

• 化学工程与材料工程 •

DOI:10.15961/j.jsuese.201800850

新疆N4006/N4010橡胶增塑剂的研制及其在SBS体系中的应用

刘 燕¹, 史晓滔², 乔 琦¹, 王海军¹, 刘 杰¹, 王 储¹, 林建荣¹, 张爱民², 武建勋^{2*}

(1. 中海油气(泰州)石化有限公司, 江苏 泰州 225321; 2. 四川大学 高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要:以中海油绥中36-1环烷基原油为原料, 通过常减压蒸馏工艺和高压加氢工艺技术, 研制出了符合HG/T 5085—2016化工行业标准的橡胶增塑剂海疆N4006和N4010基础油, 油品具有优异的紫外光安定性和热稳定性, 适合用作SBS类苯乙烯热塑性弹性体的填充油。研究了两种油品填充的SBS体系的力学性能, 耐热性能以及耐紫外光老化性能, 并通过红外光谱分析研究了充油体系的老化机理。结果表明充油体系的力学性能良好: 拉伸强度>10 MPa、断裂伸长率>900%, 耐光热老化性能优异, 热老化后的强度保留率>90%, 24 h紫外老化后的强度保留率>60%。经紫外光辐照试样表面的红外图谱在3 300、1 720和1 170 cm⁻¹附近出峰, 显示老化降解后新增基团主要为羧酸类和脂肪族酯类。热氧老化后充油SBS试样的红外光谱与未老化试样的无差别, 表明其优异的耐热氧化性能。

关键词:环烷油; 橡胶增塑剂; 光安定性; 热稳定性

中图分类号:TQ334.3

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2019)03-0221-06

Development of Rubber Plasticizer Coastal N4006/N4010 and Applications in SBS/Oil Blends

LIU Yan¹, SHI Xiaotao², QIAO Qi¹, WANG Haijun¹, LIU Jie¹, WANG Chu¹, LIN Jianrong¹, ZHANG Aimin², WU Jianxun^{2*}

(1. China National Offshore Oil Corporation (Taizhou), Taizhou 225321, China;

2. State Key Lab. of Polymer Materials Eng., Polymer Research Inst., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

Abstract: Using Suizhong 36-1 naphthenic crude oil as raw material, rubber plasticizer Coastal N4006 and N4010 base oil, conforming to the standard of chemical industry standard (tentative), were developed through vacuum distillation process and high-pressure hydrogenation technology. The heat and UV resistant mechanical performance of the Coastal N4006/N4010 oil extended SBS system were investigated, and its aging mechanism was studied by FTIR analysis. The SBS/oil blends showed favorable mechanical properties with an over 10 MPa tensile strength and an over 900% elongation at break, remained high tensile strength after thermo oxidative (over 90%) and UV aging for 24 h (over 60%). The FTIR absorption peaks appeared around 3 300, 1 720 and 1 170 cm⁻¹ after UV irradiation, indicating that the main newly increased groups after aging and degradation were carboxylic acid and aliphatic ester groups. The FTIR spectroscopy of samples after thermo-oxidative aging remained the same with the unaged ones, which again proved the excellent thermal stability.

Key words: naphthenic oil; rubber plasticizer; UV stability; thermal stability

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)是一种优异的热塑性弹性体, 其在常温下具有橡胶的高弹性, 高温下又具有热塑性塑料的可塑性, 可以采用普通塑料的加工方式进行成型加工^[1]。目前SBS主要用于橡胶制品、树脂改性剂、粘合剂和沥青改性剂4大领域^[2], 但纯SBS黏度较大, 不易加工, 需要充入

橡胶油进行增塑以提高其加工性能, 橡胶油还可以调节橡胶制品的硬度, 赋予其良好的弹性, 降低成本, 以满足各种使用需求^[3]。按照结构和组成的不同, 橡胶油可分为石蜡基油、环烷基油、芳香基油^[4]。

环烷油是从环烷基原油中提炼出来、以环烷烃为主要成分的石油馏分, 具有价格低廉、来源可靠等

收稿日期:2018-07-31

基金项目:中国海洋石油公司科技开发项目(YQ-TY-FW-2014-0170)

作者简介:刘 燕(1981—), 女, 工程师。研究方向:润滑油及应用。E-mail: liuyan52@cnooc.com.cn

* 通信联系人 E-mail: www-ffd@vip.sina.com

网络出版时间:2019-04-19 09:28:00

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1773.TB.20190418.1103.005.html>

<http://jsuese.ijournals.cn>

<http://jsuese.scu.edu.cn>

优点,能够在多种领域得以应用^[5]。同时环烷油还具有低倾点、高密度、高黏度、无毒副作用等特点,结构为饱和环状碳链,环上通常还会连接着饱和支链,兼具芳香烃类和直链烃的部分性质,是一种理想的橡胶增塑剂。

作为SBS类热塑性弹性体及其胶粘剂的操作油或软化剂,是环烷油的最重要的用途之一^[6-7]。环烷油作为充油体系的一个主要组成部分,其组成与结构的变化会对材料体系的整体性能产生明显影响,为此本文也着重对开发出的海疆N4006和N4010橡胶增塑剂构成的SBS充油体系性能进行了研究。

1 实验部分

1)主要原材料:原油,渤海湾绥中36-1环烷基原油;SBS,YH-792,岳阳巴陵石化;抗氧剂:1010、168,汽巴公司。

2)主要仪器设备:电子万能材料试验机:Instron 5567,美国Instron公司;傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 560型,美国Nicolet公司;同向双螺杆挤出机:SHJ-20,南京杰恩特机电有限公司;平板硫化仪:HPD-63(D),上海西玛伟力橡塑机械有限公司;高速多功能粉碎机:SL-500A,浙江省永康市松青五金厂。

3)海疆N4006/N4010橡胶增塑剂的研制:以渤海湾绥中36-1环烷基原油为原料,采用SHELL公司“加氢处理—临氢降凝—加氢后精制”的组合专利工艺,针对绥中36-1原油的特点通过特别研制的专用催化剂和反复改进而得的工艺包,采用深度加氢精制生产出N4006和N4010橡胶增塑剂基础油,再通过专用添加剂来提高两种基础油的光安定性和热稳定性。海疆N4006/N4010橡胶增塑剂基础油生产工艺及过程见图1。

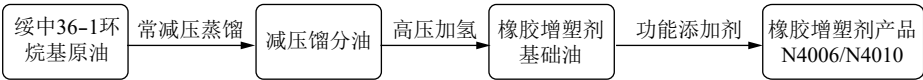


图 1 海疆N4006/N4010橡胶增塑剂基础油生产工艺及过程

Fig. 1 Productive technology and process of rubber plasticizer Coastal N4006/N4010

4)试样制备:将SBS分别与N4006/N4010油品按油含量占SBS基体的20%、40%和60%(质量分数)。混匀,放置24 h,加入抗氧剂,通过双螺杆挤出机挤出造粒,烘干后用平板硫化仪制片,裁剪成标准样条。红外试样:原始样条以及光热老化后的样条。

按照相关标准执行(表1);SBS充油体系力学性能测试按照标准GB/T 5280—2009执行;硬度测试按照标准GB/T 531.1—2008执行;耐热老化测试按照标准GB/T 3512—2014执行;耐紫外辐照老化测试按照标准HG/T 3689—2014执行;黄色指数测试按照标准HG/T 3862—2006执行;熔体流动速率测试按照标准GB/T 3682—2000执行。

5)性能测试与表征:橡胶增塑剂油品性质测试

表 1 海疆N4006和N4010橡胶增塑剂油品关键性质

Tab. 1 Key parameters of Coastal rubber plasticizer N4006/N4010

项目	N4006		N4010		试验方法
	指标	典型值	指标	典型值	
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)(100 ℃)	5~7	6.22	9~11	10.34	GB/T 265—1998
颜色(赛氏号)	≥+26	+30	≥+26	+29	GB/T 3555—1992
闪点(开口)/℃	≥185	194	≥210	228	GB/T 3536—1983
倾点/℃	≤-18	-30	≤-15	-24	GB/T 3535—2006
紫外吸光系数(260 nm)/(L·g·cm ⁻¹)	≤0.20	0.012	≤0.30	0.010	NB/SH/T 0415—2013
稠环芳烃(PCA)含量/%	<3	0.2	<3	0.1	NB/SH/T 0838—2010
蒸发损失(107 ℃, 22 h)(质量分数)/%	≤4.0	1.3	≤0.8	0.56	GB/T 7325—20115
紫外光安定性(赛氏号)	≥+15	+28	≥+15	+26	GB/T 34097—2017
热安定性(赛氏号)	≥+20	+24	≥+18	+22	GB/T 12581—2006
碳型分析	C _A /%	≤1	0	≤1	0
	C _N /%	≥40	59	≥40	58
	C _P /%	报告	41	报告	42
16种多环芳烃(PAH ₅)之和/(mg·kg ⁻¹)	≤10	未检出	≤10	未检出	SN/T 1877.3—2007第1法

红外表征:衰减全反射(ATR)测试,采谱区间4 000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,扫描次数为20次。

2 结果与讨论

2.1 海疆N4006和N4010橡胶增塑剂的理化性能

海疆N4006和N4010橡胶增塑剂产品的关键理化性能见表1,其在黏度、颜色、倾点、闪点、硫、氮含量、组成、蒸发损失、碳型组成和多环芳烃含量等方面都达到了化工行标的有关规定。其硫氮化合物、多环芳烃等非理想组分脱除率高,尤其在光热安定性上表现优异。

2.2 力学性能

不同SBS充油体系的力学性能见表2。由表2可见,随着充油份数的增加,体系的拉伸强度和邵氏硬度均有不同程度的下降,断裂伸长率、压缩永久形变和熔融指数则有不同程度的上升,其中熔融指数显著增大。

表2 充油SBS体系的力学性能

Tab. 2 Mechanical property of oil-extended SBS blends						
填充油	油含量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	压缩永久形变/%	硬度(邵A)	熔融指数/(g·(10 min) ⁻¹)
N4006	20	18.5	1 125.1	103.1	81	1.6
	40	16.9	1 214.0	108.5	61	16.2
	60	11.4	1 258.6	112.7	55	36.4
N4010	20	18.2	1 145.4	99.6	82	1.5
	40	17.0	1 228.7	102.0	58	14.3
	60	16.3	1 314.0	107.8	50	30.3

填充油的加入对SBS体系起到了润滑作用,油分子进入SBS分子链之间,削弱了SBS的分子间作用力,致使材料强度下降、弹性和熔体流动性增加^[8]。相比已报道的同类油品,海疆N4006和N4010油品构成的SBS充油体系具有良好的强度、加工流动性和适宜的硬度。

2.3 耐热氧老化性能

表3为SBS充油体系的耐热氧老化性能。

表3 充油SBS体系的耐热氧老化性能

Tab. 3 Thermo oxidative ageing property of oil-extended SBS blends					
填充油	油含量/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	硬度(邵A)	迁出率/%
N4006	20	16.6	978.6	83	2.5
	40	15.7	1 086.1	61	4.0
	60	10.8	1 167.9	53	4.5
N4010	20	17.0	1 103.1	82	1.6
	40	16.2	1 190.4	60	2.8
	60	15.8	1 302.6	51	3.4

由表3可见,充油体系的拉伸强度、断裂伸长率以及硬度等随充油量的变化与老化前一致。经热氧老化后,相同充油的SBS体系硬度总体略有上升,可能原因是在热氧老化中体系发生轻微交联而变硬^[9]。

充油体系强度保留率变化趋势图如图2所示,保留率均在90%以上,充油越多强度保留率越大,这表明油品具有优异的热稳定性,在热氧老化过程中对SBS具有一定的保护作用。

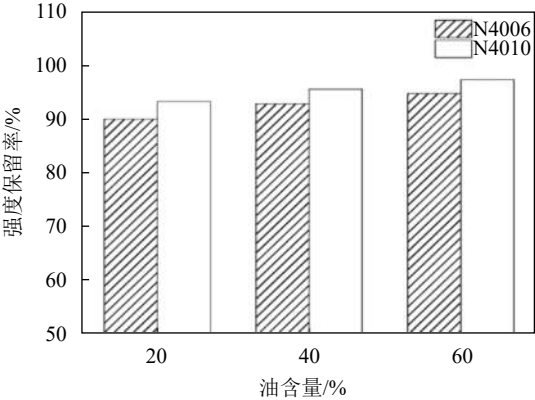


图2 SBS充油体系热氧老化强度保留率

Fig. 2 Strength retention of oil-extended SBS blends after thermo oxidative ageing

充油SBS体系的油品迁出率结果见图3。结果表明,充油量越大体系的迁出率越大,但在考察的范围内均小于5%。这是因为填充油是相对分子质量较低的混合烃,受热时其中的小分子物会汽化逸出,同时也导致SBS充油体系的热稳定性下降(热失重)。相同充油量时,N4010油品的迁出率总是小于N4006油品,表明迁出率随橡胶油分子量的增大而减小。

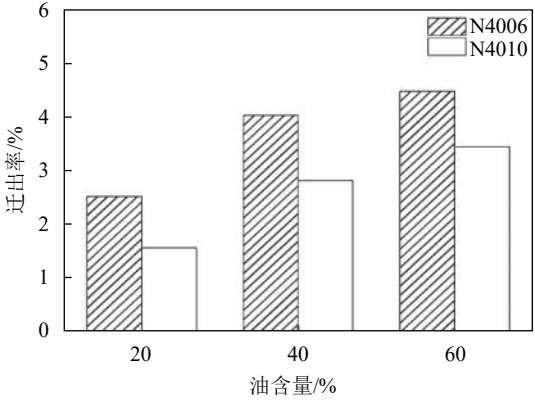


图3 SBS充油体系的迁出率

Fig. 3 Oil migration rate of oil-extended SBS blends

2.4 耐紫外老化性能

海疆N4006和N4010填充SBS不同充油体系经紫外老化后的力学性能见表4和5。结果显示,随着紫外辐照时间的延长,充油体系的拉伸强度和断裂伸长率降低,黄变指数增加。不同充油体系的黄变指数随紫外辐照时间的变化见图4。

表 4 N4006/SBS体系的性能与紫外辐照时间的关系

Tab. 4 Relationship between properties of N4006/SBS blends and UV aging time

辐照时间/h	拉伸强度/MPa			断裂伸长率/%			黄色指数		
	20%	40%	60%	20%	40%	60%	20%	40%	60%
24	12.6	10.6	8.3	853.0	945.0	1 091.3	5.8	5.9	6.3
48	7.0	9.8	7.0	519.1	840.7	890.7	12.2	8.6	7.3
72	4.9	6.3	6.3	404.6	658.4	798.0	14.9	8.9	11.0
96	4.6	5.0	4.5	395.6	611.2	650.3	15.3	12.5	12.8

表 5 N4010/SBS体系的性能与紫外辐照时间的关系

Tab. 5 Relationship between properties of N4010/SBS blends and UV aging time

辐照时间/h	拉伸强度/MPa			断裂伸长率/%			黄色指数		
	20%	40%	60%	20%	40%	60%	20%	40%	60%
24	10.9	13.7	12.4	852.9	1 055.7	1 184.4	8.1	3.9	4.8
48	7.4	10.3	9.4	573.7	995.7	1 000.3	12.6	8.2	5.4
72	5.2	8.3	8.2	447.2	837.5	867.7	12.7	10.0	11.2
96	4.3	5.4	6.7	427.4	658.0	776.9	16.0	11.9	13.3

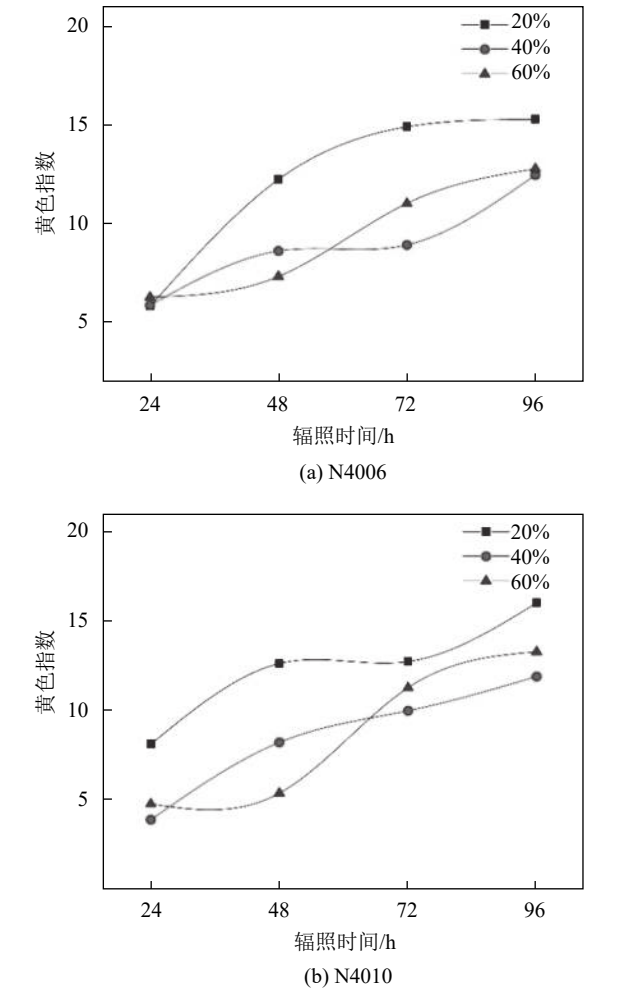


图 4 SBS充油体系紫外老化后的黄变指数

Fig. 4 Yellow index of oil-extended SBS blends after UV aging

由图4可见,随辐照时间的增加,充油体系的黄变指数增大(但总体小于15),即材料逐渐发黄,其原因主要是分子中的苯乙烯段上的苯基被氧化成醌式结构,呈现出黄色^[10-12]。同时,充油量越大黄变指数越小,表明油品的加入有利于提升SBS体系的耐紫外老化性能。而油品的黏度对体系黄变指数影响不大。与同类油品相比,海疆N4006和N4010填充SBS体系表现出了优异的耐紫外老化性能。

充油SBS体系经紫外老化后的强度保留率变化见图5,结果表明,相同充油量下,随辐照时间的增加,体系的强度保留率显著降低,主要原因在于SBS的分子结构中存在双键,耐老化性能较差。但当辐照时间相同时,充油量越大,体系的强度保留率越大,再次表明,油品的加入对紫外辐照的SBS体系有保护作用。相比已报道的同类油品^[4],海疆N4006和N4010填充SBS体系显示出了优异的耐紫外老化性能。

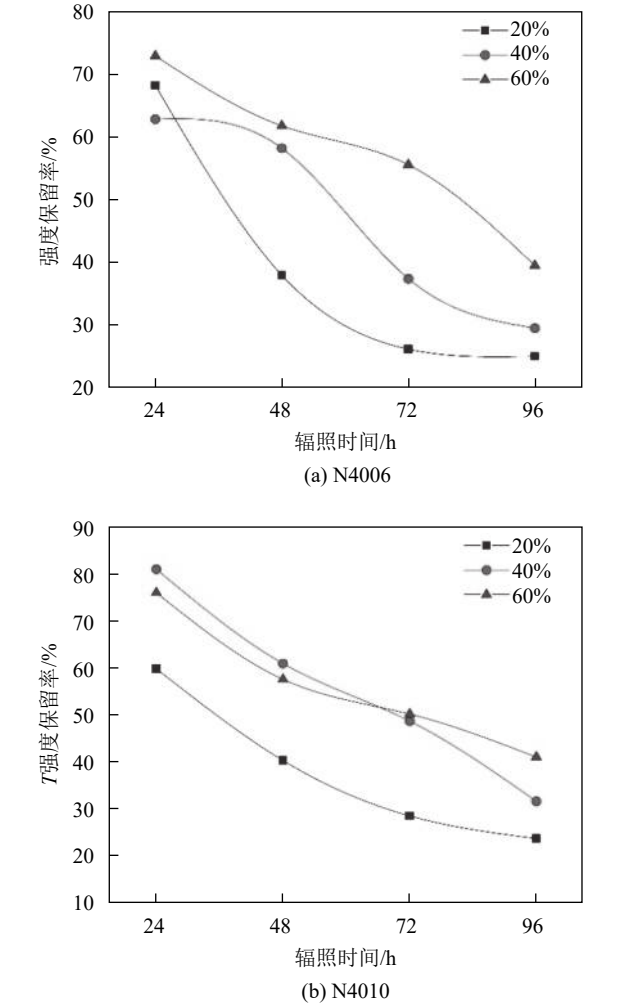
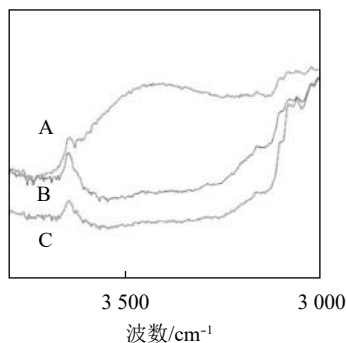


图 5 SBS充油体系紫外老化后的强度保留率

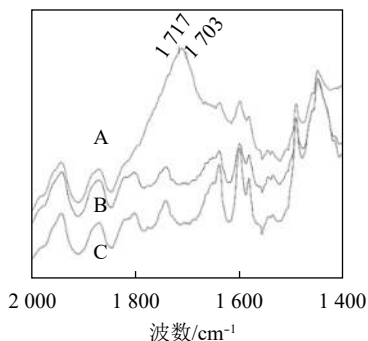
Fig. 5 Strength retention of oil-extended SBS blends after UV aging

2.5 结构表征

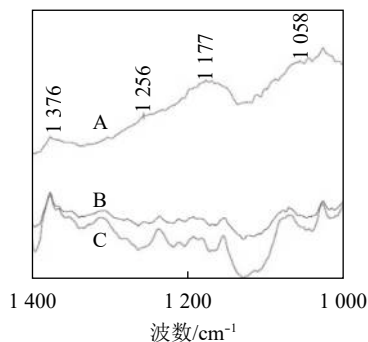
SBS充油体系(N4006和N4010)经热氧老化以及紫外光辐照前后的衰减全反射(ATR)红外光谱见图6和7。结果表明,在 $3\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,可以看到紫外光辐照试样表面(A)有明显的 —OH 吸收峰,且峰型较宽,表明还有其他不饱和基团生成;在 $2\,000\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 范围内, $1\,720$ 和 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰表明有羰基 C=O 生成,这也是试样产生黄变的原因;在 $1\,400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 附近以及 $1\,180\sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为各种酯类和醚类的 C—O 伸缩振动吸收峰,相对未老化的原始试样(B), $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰减弱,表明经紫外光辐照后试样表面发生了氧化与降解反应,即紫外



(a) $3\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$



(b) $2\,000\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$



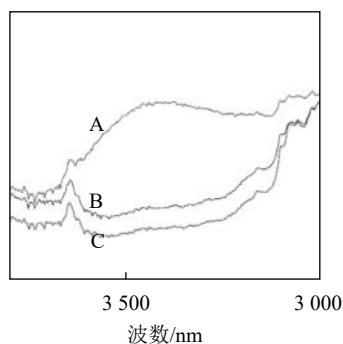
(c) $1\,400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$

A.紫外光辐照后的试样表面;B.未老化的原始试样;C.热氧老化后的试样。

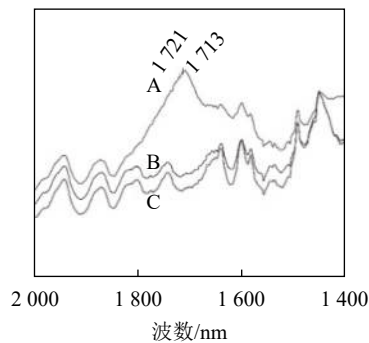
图6 SBS充油体系(N4006) ATR红外光谱

Fig. 6 ATR spectrums of N4006/SBS blends

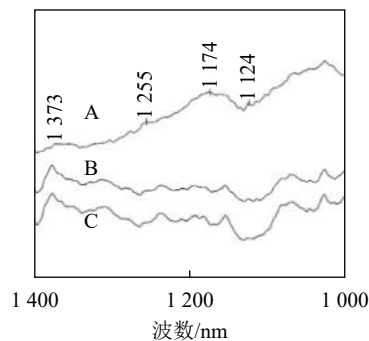
光辐照后,试样表面新增基团为羧酸类、酯类、酮类、醚类以及不饱和基团,且辐照后试样表面硬段和软段都发生了氧化降解^[13]。



(a) $3\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$



(b) $2\,000\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$



(c) $1\,400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$

A.紫外光辐照后的试样表面;B.未老化的原始试样;C.热氧老化后的试样。

图7 SBS充油体系(N4010) ATR红外光谱

Fig. 7 ATR spectrums of N4010/SBS blends

对于热氧老化后的试样(C),其红外光谱与未老化试样(B)的未发现区别,即在考察的范围内试样没有发生化学变化生成新的基团,这再次表明SBS充油体系具有优异的热氧稳定性。N4006和N4010填充的SBS体系,相同老化条件下具有一致的红外光谱,即相同条件下老化机理相同。

3 结论

1)通过“加氢处理—临氢降凝—加氢后精制”技

术,结合专用催化剂和工艺参数,研发出的海疆N4006/N4010橡胶增塑剂不仅符合化工行标,且其硫氮化合物、多环芳烃等非理想组分脱除率高,氧化安定性好,可作为SBS的高性能填充油使用。

2)随着充油量的增大,SBS充油体系的强度降低(18~11 MPa),断裂伸长率增大(1 100%~1 300%),硬度降低(80~50),流动性增大(熔指1.5~36 g/10 min)。

3)经热氧老化后,SBS充油体系力学性能优异,强度保留率大于90%;充油量越大强度保留率越高,表明油品具有优异的热稳定性,对SBS基体有保护作用。同时充油量越大油品迁出率也增大,但均小于5%。

4)SBS充油体系的力学性能随紫外辐照时间增加而降低(96 h后的强度保留率为20%~40%),相同辐照时间下,充油量越大体系的力学性能保留率越大,油品显示出优异的光安定性;SBS分子中的双键及PS段中的苯基在紫外辐照下生成共轭不饱和基团,在高波数产生强紫外可见光吸收而使充油体系出现黄变现象,且随紫外辐照时间增加黄色指数增大。

5)红外分析表明,经紫外光辐照后,试样表面新增基团为羧酸类、酯类、酮类、醚类以及不饱和基团,且辐照后试样表面硬段和软段都发生了氧化与降解。热氧老化后试样没有发生化学变化生成新的基团。N4006和N4010填充的SBS体系,相同老化条件下具有一致的红外光谱,即相同条件下老化机理相同。

参考文献:

- [1] Duan Minwei. Status and development prospect of SBS[J]. *Shanghai Plastics*, 2016(4): 26–29. [段敏伟. SBS的现状与发展前景[J]. *上海塑料*, 2016(4): 26–29.]
- [2] She Zhenyin. Modification development of SBS[J]. *Technology Wind*, 2011(19): 17–26. [余振银. SBS改性研究进展[J]. *科技风*, 2011(19): 17–26.]
- [3] Zhang Xinjun. The effect of rubber oil on the performance of synthetic rubber[J]. *Tire Industry*, 2015(5): 259–263. [张新军. 橡胶油对合成橡胶性能的影响[J]. *轮胎工业*, 2015(5): 259–263.]
- [4] Liu Yan, Ma Shujie, Gong Weihua, et al. Impact of the extender oil types on the properties of oil-extended SBS[J]. *Lubricating Oil*, 2011(2): 59–64. [刘妍, 马书杰, 宫卫华, 等. 橡胶油类型对充油SBS性能的影响[J]. *润滑油*, 2011(2):

59–64.]

- [5] Sokolova I M, Abryutina N N, Levshina A M, et al. Chemical classification of naphthenic crude oils[J]. *Petroleum Chemistry*, 1989, 29(3): 201–206.
- [6] Luo Yuzhen, Shi Weiwei, Jiang Yonghui, et al. Research progress of environment friendly rubber filling oil[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2017(12): 2587–2590. [雒雨桢, 石薇薇, 姜永辉, 等. 环保型橡胶填充油的研究进展[J]. *当代化工*, 2017(12): 2587–2590.]
- [7] Ma Bingshui, Xia Qiangbin, Yin Jincan, et al. The distribution of rubber oil in oil-extended thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2016, 48(3): 239–250.
- [8] Le H H, Zia Q, Ilisch S, et al. Effect of extender oils on the stress relaxation behavior of thermoplastic vulcanizates[J]. *Express Polymer Letters*, 2008, 2(11): 791–799.
- [9] Zhang Shengxing, Xiong Chunzhu, Wang Weichao, et al. Effect of aromatic components on the structure and properties of naphthenic oil-filled SBS[J]. *China Plastics Industry*, 2017(7): 111–115. [张胜星, 熊春珠, 王伟超, 等. 环烷油中芳烃组分对SBS充油体系结构与性能的影响[J]. *塑料工业*, 2017(7): 111–115.]
- [10] Peng Shaohong. Study on the cause of yellowing of SBS containing oil[J]. *Journal of Maoming University*, 2008(4): 4–7. [彭绍洪. 充油SBS变黄原因分析[J]. *茂名学院学报*, 2008(4): 4–7.]
- [11] Luo Xianhui, Mou Qijun, Li Lixin, et al. The research of discolorment mechanism on oil-extended sbs and resolvers[J]. *Petrochemical Technology*, 2002(3): 129–132. [骆献辉, 牟其军, 李立新, 等. 充油SBS变色机理与解决措施[J]. *石化技术*, 2002(3): 129–132.]
- [12] Ma Bingshui, Yan Jincan, Liu Yan. Relationship between rubber oil and anti-yellowing performance of oil-extended thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2015, 88(3): 515–526.
- [13] Costa P, Ribeiro S, Botelho G, et al. Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing[J]. *Polymer Testing*, 2015, 42: 225–233.

(编辑 黄小川)

引用格式: Liu Yan, Shi Xiaotao, Qiao Qi, et al. Development of rubber plasticizer coastal N4006/N4010 and applications in SBS/Oil blends[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2019, 51(3): 221–226. [刘燕, 史晓滔, 乔琦, 等. 海疆N4006/N4010橡胶增塑剂的研制及其在SBS体系中的应用[J]. *工程科学与技术*, 2019, 51(3): 221–226.]