

产品应用

环保填充油在轿车轮胎胎面胶中的应用研究

孙井侠¹, 黄鹤¹, 赵平², 聂万江²

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

摘要: 通过与国外芳烃油替代品 TDAE 比较, 探讨国产环保填充油 LHF18 和 LHF22 对轿车轮胎胎面胶性能的影响。结果表明, 与 TDAE 相比, LHF18 和 LHF22 混炼胶的门尼粘度相近, 焦烧时间延长, 硫化速度稍慢; 硫化胶的密度、硬度、弹性、动态力学性能、耐磨性能及耐热老化性能相近, 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较大, 滚动阻力较小, 拉断伸长率较小。LHF18 和 LHF22 可替代 TDAE 用于轿车轮胎胎面胶中。

关键词: 环保填充油; 芳烃油替代品; 轿车轮胎; 胎面胶

橡胶填充油主要用于改善胶料的加工性能, 同时降低生产成本。石油系芳烃油由于其芳烃含量高, 具有与橡胶相容性好、迁移性小及其胶料耐热老化性能好的特点。但近年来欧盟在对化工产品的深入研究发现, 芳烃油含有的多环芳烃类物质对人体有致畸、致癌作用, 同时散发到环境中会污染环境。欧盟关于在轮胎生产中禁用芳烃油等有毒橡胶油的指令几经审议和讨论已于 2005 年年底出台, 该指令规定从 2010 年 1 月 1 日起在欧盟各国的轮胎生产中全面禁止使用有毒橡胶油。因此, 芳烃油替代品的开发已成为橡胶油生产企业和轮胎生产商高度关注的课题。国外开发的芳烃油替代品 TDAE 已实现工业化生产。中国石油辽河石化分公司紧跟世界环保形势, 在多年研究橡胶油产品的基础上, 开发出了能够满足欧盟环保指标要求的环保橡胶填充油。本研究通过与 TDAE 对比, 探讨了辽河石化分公司开发的环保填充油对轿车轮胎胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

环保填充油 LHF18(A1)和 LHF22(A2), 中国石油辽河石化分公司提供; TDAE(A3), 国外公司提供。

1.2 胶料制备

试验所用轿车轮胎胎面胶基本配方为:

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。

胶料混炼在美国 Barrel 公司的 BR1600 型密炼机内进行, 硫黄在开炼机上加入。

1.3 性能测试

采用美国阿尔法公司 RPA 2000 橡胶加工分析仪测定混炼胶门尼粘度、硫化特性和应力松弛性能; 采用英斯特朗公司橡胶应力-应变试验机测定硫化胶的拉伸性能; 采用荷兰 VMI 公司 LAT-100 试验机测定硫化胶的磨耗性能; 采用美国 Rhometric Scientific 公司 DMTA Mark V 型动态粘弹谱仪测定硫化胶的动态粘弹性性能。

2 结果与讨论

2.1 环保填充油的理化性能

3 种环保填充油的理化性能见表 1。从表 1 可以看出, 3 种油品粘度相近; LHF18 的苯胺点较高, HF22 的苯胺点与 TDAE 相近; LHF18 和 LHF22 的 C_A 较低, C_N 较高; 3 种油品的 PCA 含量都满足不大于 3% 的欧盟环保指令要求, 其中 LHF18 和 LHF22 的 PCA 含量较低; LHF18 和 LHF22 的 8 种特定芳烃含量满足不大于 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的欧盟环保指令要求。

表 1 3 种环保油的理化性能

项 目	A1	A2	A3
密度/(kg·m ⁻³)	939.8	956.6	950.0
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	18.82	22.52	18.80
折光率 N _D ²⁰	1.515	1.524	1.528
粘重常数 VGC	0.870 4	0.887 8	0.88 8
闪点(开)/℃	230	238	272
苯胺点/℃	82.6	68.9	68.0
碳型分析/%			
C _A	12.8	17.2	25.0
C _N	47.2	46.8	30.0
C _P	40.0	36.0	45.0
PCA 含量/%	2.1	1.3	<2.5
8 种多环芳烃含量/(μg·g ⁻¹)	3.13	0.65	—

注: C_A、C_N 和 C_P 分别为芳烃、石蜡烃、环烷烃上的碳原子数占其总碳原子数的比例; PCA 为多环芳香族化合物。

2.2 未硫化胶性能

2.2.1 门尼粘度、硫化特性和应力松弛性能

应力松弛性能测试可以在完成门尼粘度测试后用同一试样立即测量。本试验门尼粘度测试结束后进行应力松弛性能测试(按 ASTM D 1646 进行,时间 2 min),即门尼粘度测试结束后迅速停止转子的转动,测量门尼粘度输出值的幂率衰减随时间的变化,自动完成门尼应力松弛测试。幂率衰减的方程式为 $M=kt^{-a}$, 式中 M 为转矩, k 为单位时间内的转矩, t 为时间, a 为松弛速率(松弛函数的斜率)。以对数式 $\lg M=-algt+\lg k$ 作图,如果 a 较大,则衰减速率较快,弹性较差。

一般来说,门尼粘度与聚合物的相对分子质量有关,聚合物的相对分子质量越高,门尼粘度越大。门尼松弛参数 t_{70} 和 t_{80} 为在负载应变下,应力衰减 70%和 80%时所需时间;对数方程的线性回归直线截距(k)和斜率(a)均可反映加料的加工性能;应力松弛面积(A)可更好地表征胶料的加工行为,应力松弛面积越大,加工性能越差,反之则越好。

混炼胶的门尼粘度、硫化特性和应力松弛性能测试结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, LHF18 胶料的门尼粘度、应力松弛面积小于 TDAE 胶料,即加工性能较好; LHF22 胶料的门尼粘度、应力松弛面积与 TDAE 胶料相近; LHF18 和 LHF22 胶料的门尼焦烧时间 t_5 和 t_{35} 要稍长于 TDAE 胶料,即加工安全性能较好; LHF18 和 LHF22 胶料的 M_L 和 M_H 与 TDAE 胶

表 2 混炼胶的门尼粘度、硫化特性和应力松弛性能

项 目	A1	A2	A3
门尼粘度			
[ML(1+4)100℃]	55	58	56
应力松弛参数			
t_{70}/s	3	3	3
t_{80}/s	4	4	4
k	47.8	50.9	49.2
a	-0.46	-0.47	-0.47
A	35 504	39 393	38 077
门尼焦烧时间(127℃)/min			
t_5	41	41	40
t_{35}	50	49	47
$t_{35}-t_5$	9	8	7
硫化特性(151℃×60 min)			
$M_L/(N\cdot m)$	0.75	0.74	0.70
$M_H/(N\cdot m)$	1.96	2.00	1.93
t_{10}/min	8.52	8.38	8.42
t_{50}/min	11.65	11.55	11.22
t_{90}/min	19.45	19.15	17.80
t_{s1}/min	8.27	8.18	8.17
t_{s2}/min	9.13	9.00	9.00
V_{c1}	8.9	9.1	10.4
V_{c2}	9.7	9.9	11.4

料相近,但 t_{90} 较长,硫化速度较慢。

2.2.2 混炼性能

胶料的混炼性能见表 3。从表 3 可以看出, LHF22 胶料混炼所耗功率稍大,3 种油品胶料的压出胶片外观均较好。

表 3 胶料的混炼性能

项 目	A1	A2	A3
密炼机电流/A			
混炼初期	18~20	20~22	18~20
混炼中期	15~16	16~18	15~17
混炼后期	10~11	10~12	10~11
排胶结团性	优	优	优
压片后胶片外观	优	优	优

从开炼机上观察的胶料混炼行为可以得出,3 种油品胶料的吃粉性均较好。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表 4 所示。从表 4 可以看出,与 TDAE 胶料相比, LHF18 和 LHF22 胶料的密度、硬度、弹性、压缩生热性能相近,拉伸强度、撕裂强度总体稍大,定伸应力总体较大,拉伸伸长率较小。

表 4 硫化胶性能

项 目	A 1			A 2			A 3		
硫化时间(151 ℃)/ min	15	30	60	15	30	60	15	30	60
邵尔 A 型硬度/ 度	63	67	68	67	70	69	64	68	68
100%定伸应力/ MPa	1. 44	1. 85	2. 15	1. 53	2. 25	2. 35	1. 48	1. 80	2. 02
300%定伸应力/ MPa	5. 24	9. 42	9. 83	5. 87	10. 32	10. 90	5. 67	8. 25	9. 01
拉伸强度/ MPa	12. 1	17. 4	17. 3	13. 8	18. 4	18. 9	13. 7	16. 9	17. 7
拉断伸长率/ %	630	542	520	681	542	542	694	585	574
撕裂强度(直角型)/ (kN ° m ⁻¹)	46			46			44		
密度/(M g ° m ⁻³)	1. 16			1. 16			1. 16		
回弹值/ %	22			21			21		
压缩性能试验									
终动压缩率/ %	29. 9			29. 3			29. 8		
温升/ ℃	70. 1			72. 2			72. 2		
永久变形/ %	22. 9			19. 2			23. 3		

2.3.2 热老化性能

硫化胶的热空气老化性能如表 5 所示。从表 5 可以看出, LHF18 和 LHF22 硫化胶的耐热老化性能稍优于 TDAE 硫化胶。

表 5 硫化胶热老化(100 ℃× 48 h)性能

项 目	A1	A2	A3
100%定伸应力/M Pa			
老化前	1. 85	2. 25	1. 80
老化后	5. 26	5. 43	4. 49
变化率/ %	+ 184	+ 141	+ 149
300%定伸应力/M Pa			
老化前	9. 42	10. 32	8. 25
老化后	18. 30	18. 60	15. 40
变化率/ %	+ 94	+ 80	+ 87
拉伸强度/ MPa			
老化前	17. 4	18. 4	16. 9
老化后	18. 5	18. 9	15. 6
变化率/ %	+ 6	+ 3	- 6
拉断伸长率/ %			
老化前	542	542	585
老化后	323	319	316
变化率/ %	- 40	- 41	- 46

注: 硫化条件为 151 ℃× 30 min。

2.3.3 粘弹性能

硫化胶粘弹性能如图 1 和表 6 所示。从图 1 和表 6 可以看出, LHF22 硫化胶的拉伸弹性模量(E')稍大于 TDAE 硫化胶, LHF18 硫化胶的拉伸弹性模量与 TDAE 硫化胶相近; 3 种硫化胶的 $\tan \delta$ 值很接近, 总体而言, 3 种油品硫化胶的粘弹性能相近。

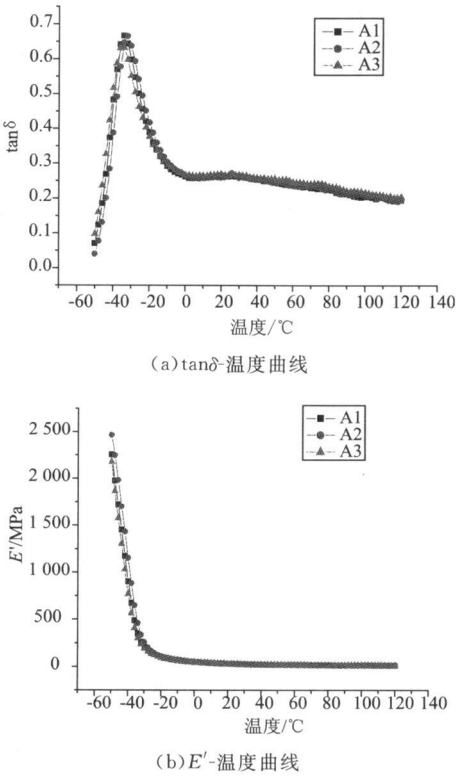


图 1 硫化胶粘弹性能

表 6 硫化胶粘弹性数据

项 目	A1	A2	A3
0 ℃时的 $\tan \delta$	0. 262	0. 265	0. 267
60 ℃时的 $\tan \delta$	0. 237	0. 236	0. 247
玻璃化温度(T_g)/ ℃	- 34. 0	- 33. 9	- 33. 9

2.3.4 磨耗性能

磨耗性能表征摩擦力作用下硫化胶的表面损

耗。硫化胶的磨耗性能与其物理性能、粘弹性能等物理-化学性质密切相关。硫化胶的磨耗性能可采用多种方法测试,本研究采用LAT-100磨耗试验机测定,结果如表7所示。从表7可以看出,LHF22硫化胶的综合条件磨耗量稍大于TDAE硫化胶,而LHF18和LHF22硫化胶的苛刻条件磨耗量小于TDAE硫化胶。

表7 硫化胶耐磨性能

项 目	A1	A2	A3
综合条件磨耗量/(g·km ⁻¹)	0.226 6	0.234 8	0.231 9
相对综合条件磨耗量	97.7	101.3	100
苛刻条件磨耗量/(g·km ⁻¹)	1.129 1	1.157 2	1.175 0
相对苛刻条件磨耗量	96.1	98.5	100

2.3.5 抗湿滑性能

本研究采用LAT-100磨耗试验机测定硫化胶抗湿滑性能,试验条件为:摩擦盘 Corundum 180,负载 75 N,时速 1.5 km,温度 22 ℃,抗湿滑性能用侧力因数(μ)表示: $\mu = F_s / F_L$,式中 F_s 为侧滑力, F_L 为负荷。试验测得的LHF18,LHF22和TDAE硫化胶的侧力因数分别为0.909 9,0.914 4和0.886 4。可以看出,LHF18和LHF22硫化胶的抗湿滑性能相近,均优于TDAE硫化胶,这与粘弹性能测试结果不完全相符,原因需要进一步探讨。

2.4 RPA2000 橡胶加工分析仪测试

RPA2000 橡胶加工分析仪的测试过程如图2所示。

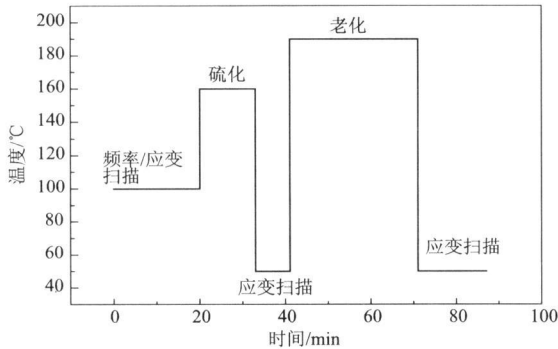
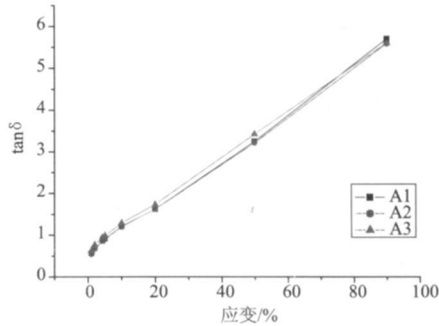


图2 RPA2000 橡胶加工分析仪测试过程

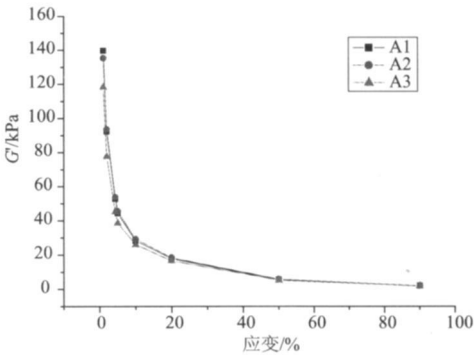
2.4.1 混炼胶的大应变扫描

混炼胶大应变扫描结果如图3所示(测试温度为100 ℃,频率为6 r·min⁻¹)。一般说来,混炼胶中炭黑分散性越好,炭黑与橡胶结合量越多,

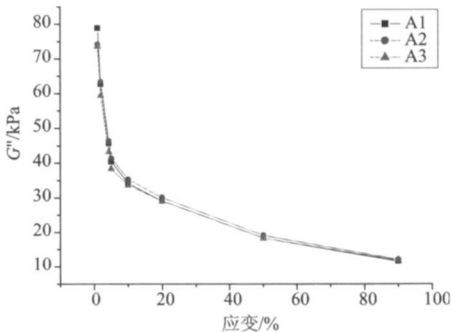
相应地tan δ值越大,因此可用tan δ表征混炼胶中炭黑的分散性。从图3可以看出,TDAE硫化胶的tan δ值稍大,这可能是TDAE与橡胶相容性稍好的缘故,但总的说来,LHF18,LHF22和TDAE混炼胶的大应变扫描tan δ值、剪切弹性模量(G')和剪切损耗模量(G'')相差不大。



(a)tanδ-应变曲线



(b)G'-应变曲线



(c)G''-应变曲线

图3 混炼胶的大应变扫描结果

2.4.2 混炼胶的频率扫描

混炼胶的频率扫描结果如图4所示(测试温度为100 ℃,应变为6.98%)。从图4可以看出,在胶料的频率扫描过程中,LHF18和LHF22混

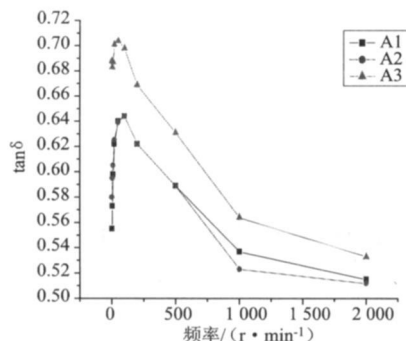
表 8 RPA2000 橡胶加工分析仪测试的

混炼胶硫化特性

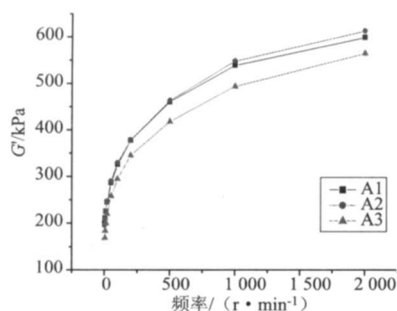
项 目	A1	A2	A3
$M_L / (N \cdot m)$	1.275	1.285	1.334
$M_H / (N \cdot m)$	7.110	7.159	7.345
t_{10} / min	3.73	4.46	4.80
t_{30} / min	9.17	9.04	8.98
t_{60} / min	12.77	12.46	12.10
t_{90} / min	20.78	20.02	19.44

2.4.4 硫化胶的动态力学性能

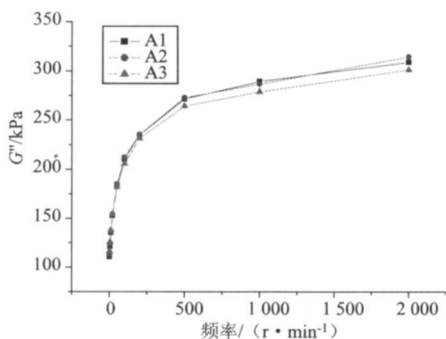
硫化胶的小应变扫描结果如图 5 所示(测试温度为 60°C , 频率 120 为 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)。从图 5 可



(a) $\tan \delta$ -频率曲线



(b) G' -频率曲线



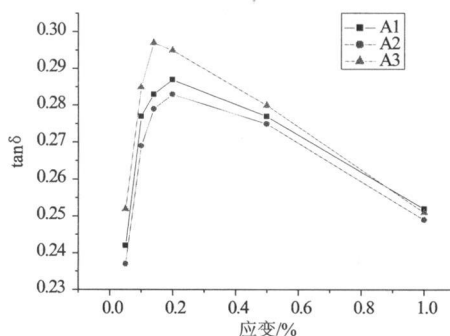
(c) G'' -频率曲线

图 4 混炼胶的频率扫描结果

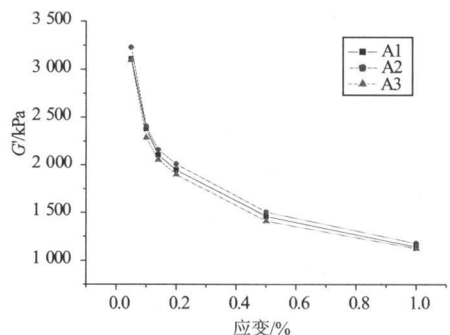
炼胶的剪切弹性模量和剪切损耗模量均较大,这与 LHF18 和 LHF22 混炼胶的物理性能较好(主要指拉伸强度和撕裂强度较高)相符;TDAE 混炼胶的 $\tan \delta$ 值明显大于 LHF18 和 LHF22 混炼胶,这与前面大应变扫描的测试结果相近,即 TDAE 与橡胶的相容性较好。

2.4.3 混炼胶的硫化特性

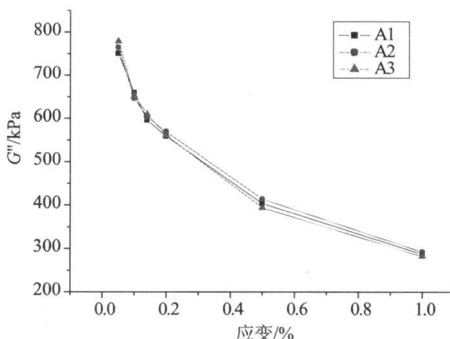
混炼胶的硫化特性见表 8。从表 8 可以看出,3 种油品混炼胶的硫化特性相近, LHF18 和 LHF22 混炼胶的硫化速度要稍慢于 DTAE 混炼胶,这也与前面的测试结果相符。



(a) $\tan \delta$ -应变曲线



(b) G' -应变曲线



(c) G'' -应变曲线

图 5 硫化胶的小应变扫描结果

以看出,与 TDAE 硫化胶相比,在小应变扫描过程中 LHF18 和 LHF22 硫化胶的剪切弹性模量和剪切损耗模量稍大, $\tan \delta$ 值稍小,即 LHF18 和 LHF22 硫化胶的滚动阻力稍小。

2.4.5 硫化胶的热老化性能

随着橡胶的老化,滞后损失增大,因此可以用老化前后 $\tan \delta$ 变化值来表征橡胶材料的老化性能,变化值越大,耐老化性能越差。硫化胶的热老化性能如图 6 所示(老化条件为 $190\text{ }^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$, 测试温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 频率为 $120\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。从图 6 可以看出,3 种油品硫化胶的热老化性能相近。

3 结论

通过试验可以看出,在轿车轮胎胎面胶中用环保填充油 LHF18 和 LHF22 替代芳烃油替代品 TDAE 后,混炼胶的门尼粘度相近,焦烧时间

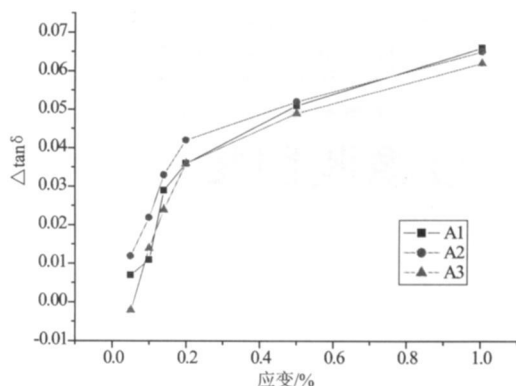


图 6 RPA2000 橡胶加工分析仪测试的硫化胶热老化性能延长,硫化速度稍慢;硫化胶的密度、硬度、弹性、动态力学性能、磨损性能及耐热老化性能相近,定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,滚动阻力较低,拉断伸长率较小。LHF18 和 LHF22 可替代 TDAE 用于轿车轮胎胎面胶中。

朗盛在华荣获两项大奖

日前,朗盛公司在华分别荣获“中国江苏首届国际产学研合作论坛暨跨国技术转移大会”授予的“江苏省十家最有影响力的外商投资研发中心”和由中国化工行业权威媒体——《中国化工报》颁发的“2008 中国绿色化工特别行动节能减排绩效卓越单位”。在短短两个月中获得来自中国政府和行业媒体的两大奖项,是对朗盛公司履行环境责任和致力本地研发的充分肯定。

无论在中国还是德国,朗盛公司都致力于推行保护环境的“责任关怀”理念,其在全球的生产基地都遵循着一致的环保标准和安全要求,不仅符合各国政府对于企业环保的责任要求,更树立了化工行业的环保新标准。在中国,朗盛公司在环境、健康、安全方面的努力已经得到了中国各级政府的认可和嘉奖。同时,朗盛公司在中国拥有一个高效、创新的研发网络,截至目前,朗盛在中国投入巨资建成和正在建设的研究机构涉及丁基橡胶、工业橡胶、半结晶产品、皮革化学品等多个业务部门,中国已成为朗盛全球重要的技术基地。

朗盛公司新任命的大中华区总裁,现任大中华区首席财务官的柯茂庭先生(Martin Kraemer)

表示,长期以来,朗盛一直以积极的行动恪守它对中国市场的承诺,对此我们非常高兴。朗盛在节能减排、环保安全、技术研发和产品服务等领域做出的努力得到社会的高度肯定,这也为朗盛 2009 年的在华业务发展奠定了一个良好的基础。我坚信,明年朗盛将会以更加优异的成绩回报中国市场。”

金 徽

跑气保用轮胎市场发展空间巨大

目前,跑气保用轮胎已得到广大消费者的认可,而未来市场对该类轮胎的需求仍保持增长势头。跑气保用轮胎生产技术成为过去 10 年中最引人注目的创新成果。该轮胎在失压甚至爆胎后仍能继续以较高速度安全行驶一段较长路程,驾驶员可以驾车回家,也可以驾车至修理部,大大提高了车辆的安全性,同时还减少了二氧化碳的排放。事实上,在过去 6 年里,一些著名品牌汽车,如法拉利、玛莎拉蒂、奔驰、丰田、凌志、马自达、奥迪和尼桑等均采用跑气保用轮胎作为原配轮胎,这是推动跑气保用轮胎在全球广泛使用的重要原因。

星 空