

石油系橡胶油对丁苯橡胶性能的影响(一)

张新军¹, 牟守勇¹, 吴琴红², 李花婷¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中国化工橡胶总公司, 北京 100080)

摘要:介绍石油系橡胶油作填充油和操作油对丁苯橡胶(SBR)包括乳聚丁苯橡胶和溶聚丁苯橡胶加工性能、物理性能和动态力学性能的影响。探讨用环保油替代芳烃油时充油 SBR 的性能变化。提出影响充油 SBR 性能的橡胶油关键参数。

关键词:石油系橡胶油; 环保油; 丁苯橡胶; 加工性能; 物理性能; 性能参数

在合成橡胶生产过程中加入的油称为橡胶填充油, 在橡胶制品生产过程中加入的油称为操作油或橡胶加工油^[1]。橡胶填充油和操作油统称为橡胶油。

充油和使用操作油的橡胶有丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、天然橡胶(NR)等, 最主要的充油橡胶是充油 SBR, 其充油量大, 在 SBR 中所占的比例也较大。目前, 国内环保橡胶油主要用作轿车轮胎胎面胶的 SBR 填充油或操作油。

1 橡胶油的作用

橡胶油可以分为化学橡胶油和物理橡胶油^[2]。化学橡胶油能切断少数橡胶烃的分子链, 提高橡胶的塑性, 是弱塑解剂。一般来说, 化学橡胶油在合成橡胶中使用效果不明显, 应用不广泛。物理橡胶油在橡胶中起润滑作用, 主要减小橡胶分子间吸引力, 所以物理橡胶油应用较多。物理橡胶油又可以分为溶剂型和非溶剂型^[3]。溶剂型橡胶油的主要成分是高不饱和度芳烃, 例如芳烃油(DAE); 非溶剂型橡胶油的主要成分是饱和度高的脂肪烃, 例如环烷烃油(NAP)和石蜡油。溶剂型橡胶油与聚合物的亲和性好, 即溶胀作用强, 有利于聚合物分子滑动, 同时橡胶油在聚合物分子间均匀分散, 使聚合物结构松弛, 促进聚合物塑性流动。采用溶剂型橡胶油的橡胶弹性好, 但过

量橡胶油会向橡胶表面迁移喷出。非溶剂型橡胶油与聚合物亲和性较差, 在聚合物内以胶体粒子形态分散。

在 SBR 硫化胶中一般含有近 30% 的未硫化的低相对分子质量部分, 这部分可以用廉价的物理橡胶油来代替^[4]。随着低温聚合技术的进步, 在相对分子质量分布窄的高相对分子质量 SBR 中加入橡胶油相当于增大 SBR 低相对分子质量部分。与未充油的 SBR 相比, 充油 SBR 的成本降低 10%~15%, 加工性能改善, 胶料物理性能和动态力学性能有所变化。在充油 SBR 中, 橡胶油与橡胶分子之间的吸附为物理吸附, 橡胶油对橡胶起稀释隔离作用, 使橡胶分子间的作用力减小, 表现为橡胶的门尼黏度减小。充油后橡胶门尼黏度下降的现象称为油效应。油效应可用充油量增大 1% 的橡胶门尼黏度下降百分数表征。相同充油量下, 饱和烃含量较大的油品油效应较大, 原因是饱和烃含量大的油品与不饱和性橡胶的相容性较差, 即油与大分子链的结合较弱, 起到了更明显的“润滑作用”^[5]。

橡胶油加入橡胶后, 主要具有下述功能^[6]:

(1) 能够显著降低橡胶分子间的作用力, 使粉末状配合剂与橡胶很好浸润, 从而改善胶料的混炼工艺;

(2) 能够使配合剂分散均匀, 缩短胶料的混炼时间, 降低胶料的混炼能耗和生热;

(3)增大胶料的塑性、流动性、黏合性,便于胶料的压延、挤出和成型等工艺操作;

(4)能够改善硫化胶的部分物理性能,如降低硫化胶的硬度,赋予硫化胶较高的弹性和较低的生热,提高硫化胶的耐寒性;

(5)降低橡胶成本。

自瑞典化学品管理局(KEMI)1994年发布DAE对环境的潜在危害性以来,迫于公众对环境和人体健康高度关注的压力,欧洲橡胶工业联合会(BLIC)和国际合成橡胶生产者学会(IISRP)共同宣布将在轮胎中使用无毒性油类,并确定了对油类替代品的基本要求^[7]:(1)无致癌作用;(2)保证供应;(3)与通用橡胶相容,对产品性能无不良影响;(4)有助于降低成本。2005年出台的欧盟指令2005/69/EC中明确了橡胶油无致癌性的限定条件:根据IP346方法测定的多环芳烃含量必须小于3%;苯并芘含量小于 1×10^{-6} ;8种特定多环芳烃的总含量小于 10×10^{-6} 。轮胎硫化胶的核磁共振值应不大于0.35%。

目前,符合2005/69/EC指令要求的环保橡胶油主要有以下几种^[8]:①石蜡油(Paraffin oil);②环烷烃油(Naphthenic Oil,简称NAP);③浅抽油(Mildly Extract Solvate,简称MES);④经处理芳烃油(Treated Distillate Aromatic Extract,简称TDAE);⑤残余芳烃提取物(Residual Aromatic Extract,简称RAE);⑥其它类型的调和油。

IP346方法不适合检测RAE,原因是二甲基亚砷(DMSO)无法完全将RAE分离成两相。欧盟REACH法规指出,对IP346不适用的油品,必须使用有丝分裂指数(MI)方法,即诱变指数(AMES)方法测试。欧洲石油化工协会(CONVCAWE)确定的RAE的MI小于0.4。自2010年12月1日起,所有在欧洲生产或进口到欧洲的RAE产品必须检测该参数。

充油SBR自1951年在美国实现工业化生产以来,其产品牌号已达数十种。国内目前批量生产的充DAE的乳聚丁苯橡胶(ESBR)只有SBR1712这一牌号,SBR1714,SBR1721和SBR1779等牌号产品还未形成规模化生产。溶聚丁苯橡胶(SSBR)则由于价格和应用条件限制

等原因在国内推广举步维艰。虽然也有一些牌号充油SSBR被推出,但都没有形成规模化生产。发达国家充油SBR产量占SBR总产量的60%~70%,而2007年我国充油SBR产量仅占SBR总产量的40%,究其原因根本原因在于适用的填充油资源缺乏。

虽然国内充油SBR工业化牌号产品较少,但是很多橡胶企业对充油SBR进行了深入研究,已有较详细的SBR充油油品指标,同时还有SBS和BR等充油油品指标。当然所用油品具有易于得到、易于调和等特点。

在环保油时代到来时,国内橡胶生产企业针对已有的几种牌号的充DAE的SBR进行了用环保油替代DAE的研究,从而推出了几个新牌号SBR,如填充TDAE的SBR1723和SBR1739以及填充重环烷油(HNAP)的SBR1763(申华化学工业有限公司产品牌号为SBR1762);同时根据橡胶油生产商提供的控制指标和应用试验结果确定了企业的充油油品检测指标,但这些指标的系统性和严谨性尚不足。

2 橡胶油对橡胶性能的影响^[9-10]

橡胶油的黏度-密度常数(VGC)和黏度对橡胶性能影响如下。

(1)橡胶油黏度-密度常数(VGC)

石油系橡胶油在橡胶中的最大允许用量取决于油品的VGC。一般情况下,橡胶油的VGC越大,其均匀掺入橡胶的量也就越大。

填充指数(EI)是指将高门尼黏度的SBR塑化到门尼黏度[ML(1+4)100℃]为53的SBR所需要的油填充量(质量份数)。从充油SBR的门尼黏度曲线可以图解出橡胶油的EI(如图1所示)。

填充油对橡胶的增塑作用还可以用油效率来表征,即以将SBR的门尼黏度[ML(1+4)100℃]降到53.5的标准油SUNDEX-53(美国太阳石油公司产品)的质量作为标准,其他油需要的相应质量与其进行比较。油效率高的橡胶油EI值小,VGC大的橡胶油油效率低,EI值大。

软化力(SP)表示一定量的橡胶油填充橡胶时,橡胶门尼黏度下降率。橡胶油软化力高,则EI值小,即油效率高。

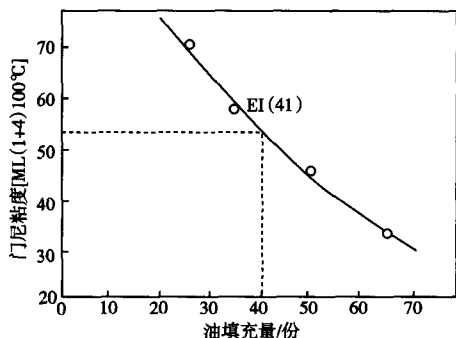


图1 橡胶油的EI图解

在一些实用配方中,橡胶油软化剂的用量往往未达到该橡胶软化剂的最大允许用量,这时选用VGC较大的软化剂是为了提高胶料的混炼效率,降低混炼能耗。但并不是所有橡胶都适合采用VGC大的橡胶油作软化剂。在选择软化剂时还必须考虑以下几个因素:软化剂与橡胶的相容性好,对制品质量(如色泽稳定性)无影响,对硫化体系(如过氧化物硫化体系)的影响要尽可能小。

(2) 橡胶油黏度

一般来讲,橡胶油黏度可以大概衡量橡胶油与聚合物是否适应,同时也反映其流动特性。橡胶油黏度对胶料塑性和物理性能均有影响。使用低黏度DAE,胶料的硬度较低和低温弹性较好,但挥发性损失大;使用高黏度DAE,胶料的拉伸强度、拉伸伸长率较大,但耐寒性和弹性较差。

VGC相同的石油系橡胶油软化剂的掺入速度主要决定于它的黏度:黏度越低,软化剂加入速度或胶料混炼均匀的速度越快。提高混炼温度也可以达到这一效果。

石油系橡胶油软化剂的黏度还对胶料性能有以下影响。

①胶料的老化性能:在热氧老化条件下,相对分子质量大、挥发性损失较小的高黏度软化剂不像低黏度软化剂一样在胶料中易迁移到表面挥发掉,因此高黏度橡胶油软化剂对胶料老化性能的影响极小。

②胶料的加工安全性:低黏度橡胶油软化剂的闪点低,当胶料中低黏度橡胶油软化剂含量较大时,在一定条件下可能会影响工作场所的安全性。更重要的是,在高硫化温度下(例如盐浴硫化

或高频硫化),含低黏度橡胶油软化剂的胶料可能会产生浓烟,以致有时需要配置昂贵的抽烟装置。使用高黏度橡胶油软化剂可大大降低烟雾的产生。

③胶料的生热:使用高黏度橡胶油的胶料生热高。当橡胶油的黏度相同时,DAE胶料的生热较低。

④混炼胶的挤出性能:低黏度橡胶油胶料的挤出速度较快。

⑤充油橡胶的门尼黏度:充油橡胶在塑炼时门尼黏度降低率由小到大的顺序为充链烷烃油的橡胶、充NAP的橡胶、充DAE的橡胶,而未充油的橡胶门尼黏度降低率最小。填充等体积黏度相近的橡胶油的充油橡胶与炭黑混合后门尼黏度均相当;填充等质量黏度相近的橡胶油,DAE填充体积较小,其胶料的门尼黏度较高。

⑥胶料的低温性能:低温下橡胶油的黏度变高,对胶料性能有很大的影响。用低温下黏度变化较小的橡胶油能改善充油橡胶的低温性能。采用在一定挥发性损失范围内黏度低和VGC小的橡胶油,可使胶料获得良好的低温性能。

对于胶料各项性能,橡胶油的影响如下。

(1) 硫化特性

填充油对胶料硫化特性有影响。橡胶油的主要成分是碳氢化合物,而且长链部分没有双键,从化学性质上说与胶料硫化特性没有直接关系。但是橡胶油填充量增大,胶料的硫化速度减慢,这是由于橡胶基体被橡胶油稀释隔离的结果。一方面,填充油主要起稀释隔离和吸附作用,从而延迟了胶料硫化,即延长了胶料的焦烧时间,这对提高胶料加工安全性有利;另一方面,橡胶油中含有杂环化合物(如氮碱类化合物及其他化合物),其中氮碱类化合物起弱硫化促进剂的作用。当橡胶油中胶质(含氮碱类化合物)含量大时,胶质的作用占主导地位,远超过橡胶油的稀释隔离和吸附作用,橡胶的硫化速度加快。要注意的是,氮碱类化合物含量超过 $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 才有促进硫化的作用。芳烃含量多的橡胶油也会加快速胶料硫化速度,甚至引起焦烧。DAE中极性环含量不同,对硫化速度的影响也不一样。

(2) 黏合性能

只要橡胶油软化剂与橡胶之间相容性好,橡胶油对胶料与金属的黏合性能影响就不大。研究得出,在增大炭黑用量使胶料定伸应力保持不变的前提下,增大橡胶油软化剂(石蜡油、NAP、DAE)用量对胶料(NR和异戊橡胶胶料)与镀黄铜钢丝、涂黏合剂钢丝、人造丝帘线、锦纶帘线以及聚酯帘线的黏合性能无影响。

(3) 色泽稳定性

一般芳烃含量低、VGC小的橡胶油色泽稳定性好。对260 nm紫外线的吸收度是衡量油色泽稳定性的指标。色泽稳定性优异的橡胶油对260 nm紫外线的吸收度在2以下。芳碳原子含量7%以下的橡胶油具有良好的色泽稳定性。除芳烃含量、碱性氮含量、极性化合物含量和紫外线吸收值外,石油系橡胶油软化剂其余物性对胶料色泽稳定性基本无影响。一般情况下,DAE碱性氮含量约为 $900\sim 1400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,精制石蜡油、NAP的碱性氮含量为零。为保证胶料具有良好的色泽稳定性,橡胶油的极性化合物含量和紫外线吸收值应尽可能小。

(4) 炭黑分散性

在胶料混炼时,橡胶油的吸收速度与聚合物的结构、混炼温度以及油的组成、黏度等有很大的关系。当SBR密炼时,链烷烃油或相对分子质量大的橡胶油吸收速度慢;芳烃含量大的橡胶油吸收速度快;VGC在0.87以上的橡胶油吸收速度差别小。橡胶油的加入对炭黑分散性影响很大。橡胶油用量过大,炭黑的分散性也差。DAE胶料的炭黑分散性良好。

(4) 物理性能

胶料的拉断伸长率与橡胶油的黏度有关:橡胶油的黏度高,胶料的拉断伸长率高,定伸应力低,耐屈挠性能良好。黏度相同的橡胶油以等体积加入,DAE胶料的拉断伸长率大,耐屈挠性良好。随着橡胶油VGC增大,胶料的硬度略有降低,定伸应力略有减小。橡胶油以等质量加入,DAE的密度较大,其加入体积小,胶料的拉伸强度较大。烷烃油一般赋予胶料较好的弹性、较低的生热等特性,DAE则赋予胶料较好的强伸性能。随着橡胶油中芳烃(或胶质)含量的增大,胶

料的硬度提高,300%定伸应力、拉伸强度和磨耗量增大,压缩疲劳生热升高,弹性下降。

(5) 橡胶油迁移

橡胶的极性对橡胶油的迁移性有很大影响。橡胶油在极性大的橡胶中的迁移速度比在极性小的橡胶中慢。橡胶中橡胶油的迁移倾向总体是链烷烃油大于DAE、动态大于静态。

3 橡胶油对SBR性能的影响

目前市场上石油系橡胶填充油品种有DAE, TDAE, RAE, MES, NAP和HNAP(由环烷基原油馏分经溶剂精制或加氢精制而成)。其中, TDAE和RAE为最常见环保型填充油。TDAE是性能最接近于DAE的环保产品,用其替代DAE填充SSBR时,基本不调整基础胶生产工艺和填充工艺等。能够提供TDAE产品或者已经开发出该类产品但尚未工业化的生产商很多,有德国汉圣公司、瑞典尼纳斯公司、中国石油辽河石化公司、中国石油化工集团公司、中国海洋石油总公司等,各公司由于生产工艺以及加工原材料(基础原油)不同,油品参数差异较大。RAE价格较低,芳烃含量较高,与SBR相容性较好,能够提供该产品的生产商也很多,如德国汉圣公司、道达尔公司、壳牌公司等。

石蜡油主要含链烷烃,芳烃所占比例很小,饱和度高,与ESBR相容性差,加工性能欠佳,且成本较高;MES为石蜡基馏分经溶剂中度精制或中度加氢精制而成,其饱和度较高,芳烃所占比例约为10%,成本也较高。这2种油的性质与DAE相差较大。如果用这2种油替代DAE,则需对现有生产配方及生产工艺进行较大调整。目前轮胎企业基本不使用石蜡油。美国报道^[11],MES不适合替代DAE用于SBR1712, MES作填充油时需要改变橡胶结构参数等,生产的充油SBR牌号为SBR1732。这为国内充油橡胶生产提供了一种思路。

大量新型填充油品的出现,使得更多充油SBR产品出现。这些充油SBR产品需要合理命名,以方便其使用。表1的充油SBR牌号是按照国际合成橡胶制造商学会(IISRP)建议命名的。需要指出的,由于基础原油性质对经处理得到的环保橡胶油性能的影响是最根本的,所以不同国

表 1 充油 SBR 牌号及其填充油

牌 号	基础胶结合 苯乙烯含量/%	填充油
SBR1712 ¹⁾	23.5	DAE
SBR1714 ²⁾	23.5	DAE
SBR1706 ³⁾	23.5	DAE
SBR1723	23.5	TDAE
SBR1753	23.5	MES
SBR1783	23.5	RAE
SBR1763(SBR1762)	23.5	HNAP
SBR1778	23.5	NAP
SBR1779	35.0	DAE
SBR1721	40.0	DAE
SBR1739	40.0	TDAE
SBR1739	40.0	TDAE
SBR1789	40.0	RAE
SBR1732 ⁴⁾	32.0	MES

注:1)充油量 37.5 份;2)充油量 50 份;3)充油量 15,16.5,17.7 份等;4)充油量 32.5 份等。

家或不同地区开发的环保橡胶油是不同的,其充环保橡胶油的 SBR 牌号也不同。例如在美国,石蜡基原油主要用于生产内燃机润滑油;II 和 III 类超高黏度指数的基础油需求增长,使得大部分石

油系传统抽提装置被加氢处理装置代替,目前 DAE 的产量已经很小;环烷基原油资源丰富。因此,美国 TDAE 和 MES 的产量很小,DAE 的替代品主要为 HNAP。在我国,用国产原油生产的环保橡胶油主要是 MES 和芳烃含量在 12%~18% 的 TDAE,而用沙特、伊朗等国家原油生产的 TDAE 芳烃含量在 25% 以上。芳烃含量较低的 TDAE 与 ESB 的相容性较差,其相应的充油胶存放时可能会出现渗油现象;SSBR 与 TDAE 相容性较好,其相应的充油胶不存在渗油问题。

由于目前常见的环保橡胶油例如 TDAE 和 MES 等均不含胶质和氮碱类化合物等,且其芳烃含量较低,或由于工艺原因,饱和度有所提高,导致其用作 SBR 填充油时对胶料加工性能、物理性能的影响与 DAE 有较大差异,这些差异需要大量的试验进行评估。

3.1 ESB

3.1.1 橡胶油用作操作油

橡胶操作油对 SBR 胎面胶性能影响见表 2。

表 2 橡胶操作油对胎面胶性能的影响

项 目	NAP	MES	TDAE	DAE
橡胶油性能				
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.924	0.915	0.950	1.013
运动黏度(40 $^{\circ}\text{C}$)/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	370.0	189.9	410.0	1170.0
运动黏度(100 $^{\circ}\text{C}$)/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	19.20	14.71	18.80	25.40
苯胺点/ $^{\circ}\text{C}$	96.0	92.2	68.0	24.5
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	245	262	272	207
PCA 含量/ %	2.0	<2.9	<2.8	>3.0
碳型分析				
C_A / %	12	12	25	>0.35
C_N / %	34	27	30	0.20~0.40
C_P / %	54	62	45	0.20~0.35
硫化胶性能				
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.135	1.143	1.149	1.153
邵尔 A 型硬度/度	71	70	71	72
300%定伸应力/MPa	11.03	10.63	10.27	10.20
拉伸强度/MPa	17.98	17.19	17.46	17.61
拉断伸长率/ %	484	471	499	512
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	27	23	29	32
回弹值/ %	17	18	16	16
压缩生热/ $^{\circ}\text{C}$	38.8	40.7	42.8	47.5
60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$	0.203	0.214	0.224	0.232
0 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$	0.238	0.250	0.253	0.242
T_g / $^{\circ}\text{C}$	-38.0	-40.0	-37.9	-33.9

注:配方为 SBR1500,100;炭黑 N234,80;氧化锌,3;硬脂酸,2;防老剂,2.5;硫黄,1.5;促进剂,1.8;操作油,37.5,合计,228.3。

表中 PCA 为多环芳烃, C_A , C_N 和 C_P 分别为芳烃、环烷烃和石蜡烃含量, T_g 为玻璃化温度。可以看出, 相对于 3 种环保橡胶油胶料, DAE 胶料的优点是抗撕裂性能和防滑性能好, 缺点是生热高和滚动阻力低。

在加工性能方面, 采用 DAE 的 SBR 混炼胶炭黑分散性最好, 口型膨胀率最小。与 SBR 相容性较差的橡胶油, 例如含低相对分子质量的石蜡基橡胶油, 其硫化胶在放置一段时间后表面有油渗出, 这种橡胶油不适合用作操作油。不过, 炭黑胶料中橡胶油的稳定性一般较好, 这是因为炭黑起到吸附作用, 同时硫化交联有益于提高橡胶油稳定性。

需要指出的是: 目前用作 ESRB 操作油的 RAE 黏度较高, 其胶料的生热较高, 耐磨耗性能稍差, 同时在输送管道中流动性差, 不方便生产应用; RAE 的使用温度应为 75 °C 甚至更高。

3.1.2 TDAE 用作填充油

ESBR 的合成工艺与 SSBR 不同, 由于其乳化工工艺要求填充油黏度和芳烃含量较高, 否则很难充入。ESBR 采用的环保橡胶油是 TDAE, SBR1723 填充用 TDAE 芳烃含量不低于 20%。目前国内已有几家企业实现了 SBR1723 的工业化生产。填充 TDAE 的 SBR1723 与填充 DAE 的 SBR1712 性能对比见表 3。可以看出, 与填充 DAE 的 SBR1712 胶料相比, 填充 TDAE 的 SBR1723 胶料加工性能和物理性能总体稍差, 但其具有良好的胎面胶特性, 即较好的耐磨性能, 较低的 T_g 和压缩温升, 较小的滚动阻力, 只是抗湿滑性能稍差。要说明的是, 填充 TDAE 的 SBR1723 由于自黏性下降, 其胎面胶在轮胎成型黏合过程中可能会出现黏合困难问题, 因此需要在胶料中加入增黏剂以提高黏合性能。

与 SBR1721 同结构的填充 TDAE 的产品牌号为 SBR1739。SBR1739 与 SBR1721 的性能对比见表 4。可以看出, 与 SBR1721 相比, SBR1739 混炼胶的硫化速度稍慢; 硫化胶的 300% 定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和回弹性相差不大, 耐

表 3 SBR1723 与 SBR1712 性能对比

项 目	SBR1723	SBR1712
生胶性能		
$T_g/^\circ\text{C}$	-52.9	-48.1
混炼胶性能		
门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	60	61
门尼焦烧时间(120 °C) t_5/min	57	54
硫化速度指数(160 °C)	6.12	8.03
自黏强度/(N·mm ⁻¹)	0.099	0.478
硫化胶性能(145 °C×35 min)		
邵尔 A 型硬度/度	62	64
300%定伸应力/MPa	14.0	13.3
拉伸强度/MPa	19.2	21.7
拉断伸长率/%	399	467
撕裂强度(直角型)/(kN·m ⁻¹)	46	48
回弹值/%	38	34
阿克隆磨耗量/cm ³	0.093	0.110
压缩温升/°C	32.4	35.5
60 °C 时的 $\tan\delta$	0.09823	0.10917
0 °C 时的 $\tan\delta$	0.19125	0.20113
$T_g/^\circ\text{C}$	-29.00	-26.30
抗湿滑因数(LTA100 磨耗机测试)	0.88	0.90

注: 按 GB/T 8656—1998 测试, 配方为充油 SBR, 100; 氧化锌, 3; 硫黄, 1.75; 硬脂酸, 1; 7# 工业参比炭黑, 50; 促进剂 TBBS, 1。

表 4 SBR1739 与 SBR1721 性能对比

项 目	SBR1723	SBR1721
生胶性能		
门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	51	53
混炼胶硫化仪数据(160 °C)		
$M_L/(N\cdot m)$	0.196	0.198
$M_H/(N\cdot m)$	1.611	1.651
t_{s1}/min	9.84	9.34
t_{90}/min	32	30
硫化胶性能		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.163	1.182
邵尔 A 型硬度/度	64	67
300%定伸应力/MPa	13.2	13.2
拉伸强度/MPa	22.0	21.7
拉断伸长率/%	500	491
回弹值/%	18	18
阿克隆磨耗量/cm ³	0.345	0.356
60 °C 时的 $\tan\delta$	0.228	0.264
0 °C 时的 $\tan\delta$	0.662	0.765
$T_g/^\circ\text{C}$	-13.6	-9.8

注: 按 ASTM D 3185—2006 测试, 配方为充油 SBR, 137.5; 氧化锌, 3; 硫黄, 1.75; 硬脂酸, 1.00; 7# 工业参比炭黑, 68.75; 促进剂 TBBS, 1.38。

磨性能较好,邵尔 A 型硬度和 T_g 较低,滚动阻力较小,抗湿滑性能较差。SBR1739 与 SBR1712 之间的差异与 SBR1723 与 SBR1712 之间基本相同。

3.1.3 HNAP 用作填充油

南通中华化学工业有限公司开发了 HNAP 作填充油的 ESB,产品牌号为 SBR1762,其与 SBR1712 性能对比见表 5^[12]。可以看出, SBR1762 与 SBR1712 性能相差不大。

对于 SBR1723,有的橡胶生产企业提出 TDAE 的芳烃含量不能低于 20%,否则在填充时较难形成稳定的胶乳,且在充油胶存放期间容易发生渗油现象。也有人提出 ESB 适用的环保橡胶油芳烃含量与环烷烃含量的和应不小于 55%,其根据是环烷烃与橡胶的相容性也较好。但是国外橡胶生产商 ESB 用的橡胶油芳烃含量与环烷烃含量和有的仅为 42%。可见芳烃含量与环烷烃含量和不是 ESB 填充油的必要指标。

表 5 SBR1762 与 SBR1712 性能对比

项 目	SBR1762	SBR1712
生胶性能		
门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	48	50
混炼胶硫化仪数据(160 °C)		
$M_L/(N \cdot m)$	0.2	0.2
$M_H/(N \cdot m)$	1.754	1.712
t_{s1}/min	8.14	8.08
t_{90}/min	31	25
硫化胶性能		
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.147	1.157
邵尔 A 型硬度/度	64	64
300%定伸应力/MPa	14.3	13.4
拉伸强度/MPa	23.5	22.3
拉伸伸长率/%	471	483
回弹值/%	38	38
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.310	0.293
60 °C 时的 $\tan \delta$	0.160	0.187
0 °C 时的 $\tan \delta$	0.332	0.340
$T_g/^\circ C$	-31.7	-32.0
抗湿滑因数(LTA100 磨耗机测试)	0.98	1.00

注:按 GB/T 8656—1998 测试,配方为充油 SBR,100;炭黑 N330,50;氧化锌,3;硬脂酸,1;促进剂 NS,1;硫黄,1.75。

(未完待续)

海外消息

全球轮胎企业研发经费普增

技术创新已经成为轮胎行业发展和竞争的推动力。据《欧洲橡胶杂志》报道,全球各大轮胎公司的科研经费一般占其销售额的 3%~6%;2010 年全球主要轮胎公司的科研经费约为 49.7 亿美元。其中大陆轮胎公司、普利司通公司、米其林公司、住友橡胶工业公司、倍耐力公司和韩泰轮胎公司的研发经费占销售额的 3%以上,而大陆轮胎

公司的研发费占比最大,达到 5.6%。大陆轮胎公司、普利司通公司、米其林公司、住友橡胶工业公司、倍耐力公司、韩泰轮胎公司和横滨橡胶公司研发经费分别为 19.211 亿美元,9.689 亿美元,7.219 亿美元,2.129 亿美元,1.983 亿美元,1.752 亿美元和 1.471 亿美元。

横 笛

固特异召回 4.1 万条轻卡轮胎

固特异轮胎橡胶公司日前宣布,将召回 4.1 万条在 2009 年 3 月 31 日至 5 月 31 日生产的 6 款商品名为 Wrangler Silent Armor 的轻卡轮胎。这批轮胎主要装配于轻型卡车、轻便客货两用车以及 SUV 等车型。从 2012 年 3 月 22 日起车主

可以免费更换问题轮胎。据美国国家公路交通安全管理局发布的通告,这批轮胎召回的主要原因是某些苛刻的使用情况下,轮胎的胎面会出现开裂而导致车祸。固特异公司估计,这批轮胎中约有 2.7 万条仍在使用中。

芦 笛