新型环保油在胎面胶配方中的应用评价

范山鹰¹, 王静¹, 于军², 曾玉华²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039 2 北京鑫源油品工贸中心, 北京 100040)

摘要: 对不含多环芳烃的非石油系环保油在轮胎胎面胶配方中进行应用评价, 结果表明: 环保油的化学性能与芳烃油相近, 添加环保油的配方的硫化胶物理性能与芳烃油配方硫化胶的物理性能无显著差异, 100℃×48h热空气老化后添加环保油配方的硫化胶物理性能优于添加芳烃油配方的硫化胶。

关键词: 环保油; 芳烃油; 多环芳烃; 胎面胶; 评价

欧盟关于化学品注册、评估、许可和限制 (REACH)的法规草案于 2007年 6月 1日正式实施。化学品安全评价内容包括: (1)对人类健康危害的评价; (2)其理化性质对人类健康危险的评价; (3)对环境危险的评价; (4)对具有持久性、生物蓄积性和毒性物质 (PBT)和非常高持久性和非常生物蓄积性物质 (VPVB)的评价。

早在 1994年欧盟化学品分类与标示机构就将多环芳烃族化合物 (PCA)质量分数大于 0.03的芳烃油归类为致癌物及毒性物。在橡胶配方, 尤其是轮胎胶料配方中芳烃油是常用的软化剂, 而用于橡胶产品的芳烃油通常含有 10% ~ 15%的多环芳香烃, 因此芳烃油对人类健康的危害以及对环境的污染已引起各国的极大重视, 各大轮胎公司已纷纷开展芳烃油的替代工作。2009年后欧洲市场将禁用芳烃油, 米其林公司称将于 2010年停止使用芳烃油。

目前芳烃油的替代品主要是改性芳烃油、浅抽油和环烷油, 这 3种软化油均为石油系油品。丁苯橡胶中作为填充油的改性芳烃油应用于轮胎配方已有报道, 但非石油系环保软化油在轮胎中的应用未见报道。

本文研究的新型环保油为非石油系油, 不含多环芳烃, 是完全的环保油, 并且价格低廉。目前, 该新型环保油已在橡胶制品中应用, 效果很好, 作为橡胶用环保油的前景广阔。本文将非石油系环保油用于轮胎胎面胶配方, 并与轮胎生产中常用芳烃油进行比较, 考察其对胎面胶基本性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

芳烃油, 沧州联港芳烃油; 新型环保油, 北京鑫源油品工贸中心产品。其它原材料为工业生产常用原材料。

1.2 配方及试样制备

NR/BR 50/50 硬脂酸 3 氧化锌 5 炭黑 N220 53 防老剂 3 5 促进剂 1; 硫黄 1.2 软化油 (变品种) 8

按常规方法在开炼机上加入生胶及配合剂进行混炼, 用平板硫化机硫化试样。

1.3 仪器和设备

开炼机 XK-160 A 上海橡胶机械厂产品; 平板硫化机 100 TQLB 浙江湖州和孚橡胶厂产品; 橡胶门尼粘度仪 M200 E, 北京市友深电子仪器有限公司产品; 橡胶无转子硫化仪 C2000 E, 北京市友深电子仪器有限公司产品; 阿克隆磨耗机 MH-74 长沙仪表机床厂产品; 热空气老化箱 IP-61, 重庆慧达试验仪器有限公司产品。

2 结果与讨论

2.1 环保油与芳烃油的化学性能

按相同企业标准测定了环保油和芳烃油的化学性能, 实验结果如表 1所示。

从表 1中可看出, 环保油的主要指标与芳烃油相近, 只是个别指标如密度、99℃运动粘度与芳烃油稍有差别, 但灰分和总硫量还小于芳烃油。环保油在研制过程中可进行化学性能的调节, 因此满足芳烃油的标准是可行的。

表 1 环保油与芳烃油的化学性能

项目	环保油	芳烃油
外观	黑色、不透明、粘稠流动	黑色、不透明、粘稠流动
23℃密度 / (g·cm ⁻³)	0.9523	1.0015
60℃运动粘度 / (mm ² ·s ⁻¹)	138.80	145.38
99℃运动粘度 / (mm ² ·s ⁻¹)	33.90	18.22
粘重常数 VGC	0.883	0.927
闪点 /℃	202	218
倾点 /℃	3	5
热失重 (120℃×15min) /%	0.38	0.41
水分 /%	0.17	0
550℃灰分 /%	0.24	0.59
总硫量 /m%	0.11	0.51

2.2 环保性能

表 2 列出了环保油按欧盟 RoHS指令测定的实验结果和用色谱—质谱仪测定的多环芳烃含量结果。

表 2 环保油的环保性能测定结果

项目	环保油	欧盟 RoHS最高限量标准
Pb/(mg·kg ⁻¹)	4.9	1000
Hg/(mg·kg ⁻¹)	<0.01	1000
Cd ⁺ /(mg·kg ⁻¹)	56	1000
Cd/(mg·kg ⁻¹)	<2	100
多环芳烃 /%	未检出	≤3*

注: 国际认可的 Pb346方法中的判定指标。

结果表明, 环保油完全符合欧盟 RoHS限量标准, 且不含多环芳烃。

2.3 混炼胶性能

2.3.1 门尼粘度和焦烧时间

按照配方, 在混炼胶中分别加入环保油和芳烃油。从混炼过程和加料情况观察, 环保油与芳烃油在胶料中表现没有区别, 开炼后两种胶片的外观相同。

两种混炼胶的门尼粘度和焦烧时间如表 3 所示。

表 3 两种混炼胶的门尼粘度和焦烧时间

项目	环保油	芳烃油
门尼粘度 ML(1+4)100℃	53	49
门尼焦烧 (120℃)		
t ₅ /min	44	53
t ₃₅ /min	53	62
Δt ₃₀ /min	9	9

从表 3 中可见, 环保油比芳烃油门尼粘度稍高, 门尼焦烧比芳烃油短, 但仍可以满足轮胎工业生产中门尼粘度及焦烧性能的要求。

2.3.2 硫化特性

两组配方混炼胶的硫化特性如表 4 所示。

表 4 两种混炼胶的硫化特性

项目	环保油	芳烃油
t ₀ /min	9.68	9.90
t ₅₀ /min	14.23	13.02
t ₉₀ /min	27.28	19.40
F _L /(Nm)	0.82	0.64
F _{max} /(Nm)	2.05	1.81

从表 4 可看出, 填充环保油的混炼胶与填充芳烃油的混炼胶相比, t₀相近, 硫化过程可以保证胶料充分流动, 但 t₅₀长, 硫化速度较慢, 需要调整硫化体系, 提高其硫化速度。环保油混炼胶的 F_L和 F_{max}较芳烃油略偏高。

2.4 硫化胶性能

2.4.1 物理性能

两组配方硫化胶的物理性能见表 5。

表 5 两种硫化胶的物理性能

项目	环保油	芳烃油
硫化条件 (143℃×min)	35	35
邵尔 A 型硬度 /度	67	63
拉伸伸长率 /%	696	683
拉伸强度 /MPa	21.8	22.5
300%定伸应力 /MPa	7.28	7.01
500%定伸应力 /MPa	15.1	15.6
拉伸永久变形 /%	22	24
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	91	88
回弹性 /%	39	37

结果表明: 环保油硫化胶的硬度、拉伸伸长率、撕裂强度、回弹性比芳烃油硫化胶稍高, 其它物理性能基本相近, 说明环保油替代芳烃油是可行的。

2.4.2 耐磨性能

表 6 列出了两种硫化胶老化前后的阿克隆磨耗实验结果。

表 6 老化前后阿克隆磨耗实验

项目	环保油	芳烃油
阿克隆磨耗 /cm ³		
老化前	0.111	0.075
热空气老化 (100℃×48h)后	0.327	0.385

表 6 中数据表明: 老化前环保油硫化胶比芳烃油硫化胶的磨耗大, 但在热空气老化 48h 后, 环保油硫化胶的磨耗反而比芳烃油硫化胶小, 说明环保油硫化胶老化后耐磨性比芳烃油硫化胶要好。

2.4.3 老化性能

老化性能对橡胶产品的使用是非常重要的,实验考察了两种硫化胶热空气老化后的物理性能变化,结果见表 7。

表 7 两种硫化胶的热空气老化后物理性能

项目	环保油	芳烃油
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)		
老化后	47	34
变化率 %	-48	-61
邵尔 A 型硬度 / 度		
老化后	74	68
变化率 %	7	5
拉断伸长率 %		
老化后	413	351
变化率 %	-41	-49
拉伸强度 /MPa		
老化后	16.4	13.3
变化率 %	-25	-41

注:热空气老化 (100°C × 48h)

从表 7 可以看出,热空气老化后,环保油硫化胶的撕裂强度、拉断伸长变化率和拉伸强度变化率均好于芳烃油硫化胶,说明环保油硫化胶耐老化性能更好。

3 结论

1. 环保油是非石油系软化油,不含多环芳烃,满足 ROHS 指令限量标准。
2. 环保油的化学性能与芳烃油基本相近。
3. 在轮胎胎面胶配方中,环保油硫化胶性能与芳烃油硫化胶性能基本相同。
4. 环保油硫化胶耐老化性能优于芳烃油硫化胶。

参考文献:略

佳通新轮胎厂破土动工

佳通轮胎产能为 1000 万条的轮胎厂已在安徽合肥破土动工。这座新厂与该公司现有的轮胎厂相毗邻,将采用最新的生产技术和装备,实现佳通轮胎行销全世界主要轮胎市场的经营目标。

加上这座最新的轮胎工厂,佳通公司轮胎总生产能力将超过 5300 万条,成为中国最大的轮胎制造商。

郭毅

吴华南方亮相

第五届中国国际轮胎博览会

2007 年 9 月 12 ~ 14 日由北京海富展览服务有限公司举办的第五届中国国际轮胎博览会在上海举行。吴华南方(桂林)橡胶有限公司利用大面积展台、特色产品组合、新品聚氨酯胎面工程轮胎的优势,吸引了大部分的专业观众和媒体。

在展会期间,每天前来了解企业和产品的观众络绎不绝。多家国外代理商、采购商在全面比较了参展的 15 家巨胎厂家的产品后,看好由精良设备、严格管理生产出来的“火炬”轮胎,最终与吴华南方达成意向。

有两家国内媒体、一家国际媒体在展台上对

吴华南方做了现场采访。《亚洲橡胶》记者在详细了解了聚氨酯胎面工程轮胎的制造过程及产品特点后,将其称为“特色轮胎”,并计划在国内外报刊上进行报道。

在东馆,吴华南方的展台被观众评价为“唯一最大气、最醒目的展台”,充分展示了大企业在技术和专业上的深厚根基和强大实力。

邓海燕

辽滨炭黑 4 万 生产装置投产

近日,辽宁省大石桥市辽滨炭黑厂的年产 4 万 炭黑生产装置建成,并一次投产成功。同时,另一条 4 万 炭黑生产装置将在今年 10 月份投产,一座 3000 kW 炭黑尾气发电站将在今年 12 月份竣工。到 2007 年末,该厂将拥有 4 条炭黑生产线,年生产能力达 12 万 t。

郭隽奎

双星牌胶鞋荣获山东名牌

日前,青岛市实施质量兴市战略推进品牌经济发展大会在青岛市市级机关会议中心召开。会议对青岛市 2006 年度新创的 54 个山东名牌产品进行了奖励,双星牌胶鞋荣登山东名牌榜。

张艾丽