

高粘度环保橡胶增塑剂的研制及其在轮胎胎面胶中的应用

于恩强¹, 陈宏², 冯涛¹, 秦锴²

(1. 中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256601; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:以渤海湾环烷基原油减压馏分为原料,通过改性和调和工艺处理,开发出含芳香盘结构的高粘度环保橡胶增塑剂。该增塑剂具有高芳烃含量、高粘度的特点,在全钢和半钢轮胎胎面胶中的应用性能良好,其性质与市售某进口增塑剂相当,且生产成本更低,具有市场推广价值。

关键词:轮胎;增塑剂;环保;芳香盘;高粘度;应用性能

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺⁴

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2019)02-0091-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.02.0091

石油系橡胶增塑剂在轮胎工业中的用量仅次于橡胶和炭黑,其高性能新产品的研发始终受到研究者的关注。轮胎行业通常采用富含芳烃的芳烃油、催化油浆和煤焦油等石油炼制工业副产品作为操作油,虽然可以获得优异的应用性能,但含有的大量致癌性稠环芳烃不仅污染环境,更对人体构成强烈的致癌风险,其应用受到欧盟、美国和日本等发达国家和地区的严格限制。近年来,我国逐渐重视轮胎原材料的环保问题,在2015年启动了轮胎标签法的制定工作,预计2019年推出强制性法规。鉴于我国巨大且不断成长的汽车市场,以及目前供应国内市场的轮胎尚未实现环保化的现状,石油系环保橡胶增塑剂的市场规模将进一步扩大。因此,研发组成结构与芳烃油接近的高性能环保橡胶增塑剂,不仅可满足市场需求,促进国内绿色轮胎产业的发展,对环境保护也具有积极意义^[1]。

根据欧盟和美国的环保法规可知,致癌性多环芳烃主要为3~5个芳香环数的稠环芳烃。在石油系橡胶增塑剂环保化的早期研究过程中,研究者主要关注于去除稠环芳烃从而获得无致癌性单环芳烃的技术路线,对于获得低致癌性甚至无致癌性的环数在6个以上稠环芳烃的研究则较少,这

导致目前主流的橡胶增塑剂100℃运动粘度均在 $20\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 左右,相当于过去常用的非环保芳烃油粘度的1/2甚至1/3,对其应用性能造成一定影响。通过技术手段获得低致癌性甚至无致癌性的6环及以上稠环芳烃并将其作为调和组分是开发高粘度环保增塑剂的可行思路。在石油的重质渣油组分中广泛存在以稠环芳香系为核心的芳香盘结构,其周围连接一些环烷环和烷基链构成的单元薄片,薄片间通过分子力配合形成部分有序的纳米级似晶结构^[2-3],不仅具有芳香烃结构特性,还表现出超分子结构特性。通过技术手段制备富集芳香盘结构组分并使其环保化,将其作为轮胎操作油,不仅满足环保要求,同时可以提高胶料的物理性能。

本工作通过改性和调和工艺对富集芳香盘结构组分进行环保化处理,开发具有较高芳烃含量的高粘度橡胶增塑剂,并对其在全钢和半钢轮胎胎面胶中的应用进行研究。

1 高粘度橡胶增塑剂的开发

1.1 试验原料

试验原料为重质渣油,其性质如表1所示。由表1可知,重质渣油具有很高的芳香分和胶质含量,运动粘度达到 $1\ 000\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 以上。从应用角度看,重质渣油具有开发高芳烃含量、高粘度橡胶增塑剂的潜力,但其中苯并(a)芘和8种PAHs含量大大超过欧盟环保限令的要求,不能直接作为环

作者简介:于恩强(1982—),男,河北唐山人,中海沥青股份有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶油品的开发工作。

E-mail:yuenqiang2010@163.com

表1 重质渣油的性质

项 目	数值	项 目	数值
密度 (15 ℃)/ (Mg · m ⁻³)	1.007	苯并 (b,j) 荧蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	6.4
运动粘度 (100 ℃)/ (mm ² · s ⁻¹)	1 038	苯并 (k) 荧蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	0.5
闪点 (开口)/℃	>260	苯并 (e) 芘含量/ (mg · kg ⁻¹)	21.0
组成分析		苯并 (a) 芘含量/ (mg · kg ⁻¹)	6.4
饱和分质量分数	0.186 5	二苯并 (a,h) 蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	39.4
芳香分质量分数	0.306 7	8种PAHs含量/ (mg · kg ⁻¹)	78.7
胶质质量分数	0.452 1		
沥青质质量分数	0.054 7		
苯并 (a) 蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	3.8		
蒽含量/(mg · kg ⁻¹)	1.2		

保橡胶增塑剂使用。

1.2 减压切割

以重质渣油为原料,进行减压切割,各馏分段油品中PAHs含量如表2所示。由表2可知,通过减压蒸馏,高于510 ℃的馏分中8种致癌性多环芳烃含量均大幅减小。由此可知,蒸馏温度是控制产品环保指标的关键因素,进一步提高切割温度,有可能使致癌物含量进一步减小。值得注意的是,510 ℃对于工业常用减压装置已经是较高的蒸馏温度,进一步提高蒸馏温度的技术难度较大,因此难以直接通过减压切割获得合格的产品。

表2 各馏分段油品中PAHs含量 mg · kg⁻¹

名 称	重质渣油	蒸馏温度/℃	
		<510	>510
苯并 (a) 蒽	3.8	22.4	1.2
蒽	1.2	31.2	未检出
苯并 (b,j) 荧蒽	6.4	44.1	2.5
苯并 (k) 荧蒽	0.5	7.2	未检出
苯并 (e) 芘	21.0	100.3	10.3
苯并 (a) 芘	6.4	25.5	2.6
二苯并 (a,h) 蒽	39.4	28.4	13.6
8种PAHs	78.7	259.1	30.2

1.3 助剂改性

以经过减压蒸馏后高于510 ℃的馏分为原料,选取某酸性助剂作为催化剂,某低分子聚合物作为改性剂对其进行改性。酸性助剂和聚合物均为市售品。反应条件和油品性质如表3所示。由表3可知,通过改性,减压蒸馏后的油品中8种致癌性多环芳烃含量进一步减小,已接近欧美环保法规的限值。

1.4 粘度调节

油品的粘度对于胶料的混炼或密炼非常重

表3 改性及催化条件下改性后的油品性质

项 目	数值	项 目	数值
重质渣油质量分数	0.945	苯并 (k) 荧蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	未检出
催化剂质量分数	0.005	苯并 (e) 芘含量/ (mg · kg ⁻¹)	6.8
改性剂质量分数	0.05	苯并 (a) 芘含量/ (mg · kg ⁻¹)	1.2
反应温度/℃	160	二苯并 (a,h) 蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	2.8
反应时间/min	60	8种PAHs含量/ (mg · kg ⁻¹)	14.0
苯并 (a) 蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	未检出		
蒽含量/(mg · kg ⁻¹)	0.9		
苯并 (b,j) 荧蒽含量/ (mg · kg ⁻¹)	2.3		

要,同时对胶料的加工性能和硫化胶的拉伸强度、回弹值、耐低温性能等均有重要影响。通常,根据橡胶制品的使用要求选用不同粘度的油品。本试验采用某市售油品对改性油品进行粘度调和,调和后的油品性质如表4所示。由表4可知,试验达到预期效果,调和后的油品(增塑剂)C_A值达到34%,运动粘度达到82 mm² · s⁻¹,具有较大的芳香烃含量,与橡胶的相容性更好,加工性能改善。苯并 (a) 芘含量为0.2 mg · kg⁻¹,8种PAHs含量为6.5 mg · kg⁻¹,均满足环保限定的要求。同时,由德国BIU实验室对样品进行湾区质子含量检测,结果表明本试验开发的增塑剂在环保上完全符合欧盟环保法规要求,且满足GB/T 33322—2016《橡胶增塑剂 芳香基矿物油》中牌号A2530的技术要求。

2 增塑剂A2530的应用性能

2.1 在全钢轮胎胎面胶中的应用

采用本试验开发的增塑剂A2530制备以天然

表4 调和后的油品性质

项 目	试验值	标准值 ¹⁾
运动粘度 (100 ℃)/ (mm ² · s ⁻¹)	82	≥30
密度 (20 ℃)/(Mg · m ⁻³)	0.964 3	报告
闪点 (开口)/℃	243	≥230
苯胺点/℃	71	≤75
碳型分析/%		
芳碳率 (C _A)	34	≥25
烷基碳率 (C _P)	27	报告
环烷碳率 (C _N)	39	报告
稠环芳烃 (PCA) 率/%	—	<3
湾区质子质量分数 ²⁾	0.003 2	无要求
苯并 (a) 芘含量 ²⁾ /(mg · kg ⁻¹)	0.2	≤1
8种PAHs含量 ²⁾ /(mg · kg ⁻¹)	6.5	≤10

注:1)GB/T 33322—2016《橡胶增塑剂 芳香基矿物油》;2)检测结果均由德国BIU实验室提供。

橡胶(NR)为生胶基体的全钢轮胎胎面胶,并与采用某进口高芳烃橡胶增塑剂的胎面胶进行对比。A2530和某进口增塑剂的性质如表5所示,其应用性能如表6所示。

表5 A2530和某进口增塑剂的性质		
项 目	A2530	某进口增塑剂
运动粘度(100 ℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	82	29
密度(20 ℃)/(Mg·m ⁻³)	0.964 3	0.948
闪点(开口)/℃	243	—
苯胺点/℃	71	86
碳型分析/%		
C _A	34	20
C _P	27	34
C _N	39	46
PCA率/%	—	<3
湾区质子质量分数 ¹⁾	0.003 2	
苯并(a)芘含量 ¹⁾ /(mg·kg ⁻¹)	0.2	<1
8种PAHs含量 ¹⁾ /(mg·kg ⁻¹)	6.5	<10

注:1)同表4注2)。

表6 A2530与某进口增塑剂在全钢轮胎胎面胶中的 应用性能		
项 目	A2530	某进口增塑剂
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	63	61
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		
<i>t</i> ₅	36.88	33.38
<i>t</i> ₃₅	43.42	40.18
硫化仪数据(150 ℃)		
<i>F</i> _L /(N·m)	1.92	1.96
<i>F</i> _{max} /(N·m)	3.30	3.17
<i>t</i> ₁₀ /min	4.98	4.73
<i>t</i> ₉₀ /min	11.78	8.30
邵尔A型硬度/度	67	66
100%定伸应力/MPa	3.33	3.28
300%定伸应力/MPa	14.1	14.7
拉伸强度/MPa	26.0	26.8
拉断伸长率/%	538	528
拉断永久变形/%	24	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	113	113
回弹值/%	41	42
压缩疲劳性能 ¹⁾		
终动压缩率/%	13.6	15.0
疲劳温升/℃	33.6	32.8
永久变形/%	4.8	6.2
滚动阻力/(J·rev ⁻¹)	1.60	2.06
动态变形/mm	1.86	2.16
动态生热/℃	12.1	18.2
抗湿滑系数(BM型摆式)	28	28
质量损失率/%	2.14	2.09

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。硫化条件为150 ℃×25 min。

由表6可知:采用A2530的混炼胶门尼粘度和门尼焦烧性能以及硫化胶物理性能和耐磨性能与采用某进口增塑剂的胶料相当;采用A2530的硫化胶耐压缩疲劳性能更好,滚动阻力和动态生热更低。

2.2 在半钢轮胎胎面胶中的应用

采用A2530制备以充油丁苯橡胶(SBR)/SBR/顺丁橡胶(BR)为生胶基体的半钢轮胎胎面胶,并与采用某进口高芳烃橡胶增塑剂的胎面胶进行对比,结果如表7所示。

表7 A2530与某进口增塑剂在半钢轮胎胎面胶中的 应用性能		
项 目	A2530	某进口增塑剂
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	66	67
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		
<i>t</i> ₅	38.97	37.12
<i>t</i> ₃₅	48.23	45.05
硫化仪数据(150 ℃)		
<i>F</i> _L /(N·m)	1.90	1.86
<i>F</i> _{max} /(N·m)	3.06	3.04
<i>t</i> ₁₀ /min	6.43	6.10
<i>t</i> ₉₀ /min	13.22	15.90
邵尔A型硬度/度	67	68
100%定伸应力/MPa	3.08	3.11
300%定伸应力/MPa	13.8	12.5
拉伸强度/MPa	20.6	19.5
拉断伸长率/%	430	462
拉断永久变形/%	16	19
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	54
回弹值/%	31	30
压缩疲劳性能 ¹⁾		
终动压缩率/%	11.5	13.0
疲劳温升/℃	48.9	50.9
永久变形/%	7.8	7.8
滚动阻力/(J·rev ⁻¹)	2.33	2.19
动态变形/mm	1.82	1.74
动态生热/℃	20.7	21.0
抗湿滑系数(BM型摆式)	30	30
质量损失率/%	1.63	1.57

注:同表6。

由表7可知:采用A2530的混炼胶门尼粘度和门尼焦烧性能以及硫化胶的物理性能和耐磨性能与采用某进口增塑剂的胶料相当;采用A2530的硫化胶耐压缩疲劳性能更好,滚动阻力稍大;A2530在充油SBR/SBR/BR半钢轮胎胎面胶配方中可以等量替代某进口增塑剂。

3 结论

(1) 以中海油环烷基原油减压馏分为原料,经改性和调和工艺处理可生产高粘度橡胶增塑剂。

(2) 以中海油环烷基原油为原料生产的高粘度橡胶增塑剂性质与某进口增塑剂相当;在应用性能上,其可完全替代某进口增塑剂,且胶料的部分动态力学性能更优。

参考文献:

- [1] 冯涛,于恩强,殷春照,等. 环保型橡胶增塑剂HJA系列产品及其应用[J]. 橡胶科技,2017,15(10):30-33.
- [2] 王亮燕,陶平,邹惠芳,等. 环保增塑剂在丁腈橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(3):245-249.
- [3] 梁文杰,阙国和,刘晨光,等. 石油化学[M]. 东营:中国石油大学出版社,2008:64-71.

收稿日期:2018-09-21

Development of High Viscosity Environment-friendly Plasticizer and Its Application in Tread Compound of Tire

YU Enqiang¹, CHEN Hong², FENG Tao¹, QIN Kai²

(1. China Offshore Bitumen Co., Ltd, Binzhou 256601, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The high viscosity environment-friendly rubber plasticizer with aromatic disk structure was developed by modifying and blending the vacuum distillates of naphthenic crude oil from Bohai Bay. The plasticizer had high aromatic content and high viscosity, and had good application property in all-steel and steel-belted tire tread compound. Its properties were comparable to those of an imported plasticizer, and the production cost was lower.

Key words: tire; plasticizer; environment-friendly; aromatic dish; high viscosity; application property

MOMO在北美推出7款全天候轮胎

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年10月27日报道:

7款MOMO全天候轮胎在拉斯维加斯2018 SEMA(特种设备市场协会)展上展出(见图1)。新

设计产品加入该品牌2017年推出的超高性能轮胎系列及其冬季和全地形轻型载重轮胎阵容。

MOMO轮胎将通过Cisneros的子公司MW公司在北美销售。这些全天候轮胎均采用专为北美市场开发的新全天候胎面胶Tempo Metereologico



图1 7款MOMO全天候轮胎

Flex。该高白炭黑用量的胶料可扩大作业温度范围,使胎面胶在更宽范围气候条件下保持弹性,确保全年使用。另外,相对上代产品,该胶料还可延长胎面寿命,降低滚动阻力,提高燃油经济性。

展出的7款新轮胎分别为Toprun M30, Outrun M3, 4Run M4, Outrun M2, A-Lusion M9, Forcerun M8 HT和M-Trail M8 AT。

(吴秀兰摘译 赵敏校)