

产品应用

新型环保油 HB-L601 填充溶聚丁苯橡胶的研究

邵峰¹, 高云芝², 吕万树¹, 曾玉华³

(1. 北京燕山石化研究院, 北京 102500; 2. 青岛迪爱生精细化学有限公司, 山东 青岛 266101;
3. 北京鑫磊达公司, 北京 100026)

摘要: 根据欧盟等对轮胎环保方面的要求, 探讨非石油系新型环保油 HB-L601 填充溶聚丁苯橡胶。试验结果表明, 该油品用作溶聚丁苯橡胶的填充油, 量应较小, 得到的胶料可以满足一般应用要求, 加工挤出性能较好, 但存在磨耗量较大、生热较高的缺点, 在应用中需要进行胶料配方调整。

关键词: 环保油; 填充油; 溶聚丁苯橡胶; 非石油系油品

将于 2010 年 1 月 1 日实施的欧盟 2005/43/EC 第 3(2) 条款要求产品中使用的油品必须符合其要求, 日本也将在同一时间将其作为法规执行。我国作为轮胎出口大国, 必须相应作出调整。寻找符合环保要求、供应稳定、价格低廉并且满足性能要求的填充油成为当务之急。目前市场上供应稳定的石油系油品均为进口油, 价格比较高, 对橡胶生产厂家利润最大化形成阻碍甚至成为企业难以承受的负担。北京鑫磊达公司研制的新型环保油 HB-L601 经国家权威部门检测证明符合欧盟环保要求, 并且已经在国内载重汽车子午线轮胎生产中作为操作油使用过, 价格较低, 供应量较充足, 所以本研究将其用作溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 填充油, 并对充油 SSBR 的性能进行了试验。

1 实验

1.1 原材料

新型环保油 HB-L601, 北京鑫磊达公司产品; 某牌号充油 SSBR 所用白胶; 其余材料为市场常见在售产品。

1.2 配方

SSBR 100+Y (Y 为充油量, 15~30), 氧化锌 3, 硫黄 1.75, 硬脂酸 1, 7[#]工业参比炭黑 (100+Y)/2, 促进剂 TBBS (100+Y)/100。

1.3 混炼工艺

胶料的混炼工艺按照 GB/T 8656—1998 中的混炼方法 B 进行, 即初混炼用密炼机, 初始温度 80 °C, 转子转速 80 r·min⁻¹, 终混炼用开炼机。

1.4 主要试验设备和仪器

(1) 门尼粘度和门尼松弛参数: 采用北京友深电子仪器有限公司 M200E 型门尼粘度计测试, 试验温度 100 °C, 松弛时间 120 s。(2) 硫化特性: 采用北京友深电子仪器有限公司 C200E 型硫化仪分析测试。(3) 炼胶: 初混炼在 1.57 L 的本伯里密炼机中进行, 终混炼及生胶包辊性测试在 XK-160 型开炼机上进行。(4) 动态力学性能: 硫化胶的动态力学性能采用美国 Rheometric ScientificTM 公司的 DMTA-V 型粘弹谱仪测试, 试验温度范围 70~100 °C, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 频率 10 Hz。(5) 耐磨性测试: 采用荷兰 VMI 公司的 LAT-100 磨耗试验机进行。(6) 混炼胶流变性能采用 Instron3211 型毛细管流变仪测定, 挤出温度 100 °C, 毛细管直径 1.595 mm。

1.5 性能测试

胶料各项性能的测试均按国家标准或行业标准有关规定进行。

2 结果与讨论

2.1 油品的填充

环保油 HB-L601 为非石油系填充油, 可能与

橡胶的相容性较差,软化力较强,所以选择的白胶门尼粘度较高,为137。充油不均匀可能导致胶样不同部分的性能不同,虽然充油之后的混炼对油品分散会起到一定的补充作用,但是要得到充油均匀的胶样,足够的填充时间是非常有必要的。如果在较短的时间内达到均匀分散的效果,则可以提高生产效率。因此对充油份数为25的胶料进行了2个填充时间试验。试验采用大釜。不同充油量的充油生胶的门尼粘度见表1。

表1 不同充油量充油生胶的门尼粘度

项 目	充油量/份				
	15	20	25	25	30
充油时间/min	60	60	60	15	60
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	103	69	47	46	38

注:充油量是每100份橡胶用油的份数。

从表1可以看出,环保油HB-L601的填充因数确实比石油系填充油的小,或说其软化力较高。对于本试验选择的白胶,充油量以25份为佳,油品的软化力为:

$$\begin{aligned} \text{软化力} &= \frac{\text{白胶门尼粘度} - \text{充油胶门尼粘度}}{\text{白胶门尼粘度}} \times 100 \\ &= \frac{137 - 47}{137} \times 100 = 65.7 \end{aligned}$$

需要说明的是,填充25份油的充油胶,均从每个胶样3个不同位置取样测试了门尼粘度值,3个位置的数据相同,并且从不同填充时间的胶样测得的门尼粘度基本相同,所以15min的充油时间已经足够。

根据表1中不同充油量充油生胶的门尼粘度绘制了图1,从中可以得到该油品对试验用白胶的填充指数(使高门尼粘度的SBR塑化至门尼粘

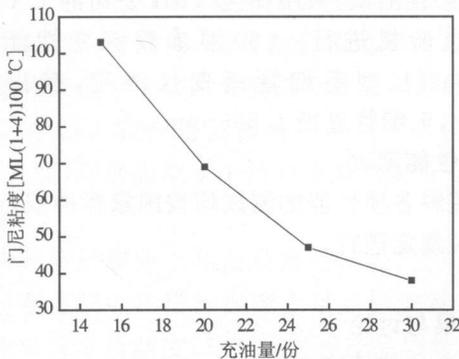


图1 生胶充油量与门尼粘度的关系

度为53时所需充油量)为23.6,此时油品的软化力为61.3。如果要提高充油量,则需要门尼粘度更高的白胶,此时还需要考虑合成工艺的要求,寻找一个合适的门尼粘度值白胶并确定其合适的充油量。

2.2 生胶门尼粘度与门尼松弛参数

环保油HB-L601充油量为15和20份时,生胶门尼粘度较高,考虑到加工应用的需求,只对充油时间相同、充油量分别为25和30份的胶料(分别用Z1和Z2表示)进行了进一步考察,结果见表2。随着充油量的增大,充油胶的门尼粘度值下降。门尼松弛的应力松弛面积能很好地衡量加工行为。应力松弛面积A越大,加工性能越差,反之则越好。从试验结果来看,充油较多的胶料加工反而较难,这与随着石油系油品充油量增大,胶料易于加工不同,这可能与该非石油系油品的组成有关。

表2 生胶门尼粘度与门尼松弛参数

项 目	Z1	Z2
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	47	38
门尼松弛参数		
t_{80}/s	7	7
t_{90}/s	11	10
a	-1.1	-1.1
k	42.7	35.4
A	132	135

2.3 混炼胶性能

在充环保油HB-L601的胶料混炼过程中,加入小料后密炼机达到稳定电流的速度比较快,说明胶料吃料速度较快。混炼过程温升高,排胶时结团但较松散。在开炼机上包辊性较好,易包后辊,符合一般合成橡胶特点。下片表面光滑密实,无气泡,但是感觉硬度大,弹性小,自粘性较差。

2.3.1 门尼粘度

混炼胶的门尼粘度见表3。混炼胶的门尼粘度升值效应很大,导致混炼胶的门尼粘度远高于一般充油胶混炼胶的门尼粘度(一般在80以下)。

表3 混炼胶门尼粘度

胶料	门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]
Z1	146
Z2	140

本研究混炼胶加工难度较大。

2.3.2 硫化特性

混炼胶硫化特性见表4。

表4 混炼胶硫化特性

项目	Z1	Z2
门尼焦烧时间		
t_5/min	22	15
t_{30}/min	12	15
硫化仪数据(145 °C)		
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.260	1.095
$F_{\text{max}}/(\text{N} \cdot \text{m})$	2.180	1.945
t_{s1}/min	9.85	8.65
t_{90}/min	38.62	40.62
V_{c1}	3.48	3.13

从硫化特性来看,随着充油量的增大,焦烧时间缩短,但是硫化速度变慢。充油较少的Z1胶料的 F_{max} 较大,其300%定伸应力应该较大,而其 F_L 较大,表明其流动性较差。从硫化时间来看,填充环保油HB-L601的胶料的硫化速度远慢于填充芳烃油的胶料,但是与填充TDAE或NAP等环保型油品的胶料相近。这是因为高芳烃油中的胶质含量和芳烃含量对充油SSBR的硫化速度有明显的影响,随着油品中胶质含量和芳烃含量的增大,胶料的硫化速度加快。油品中的胶质之所以能促进充油SSBR硫化,主要是因为胶质成分中含有能促进硫化反应的氮碱化合物。环保油HB-L601油品中是不含有胶质的,所以胶料的硫化速度慢。

2.3.3 流变性能

混炼胶的流变性能试验结果见图2和3。图2为混炼胶的流动曲线,图3为混炼胶的粘度曲线。表5为混炼胶的挤出膨胀率。

混炼胶的流变性能可以用来预测胶料加工性能的好坏。在低剪切速率下,胶料的表观粘度和剪切应力相对较高,有利于胶料保持挺性,使胶料在成型过程中不会有明显的变形;在高剪切速率下,胶料的表观粘度和剪切应力相对较低,有利于提高胶料的挤出速度并保持胶料的表面光洁度。由图可见,随着剪切速率的增大,各胶样的剪切应力加大而表观粘度下降;而相同剪切速率下Z2胶料剪切应力高于Z1胶料。随着剪切速率的变化,Z2胶料的剪切应力和表观粘度变化更为明显,说明其加工性能相对较差。

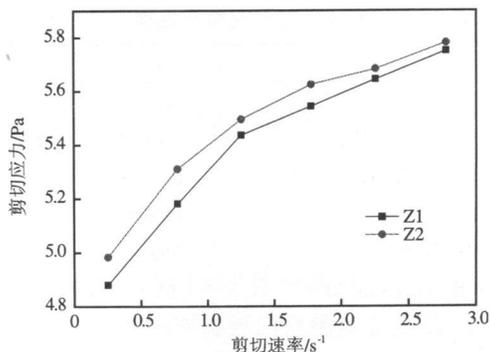


图2 混炼胶毛细管流变仪流动曲线

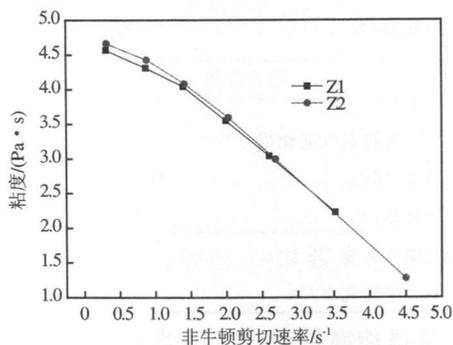


图3 混炼胶毛细管流变仪粘度曲线

表5 混炼胶毛细管流变仪出口膨胀率 %

挤出速度/($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$)	Z1	Z2
1.524	12.5	13.5
5.08	12.8	14.4
15.24	12.8	14.7
50.8	13.1	15.3
152.4	14.1	16.3
508	14.4	16.6

从挤出物外观来看,在不同挤出速度下胶料外观一直保持光滑,并且出口膨胀率也比较小,而充油量较小的Z1胶料出口膨胀率更小一些,这表明这两种胶料的弹性值较小,而Z1胶料的弹性值相对更小。

2.4 硫化胶性能

2.4.1 物理性能

硫化胶的物理性能见表6。从试验结果来看,两种胶料的硬度相近,但是比一般充油胶的硬度高。随着充油量的增大,大部分性能变差,如定伸应力、拉伸强度和撕裂强度降低,阿克隆磨耗量增大,压缩温升升高,只有拉断伸长率和回弹值有所提高。需要指出的是,两种胶料的定伸应力和

表6 硫化胶物理性能

项 目	Z1	Z2
邵尔 A 型硬度/度	76	77
300%定伸应力/M Pa	9.83	8.33
500%定伸应力/M Pa	14.5	12.8
拉伸强度/M Pa	16.6	15.0
拉断伸长率/%	599	656
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	51	49
回弹值/%	32	33
阿克隆磨耗量/cm ³	0.13	0.17
压缩温升试验		
终动压缩率/%	12.9	16.5
温升/°C	50.1	55.2
永久变形/%	7.6	10.1
100 °C × 24 h 热空气老化后		
拉伸强度/M Pa	16.6	14.6
拉断伸长率/%	442	437
拉伸强度变化率/%	0	-3
拉断伸长率变化率/%	-26	-33

拉伸强度虽能满足很多应用需求,但是与填充高芳烃油的SSBR相比性能仍有差距,并且胶料的硬度太大,回弹性不足,不能及时缓冲应力,其阿克隆磨耗量也比填充高芳烃油的SSBR大,压缩温升也高。这种高硬度、低弹性应该是因为较高的脂肪酸含量导致的。

两种胶料的耐老化性能较好,尤其是充油份数较少的Z1胶料相对更好。

2.4.2 屈挠龟裂性能

硫化胶的耐屈挠龟裂性能见表7。两种胶料的耐屈挠龟裂性能还是不错的,充油较少的Z1胶料相对又稍好一些。

表7 硫化胶屈挠龟裂寿命 万次

龟裂等级	Z1			Z2		
	1	2	3	1	2	3
0		51.0	51.0	51.0	37.5	36.0
1	1.5				39.0	37.5
2	4.5					
3	10.5					
4	19.5					
5	36.0					

2.4.3 室内磨耗试验

磨耗是一个很复杂的性能,测试仪器、测试条件不同,结果也不相同。表8为采用LAT-100室

内磨耗机所得到的胎面硫化胶耐磨性能比较。可以看出,在模拟的综合条件下Z2胶料的耐磨性能优于Z1胶料,但在苛刻条件下Z1胶料的耐磨性能优于Z2胶料。充油量不同虽然导致结果稍有差异,但是相差不大。两种胶料在耐磨性能方面的表现不如一般填充芳烃油的胶料。原因正如前面所说,硫化胶的弹性低则对施加应力不能及时完成松弛过程,使局部应力增加,表面磨耗加剧。表9为采用LAT-100室内磨耗机测得的抗湿滑性能,两种胶料差别不大。

表8 硫化胶磨耗性能试验结果

项 目	平均磨耗量/(g · km ⁻¹)	
	Z1	Z2
综合条件	0.532	0.471
苛刻条件	3.570	3.680

表9 硫化胶抗湿滑性能试验结果

项 目	Z1	Z2
侧向力/N	61.35	60.90
湿滑因数	0.818	0.812

2.4.4 动态力学性能

包括轮胎在内的许多橡胶制品在实际应用中主要承受交变应力的作用。轮胎的牵引性能、滚动阻力、转向性、耐磨性能等均取决于轮胎材料的动态力学性能。事实上可以通过在实验室测试胶料的动态力学性能来预测和评估其作为轮胎材料的使用性能。

图4为硫化胶损耗因子(tan δ)与温度的关系曲线,图5为硫化胶储能模量(E')与温度的关系曲线。

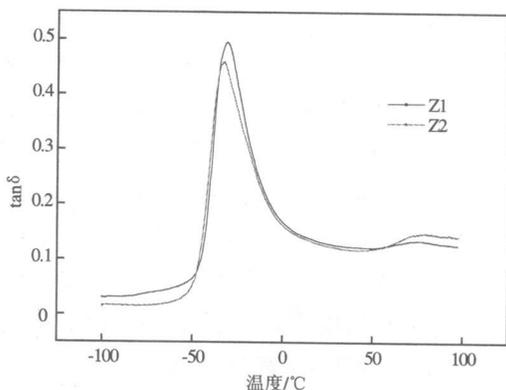


图4 损耗因子与温度关系曲线

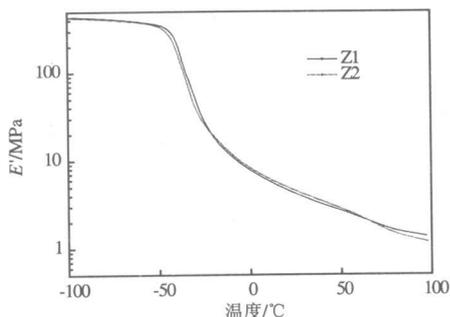


图 5 弹性模量与温度关系曲线

表 10 列出了根据动态力学性能测试结果所预测的轮胎胎面胶各项使用性能。从试验结果来看,填充油较多的硫化胶的耐磨耗性能稍好,其它两项性能相当。

3 结论

1. 环保油 HB-L601 作为填充油,其填充指数较低,软化力较高,要得到门尼粘度合适的充油胶,需要较小填充量或者适当提高白胶的门尼粘度。

表 10 与轮胎使用性能相关的动态力学参数

胎面胶特性	粘弹性参数	参数预期方向	试验数值	
			Z1	Z2
滚动阻力	60 °C 时的 $\tan \delta$	低	0.126953	0.128576
湿牵引性与湿操纵性	0 °C 时的 $\tan \delta$	高	0.167869	0.162207
胎面耐磨性	玻璃化温度/ °C	低	-31.5	-33.1

2. 用环保油 HB-L601 填充得到的充油胶混炼胶的门尼粘度较高,但是其挤出加工性能比较优异。

3. 用环保油 HB-L601 填充得到的充油胶硫化胶的物理性能可以满足一般应用要求,但是由

于其硬度较大,弹性较低,使其耐磨性能较差,压缩生热较高。

综上所述,环保油 HB-L601 作为 SSBR 的填充油使用是可以的,但需要适当的填充量,并对应用配方做一定的调整。

2010 年《化工管理》征订启事

《化工管理》(月刊)创刊于 1986 年,是国家新闻出版总署正式批准的唯一化工企业综合管理类期刊,面向国内外发行。

《化工管理》是《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,《万方数据——数字化期刊群》、科技部重庆维普咨询网《中文科技期刊数据库》等全文收录的期刊。

《化工管理》以“引领企业改革发展、指导企业管理实践”为宗旨,融实用性、学术性和前瞻性于一体,传播现代管理思想和管理经验,为化工企业家搭建智慧交流平台。

主要栏目设置:咨询、热点聚焦、专家访谈、产业发展、管理创新、人物企业、领导艺术、管理学堂等。

该刊国内统一刊号:CN 11-3991/F,国际统

一刊号:ISSN 1008-4800,邮发代号:82-181,全年定价:180 元(含邮费),欢迎订阅。

1. 邮局订阅

收款地址:北京市朝阳区小营路 19 号中国昊华大厦 A 座 1207 室

邮政编码:100101

收款人:《化工管理》杂志社 何先生

2. 银行汇款订阅

开户行:工商银行世纪村支行

帐号:0200095919020109303

户名:《化工管理》杂志社有限公司

请在汇款单附言上注明订阅刊名、数量和汇款人联系电话,发票备索。

通联部电话 010-58650639, 13718854377

电子信箱: HXL5416@gmail.com

联系人:何先生