加入 Vivatec 700,搅拌均匀,水煮蒸发溶剂,制成液相充油胶。

(3)混炼及硫化。在开炼机上向充油胶中依次加入防老剂、炭黑及其他助剂,制得混炼胶。采用 P3555B2 型硫化仪测定硫化时间,采用 XOLB-350 型平板硫化机硫化试样,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

硫化胶各项物理性能均按相应国家标准进行测试。压缩疲劳性能试验条件:温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$,负荷 1.01 MPa ,冲程 4.45 mm ,试验时间 25 min ,压缩频率 30 Hz 。阿克隆磨耗量和回弹值测试温度均为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.2 动态力学性能

(1)温度扫描。采用 VA3000 型动态力学分析仪在拉伸模式下进行测定。试验条件①:温度范围 $-40\sim+20\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 10 Hz ,应变(ϵ) 0.1% 。试验条件②:温度范围 $-5\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 10 Hz , ϵ 5% 。

(2)应变扫描。采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪进行测定,试验条件:频率 10 Hz , ϵ $0.5\%\sim44\%$,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.3 炭黑分散性

采用 Tecnai G220 型 TEM 观察硫化胶的炭黑分散性,试验条件:加速电压 200 kV ,放大倍数 2 万 和 7 万 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

Vivaterc 700 用量及充油工艺对充油 SSBR

胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着 Vivaterc 700 用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长, M_H 和 M_L 降低,说明 Vivaterc 700 对胶料的硫化有延迟作用,可能是由于加入的油品稀释了胶料中硫化剂和促进剂的浓度所致。另外,由于填充油能够插入到胶体分子链之间,削弱了聚合物分子链间的应力,从而起到软化硫化胶和提高混炼胶流动性的作用(表现为 M_H 和 M_L 降低)。

表 1 Vivaterc 700 用量及充油工艺对充油 SSBR 胶料硫化特性(150 °C)的影响

项 目	A0	A1	A2	A3	A4	B1
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	23.90	14.32	11.98	10.89	9.35	8.93
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	54.15	44.39	39.15	36.60	34.35	35.12
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	30.25	30.07	27.17	25.71	25.00	26.19
t_{10}/min	1.98	2.58	2.78	3.02	3.18	2.65
t_{90}/min	8.22	10.00	10.38	10.30	9.33	9.58

比较固相和液相充油工艺制得的胶料 A3 和 B1,胶料 B1 的 t_{10} 和 t_{90} 略短, M_H 和 M_L 略低,但相差不大。即两种充油工艺制得的充油胶的硫化、流动性能基本相近。

2.2 物理性能

Vivaterc 700 用量及充油工艺对充油 SSBR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着 Vivaterc 700 用量的增大,胶料的硬度、定伸应力、耐磨性能(大致)和动态压缩疲劳温升降低;胶料的拉断伸长率和撕裂强度(大致)提高,说明填充环保芳烃油对胶料的润滑和粘合作用显著。相比较而言,Vivaterc 700 用量为 30 和 37.5 份的胶料性能相差不大,Vivaterc 700 用量为 45 份的胶料物理性能明显劣化。综合成本和性能,Vivaterc 700 用量为 37.5 份合适。

比较两种不同充油工艺制得的胶料(A3 和 B1),液相充油制得的胶料(B1)的综合性能略高于固相充油胶料(A3),这与油品分子在其 SSBR 胶料中分布更均匀有关。

2.3 动态力学性能

Vivaterc 700 用量及充油工艺对充油 SSBR 硫化胶损耗因子($\tan\delta$)-温度(T)曲线的影响分别

表 2 Vivatec 700 用量及充油工艺对充油 SSBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	A0	A1	A2	A3	A4	B1
邵尔 A 型硬度/度	75	66	62	60	56	59
100%定伸应力/MPa	6.7	2.6	1.9	1.6	1.4	1.6
300%定伸应力/MPa	—	12.4	9.7	8.6	7.3	8.7
拉伸强度/MPa	16.3	16.2	13.6	13.4	12.3	14.3
拉伸伸长率/%	171	370	387	434	440	439
拉断永久形变/%	4	9	8	10	9	12
回弹值/%	32	34	36	36	36	34
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	30	39	33	34	37
压缩疲劳性能						
温升/℃	26.0	22.4	21.6	20.7	20.2	20.3
永久变形/%	0.76	0.61	0.93	1.01	0.69	1.21
阿克隆磨耗量/cm ³	0.132 4	0.186 5	0.283 1	0.233 6	0.318 4	0.182 2

如图 1 和 2 所示,对 T_g 和 $\tan\delta$ 的影响见表 3。

从图 1 和表 3 可以看出:采用固相充油工艺时,随着 Vivatec 700 用量的增大,胶料的 T_g 降低,说明该填充油的加入减小了分子链间作用力,分子链柔顺性增强;胶料 A1~A4 在 0℃ 下的 $\tan\delta$ 均较胶料 A0 高,即 Vivatec 700 的加入对胶料的抗湿滑性能具有一定的改善作用;60℃ 下的 $\tan\delta$ 随 Vivatec 700 用量的增大缓慢增大,与压缩疲劳温升随 Vivatec 700 用量的增大而降低的结果略有差异,这可能是充油胶在高频(30 Hz)大

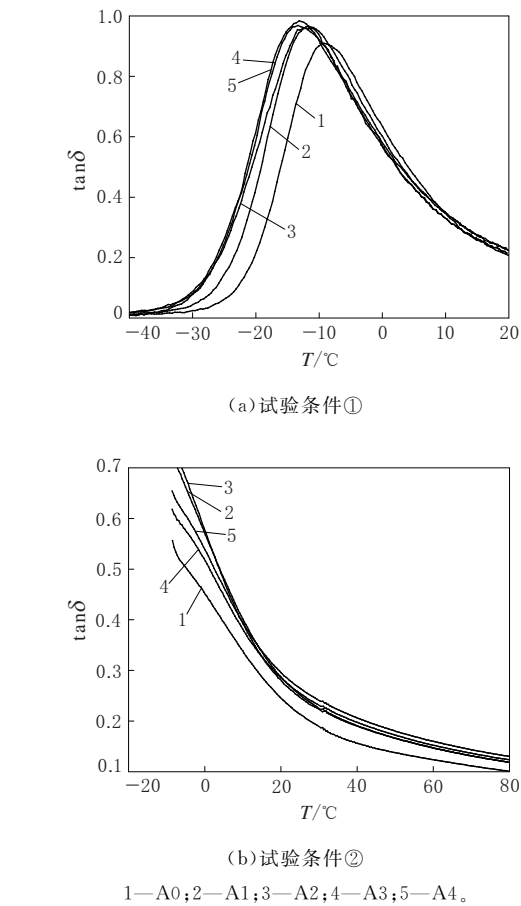


图 1 Vivatec 700 用量对充油 SSBR 硫化胶 $\tan\delta$ - T 曲线的影响

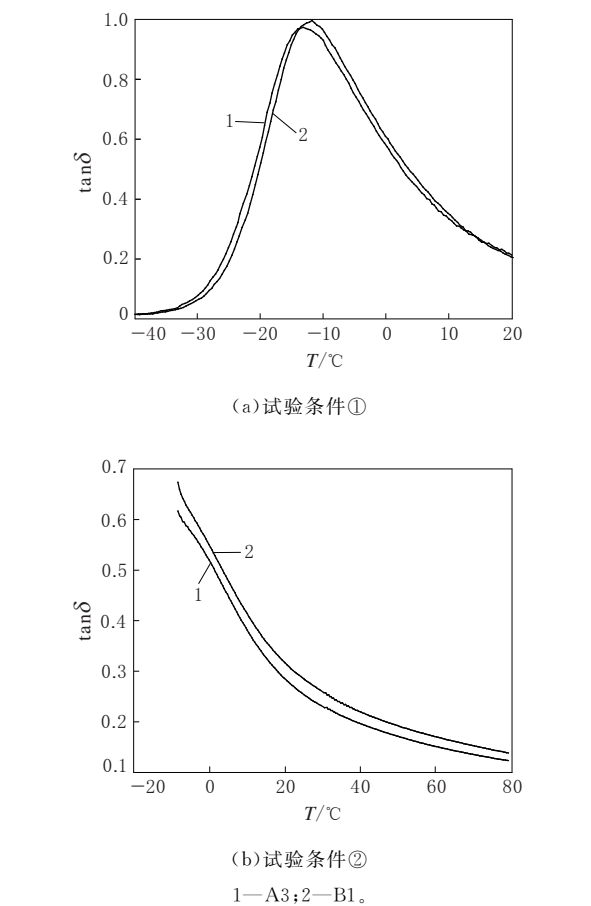


图 2 充油工艺对充油 SSBR 硫化胶 $\tan\delta$ - T 曲线的影响

表 3 Vivatec 700 用量及充油工艺对充油 SSBR 硫化胶 T_g 和 $\tan\delta$ 的影响

项 目	A0	A1	A2	A3	A4	B1
$T_g/^\circ\text{C}$	-9.2	-11.7	-11.7	-13.4	-13.2	-12.0
$\tan\delta^{(1)}$						
0 $^\circ\text{C}$	0.452	0.571	0.578	0.518	0.539	0.548
60 $^\circ\text{C}$	0.124	0.147	0.147	0.152	0.160	0.171

注:1)温度扫描试验条件②。

形变(约 24%)条件下的力学响应体现油品的润滑效果更显著,而在低频(10 Hz)小形变(5%)条件下更能体现油品分子中所含苯环等刚性基团与橡胶分子间的内摩擦,故随油品用量的增大,压缩疲劳温升降低,而 $\tan\delta$ 却有所升高。

从图 2(b)和表 3 可以看出:胶料 B1 在 0 和 60 $^\circ\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 均高于胶料 A3,即液相充油工艺所制胶料的滚动阻力稍高,但其抗湿滑性能得到改善。这是由于液相充油工艺制得的充油胶料填充油分布较均匀,而固相充油胶料中可能存在一些填充油聚集区域,胶料运动时,交联网络的滑动摩擦更显著,致使胶料的摩擦生热降低。

Vivatec 700 用量及充油工艺对充油 SSBR 硫化胶储能模量(G')- $\lg\varepsilon$ 曲线的影响分别如图 3 和 4 所示。

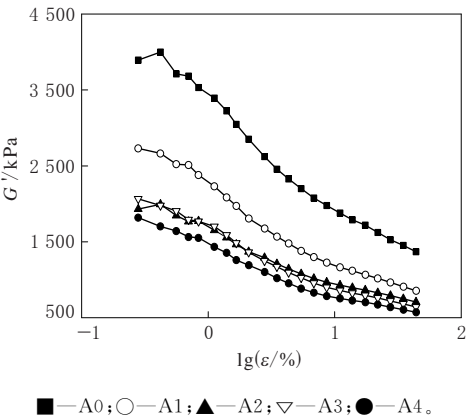


图 3 Vivatec 700 用量对充油 SSBR 硫化胶 G' - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

从图 3 可以看出,在所测定的形变范围内,SSBR 硫化胶的 G' 变化值 $\Delta G'$ 随着填充油的加入及其用量的增大先明显减小,在填充油用量为 30~45 份时,胶料间的 $\Delta G'$ 差别不明显。这说明少量填充油的加入可以降低胶料的 Payne 效应,改善胶料中炭黑的分散性,但其用量超过 30 份

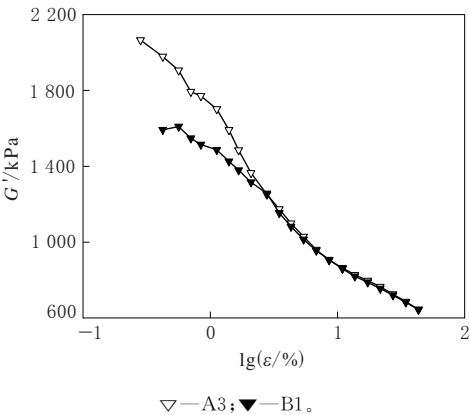


图 4 充油工艺对充油 SSBR 硫化胶 G' - $\lg\varepsilon$ 曲线的影响

后,对胶料 Payne 效应减小的效果不明显。

从图 4 可以看出,胶料 B1 的 Payne 效应较低,这是由于液相充油工艺所制胶料中填充油分布比较均匀,有助于提高粉状配合剂与生胶的浸润性,所含的苯环基团与炭黑相容性好,有助于炭黑的分散。

2.4 微观性能

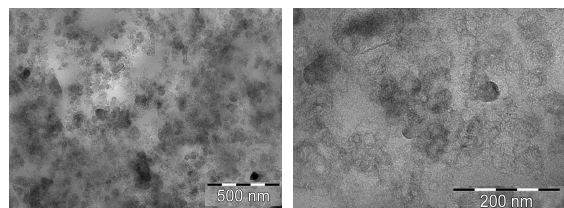
非充油硫化胶(A0)、固相充油硫化胶(A3)及液相充油硫化胶(B1)的 TEM 照片见图 5。

从图 5 可以看出,3 种胶料中,炭黑填料的团聚体体积自小而大依次为 B1,A3 和 A0,液相充油所制 SSBR 硫化胶中的炭黑填料呈明显的“串珠状”分布,团聚体很少,分布较均匀,且填料的区域尺寸为 30 nm 左右,其分散性较佳;而胶料 A3 中的炭黑团聚现象较明显,胶料 A0 中填料的团聚体尺寸最大。这表明填充油的加入有助于炭黑的分散,液相充油工艺制得的胶料中炭黑的分散和分布性更优,这也与采用动态力学性能预测炭黑分散性的结果相一致。

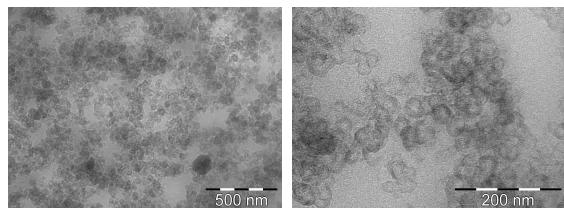
3 结论

(1)随着 Vivatec 700 用量的增大,SSBR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长, M_H 和 M_L 降低,胶料流动性变好。两种充油工艺对胶料硫化特性及流动性能的影响相近。

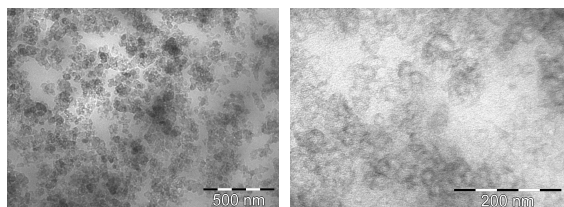
(2)随着 Vivatec 700 用量的增大,胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度和压缩疲劳温升降低,拉伸伸长率、撕裂强度和回弹值增大,耐磨性能变



(a) A0



(b) A3



(c) B1

图 5 非充油硫化胶和 2 种不同充油工艺
硫化胶的 TEM 照片

差。液相充油工艺所制充油胶的强伸性能和耐磨性能更优。

(3) 填充 Vivatec 700 的 SSBR 硫化胶抗湿滑性能好, Payne 效应较低, 炭黑分散性较好。

(4) 与固相充油工艺所制 SSBR 硫化胶相比, 液相充油工艺所制 SSBR 硫化胶中的炭黑分散性较好, 胶料的 Payne 较低, 拉伸强度和撕裂强度等物理性能较佳, 抗湿滑性能和耐磨性能较优。

参考文献:

- [1] 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2001: 73.
- [2] B. S. Grishin. 丁苯橡胶分子结构参数对胶料流变性能和加工性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1988(S1): 138-142.
- [3] 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.
- [4] 牟守勇, 冯占美, 马晓, 等. 丁苯橡胶用环保油的选择[J]. 轮胎工业, 2013, 33(3): 166-168.
- [5] 刘春晓, 鲁飞. 环保轮胎: 欧盟来真的了[J]. 汽车观察, 2009(9): 88-89.
- [6] 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.
- [7] 韩蒲苓, 许政连, 李石, 等. 不同充油量对溶聚丁苯橡胶流变行为的影响[J]. 弹性体, 1993, 3(4): 7-12.
- [8] 王立军, 刘军. 填充油对充油丁苯橡胶性能的影响[J]. 齐鲁石油化工, 2008, 36(3): 182-185.
- [9] Bowman J, da Via M, Pattinelli M E, et al. The Influence of Non-toxic Extender Oil on SBR Performances[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2004, 57(1-2): 31-36.
- [10] 王凤菊. 国内外充油丁苯橡胶生产及应用[J]. 当代石油化工, 2005, 13(2): 37-38.

收稿日期: 2014-11-22

Influence of Addition Level of Environment-friendly Aromatic Hydrocarbon Oil and Oil-extending Process on Properties of SSBR

ZHENG Rui, ZHAO Su-he, CHEN Yi-yi
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The influence of addition level of environment-friendly aromatic hydrocarbon oil (Vivaterc 700) and oil-extending process (mechanical blending and solution mixing process) on the properties of SSBR were investigated. The results showed that with the increase of oil-extending level, the tensile strength and tear strength of SSBR composites were reduced, the dynamic compression heat build-up decreased and resilience was improved. SSBR composite filled with 37.5 phr Vivaterc 700 had good dispersion of carbon black, wear resistance, excellent wet resistance and low rolling resistance. Compared with the SSBR which was oil extended by mechanical blending process, the SSBR extended through solution mixing process had better overall properties.

Key words: SSBR; oil-extending level; environment-friendly aromatic hydrocarbon oil; oil-extending process