

环保芳烃油 AP15 在轿车子午线轮胎中的应用

聂万江¹, 曾 季¹, 韩 慧¹, 孙井侠²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中国石油辽河石化分公司 研究所, 辽宁 盘锦 124002)

摘要:对环保芳烃油 AP15 在轿车子午线轮胎中的应用进行研究。结果表明:环保芳烃油 AP15 符合欧盟环保指令要求;填充环保芳烃油 AP15 胶料的混炼性能、混炼胶加工性能、硫化特性及硫化胶性能均与填充进口 TDAE 的胶料相近,表明环保芳烃油 AP15 可等量替代进口 TDAE 用于轮胎配方;采用环保芳烃油 AP15 的成品轮胎各项性能均通过了相应国家标准要求,且具有较优异的滚动阻力性能。

关键词:环保芳烃油;轿车子午线轮胎;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺4;U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)07-0403-05

橡胶操作油是橡胶加工生产中一种重要的加工助剂,主要用以改善橡胶的加工性能,提高橡胶柔性,但同时,对胶料的物理性能也会产生一定影响。目前,轮胎工业中普遍使用的橡胶操作油为芳烃油,芳烃油是一种性能良好的软化剂,与橡胶相容性好,对胶料的物理性能影响较小。但由于芳烃油中的多环芳烃化合物(PCA)对人类和环境危害性很大,欧盟出台的环保法令规定,自 2010 年 1 月 1 日起在轮胎生产中全面禁用有毒橡胶油,这对我国众多轮胎出口企业产生了严重冲击。为此,轮胎制造业开始了对芳烃油的替代研究。目前效果较好且常用的替代产品为国外某公司的环保芳烃油产品,但其价格昂贵且难以保证稳定供应,因此,市场迫切需要国内橡胶油生产企业尽快生产出既符合欧盟环保规定又能满足轮胎生产需要,且性能与进口环保芳烃油相当、甚至更好的橡胶操作油。

本工作对中国石油辽河石化分公司新开发的环保芳烃油 AP15 在轮胎中的应用进行了研究,并进行了 225/45ZR17 高性能轿车子午线轮胎的试制以及成品检测,以期全面了解新产品。

1 实验

1.1 主要原材料

环保芳烃油 AP15, 中国石油辽河石化公

司产品;处理芳烃油(TDAE), 国外某公司产品。

1.2 配方

小配合试验配方(1[#]和 2[#]配方):SBR1500 100, 炭黑 N234 80, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 4020 1, 防老剂 RD 1, 石蜡 0.5, 硫黄 1.5, 促进剂 CZ 1.8, 油(变品种) 37.5。

大配合试验配方(3[#]和 4[#]配方):生胶(充 24 份油) 124, 炭黑 80, 油(变品种) 12, 其他 21。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L 本伯里密炼机、F270 型和 F370 型密炼机, 英国法雷尔公司产品;XK-160A 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品;100 t QLB 型平板硫化机, 浙江湖州和孚橡胶机械厂产品;M200E 型橡胶门尼粘度仪、C2000E 型橡胶无转子硫化仪、T2000E 型拉力机和 Y3000E 型压缩生热试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品;仿 E115 型橡胶冲击弹性实验仪, 天津材料试验机厂产品;LP-61 型热空气老化箱, 重庆慧达试验仪器有限公司产品;DMTA Mark V 型动态粘弹谱仪, 美国 Rheometric Scientific 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料混炼按照 GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》中的混炼方法 B 进行,采用两段混炼工艺。一段混炼在 1.57 L 本伯里密炼机中进行,温度为 80 ℃,

转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 混炼工艺为生胶→压压砗 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 提压砗→氧化锌、硬脂酸和防老剂等小料→压压砗 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 提压砗→炭黑和操作油→压压砗 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶(温度为 $150\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼在 XK-160A 型开炼机上进行, 混炼工艺为一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通 6 次→下片。胶料在室温下停放 24 h 后在开炼机上补充加工, 之后停放 16 h 以上, 在平板硫化机上硫化。

1.4.2 大配合试验

胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼在 F370 型密炼机中进行, 转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 加料顺序与小配合试验一致, 下片后停放 4 h; 二段混炼在 F270 型密炼机中进行, 转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 加料顺序与小配合试验一致。

1.5 性能测试

硫化胶动态力学性能采用 DMTA Mark V 型动态粘弹谱仪进行测试, 试验条件为双悬臂梁工作方式, 动态温升模式, 温度范围 $-70\sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 频率 10 Hz , 应变 0.2% , 试样按标准程序混炼, 并在平板硫化机上硫化成薄片, 尺寸为 $15\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。

其余各项性能均按照国家标准相关规定进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

环保芳烃油 AP15 和进口 TDAE 的理化性质如表 1 所示。

从表 1 可以看出: 环保芳烃油 AP15 的 PCA 质量分数满足不大于 0.03 的欧盟环保指标要求; 与进口 TDAE 相比, 环保芳烃油 AP15 的密度稍低, C_A 较低, C_N 较高。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验混炼胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 与填充 TDAE 的胶料相比, 填充环保芳烃油 AP15 的胶料门尼粘度稍小, 应力松弛稍慢, t_{90} 较大, 硫化速度稍慢。

表 1 环保芳烃油 AP15 和进口 TDAE 的理化性质

项 目	AP15	进口 TDAE
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.935	0.950
运动粘度($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)/ ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	20.14	18.80
折光率	1.514 8	1.528 0
粘重常数		0.888
闪点(开口)/ $^{\circ}\text{C}$	248	272
苯胺点/ $^{\circ}\text{C}$		68
碳原子所占比例 ¹⁾ /%		
C_A	14.5	25.0
C_P	48.8	45.0
C_N	36.7	30.0
PCA 质量分数 $\times 10^2$	0.96	<2.5
苯并芘质量分数	—	—
8 种特定芳烃质量分数	—	—

注: 1) C_A , C_N 和 C_P 分别表示芳烃、环烷烃和链烷烃中碳原子数占整个分子碳原子总数的百分数。

表 2 小配合试验混炼胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
油品种类	AP15	进口 TDAE
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	44	48
门尼松弛时间(100 $^{\circ}\text{C}$)/s		
t_{70}	8	7
t_{80}	12	10
门尼焦烧时间(120 $^{\circ}\text{C}$)/min		
t_5	46	46
t_{35}	54	54
Δt_{30}	8	8
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}\times 60\text{ min}$)		
$M_L/(N\cdot m)$	0.55	0.68
$M_H/(N\cdot m)$	1.43	1.54
t_{10}/min	10.08	9.80
t_{50}/min	12.83	12.28
t_{90}/min	18.03	16.65

2.2.2 混炼性能

胶料的混炼性能如表 3 所示, 主要是以密炼行为表征方式。

从表 3 可以看出, 环保芳烃油 AP15 和进口 TDAE 胶料的混炼性能相当, 压片后胶片外观均较好。从开炼机上观察胶料的开炼行为, 得出两种胶料的吃粉性均较好, 胶料表面较光滑。

2.2.3 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出: 与填充进口 TDAE 的硫化

表 3 小配合试验胶料的混炼性能

项 目	配方编号	
	1#	2#
密炼机电流/A		
混炼初期	17	18
混炼中期	15	15
混炼后期	10	10
排胶结团性	优	优
压片后胶片外观	优	优

表 4 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1#			2#		
硫化时间(151℃)/ min	15	30	60	15	30	60
密度/(Mg·m ⁻³)	1.15			1.15		
邵尔 A 型硬度/度	57	65	67	57	66	67
100%定伸应力/MPa	0.83	1.95	2.09	0.86	1.98	2.29
300%定伸应力/MPa	1.53	8.43	9.17	1.65	8.28	9.36
300%与 100%定伸 应力比值	1.84	4.32	4.39	1.92	4.18	4.09
拉伸强度/MPa	3.13	17.6	18.3	3.62	17.5	18.0
拉断伸长率/%	727	582	575	702	590	553
回弹值/%	28			27		
撕裂强度(直角型)/ (kN·m ⁻¹)	47			50		
阿克隆磨耗量/cm ³	0.114			0.112		
压缩疲劳性能 ¹⁾						
终动压缩率/%	27.00			23.70		
温升/℃	59.60			57.00		
永久变形/%	19.00			14.40		
100℃×24 h 老化后						
拉伸强度						
变化率/%	-0.6			+0.6		
拉断伸长率						
变化率/%	-37.3			-38.3		

注:1)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55℃,硫化条件为 151℃×20 min。

胶相比,填充环保芳烃油 AP15 的硫化胶老化后的拉断伸长率变化率稍小,耐老化性能稍好;此外两种胶料的各项物理性能均相近。

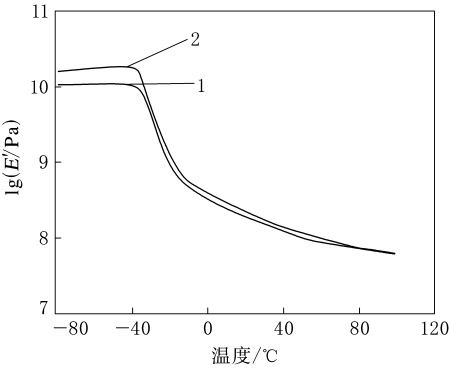
2.2.4 动态力学性能

小配合试验硫化胶的动态力学性能如表 5 和图 1~3 所示,tanδ 为损耗因子,E'为储能模量,E''为损耗模量。

从表 5 可以看出:填充环保芳烃油 AP15 的硫化胶 60℃下的 tanδ 小于填充进口 TDAE 的硫化胶,具有较好的滚动阻力;但其 0℃下的 tanδ

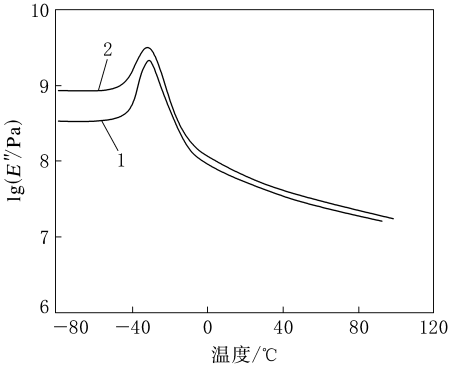
表 5 小配合试验硫化胶的动态力学性能参数

项 目	配方编号	
	1#	2#
tanδ		
0℃	0.281 6	0.302 8
60℃	0.268 5	0.290 0
玻璃化温度/℃	-24.01	-25.89



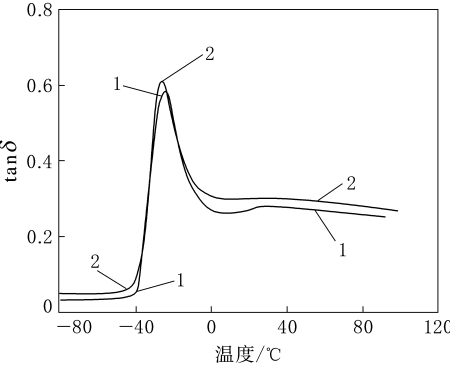
1—1# 配方,2—2# 配方。

图 1 小配合试验硫化胶的 lgE'-温度曲线



注同图 1。

图 2 小配合试验硫化胶的 lgE''-温度曲线



注同图 1。

图 3 小配合试验硫化胶的 tanδ-温度曲线

较低,抗湿滑性能稍差。

2.3 大配合试验

2.3.1 物理性能

通过小配合试验可以看出,填充环保芳烃油 AP15 胶料与填充进口 TDAE 胶料的混炼性能、混炼胶加工性能及硫化特性相近,无显著差异,硫化胶主要物理性能相近,表明环保芳烃油 AP15 可以替代进口 TDAE。为进一步验证,选用生产配方进行大配合试验,物理性能试验结果如表 6 所示。

项 目	配方编号	
	3#	4#
油品种类	AP15	进口 TDAE
邵尔 A 型硬度/度	65	66
100%定伸应力/MPa	2.07	2.23
300%定伸应力/MPa	8.86	10.1
拉伸强度/MPa	18.7	19.6
拉断伸长率/%	562	552
拉断永久变形/%	20	22
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	48
压缩疲劳性能 ¹⁾		
终动压缩率/%	20.1	17.7
温升/℃	45.6	44.9
永久变形/%	6.6	5.7
100℃×24 h 老化后		
100%定伸应力/MPa	3.57	3.94
300%定伸应力/MPa	14.2	15.3
拉伸强度/MPa	17.1	19.5
拉断伸长率/%	362	390

注:1)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55℃,硫化条件为 160℃×30 min。其余试样硫化条件为 160℃×20 min。

从表 6 可以看出,大配合试验物理性能与小配合试验基本一致,填充环保芳烃油 AP15 和进口 TDAE 两种油品的胶料性能相近。

2.3.2 动态力学性能

大配合试验硫化胶的动态力学性能如表 7 和图 4~6 所示。

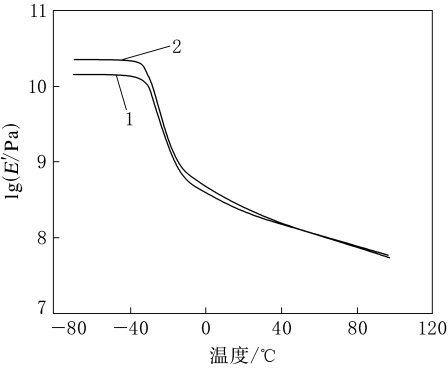
从表 7 可以看出,填充环保芳烃油 AP15 的胶料 60℃下的 tanδ 小于采用进口 TDAE 的胶料,具有较好的滚动阻力性能;但其 0℃下的 tanδ 较低,抗湿滑性能稍差。

2.4 成品性能

采用环保芳烃油 AP15 替代进口 TDAE 试

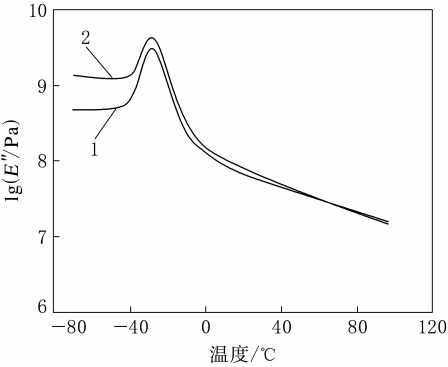
表 7 大配合试验硫化胶的动态力学性能参数

项 目	配方编号	
	3#	4#
tanδ		
0℃	0.322 33	0.333 67
60℃	0.280 99	0.298 15
玻璃化温度/℃	-21.56	-22.32



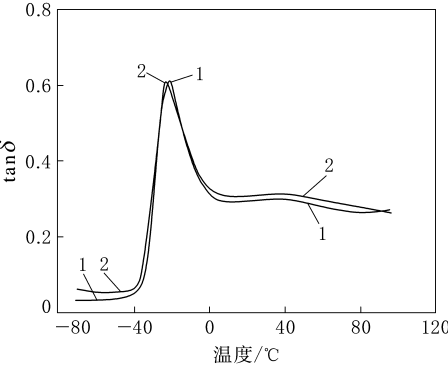
1—3# 配方,2—4# 配方。

图 4 大配合试验硫化胶的 lgE'-温度曲线



注同图 4。

图 5 大配合试验硫化胶的 lgE''-温度曲线



注同图 4。

图 6 大配合试验硫化胶的 tanδ-温度曲线

制了规格为 225/45ZR17 的高性能轿车子午线轮胎并对其进行成品检测,结果如表 8 所示。

表 8 225/45ZR17 轿车子午线轮胎成品性能

项 目	环保油品种		国家标准
	API5	TDAE	
外缘尺寸/mm			
外直径	636.9	636.0	628~640
断面宽	221.4	222.8	216~233
胎面磨耗标志高度/mm	1.7	1.7	≥1.6
压穿强度/J	触及轮辋	触及轮辋	≥585
	未压穿	未压穿	
脱圈阻力/N	11 133	11 138	≥11 120
高速性能			
通过速度/(km·h ⁻¹)	270	270	≥270
试验结束时轮胎状态	未损坏	未损坏	
耐久性能			
累计行驶时间/h	34	34	≥34
试验结束时轮胎状态	未损坏	未损坏	
滚动阻力因数 ¹⁾	9.28	10.45	

注:1)按 ISO 28580—2009 进行试验。

从表 8 可以看出:采用环保芳烃油 AP15 的试制轮胎外缘尺寸、强度性能、脱圈阻力性能、高速性能及耐久性能等均通过了国家标准要求,且与采用进口 TDAE 的轮胎性能相当;采用环保芳烃油 AP15 的轮胎滚动阻力因数较小,具有较好的环保与节油性能。

3 结论

(1)环保芳烃油 AP15 符合欧盟环保指令要求。填充环保芳烃油 AP15 胶料的混炼性能、混炼胶加工性能、硫化特性及硫化胶性能均与填充进口 TDAE 的胶料相近,表明环保芳烃油 AP15 可等量替代进口 TDAE 用于轮胎配方。

(2)采用环保芳烃油 AP15 的成品轮胎各项性能均通过了相应国家标准要求,且具有较优异的滚动阻力性能。

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Environment-friendly Aromatic Oil AP15 in Passenger Car Radial Tire

NIE Wan-jiang¹, ZENG Ji¹, HAN Hui¹, SUN Jing-xia²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. PetroChina Liaohe Petrochemical Company, Pan-jin 124002, China)

Abstract: The application of environment-friendly aromatic oil AP15 in passenger car radial tire was studied. AP15 met the requirements of the European Union’s environmental regulations. By adding AP15, the mixing behavior, processibility and curing behavior of rubber compound and the properties of vulcanizate were all similar to those of the rubber compound and vulcanizate with imported TDAE, which indicated that AP15 could be applied to replace the imported TDAE in tire compound. The performance of the finished tire with AP15 met the requirements of national standards, and the rolling resistance was quite low.

Key words: environment-friendly aromatic oil; passenger car radial tire; rolling resistance

一种具有防滑和降噪性能的汽车轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

由江苏大学申请的专利(公开号 CN 102848859A, 公开日期 2013-01-02)“一种具有防滑和降噪性能的汽车轮胎”,涉及的具有防滑和降噪性能的汽车轮胎胎面花纹沟槽侧壁上设置有

非光滑结构的矩形沟槽,使得轮胎胎面具有降低流体阻力的功效,从而减小雨水从花纹沟槽排出时受到的阻力以及空气流动阻力,在增大轮胎花纹沟槽的排水量、提高轮胎滑水速度的同时降低了轮胎噪声,解决了轮胎防滑与噪声之间的矛盾。

(本刊编辑部 马 晓)