

# 新型橡胶油在橡胶中的应用研究

刘海燕<sup>1</sup>, 赵鹏飞<sup>1</sup>, 于琦周<sup>2</sup>, 李柏林<sup>2</sup>, 张新惠<sup>2</sup>, 张学全<sup>2</sup>

(1. 山东玉皇化工有限公司, 山东 菏泽 274000; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 辽宁 长春 130022)

**摘要:**研究碳五残渣油和双环戊二烯石油树脂作增塑剂对顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)加工性能和物理性能的影响。结果表明:随着碳五残渣油和双环戊二烯石油树脂用量增大,镍系BR和SBR混炼胶的门尼黏度均减小,加工性能均改善;硫化胶的拉伸伸长率均增大,橡胶油用量为15~20份时硫化胶的拉伸强度均出现最大值。双环戊二烯石油树脂能显著提高镍系BR的拉伸强度和撕裂强度。

**关键词:**碳五残渣油;双环戊二烯石油树脂;橡胶油;顺丁橡胶;丁苯橡胶

轮胎胶料中加入增塑剂可保证其良好的成型黏性及适宜的流动性,以往常用芳烃油作增塑剂。为达到日益严格的环保要求,开发既环保又经济实用的橡胶油来替代芳烃油作增塑剂是橡胶工业重要的课题。

碳五残渣油为碳五分离装置的富余组分,不含多环芳烃,环保且价格便宜。双环戊二烯石油树脂是碳五分离产品中纯度较高的双环戊二烯经热聚合而制得的精细化工产品,该树脂不饱和度高,具有热反应性,但稳定性差,一般不直接使用,通常是与其它物质复配使用。本工作研究碳五残渣油和双环戊二烯石油树脂作增塑剂对顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)加工性能和物理性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

镍系BR(NiBR),牌号9000,门尼黏度[ML(1+4)100℃]为42.5,山东玉皇化工有限公司产品;钕系BR(NdBR),门尼黏度[ML(1+4)100℃]为61.7,中科院长春应化所实验室产品;SBR,牌号1500,门尼黏度[ML(1+4)100℃]为71.6,中国石油吉林石化公司产品;碳五残渣油,碳五分离装置副产物;双环戊二烯石油树脂,软化点134℃,山东玉皇化工有限公司产品;炭黑N339,天津秋实

炭黑厂产品;其它均为市售工业品。

### 1.2 试验配方

碳五残渣油试验配方: NiBR, 100; 硬脂酸, 2; 氧化锌, 3; 促进剂 CZ, 0.9; 防老剂 RD, 1; 炭黑 N339, 60; 硫黄, 4; 碳五残渣油, 变量。

双环戊二烯石油树脂试验配方: SBR, 100; 硬脂酸, 1; 氧化锌, 3; 促进剂 CZ, 1; 防老剂 RD, 1; 炭黑 N339, 50; 硫黄, 4; 双环戊二烯石油树脂, 变量。

### 1.3 试样制备

胶料混炼采用二段混炼工艺:一段混炼在密炼机中进行,将生胶和小料混炼均匀;二段混炼在开炼机上进行,将一段混炼胶与炭黑和橡胶油混合物混炼均匀后加入硫黄混炼均匀。

混炼胶停放24h后返炼,测定门尼黏度及硫化特性。胶料硫化在50t电热平板硫化机上进行,硫化条件为150℃/10MPa× $t_{90}$ 。

### 1.4 性能测试

混炼胶门尼黏度用MV2-90E型门尼黏度仪(无锡蠡园电子化工设备有限公司产品)按GB/T 1232.1测试;混炼胶硫化特性用MDR-2000E型硫化仪(无锡蠡园电子化工设备有限公司产品)按GB/T 9869测试;硫化胶拉伸性能用WSM-5N型电子万能测试机(长春市智能仪器设备有限

公司产品)按 GB/T 528 测试;其他各项性能按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳五残渣油对 NiBR 性能的影响

#### 2.1.1 混炼胶门尼黏度

碳五残渣油用量对 NiBR 混炼胶门尼黏度的影响如图 1 所示。可以看出,随着碳五残渣油用量增大,混炼胶的门尼黏度逐渐下降。这是因为碳五残渣油与橡胶分子链之间产生物理吸附,碳五残渣油对橡胶有润湿作用,使橡胶分子链间的作用力减小,即混炼胶塑性增大,门尼黏度下降。

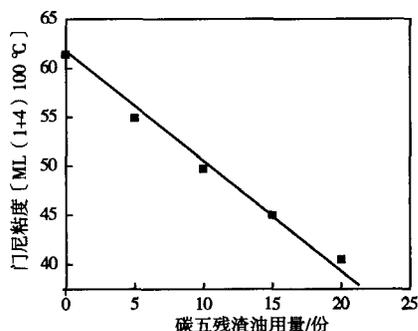


图 1 碳五残渣油用量对 NiBR 混炼胶门尼黏度的影响

#### 2.1.2 混炼胶硫化特性

碳五残渣油用量对 NiBR 混炼胶硫化特性的影响见表 1,表中硫化速度指数( $V_c$ )= $100/(t_{90}-t_{51})$ 。可以看出:随着碳五残渣油用量增大,胶料的  $M_L$  变化不明显,  $M_H$  逐渐降低;正硫化时间( $t_{90}$ )缩短,硫化速度加快,说明填充油有一定促进硫化作用。加入碳五残渣油的混炼胶的焦烧时间均比未加入碳五残渣油的混炼胶略长。

### 2.1.3 硫化胶物理性能

碳五残渣油用量对 NiBR 硫化胶物理性能的影响见表 2。可以看出:随着碳五残渣油用量增大,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度呈先增大后减小的趋势,当碳五残渣油用量为 15 份时硫化胶拉伸强度和撕裂强度出现极大值;硬度和 300%定伸应力呈下降趋势,拉断伸长率和拉断永久变形呈增大趋势。分析原因是,硫化胶强度取决于交联密度和交联键分布情况,混炼时配合剂应最大限度地均匀分布在橡胶分子间,加入增塑剂能使配合剂分布更加均匀。随着碳五残渣油用量增大, NiBR 分子链球逐渐蓬松, NiBR 塑性增大,配合剂分散更加均匀,硫化胶强度增大。但碳五残渣油用量过大时,大量碳五残渣油分子形成了“海”相,由于碳五残渣油分子并不参加交联反应,因此大量碳五残渣油分子反倒隔离了橡胶分子与炭黑粒子,导致其相互作用减弱,硫化程度降低;另外,碳五残渣油会消耗一部分硫化剂和促进剂。也就是说,随着碳五残渣油用量增大,硫化胶的有效交联效率下降。

综合得出,在 NiBR 中碳五残渣油的适合用量为 15~20 份。

### 2.2 双环戊二烯石油树脂对 SBR 性能的影响

#### 2.2.1 混炼胶门尼黏度

双环戊二烯石油树脂用量对 SBR 混炼胶门尼黏度的影响如图 2 所示。可以看出,随着双环戊二烯石油树脂用量增大,混炼胶门尼黏度下降,加工性能变好。其作用机理与碳五残渣油对善橡胶的加工工艺性能,硫化胶的定伸应力逐渐

表 1 碳五残渣油用量对 NiBR 混炼胶硫化特性(150 °C)的影响

项 目	碳五残渣油用量/份				
	0	5	10	15	20
$M_L/(N \cdot m)$	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
$M_H/(N \cdot m)$	2.1	1.8	1.6	1.3	1.1
$(M_H - M_L)/(N \cdot m)$	2.0	1.6	1.5	1.1	1.0
$t_{10}/s$	132	156	150	150	144
$t_{90}/s$	426	396	378	360	330
$V_c$	19.2	23.7	26.8	30.3	34.5

表2 碳五残渣油用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	碳五残渣油用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	66	62	60	54	52
300%定伸应力/MPa	14.1	10.1	8.6	6.7	7.0
拉伸强度/MPa	14.2	15.1	16.6	17.4	16.7
拉伸伸长率/%	320	400	397	450	500
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	28	34	35	35	33
拉伸永久变形/%	9.4	12.0	14.7	18.0	18.8

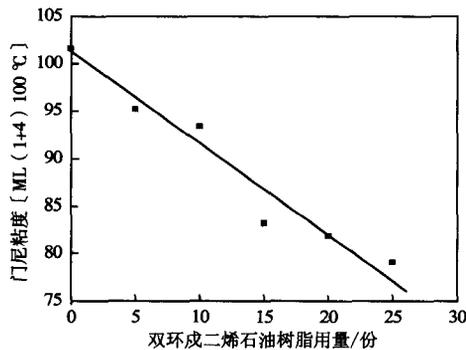
注:硫化条件 150 °C × t<sub>90</sub>。

图2 双环戊二烯石油树脂用量对 SBR 混炼胶门尼黏度的影响

NiBR 的作用机理相似,即在填充双环戊二烯石油树脂的混炼胶中,双环戊二烯石油树脂与 SBR 分子链间产生物理吸附,树脂对橡胶分子起稀释和隔离作用,使分子链间的作用力减小。当树脂用量为 15~25 份时,SBR 的混炼胶门尼黏度值降至适宜于加工的范围。

### 2.2.2 混炼胶硫化特性

双环戊二烯石油树脂用量对 SBR 混炼胶硫化特性的影响见表 3。可以看出,随着双环戊二烯石油树脂用量增大,胶料  $M_L$  和  $M_H$  呈减小趋势,说明增大双环戊二烯石油树脂用量有利于减小。与未加双环戊二烯石油树脂的胶料相比,

表3 双环戊二烯石油树脂用量对 SBR 混炼胶硫化特性(150 °C)的影响

项 目	双环戊二烯石油树脂用量/份				
	0	5	10	15	20
$M_L/(N \cdot m)$	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
$M_H/(N \cdot m)$	1.7	1.7	1.2	0.8	0.8
$(M_H - M_L)/(N \cdot m)$	1.4	1.4	1.0	0.6	0.6
$t_{10}/s$	264	264	264	246	258
$t_{90}/s$	846	858	1044	1116	1098
$V_c$	9.9	9.9	7.8	7.0	6.9

加入双环戊二烯石油树脂的胶料焦烧时间变化不大,正硫化时间延长,硫化速度变慢,说明双环戊二烯石油树脂对橡胶的硫化具有一定的延迟作用。

### 2.2.3 硫化胶物理性能

双环戊二烯石油树脂用量对 SBR 硫化胶物理性能的影响如图 3~5 所示。可以看出,随着双环戊二烯石油树脂用量增大,硫化胶的拉伸强度先增大后减小,在双环戊二烯石油树脂用量为 15~20 份时硫化胶的拉伸强度出现极大值(与未加双环戊二烯石油树脂的硫化胶相比增幅达

15.5%) ; 拉伸伸长率和撕裂强度均呈逐渐增大趋势。原因是双环戊二烯石油树脂中含有大量的不饱和键,硫化后双环戊二烯石油树脂与橡胶之间可能存在化学键。但当双环戊二烯石油树脂用量过大时,双环戊二烯石油树脂分子形成了“海”相,由于大部分双环戊二烯石油树脂分子并不参加交联反应,因此大量双环戊二烯石油树脂分子反倒隔离了橡胶分子与炭黑粒子;另外,双环戊二烯石油树脂消耗部分硫黄。因此,随着双环戊二烯树脂用量过大,硫化胶的有效交联效率下降,导致硫化胶拉伸强度减小、拉伸伸长率增大。

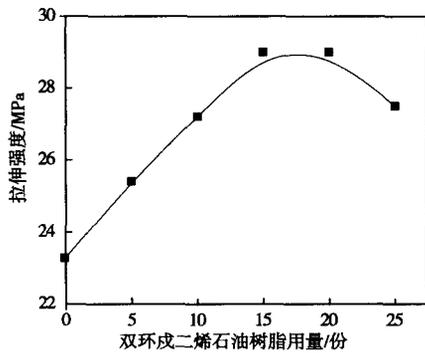


图3 双环戊二烯石油树脂用量对SBR硫化胶拉伸强度的影响

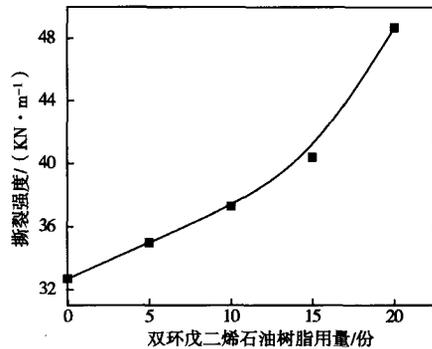


图5 双环戊二烯石油树脂用量对SBR硫化胶撕裂强度的影响

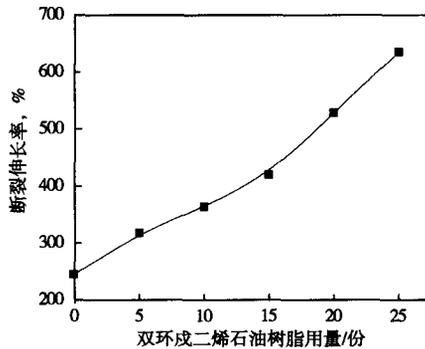


图4 双环戊二烯石油树脂用量对SBR硫化胶拉断伸长率的影响

### 2.3 双环戊二烯石油树脂对NdBR性能的影响

双环戊二烯石油树脂对NdBR硫化胶物理性能的影响见表4。可以看出,与未加增塑剂的硫化胶相比,采用环烷油作增塑剂的硫化胶300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均较小,拉断伸长率较大;硫黄用量为1.5份时,采用双环戊二烯石油树脂作增塑剂的硫化胶300%定伸应力和拉伸强度较小,拉断伸长率和撕裂强度明显增大,存在硫化不足现象;硫黄用量增大到3份时,采用双环戊二烯石油树脂作增塑剂的硫化胶拉伸

表4 双环戊二烯石油树脂对NdBR硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
邵尔 A 型硬度/度	60	58	62	70
300%定伸应力/MPa	13.8	7.4	4.8	7.7
拉伸强度/MPa	19.2	15.4	18.6	24.2
拉断伸长率/%	379	509	883	702
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	45	41	78	43
拉断永久变形/%	1.2	3.6	20.0	10.0

注:1#配方为未加增塑剂的对比配方;2#配方为环烷油作增塑剂的配方;3#配方为双环戊二烯石油树脂作增塑剂、硫黄用量为1.5份的配方;4#配方为双环戊二烯石油树脂作增塑剂、硫黄用量为3份的配方。

强度明显较大。总的说来,环戊二烯石油树脂对NdBR的改性效果良好。

### 3 结论

(1) 随着碳五残渣油和双环戊二烯石油树脂用量增大,NiBR和SBR混炼胶门尼黏度下降,塑性增大,加工性能得到改善。

(2) 随着碳五残渣油用量增大,NiBR的加工

安全性有一定提高,硫化速度加快;随着双环戊二烯石油树脂用量增大,SBR的硫化速度降低。

(3) 随着碳五残渣油和双环戊二烯石油树脂用量增大,NiBR和SBR硫化胶的拉断伸长率增大,碳五残渣油和双环戊二烯石油树脂用量为15~20份时NiBR和SBR硫化胶拉伸强度和撕裂强度较大。

(4) 环戊二烯石油树脂对NdBR的改性效果良好。