

石油系橡胶增塑剂在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用

于恩强

(中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256601)

摘要:研究3种环保型石油系橡胶增塑剂在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明,与芳烃油相比,在胎面胶中加入环保增塑剂,胶料的门尼焦烧时间延长,硫化特性和物理性能变化不大,压缩生热降低,耐疲劳性能相当,滚动阻力减小,完全可以满足轮胎生产的要求。

关键词:增塑剂;轿车子午线轮胎;胎面胶;耐疲劳性能;动态性能

中图分类号:TQ330.38⁺4;U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2017)03-0162-04

轮胎工业传统上是以芳烃油(DAE)作为增塑剂,但是,DAE中含有大量的致癌性稠环芳烃(PAHs),属于非环保产品。以DAE作为增塑剂的非环保轮胎在从生产出来到报废回收的整个生命周期中都会向外界环境释放大量有毒有害物质,危害人体健康^[1]。据估计,由于与路面的磨擦,平均每条客运轮胎在整个寿命周期内将失去1~2 kg的材料,仅中国每年因轮胎磨损造成的固体颗粒物总量就达到32万t,且颗粒物大小在几微米至几百微米,其中的炭黑颗粒更是达到了纳米级别^[2]。这些颗粒中含有PAHs,且能够在植物和动物体内积累,导致动物的癌症、出生缺陷和基因突变。尽管没有直接的研究结果证实轮胎磨损颗粒与当前严重的“雾霾”问题相关,但这些颗粒会造成环境污染却是不争的事实。因此,含有大量多环芳烃的DAE必须要在全球范围内禁用,推动橡胶增塑剂环保化势在必行。

欧盟于2010年开始实施REACH法规,强制禁用DAE。美国、日本和韩国都已推出了各自版本的具有强制性的“REACH”法规。在中国,得益于先进的炼化技术,以中国海洋石油总公司为代表的国内炼化企业为国内市场提供了一系列满足REACH法规要求的新型环保产品^[3-7],完全可以满足技术和市场需求,但是市场发展一直受限。一

方面是由于国内忽视了环保问题,目前仅推出企业自愿参加的《绿色轮胎技术规范》和《绿色轮胎环保原材料指南》,预计到2019年才会有强制的“标签法”推出,制度建设不仅落后于欧美等发达国家,甚至落后于韩国、印度、巴西等国家,成为名副其实的“质量洼地”;另一方面,国外企业利用其取得的先发销售优势,使国内下游橡胶和轮胎用户形成了芳烃含量与应用性能线性相关的认识误区,这也对国产环保橡胶增塑剂产品的推广造成了一定困扰。

本工作选取芳烃含量(C_A)高的处理芳烃油(TDAE)和芳烃含量适度但环烷烃含量(C_N)高的重质环烷油(HNAP)等不同类型的环保型石油系橡胶增塑剂产品,研究其在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用,并与DAE进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1500,国外某合成橡胶公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油化工股份有限公司燕山石化公司产品;增塑剂TDAE,国外市售品;增塑剂HNAP-1、HNAP-2和DAE,国内市售品。

1.2 试验配方

SBR 90, BR 10, 炭黑N375 55, 氧化锌 4, 硬脂酸 2.5, 增塑剂(变品种) 10, 防老剂

作者简介:于恩强(1982—),男,河北唐山人,中海沥青股份有限公司工程师,硕士,主要从事炼油化工方面的研究。

4,硫黄 2,促进剂NS 1.7,其他 3.2。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160A型开炼机,上海橡胶机械厂产品;C2000E型橡胶无转子硫化仪、T2000E型材料拉力试验机和Y3000E型压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;仿EII5型橡胶冲击弹性试验仪,天津材料试验机厂产品;LP-61型老化箱,重庆慧达试验仪器有限公司产品;RSS-Ⅱ型滚动损失试验仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在密炼机中进行,温度为60℃,转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺:生胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸和防老剂等 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑和增塑剂 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 升压砣,清扫密炼机入口和压砣顶部,放下压砣 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 排胶(150~170℃);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺:一段混炼胶→促进剂、硫黄→薄通6次→下片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×30 min。

1.5 性能测试

滚动损失:采用滚动损失试验仪测试,负荷为15 MPa,转速为400 r·min⁻¹。

耐磨性:在阿克隆磨耗机上使试样与砂轮成15°倾斜角和受到2.72 kg的压力下,橡胶试样与砂轮磨耗1.61 km时,用被磨损的体积来表征橡胶的耐磨性。

摩擦系数:采用BM型摆式摩擦系数测试仪,摩擦面为柏油路面,上面均匀洒水。

其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 基本性质

判断石油系橡胶增塑剂应用性能优劣的指标有很多,其中以苯胺点、密度、粘重常数和C_A等为常用指标^[8]。4种增塑剂的基本性质对比如表1所示,C_P为链烷烃含量,PCA为多环芳香族化合物,BaP为苯并(a)芘。

由表1可以看出,与DAE相比,3种环保增塑剂的密度和C_A等指标减小,而苯胺点升高,说明环保增塑剂与橡胶的相容性有所降低。在各环保增塑

剂中,TDAE的C_A最大,HNAP-1最小。值得注意的是,尽管HNAP-1的C_A最小,但苯胺点却明显低于HNAP-2。分析认为,环烷烃与橡胶的相容性介于芳烃和链烷烃之间,而HNAP-1的C_N达到了50%,从而在适量芳烃与大量环烷烃的共同作用下表现出良好的相容性。

2.2 混炼特性

不同增塑剂胶料的混炼性能及包辊性如表2所示。

表1 4种增塑剂的基本性质对比

项 目	TDAE	HNAP-1	HNAP-2	DAE
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)				
40℃	446.5	810.8	690.0	4 870.0
100℃	19.6	19.8	29.0	31.4
闪点(开口)/℃	250	228	222	232
倾点/℃	25	-8	-15	12
苯胺点/℃	73.5	82.5	91.0	37.0
密度(20℃)/ (Mg·m ⁻³)	0.942 1	0.947 2	0.940 5	1.013 5
粘重常数	0.888 8	0.881 5	0.868 0	0.969 0
碳型分布/%				
C _A	25.6	12.5	20.0	43.0
C _N	31.4	50.0	34.0	34.0
C _P	43.0	37.5	46.0	23.0
C _A +C _N	57.0	62.5	54.0	77.0
PCA质量分数	0.026	0.023	—	0.125
BaP含量/ (mg·kg ⁻¹)	<1	<1	<1	15.5
8种PAHs含量/ (mg·kg ⁻¹)	<10	<10	<10	243

表2 胶料的混炼性能及包辊性

项 目	TDAE	HNAP-1	HNAP-2	DAE
密炼机电流/A				
生胶捏炼	12	12	12	12
小料	10	10	10	10
炭黑+增塑剂	20	21	20	20
排胶温度/℃	150	150	150	150
排胶结团性	优	优	优	优
下片后胶片外观	优	优	优	优
包辊性	优	优	优	优

在使用密炼机炼胶过程中,密炼机的电流与炼胶功率呈正比。从表2可以看出:4种增塑剂胶料各段的混炼消耗功率相近,没有显著差异;混炼胶在结团性、外观和包辊性方面都表现较好。

2.3 门尼粘度和门尼松弛

应力松弛面积反映了混炼胶的加工性能。不

同增塑剂混炼胶的门尼粘度和门尼松弛测试结果如表3所示。

表3 混炼胶的门尼粘度和门尼松弛				
项 目	TDAE	HNAP-1	HNAP-2	DAE
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	53	54	54	52
应力松弛面积	914	935	903	874

从表3可以看出,与DAE胶料相比,环保增塑剂胶料的门尼粘度和应力松弛面积均有所增大,说明受密度和 C_A 减小等因素的影响,混炼胶的加工性能有所降低,但差异并不显著。对比3种环保增塑剂胶料的试验数据则基本无差别。

2.4 硫化特性

不同增塑剂胶料的硫化特性如表4所示。

表4 胶料的硫化特性				
项 目	TDAE	HNAP-1	HNAP-2	DAE
门尼焦烧时间 (120℃)/min				
t_5	70	63	75	54
t_{35}	78	71	84	61
Δt_{30}	8	8	9	7
硫化仪数据(150℃)				
$F_L/(dN \cdot m)$	7.53	7.63	7.42	7.60
$F_{max}/(dN \cdot m)$	29.29	29.33	28.24	29.24
t_{10}/min	8.58	9.15	9.72	8.72
t_{90}/min	14.95	15.68	16.22	15.20

从表4可以看出:与DAE胶料相比,环保增塑剂胶料的 t_5 和 t_{35} 均有所延长,但 Δt_{30} 非常接近;各胶料已具有足够的焦烧时间,完全可以满足轮胎加工过程的要求,表明环保增塑剂的加工安全性较好。无论是DAE还是环保增塑剂,胶料的硫化特性都很相近,表明增塑剂环保化对胶料的硫化特性并无显著影响。

2.5 物理性能

不同增塑剂硫化胶的物理性能如表5所示。

由表5可以看出,与DAE硫化胶相比,环保增塑剂硫化胶的100%定伸应力和拉断伸长率略有减小,300%定伸应力略有增大。整体来看,增塑剂环保化对硫化胶的物理性能影响不大。

由表5还可以看出:老化后环保增塑剂胶料的拉伸强度和拉断伸长率均比DAE胶料低;在环保增塑剂中,HNAP胶料的耐老化性能更优。

表5 硫化胶的物理性能				
项 目	TDAE	HNAP-1	HNAP-2	DAE
邵尔A型硬度/度	73	74	74	73
100%定伸应力/MPa	2.92	3.15	2.97	3.16
300%定伸应力/MPa	12.6	13.3	12.4	11.8
拉伸强度/MPa	19.8	19.1	18.8	19.9
拉断伸长率/%	446	417	440	455
拉断永久变形/%	11	10	11	11
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	48	50	51
回弹值/%	44	46	44	44
100℃×24 h老化后				
拉伸强度/MPa	16.0	17.4	16.9	18.9
拉伸强度变化率/%	-19	-9	-10	-5
拉断伸长率/%	312	306	339	383
拉断伸长率变化率/%	-30	-27	-23	-16

2.6 压缩生热和耐疲劳性能

不同增塑剂硫化胶的压缩生热和耐疲劳性能如表6所示。

表6 硫化胶的压缩生热和耐疲劳性能				
项 目	TDAE	HNAP-1	HNAP-2	DAE
压缩屈挠试验 ¹⁾				
终动压缩率/%	7.1	6.6	7.5	8.1
压缩疲劳温升/℃	37.1	37.2	38.1	39.3
永久变形/%	4.2	3.5	4.2	5.6
屈挠龟裂(3级裂口)				
次数×10 ⁻⁴	10.5	10.5	9.0	10.5

注:1)冲程 4.45 mm;负荷 1.0 MPa;温度 55℃。

由表6可以看出,环保增塑剂硫化胶在终动压缩率、压缩疲劳温升和永久变形方面均优于DAE硫化胶,而耐屈挠龟裂性能则基本相当。在环保增塑剂中HNAP-1表现出更好的耐疲劳性能。

2.7 动态性能

硫化胶的动态性能包括滚动阻力、耐磨和抗湿滑性能。滚动阻力反映了轮胎的燃油经济性,耐磨性能反映了轮胎的耐用性及使用寿命,抗湿滑性能则因与湿滑路面行车安全性直接相关而备受重视。不同增塑剂硫化胶的动态性能如表7所示。

由表7可以看出:加入环保增塑剂的胶料在滚动阻力、动态变形和动态生热方面整体小于加入DAE的胶料,其中又以HNAP-1最小,这对于提高燃油经济性非常有利;在耐磨性能方面,添加环保增塑剂的胶料基本相同,整体表现比添加DAE的胶料略差;在抗湿滑性能方面,3种环保增塑剂的

表7 硫化胶的动态性能

项 目	TDAE	HNAP-1	HNAP-2	DAE
滚动阻力/(J·r ⁻¹)	1.53	1.48	1.59	1.68
动态变形/mm	1.16	1.11	1.15	1.19
动态生热/℃	11.5	11.5	11.6	13.6
阿克隆磨耗量/cm ³	0.13	0.13	0.11	0.08
密度/(Mg·m ⁻³)	1.14	1.14	1.14	1.14
抗湿滑系数 ¹⁾	100	98	98	102

注:1)以TDAE为100计。

抗湿滑系数均略有减小。从硫化胶的动态性能数据表现来看,各项性能基本处于相当的水平。

3 结论

(1)环保增塑剂对胶料性能没有产生明显的不良影响,在疲劳性能和滚动阻力等方面则表现更优,完全可以满足轮胎生产的要求。值得注意的是,环保增塑剂会对胶料的耐老化性能造成一定的负面影响,在配方设计时需要考虑调整防老体系。

(2)各环保增塑剂尽管在C_A值上有显著差别,但是在应用性能上却非常接近。显然,C_A值高低并不能反映产品应用性能的优劣。石油系橡胶增塑剂作为物理增塑剂,组分中具有环结构的环烷

烃可起到与芳烃类似的提高溶解性的作用。因此,在考察环保型橡胶增塑剂产品的应用性能时,综合考量产品的芳烃和环烷烃总含量更具有实际操作意义。

参考文献:

- [1] Dasgupta S, Agrawal S L, Bandyopadhyay S. Characterization of Eco-friendly Processing Aids for Rubber Compound[J]. Polymer Testing, 2007, 26 (4) : 489-500.
- [2] 刘力, 张立群, 杨裕生. 轮胎磨损对环境和资源的影响不容忽视[J]. 中国橡胶, 2014, 30 (7) : 16-17.
- [3] 付玉娥, 于恩强, 商希红, 等. 环保橡胶油的研究开发及工业化[J]. 润滑油, 2011, 26 (5) : 7-11.
- [4] 王玉章, 吴艳萍, 施昌智, 等. 环保型芳烃橡胶填充油抽提工艺开发与工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42 (7) : 1-4.
- [5] 吕涯, 尹玖黎, 潘慧. 炼油副产物生产环保型芳烃橡胶油的探索研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42 (2) : 26-29.
- [6] 王玉海, 王凯, 田义斌, 等. 中海油轻脱沥青油生产环保橡胶油研究[J]. 广东化工, 2014, 41 (13) : 53-57.
- [7] 吕贞, 熊良铨, 杨新华, 等. NAP10环保轮胎橡胶油[J]. 石油科技论坛, 2014 (1) : 63-65.
- [8] 张新军, 马维德, 李花婷. 判断橡胶油对丁苯橡胶性能影响的参数选择[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35 (1) : 12-16.

收稿日期: 2016-10-18

Application of Petroleum-based Rubber Plasticizer in Tread Compound of Passenger Car Radial Tire

YU Enqiang

(China Offshore Bitumen Co., Ltd, Binzhou 256601, China)

Abstract: The application of three kinds of environmentally-friendly petroleum-based rubber plasticizer in the tread compound of passenger car radial tire was investigated. The results showed that, compared with aromatic oil, by adding environmentally-friendly plasticizer in the tread compound, the Mooney scorch time of the compound was extended, curing characteristics and physical properties changed little, the compression heat build-up was decreased, fatigue resistance was similar, and rolling resistance was reduced. The environmentally-friendly plasticizer could meet the requirements of tire production.

Key words: rubber plasticizer; passenger car radial tire; tread compound; fatigue resistance; dynamic properties

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志