

植物油在橡胶配方中的应用新进展

秦 锴,王 婷,于 森

(北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143)

摘要: 简要介绍植物油的组成、理化性能和传统的工业应用,并综述近3年植物油在不同橡胶配方体系中的应用研究进展,包括天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶和丁腈橡胶。对植物油在上述配方体系中使用的可能性进行说明,为在橡胶行业中的应用拓展提供参考。

关键词: 植物油;增塑剂;轮胎;胎面胶

中图分类号: TQ330.38⁺4

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2023)07-0317-08

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.07.0317



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶工业中通常使用石油基油和矿物油作为操作油和填充油,其按化学组分又可分为芳烃油、环烷油和石蜡油,含有高浓度多环芳烃的高芳烃油已被广泛使用在轮胎工业中,但随着环保法规的强制要求且日益严格,人们对于多环芳烃的致癌性认知愈加充分,各类含有多环芳烃的油品应用范围越来越小。多环芳烃一般是指分子中含有两个或两个以上苯环结构的芳烃,其中部分多环芳烃的致癌性已经得到了证实。

欧盟《关于化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规对于多环芳烃的要求非常严格,其中2005/69/EC《关于对某些危险物质和配制品(填充油和轮胎中多环芳烃)投放市场和使用的限制》中要求:用于轮胎生产的填充油的苯并[a]芘(BaP)含量不得超过 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,8种特定多环芳烃总含量不得超过 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。随着REACH法规的不断修订,美国EPA和德国GS认证也逐步跟进并不断完善各自的法规要求,这已从事实上对以我国为首的轮胎出口形成了技术壁垒,寻求新材料的技术储备是应对此类限制的必由之路。

在轮胎行业中,填充油和炭黑是多环芳烃的

主要来源。芳烃油曾经是轮胎操作油主要的油品选择,在各项环保法规出台之后,涌现出各类芳烃油替代油品,其中植物油以低廉的价格和环境友好的特点引起了人们的重视。

1 植物油的化学组成

植物油为甘油和直链脂肪酸合成的酯类,主要以三酰基甘油或甘油三酯为骨架,各种长链高级脂肪酸作为酰基,当一个酰基被羟基取代时,称为二酰基甘油或甘油二酯,两个酰基被羟基取代时,称为甘油单酯。

脂肪酸链通常有10—24个碳原子,碳原子之间没有双键的称为饱和脂肪酸,存在一个双键则称为单不饱和脂肪酸,长链上拥有两个或更多的双键则称为多不饱和脂肪酸。这些脂肪酸通常用C18:1等符号表示,18表示有18个碳原子,1表示有1个双键。表1列出了在植物油中发现的典型脂肪酸。

不饱和脂肪酸的构型有顺式和反式两种。植物油中天然存在的脂肪酸具有顺式构型,而非天然的反式异构体是由部分氢化过程而产生。在顺式结构中,氢原子连接在主链同侧,脂肪酸链呈V形。当两个氢原子相互连接在彼此的另一侧时形成反式结构,且主链分子结构呈线性。构型的形

作者简介: 秦锴(1985—),男,河北保定人,北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶新材料的开发和应用工作。

E-mail: kyle1985@sohu.com

表1 植物油中常见脂肪酸的名称及化学式

系统命名法名称	常用名称	缩写	化学式	双键位置 ¹⁾
饱和脂肪酸				
癸酸	癸酸	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	
十二烷	月桂酸	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	
十四烷酸	肉豆蔻酸	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	
十六烷酸	棕榈酸	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
十八烷酸	硬脂酸	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
二十烷酸	花生酸	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	
二十二烷酸	山嵛酸	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	
二十四烷酸	木醋酸	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	
单不饱和脂肪酸				
十六碳烯酸	棕榈油酸	C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	9c
十八碳烯酸	凡士林酸	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	6c
十八碳烯酸	油酸	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9c
十八碳烯酸	反油酸	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9t
十八碳烯酸	异油酸	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	11c
二十碳烯酸		C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	5c
二十碳烯酸	钕油酸	C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	9c
二十碳烯酸	冈多酸	C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	11c
二十二碳烯酸	芥酸	C22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	13c
多不饱和脂肪酸				
十六碳二烯酸		C16:2	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	
十八碳二烯酸	亚油酸	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9c12c
十八碳三烯酸	α -亚麻酸	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9c12c15c
十八碳三烯酸	γ -亚麻酸	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	6c9c12c
十八碳三烯酸	桐酸	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9c11t13t
十八碳三烯酸	金盏花酸	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	8t10t12c

注:1)c为顺式,t为反式。

状决定了TAG分子的“堆叠”方式和分子间作用力。这些因素共同决定了植物油的理化性能和关键参数。

2 植物油的理化性能

植物油常见的制备工艺为压榨和提纯。成

品油除了上面提到的主要成分外,通常还含有游离脂肪酸(FFA)、水、甾醇、磷脂、气味剂和其他杂质。FFA和水含量对使用碱性和酸性催化剂的甘油酯与醇的酯交换反应具有显著影响。

各种植物油之间的主要区别在于甘油三酯分子中附着的脂肪酸类型。各种植物油的脂肪酸组成及理化性能如表2所示。脂肪酸组成也决定了植物油的饱和度和相对分子质量。植物油的饱和度和相对分子质量可分别由碘值和皂化值计算。碘值和皂化值越高,表明植物油的不饱和度越高,相对分子质量越小。

3 植物油的传统工业应用

植物油大多从植物种子中取得,也有从籽核和种皮中提取的工艺。其中食用油主要应用于食品和饲料工程,但也有部分植物油在工业领域有着成熟的应用,其工业价值与其化学组成紧密相关。

大多数食用油主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸5种脂肪酸组成。这些油可用于生产表面活性剂、润滑剂、油墨、涂料。含有不常见脂肪酸的商品油,如蓖麻油(90%的12-羟基油酸酯)和桐油(高达80%的共轭脂肪酸),没有营养价值,但这些不常见的脂肪酸赋予了它们更多的工业价值。例如,产自蓖麻油的蓖麻油酸酯具有中链羟基,能增强粘性,可用于制备润滑脂;椰子油中含有月桂酸酯,具有优异的发泡性能,也可用于制造各类表面活性剂。用植物来源的脂肪酸替代同类石油产品是植物油利用的一大目标。

表2 部分植物油的产率、化学组成及其他理化性能

名 称	产率/ [L · (hm ² · a) ⁻¹]	脂肪酸质量分数/%						酸值/ [mg(KOH) · g ⁻¹]	碘值/ [g · (100 g) ⁻¹]	皂化值/ [mg(KOH) · g ⁻¹]
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	其他			
大豆油	446	13.9	2.1	23.2	56.2	4.3	—	0.2	128~143	195.3
葡萄籽油	1 190	4.6	1.6	33.0	20.4	7.4	23 ¹⁾	1.14	108.1	197.1
芥花籽油	—	4.3	1.7	61.0	20.8	9.3	1.2	<0.5	—	189.8
葵花籽油	952	6.4	2.9	17.7	72.9	—	—	0.15	132.3	191.7
棕榈油	5 950	42.6	4.4	40.5	10.1	0.2	1.1	1.4	48~58	208.6
玉米油	172	11.8	2.0	24.8	61.3	—	0.3	0.11	119.4	194.1
棉花籽油	325	28.7	0.9	13.0	57.4	—	—	0.07	113.2	207.7
橄榄油	1 212	5.0	1.6	74.7	17.6	—	0.8	<2.0	100.2	196.8
花生油	1 059	11.4	2.4	48.4	32.0	0.9	4.0 ²⁾	0.2	119.6	199.8
亚麻籽油	—	5.1	2.5	18.9	18.1	55.1	—	8.3	156.7	188.7
芝麻油	696	13.1	3.9	52.8	30.2	—	—	2.4~10.2	91.8	210.3
椰子油	2 689	8.9	2.7	6.4	1.6	—	65.9	11.6	7.5~10.5	267.6

注:1)芥酸(二十二碳烯酸)含量;2)该样品含有2.7%的花生酸(二十烷酸)和1.3%的木醋酸(二十四烷酸)。

几种典型植物油的成分组成如表3所示(以质量分数计)。

名称	饱和脂肪酸	单不饱和脂肪酸	多不饱和 ω -3脂肪酸	多不饱和 ω -6脂肪酸
芥花籽油	6.6	62.6	7.5	17.8
椰子油	82.5	6.3	0	1.7
玉米油	13.4	27.7	1.0	51.9
亚麻籽油	9.0	18.4	53.4	14.3
橄榄油	15.8	66.6	0.6	9.7
棕榈油	49.3	37.0	0.8	8.5
大豆油	14.9	22.1	6.6	50.9
葵花籽油	9.0	63.4	0.2	20.5

4 植物油在橡胶中的应用

植物油可以作为增塑体系用于橡胶配方。橡胶增塑体系的助剂有很多种类和分类方法,其中按照来源不同可以分为五大类:石油系增塑剂、煤焦油增塑剂、松油系增塑剂、脂肪油系增塑剂和合成增塑剂。植物油在化学组成上与脂肪油系增塑剂最为接近。

目前植物油在各种橡胶体系中的研究工作已开展,涉及轮胎配方中常见的天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)以及三元乙丙橡胶(EPDM)、丁基橡胶(IIR)等饱和型橡胶。

4.1 植物油在NR体系中的应用研究

石油系增塑剂是橡胶配方,特别是轮胎配方的优选助剂,最典型的代表是芳烃油,由于其结构中含有的双键和极性基团,提高了其与大多数橡胶的相容性,特别是芳烃含量较大且不饱和度高时,与二烯烃类橡胶的相容性都比较好。但由于环保法令的推行,芳烃油的使用受到限制,这使得其他各类芳烃含量较低甚至像植物油一样几乎没有芳香烃的油品进入到配方设计体系中。

C. HAYICHELAH等^[1]将环氧化棕榈油应用于NR体系轮胎胎面胶配方中,以改善NR与二氧化硅的结合,对比样品为环保芳烃油(TDAE)。由于油分子中的极性基团可能与二氧化硅表面的硅羟基反应,因此会阻碍硅烷偶联剂的作用,从而对Payne效应产生影响。试验结果证明,在适宜的混炼工艺下,环氧化棕榈油可以作为TDAE的替代品。

H. S. XU等^[2]用硫黄制备改性大豆油,以减少

分子链中不饱和双键,从而避免油品对胶料交联密度产生影响,并将改性大豆油用于轮胎胎面胶中,与未改性的大豆油和芳烃油做比较。试验证明,用质量分数为6%的硫改性的大豆油(MSO-6%)对胎面胶的增塑效果最好。进一步优化配方后研究了MSO-6%对胎面胶的增塑效果,并比较了不同用量MSO-6%对胶料门尼粘度、Payne效应和力学性能的影响。在增塑剂用量相同的情况下,MSO-6%增塑胶料的耐老化性能和耐磨性能优于芳烃油增塑胶料,从而确定改性大豆油在轮胎胎面胶中应用的可能性。MSO-6%是一种具有一定使用前景的轮胎胎面胶生物基增塑剂。

C. T. SCARTON等^[3]探讨了大豆油及环氧化大豆油对NR体系的影响,对天然大豆油和环氧化大豆油的化学结构进行了表征,并采用密炼机制备了NR标准配方胶料,考察其对增塑体系和活化体系的影响。结果表明,大豆油用作增塑剂时,胶料的力学性能没有明显下降,可以替代传统的芳烃油,从而使胶料中多环芳烃含量降低。用大豆油制备的试样的交联程度和流变特性与NR标准试样相似,但是不含氧化锌和硬脂酸的配方表现出活化剂的不足。即使在促进填料更好地分散的情况下,环氧化大豆油依旧会干扰交联,从而降低胶料的力学性能。由成本和环保性综合考虑得出的结论是,大豆油可以在NR体系轮胎胎面胶中使用。

S. BOONRASRI等^[4]进行了辣木油和尼日尔油对二氧化硅填充NR复合材料的流变、物理和动态性能影响的研究,并与石油基环烷油进行对比。结果表明:与石油基环烷油相比,辣木油和尼日尔油表现出更高的热稳定性和更好的加工性能;混炼胶的硫化特性受油类型的影响不大;含有辣木油或尼日尔油的硫化胶比含有环烷油的硫化胶具有更高的拉伸强度和更低的动态能量损失,储能模量和扫描电子显微镜(SEM)结果显示,辣木油和尼日尔油都比环烷油在更大程度上改善了填料的分散性。由此可见,辣木油和尼日尔油可以在NR/二氧化硅体系中替代环烷油,性能损失不明显。

麻风树籽油是一种可再生油,具有闪点高、粘度和皂化值低、溶解度参数接近NR等特性。

P. INTHARAPAT等^[5]制备了两种改性麻风树籽油,环氧化程度分别为50%(EJSO-50)和100%(EJSO-100),连同未经改性的麻风树籽油应用于炭黑填充NR配方中,添加量为2~10份,并与环烷油、石蜡油和TDAE相比较。结果表明,麻风树籽油的软化效果与石蜡油和环烷油相当,且硫化时间和焦烧时间最短。但是环氧基团会干扰硫化反应,特别是环氧化程度较高的EJSO-100表现得更为明显,因此造成了胶料硫化特性和力学性能降低。含有麻风树籽油的胶料的耐磨性能较好,并且在用量4~8份范围内随用量的增大而逐渐提高。此项工作为NR/炭黑配方体系中麻风树籽油的使用提供了较为详实的数据参考。

R. SAIGAL等^[6]对棕榈油和环氧化棕榈油在NR/炭黑和SBR/炭黑体系中的应用性能进行了研究,添加量为10份,并与环烷油和芳烃油进行对比。通过混炼胶的硫化特性和硫化胶的力学性能测试,证实了环氧化棕榈油作为绿色替代品的可行性。与芳烃油和环烷油胶料相比,使用环氧化棕榈油胶料的硫化时间更长,硫化特性也稍有波动,与使用石油系增塑剂的胶料相比,其力学性能的变化在可接受的范围内。

N. NASRUDDIN等^[7]评价了食用棕榈油在以NR为主的NR,NR/丁腈橡胶(NBR),NR/NBR/EPDM 3种体系中的应用,进行了硫化胶的力学性能、压缩永久变形、耐热空气老化及耐磨性能测试。结果表明,NR与NBR和EPDM并用胶料性能的差异不仅受橡胶并用比的影响,还受胶料交联程度的影响。这也证明了食用棕榈油作为软化剂在上述配方中使用带来的影响是可以接受的。

在橡胶配方体系中,除了作为增塑剂,植物油还可以作为增容剂使用。聚乳酸(PLA)与NR共混存在一定难度,将环氧化大豆油作为增容剂可以改善体系的相容性,从而达到更好的增塑效果。A. BURKOV等^[8]将环氧化大豆油加入NR/PLA共混物中,考察了体系的热稳定性,并通过流变仪和SEM确定了PLA/NR/环氧化大豆油的最佳配比。

C. HAYICHELAH等^[9]研究了棕榈油和大豆油在加速硫化NR标准配方胶料中的应用,并与芳烃油进行比较。使用植物油胶料的焦烧时间和硫化时间均比使用芳烃油的胶料短,硫化速率更

高。傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明,植物油的脂肪酸链段可以与氧化锌反应生成羧酸锌,然后参与并促进硫化反应。但使用植物油来提高硫化速率会降低NR硫化胶的交联密度,这可能是由于植物油的不饱和脂肪酸与硫之间的反应消耗了硫黄。采用植物油的NR硫化胶的交联密度较低,其拉伸强度和拉伸伸长率均低于采用芳烃油的硫化胶。

4.2 植物油在SBR体系中的应用研究

A. ALI等^[10]研究了葵花籽油和大豆油在SBR配方中的应用性能,并与高芳烃油进行对比,通过物理性能、动态力学性能、相容性和加工性能测试验证了其应用的可能性。采用葵花籽油和大豆油代替芳烃油可分别使胶料的疲劳寿命延长90%和40%,滚动阻力降低约10%和15%。两种植物油与SBR的相容性更好。橡胶加工分析仪研究结果表明,使用葵花籽油的胶料的加工性能和流变性能比对比胶料高15%和30%。

G. FARD-ZOLFAGHARI等^[11]研究了芥花籽油在SBR/炭黑配方体系中的增塑效果。结果表明,芥花籽油在保证软化效果的同时会使硫化胶性能下降,其原因主要为其与SBR体系的不相容性以及不饱和键对硫化的干扰。

C. YAN等^[12]研究了大豆油 and 不同环氧化程度的环氧化大豆油对SBR/二氧化硅体系的影响。大豆油的官能团与二氧化硅表面硅烷醇的氢键可以产生化学作用,研究通过固态核磁共振验证了该说法的正确性,并通过对大豆油进行不同程度的环氧化改性,证明了环氧化程度与大豆油/二氧化硅结合程度的相关性。这项工作还为衡量油品与其他添加剂之间的亲和力提供了新的评价思路。

W. PECHURAI等^[13]研究了蓖麻油、麻风树籽油等在SBR中的应用,添加量为0~9份,并与芳烃油进行对比。研究表明,随着植物油用量的增大,胶料的交联密度降低,焦烧时间延长,硫化速率提高。硫化胶的硬度和100%定伸应力随着植物油用量的增大而降低,而拉伸伸长率增大,然而拉伸强度没有受到显著影响。使用两种植物油的硫化胶的耐磨性能和弹性比使用芳烃油的硫化胶好,同时也表现出较高的硬度。

D. J. LEE等^[14]研究了在SBR中用环氧化棕榈油代替芳烃油的可能性以及环氧化棕榈油/SBR复合材料的硫化特性、力学性能、耐磨性能和生热性能,并与芳烃油/SBR复合材料进行对比。结果表明,使用环氧化棕榈油的硫化胶表现出增强的力学性能,包括模量、拉伸强度和拉伸伸长率,这源于环氧化棕榈油对填料与聚合物之间相互作用的改善。此外,使用环氧化棕榈油的硫化胶在低负荷下具有较好的耐磨性能和弹性等。

V. M. H. LOVISON等^[15]研究了两种改性(酯化和环氧化)大豆油,旨在评估其完全替代环烷油的可行性,并确定油的化学性质对二氧化硅填充乳聚丁苯橡胶(ESBR)/顺丁橡胶(BR)体系的影响。结果表明,使用改性大豆油缩短了硫化时间,同时提高了交联密度和耐磨性能。使用两种改性大豆油的硫化胶的物理性能良好,玻璃化温度降低。使用改性大豆油胶料0℃时的损耗因子($\tan\delta$)相对于使用环烷油胶料有所增大,而60℃时的 $\tan\delta$ 略有增大,显示出改性大豆油在平衡硫化胶湿抓着力与滚动阻力方面的优势。因此,这两种改性大豆油都可以替代环烷油,且可用于填充二氧化硅的ESBR/BR配方体系,在轿车轮胎胎面胶中应用有进一步拓展的前景。

A. D. SARMA等^[16]制备了具有不同环氧化程度的高纯度环氧化大豆油,并在使用二氧化硅增强的SBR配方中评价其应用性能,主要探讨了大豆油的环氧化程度及用量与填料分散性之间的复杂关系,以优化混炼效果,提高硫化胶的动态性能。该研究首次揭示了大豆油环氧程度与二氧化硅/硅烷醇用量比的相关性,且可以将此作为优化含环氧化添加剂的二氧化硅填充SBR配方的重要指导参数。加入体积分数约为0.8%的100%环氧化大豆油后,胶料的混炼能耗降低7%,且硫化特性和动态力学性能随环氧基浓度的变化而变化。

A. D. SARMA等^[17]开发了一种改性大豆油的新路线,制备了4种胺基环氧化大豆油,并在SBR/BR/二氧化硅体系中进行改性大豆油的应用评价。4种改性大豆油的区别在于接枝取代基的不同,分别为乙基、异丙基、异丁基、甲氧乙基。先使用乙基改性大豆油确定了适宜的添加量,再用此添加量平行考察了以上4种环氧化大豆油在SBR/

BR/二氧化硅配方中的应用性能。结果表明,以这种路线改性的大豆油能够促进胶料组分的混合,同时提高硫化胶的力学性能。用胺基环氧化大豆油对TDAE的替代有限。此类胺化的大豆油能促进硫化,并使复合材料的拉伸强度增大约20%。根据接枝胺的化学性质,胶料的硫化速率、硫化程度和交联密度也会受到影响。由于极性官能团的存在,胺基环氧化大豆油可以降低胶料的混合能,而改性过程中胺基团的碱度与硫化速率呈正相关。

A. A. HASSAN等^[18]以大豆油为原料制备了一种硅烷化增塑剂,并将其用于增强SBR/二氧化硅复合材料,以通过SBR/二氧化硅界面处的耦合相互作用改善填料分散性,并研究了硅烷化增塑剂对SBR复合材料的交联密度、静态和动态力学性能的影响。结果表明,硅烷化增塑剂提高了复合材料的拉伸强度、模量和硬度,这是由于硅烷化增塑剂改善了橡胶基体与填料的相互作用以及控制了油迁移。硅烷化增塑剂通过降低胶料的Payne效应提高二氧化硅在SBR基体中的分散性。动态力学性能测试结果表明,与对比试样相比,使用硅烷化增塑剂的硫化胶干湿牵引性能较高。硅烷化增塑剂作为一种新型反应性生物增塑剂,可以提高用于绿色轮胎的SBR/二氧化硅复合材料的性能。

R. HUANG等^[19]将若干种植物油水解得到月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸,再通过酯化反应与苯甲醇合成脂肪酸酯,并将这5种脂肪酸酯用作二氧化硅填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)/BR复合材料的增塑剂,以研究复合材料结构与性能的关系,并与TDAE进行对比。该工作通过改善生物增塑剂与聚合物基体之间的相容性,研究复合材料的加工性能、硫化特性、静态和动态力学性能。结果表明,与添加TDAE的二氧化硅填充SSBR/BR复合材料相比,添加适宜长度烃链的月桂酸酯和具有碳-碳双键的油酸酯的复合材料具有相对优异的综合性能。

C. SIRIWONG等^[20]将大豆油与苯甲醇发生酯交换反应制备出一种改性大豆油,并通过FTIR和核磁共振证明了改性的成功。然后将制备的改性大豆油用于胎面胶配方,并与大豆油、芳烃油和TDAE进行对比。结果表明:改性大豆油会造成

硫化延迟;在胎面胶中添加操作油会降低硬度、模量、拉伸强度和撕裂强度等力学性能;在选取的4种油品中,添加大豆油的硫化胶的力学性能最差,而使用改性大豆油的硫化胶的力学性能与使用芳烃油及TDAE的硫化胶相当;与芳烃油和TDAE相比,添加改性大豆油可以增大轮胎的湿抓着力,但会牺牲滚动阻力性能。

硫化胶的网络结构给废旧轮胎的回收利用造成极大困难。Z. ZHANG等^[21]将大豆油作为再生橡胶生产过程中的软化剂进行研究,根据SBR硫化胶在热氧化过程中的结构演变,通过溶胶-凝胶比、化学结构、相对分子质量和橡胶表面的氧化侵蚀程度综合评价了大豆油在再生橡胶中的应用价值。研究发现,连续氧化过程促进了SBR硫化胶的主链断裂,导致溶胶部分的相对分子质量降低。随着反应时间的延长,羰基浓度、溶胶含量和表面侵蚀程度不断增大。大豆油显著影响SBR硫化胶的热稳定性。此外与石蜡油相比,大豆油可更有效地分解SBR硫化胶,并导致更均匀、有效的氧化反应。

L. H. ESPOSITO等^[22]研究了二氧化硅填充SBR胶料中用高度环氧化大豆油替代经过处理的残留芳香提取物矿物油(TRAЕ)的可能性。为了确定环氧化大豆油是否适用于轮胎胎面,对胶料的加工性能、硫化特性、力学性能和动态性能等进行了综合评估。通过对Payne效应的测试,证实了环氧化大豆油与二氧化硅之间的相互作用确实改善了填料的分散性,并且环氧化大豆油对硫化速率也有影响。用少量高度环氧化大豆油对TRAЕ进行替代时,在胎面胶性能“魔鬼三角”方面显示出的平衡能力值得注意。环氧化大豆油可以在SBR胎面胶中替代部分TRAЕ,但环氧化大豆油的环氧化程度和替代量需要进一步论证。

4.3 植物油在NBR体系中的应用研究

对于像NBR这样的极性橡胶,使用的增塑剂均由石油系原料合成,例如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)。然而,由于石油系产品不环保,研究者试图寻找对环境友好且源自可再生资源的替代品。

HANIF H. MOHD等^[23]用棕榈油制备了新型加工助剂(Bio),在NBR/炭黑体系中验证其作用,Bio用量为0~10份,并与环烷油进行对比。结果

表明,使用Bio作为加工助剂,可通过降低门尼粘度、增强填料分散性和减小 $\tan\delta$ 来提高胶料的加工性能。使用环烷油的硫化胶的拉伸性能和抗压缩变形性能略好。值得注意的是,使用Bio的硫化胶表现出更好的耐老化性能,用量较高的情况下更加明显。老化后的胶料具有更高的拉伸强度和拉伸伸长率保持率以及更低的压缩永久变形,这可能是由于Bio与橡胶的良好相容性所致。热重分析表明,使用Bio的胶料的热稳定性略好于使用环烷油的胶料。根据综合试验结果,确定在此配方体系中Bio的适宜用量为7.5份。HANIF H. MOHD等^[24]还评价了Bio以及硫化体系对NBR胶料物理性能的影响,配方涉及普通硫化体系、半有效硫化体系和有效硫化体系。结果表明,无论硫化体系如何,添加Bio都会降低胶料的交联密度、玻璃化温度和 $\tan\delta$ 。硫化体系对热空气老化后胶料的100%定伸应力和压缩永久变形的影响显著。在NBR中半有效硫化体系与Bio配合最好,胶料的综合性能最佳。

P. NUU-ANAN等^[25]研究了使用大豆油水解合成的大豆油脂肪酸(SBOFA)对NBR性能的影响,并与DOP进行对比。门尼粘度的测试结果表明,SBOFA可提高NBR胶料的流动性。综合研究结果表明,在SBOFA用量为4份时,NBR硫化胶的交联密度达到最大值,力学强度没有显著下降,热分解温度提高,进而增强耐热性。在给定负荷下,SBOFA增塑的NBR硫化胶的增塑效率和力学强度与DOP增塑的硫化胶相当。该研究结果表明,SBOFA是一种很好的用于NBR的生态友好型加工助剂。

Q. FU等^[26]以蓖麻油为原料合成了一系列新型环保增塑剂用于NBR。结果表明,用蓖麻油基增塑剂增塑的NBR硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度均高于采用DOP的硫化胶。老化试验结果表明,蓖麻油基增塑剂可以提高NBR硫化胶的耐热空气老化和耐油性能。热稳定性试验结果表明,蓖麻油基增塑剂提高了NBR硫化胶的热稳定性,其初始分解温度比采用DOP的硫化胶高100℃左右。总的来说,改性蓖麻油可以代替DOP增塑NBR,用于对力学性能、耐老化性能和耐热稳定性要求高的领域。

4.4 植物油在EPDM体系中的应用研究

O. SHAFRANSKA等^[27]探讨了具有不同不饱和度的高油酸大豆油和氢化大豆油作为生物基增塑剂在EPDM中应用的可能性。研究了不同不饱和度油的增塑效果,通过平衡溶剂溶胀法研究了EPDM胶料交联密度的变化。采用热力学分析方法测定了使用不同油品制备的胶料在不同温度下的线性热膨胀系数。结果表明,不饱和度最高的油表现出最好的增塑效果,但会与硫化体系相互作用,降低胶料的交联密度及力学性能。具有全饱和脂肪酸链的氢化油虽然不会降低交联密度,但作为EPDM的增塑剂效果较差。该研究还讨论了采用不同用量大豆油制备的EPDM胶料的拉伸性能。

Z. WANG等^[28]探索了棕榈油作为EPDM绿色增塑剂的可行性,并与石蜡油进行对比。研究发现,棕榈油对EPDM的加工和力学性能的影响与传统石蜡油相当。但出于再生性和价格因素的考量,棕榈油可以作为EPDM中石蜡油的替代选择。

4.5 植物油在轮胎中的应用

各大轮胎公司已经相继开展了植物油在轮胎中的应用探索,并已有较为成熟的产品。

普利司通公司和固特异公司在轮胎胎面胶中加入大豆油替代传统石油系产品。费尔斯通公司将含有10%大豆油的农业轮胎商业化,从而将胎面寿命延长10%,并大幅减小石油基油的用量^[29-31]。横滨橡胶公司使用橙油作为增塑剂,可以使轮胎保持良好的牵引性能。

5 结语

植物油由于完全不含有多环芳烃,因此在环保要求苛刻的绿色产品中应用前景广阔。目前,在以欧盟为首的地区,对轮胎中多环芳烃的限制已经开始并将继续收紧,但制造轮胎的主要橡胶原材料以NR和SBR为主,各类植物油与之相容性并不好,因此大量的研究集中于改性上,而植物油在改善二氧化硅与胶料的混炼均匀性上已经有很多突出的成果。

对于各类橡胶制品常用的EPDM和NBR,植物油本身与之相容性较好,研究着重于其对传统酯类增塑剂如DOP的替代性上。

农产品的属性造成植物油组分复杂,绝大多数研究都是整体应用,缺乏单一或相近组分各自对胶料的影响分析,其作用机理更不甚明了,预计今后的研究会更加细致,从而进一步提升人们对于植物油的认识。

参考文献:

- [1] HAYICHELAH C, REUEKAMP L A E M. Silica-reinforced natural rubber tire tread compounds containing bio-based process oils. I: Aspects of mixing sequence and epoxide content[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2019, 93 (2): 360-377.
- [2] XU H S, TAO F. Plasticization effect of bio-based plasticizers from soybean oil for tire tread rubber[J]. Polymers, 2020 (12): 623.
- [3] SCARTON C T, GUERRA N B, GIOVELLA M, et al. Evaluation of natural and epoxidized vegetable oil in elastomeric compositions for tread rubber[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2021, 54 (2): 264-278.
- [4] BOONRASRI S, SAE-OUI P, REUNGSANG A, et al. New Vegetable oils with different fatty acids on natural rubber composite properties[J]. Polymers, 2021, 13 (7): 1108.
- [5] INTARAPAT P, KONGNOO A, MAIWAT P. Bio-processing aids based on jatropha seed oil and its epoxidized derivatives in carbon black-reinforced natural rubber[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2020, 26 (1): 62-76.
- [6] SAIGAL R, CHAI A B, SAAD N S. Potential of epoxidized palm oil as a green alternative to rubber processing oils[C]. Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2022, 2169 (1): 2026.
- [7] NASRUDDIN N, SUSANTO T. Study of the mechanical properties of natural rubber composites with synthetic rubber using used cooking oil as a softener[J]. Indonesian Journal of Chemistry, 2020, 20 (5): 967-978.
- [8] BURKOV A, KRAEV A, GRISHIN M, et al. Structural features and properties' characterization of polylactic acid/natural rubber blends with epoxidized soybean oil[J]. Polymers, 2021, 13 (7): 1101.
- [9] HAYICHELAH C, BOONKERD K, NUU-ANAN P, et al. Elucidation of the accelerated sulfur vulcanization of bio oil-extended natural rubber compounds[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33 (1): 303-313.
- [10] ALI A. Vegetable oils: Sustainable resources to replace high aromatic oil in rubber compounds[J]. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 2016, 69: 36-42.
- [11] FARD-ZOLFAGHARI G, ABBASIAN A, RAZZAGHI-KASHANI M. Insights into the compatibility of vegetable-based plasticizers on the performance of filled rubber vulcanizates[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 61 (5): 1379-1391.
- [12] YAN C, SARMA A D, MORETTO E, et al. Semiquantitative solid-state NMR study of the adsorption of soybean oils on silica and its significance for rubber processing[J]. Langmuir, 2021, 37 (34):

- 10298–10307.
- [13] PECHURAI W, CHIANGTA W, THARUEN P. Effect of vegetable oils as processing aids in SBR compounds[J]. Macromolecular Symposia, 2015, 354(1): 191–196.
- [14] LEE D J, SONG S H. Investigation of epoxidized palm oils as green processing aids and activators in rubber composites[J]. International Journal of Polymer Science, 2019: 1–7.
- [15] LOVISON V M H, De FREITAS M A, FORTE M M C. Chemically modified soybean oils as plasticizers for silica-filled E-SBR/BR compounds for tire tread applications[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2021, 53(7): 806–824.
- [16] SARMA A D, FEDERICO C E, STAROPOLI M, et al. Properties of silica-filled rubber compounds vs. epoxidized oil content and degree of epoxidation[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 168: 113600.
- [17] SARMA A D, FEDERICO C E, NZULU F, et al. Multipurpose processing additives for silica/rubber composites: Synthesis, characterization, and application[J]. Polymers, 2021, 13(21): 3608.
- [18] HASSAN A A, FORMELA K, WANG S. Enhanced interfacial and mechanical performance of styrene-butadiene rubber/silica composites compatibilized by soybean oil derived silanized plasticization[J]. Composites Science and Technology, 2020, 197(10): 108271.
- [19] HUANG R, LONG Y, FENG K, et al. Fatty acid benzyl esters as bio-based plasticizers in silica-filled solution-polymerized styrene-butadiene rubber/butadiene rubber composites[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27(1): 68–76.
- [20] SIRIWONG C, KHANSAWAI P, BOONCHIANGMA S, et al. The influence of modified soybean oil as processing aids in tire application[J]. Polymer Bulletin, 2021, 78(7): 3589–3606.
- [21] ZHANG Z, WAN C, SONG P, et al. Soybean oil induced efficient thermal-oxidative degradation of covalently crosslinked styrene butadiene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(31): 48935.
- [22] ESPOSITO L H, MARZOCCA A J. Highly epoxidized soybean oil in replacement of mineral oil for high performance on silica-filled tread rubber compounds[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2021, 54(1): 169–184.
- [23] MOHD HANIF H, YONG K C, LEE S Y. Evaluating the efficacy of a newly developed palm-based process aid on nitrile rubber composites[J]. Journal of Rubber Research, 2021, 24(1): 51–59.
- [24] MOHD HANIF H, YONG K C, LEE S Y. Effects of a newly developed palm-based processing aid and curing systems on the physical properties of nitrile rubber composites[J]. Sains Malaysiana, 2020, 49(9): 2187–2196.
- [25] NUU-ANAN P, HAYICHELAH C, BOONKERD K. Effect of a natural processing aid on the properties of acrylonitrile-butadiene rubber: Study on soybean oil fatty acid from seed crop[J]. Polymers, 2021, 13(20): 3459.
- [26] FU Q, TAN J, WANG F, et al. Study on the synthesis of castor oil-based plasticizer and the properties of plasticized nitrile rubber[J]. Polymers, 2020, 12(11): 2584.
- [27] SHAFRANSKA O, JONES A. Low-unsaturated soybean oils in EPDM rubber compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(3): 51499.
- [28] WANG Z, PENG Y. Investigation of palm oil as green plasticizer on the processing and mechanical properties of ethylene propylene diene monomer rubber[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(10): 2784–2789.
- [29] ARAUJO-MORERA J, VERDEJO R, LOPEZ-MANCHADO M A, et al. Sustainable mobility: The route of tires through the circular economy model[J]. Waste Management, 2021, 126: 309–322.
- [30] 李梁, 李刚, 赵清华. 环氧大豆油对TPS/PLA复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2021, 49(5): 40–43.
- [31] 钱伯章. 固特异使用大豆油基橡胶用于轮胎[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(3): 2.

收稿日期: 2023-03-31

New Progress in Application of Vegetable Oils in Rubber Formulation

QIN Kai, WANG Ting, YU Miao

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd., Beijing 100143, China)

Abstract: The composition, physical and chemical properties and traditional industrial application of vegetable oils were briefly introduced, and the application research progress of vegetable oils in different rubber formulation systems in the last three years was reviewed, including natural rubber, styrene butadiene rubber, ethylene propylene diene monomer rubber and nitrile rubber. The feasibility of vegetable oil applications in the above formulation systems was discussed, providing reference for its future development in rubber industry.

Key words: vegetable oil; plasticizer; tire; tread compound