

处理芳烃油在胎面胶料中的应用研究

郝 洪

(山东天源化工有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要:将 5 种处理芳烃油(TDAE)用于胎面胶料中,研究 TDAE 理化性质对胶料各项性能的影响。结果表明:5 种 TDAE 的环保性能均能满足欧盟标准要求;TDAE 中芳烃、环烷烃和链烷烃中碳原子所占比例对胶料的硫化特性、物理性能、抗湿滑性能和滚动阻力均有一定影响。

关键词:处理芳烃油;胎面胶;理化性质;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)10-0609-04

在轮胎及橡胶产品的制造过程中,为了改善和提高胶料的工艺性能和物理性能,需要加入一定数量的软化剂,目前广泛使用的软化剂为高芳烃油,但该油中多种多环芳烃含量较高,不符合欧盟指令要求。我国轮胎制造企业在生产出口欧盟的轮胎时纷纷采用环保油替代高芳烃油,由于多年使用高芳烃油,相关技术成熟,因此目前比较认可以德国汉圣公司 Viavatec 500 为代表的溶剂精制处理芳烃油(TDAE)。为满足我国轮胎制造企业的需要,国内各大石油石化企业分别进行了 TDAE 的自主研发并相继生产出符合欧盟标准的产品。不同厂家生产的 TDAE 各项理化性质存在差异,从而对橡胶工艺性能和物理性能产生不同程度的影响。

本研究选择了不同厂家生产的 5 种 TDAE 用于胎面胶中,观察 TDAE 理化性质对胶料各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

充油丁苯橡胶(SBR),牌号 1712,中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂产品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,中国石化燕山石油化工股份有限公司产品;炭黑 N330,青岛德固萨化学有限公司产品;1[#]~5[#] TDAE 为不同厂家产品,其中 3[#] TDAE 为进口

产品,4[#] TDAE 为山东天源化工有限公司产品。

1.2 试验配方

充油 SBR 85.25(充 23.25 份油),BR 38,炭黑 N330 73,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防护蜡 0.6,防老剂 4020 1.5,防老剂 RD 1.5,TDAE(变品种) 16,硫黄 2.3,促进剂 NS 1.2。

1.3 主要设备和仪器

X(K)-160 型开炼机,无锡橡胶机械厂产品;1.7 L 本伯里密炼机,日本神户制钢公司产品;AI-8000S 型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;老化试验箱,上海实验仪器总厂产品;MDR2000 型无转子硫化仪和 MV2000 型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-7012-D 型 DIN 磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;SDTA861e 型 DMA 动态粘弹试验机,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼在 1.7 L 本伯里密炼机中进行,加料顺序为生胶→氧化锌、硬脂酸、防护蜡、防老剂→炭黑→TDAE,胶料下片后停放 4 h;二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为一段混炼胶→促进剂→硫黄,胶料薄通,下片,冷却停放。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照国家或行业相应标准进行测试。

作者简介:郝洪(1961—),男,山东青岛人,山东天源化工有限公司高级工程师,主要从事橡胶配方设计及橡胶工艺油研究。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

TDAE 的理化性质如表 1 所示。

表 1 TDAE 的理化性质

项 目	TDAE				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度(15℃)/ (Mg·m ⁻³)	0.963 1	0.958 3	0.949 7	0.954 4	0.943 2
运动粘度/ (mm ² ·s ⁻¹)					
40℃	564	542	487	521	665
100℃	21.4	20.9	20.6	21.1	19.3
折光率(20℃)	1.525	1.524	1.526	1.527	1.515
苯胺点/℃	69	72	71	70	82
粘重常数	0.901	0.897	0.902	0.898	0.877
闪点(开口)/℃	223	232	235	229	212
倾点/℃	26	24	28	25	—8
PCA ¹⁾ 质量分数	0.026	0.024	0.023	0.024	0.016
PAHs ²⁾ 质量 分数×10 ⁶	4.6	5.1	4.3	3.9	1.2
碳原子所占 比例 ³⁾ /%					
C _A	22.4	22.7	24.6	23.7	12.6
C _N	36.7	37.0	38.4	37.9	48.7
C _P	40.9	40.3	37.0	38.4	38.7

注:1)多环芳烃化合物;2)8种多环芳烃化合物;3)C_A,C_N和C_P分别表示芳烃、环烷烃和链烷烃中的碳原子。

从表 1 可以看出,5 种 TDAE 的环保性能均能满足欧盟标准要求。碳型分析中 C_A 值相差不大的 1[#]~4[#] TDAE 的密度、运动粘度、折光率、苯胺点、粘重常数、闪点、倾点、PCA 质量分数和 PAHs 质量分数也相差不大,而 C_A 值较低的 5[#] TDAE 除了运动粘度和苯胺点较高外其余各项指标均较低。C_A 值高说明 TDAE 中芳香烃含量高,其与橡胶的相容性好;但 C_A 值越高,TDAE 中 8 种多环芳烃化合物含量及多环芳烃化合物总含量越高,越接近欧盟规定的上限,其环保性能越难满足欧盟标准要求。5[#] TDAE 的 C_A 值较低证明其中 8 种多环芳烃化合物含量较低,环保性能较易满足欧盟标准要求,但与橡胶的相容性相对差一点,5[#] TDAE 的苯胺点比 1[#]~4[#] TDAE 都高也说明了这个问题。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表 2 所示。

从表 2 可以看出,采用 3[#] 和 4[#] TDAE 的胶

表 2 胶料的硫化特性

项 目	TDAE				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	84.3	84.1	89.4	87.2	82.1
门尼焦烧时间 <i>t</i> ₅ (127℃)/min	28.2	28.4	27.1	27.6	29.4
硫化仪数据 (151℃×40 min)					
<i>M</i> _L /(dN·m)	5.64	5.34	5.98	5.76	4.67
<i>M</i> _H /(dN·m)	30.12	30.81	30.44	30.27	30.19
<i>t</i> ₁₀ /min	0.52	0.49	0.57	0.53	0.37
<i>t</i> ₅₀ /min	10.74	11.0	10.31	10.10	10.34
<i>t</i> ₉₀ /min	18.35	18.56	18.92	18.54	17.14
<i>t</i> ₁₀₀ /min	38.79	39.90	40.10	39.56	39.77

料门尼粘度相对较高且比较接近,采用 1[#] 和 2[#] TDAE 的胶料门尼粘度相当且数值居中,采用 5[#] TDAE 的胶料门尼粘度最低。分析原因认为,采用 1[#] 和 2[#] TDAE 的胶料门尼粘度比采用 3[#] 和 4[#] TDAE 的胶料低是由于 1[#] 和 2[#] TDAE 的 C_P 值高,采用 5[#] TDAE 的胶料门尼粘度最低是由 5[#] TDAE 的运动粘度和 C_A 值低造成的。采用 5[#] TDAE 的胶料门尼焦烧时间相对较长,采用 1[#] 和 2[#] TDAE 的胶料门尼焦烧时间居中,采用 3[#] 和 4[#] TDAE 的胶料门尼焦烧时间相对较短,说明 TDAE 的 C_A 值大会导致相应胶料的门尼焦烧时间缩短,C_P 值大则有延长门尼焦烧时间的倾向,C_N 值对门尼焦烧时间不存在明显影响。

从表 2 还可以看出,除采用 5[#] TDAE 的胶料 *M*_L 略小、*t*₁₀ 和 *t*₉₀ 略短外,胶料的其他硫化特性参数基本相当,可见 TDAE 的 C_A,C_N 和 C_P 值对胶料的硫化特性存在一定影响。

2.3 物理性能

胶料的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出:采用 5[#] TDAE 的胶料撕裂强度略低,说明 C_A 值低对撕裂强度有负影响;采用 1[#] 和 2[#] TDAE 的胶料 DIN 磨耗指数较小,说明 C_P 值高对胶料的耐磨性能有负影响;胶料其他物理性能基本接近。100℃×48 h 老化后,除采用 5[#] TDAE 的胶料拉伸强度和拉断伸长率略低外,胶料其他物理性能基本接近。

2.4 动态力学(DMA)性能

胶料的 DMA 曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出,采用 2[#],3[#] 和 4[#] TDAE 的

表 3 胶料的物理性能

项 目	TDAE														
	1 #			2 #			3 #			4 #			5 #		
硫化时间(160 ℃)/min	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg • m ⁻³)	1. 136			1. 135			1. 135			1. 136			1. 134		
邵尔 A 型硬度/度	62	63	63	63	63	63	62	63	63	63	63	63	62	62	62
300%定伸应力/MPa	11. 6	11. 9	12. 1	11. 1	12. 0	12. 3	12. 1	12. 0	12. 2	11. 9	12. 4	12. 3	11. 1	11. 6	11. 5
拉伸强度/MPa	19. 5	19. 9	20. 3	20. 0	19. 9	19. 6	19. 4	20. 8	18. 9	20. 2	21. 4	21. 1	19. 6	21. 2	19. 9
拉断伸长率/%	551	444	472	527	445	436	533	465	461	541	498	457	528	484	451
拉断永久变形/%	17	12	14	16	12	12	16	12	12	17	12	12	18	12	12
撕裂强度/(kN • m ⁻¹)	50			51			51			54			49		
回弹值/%	36			35			36			36			35		
DIN 磨耗指数/%	110			114			118			119			118		
损耗因子(tanδ)															
0 ℃	0. 136 64			0. 142 45			0. 143 47			0. 143 70			0. 131 90		
60 ℃	0. 121 53			0. 127 65			0. 118 09			0. 116 59			0. 104 71		
100 ℃×48 h 老化后															
邵尔 A 型硬度/度	71			72			71			71			72		
300%定伸应力/MPa	15. 7			16. 1			16. 6			15. 8			15. 6		
拉伸强度/MPa	18. 0			18. 3			17. 9			18. 2			16. 3		
拉断伸长率/%	326			319			322			333			301		
拉断永久变形/%	5			4			5			4			4		
撕裂强度/(kN • m ⁻¹)	41			43			43			42			41		
回弹值/%	41			39			40			41			42		
DIN 磨耗指数/%	123			124			126			128			126		

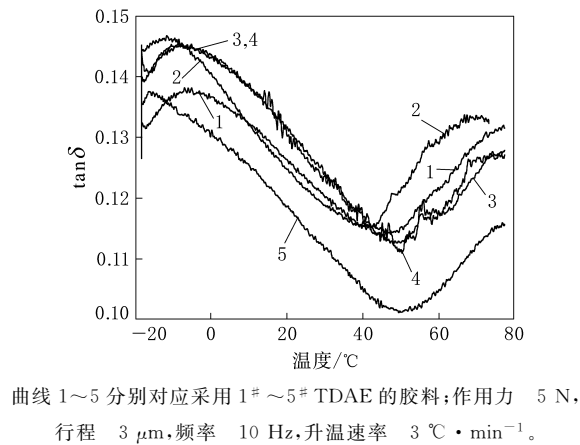


图 1 胶料的 DMA 曲线

胶料 0 ℃的损耗因子(tanδ)相当且较高,采用 1# TDAE 的胶料居中,采用 5# TDAE 的胶料最低,表明前三者的抗湿滑性能较好。采用 1# 和 2#

TDAE 的胶料 60 ℃的 tanδ 相对较高,采用 3# 和 4# TDAE 的胶料相当且居中,采用 5# TDAE 的胶料最低,表明采用 5# TDAE 的胶料滚动阻力最低,燃油经济性最好。分析胶料的 DMA 曲线可以得出,TDAE 的 C_A,C_N 和 C_P 值对相应胶料的抗湿滑性能和滚动阻力有一定影响。

3 结论

- (1)5 种 TDAE 的环保性能均满足欧盟要求。
- (2)TDAE 的 C_A,C_N 和 C_P 值对胶料的硫化特性、物理性能、抗湿滑性能和滚动阻力均有一定影响,其中采用 3# TDAE 的胶料综合性能较优,其次是采用 4# TDAE 的胶料,采用 5# TDAE 的胶料滚动阻力较低。

收稿日期:2013-04-20

Abstract: In this study,5 types of treated distillate aromatic extracts (TDAE) were applied in the

tread compound, and the influence of the physico-chemical characteristics of TDAE on the properties of tread compound was studied. All of the 5 TDAEs met the environmental requirements of the European Union. The percentages of the total number of carbon atoms present in aromatic ring structures (C_A), naphthene ring structures (C_N) and paraffin chains (C_P) could influence the curing behavior, physical properties, wet skid resistance and rolling resistance of the tread compound.

Key words: treated distillate aromatic extracts; tread compound; physico-chemical characteristics; wet skid resistance; rolling resistance

废轮胎胶粉改性沥青在天津道路工程 领域推广使用

中图分类号: TQ330.56; U416.2 文献标志码: D

废轮胎胶粉改性沥青技术能够有效解决环境问题、节约沥青资源、提高路面性能、延长路面使用寿命,在天津道路工程领域得到普遍认可和成熟应用。据天津市公路管理局统计,仅2011和2012年,这种胶粉改性沥青混合料在天津高速公路建设中的用量近3万t,耗用废轮胎6万多条。

与传统沥青路面相比,用废轮胎胶粉改性沥青铺设的路面保持了橡胶良好的弹性,使路面更具柔韧性,从而使行车更舒适、更稳定;同时,改性沥青不仅具有环保、节能的优势,还可防止路面潮湿时车辆打滑以及反光造成的视觉盲点。此外,这种路面更容易吸声,能有效降低交通噪声,相当于减少了30%~40%的车流量。

天津市公路管理局还计划将该技术应用于津宁高速公路、塘承高速公路建设以及唐津高速公路扩建工程等高速公路项目中。

(原中国橡胶工业协会炭黑分会 郭隽奎)

普利司通新增高端 Ecopia 载重轮胎

中图分类号: U463.341+.3/.5/.59 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013年7月9日报道:

普利司通美洲轮胎运营有限责任公司商业解决方案公司推出了普利司通 M760 Ecopia 高端驱动子午线轮胎,如图1所示。该轮胎通过了美国环境保护署 SmartWay 和 CARB(加利福尼亚空气资源委员会)认证。

普利司通称,新增的 Ecopia 系列 M760 轮胎采用独特的节油和可翻新设计,提供高牵引力和高里程寿命。



图1 普利司通 M760 Ecopia 轮胎

“新 M760 Ecopia 轮胎可满足商业客户对可提供长磨损寿命、卓越牵引力和胎体耐久性节能轮胎的需要”,载重子午线轮胎、翻新轮胎和工程机械轮胎产品营销经理 Bert Jones 说,“通常以牺牲燃油效率换取牵引性能,随着 M760 Ecopia 轮胎的问世,商家不必再做此选择”。

该公司表示,特殊的边缘抓地设计可以提升牵引力并延长使用寿命。胎侧采用公司 IntelliShape 设计以减小轮胎质量,在不牺牲轮胎耐久性的同时拥有更卓越的燃油经济性。

M760 Ecopia 轮胎主要用于高速公路、长途和区域性运输,也可用于收传送服务。该产品可在恶劣天气条件下为单后轴和双后轴卡车提供卓越的牵引力,是车队宽范围应用的理想选择。

该轮胎还具有下述特性:

- (1) 优化花纹沟宽度以助抵御胎体损伤,提高抗刺扎性能,延长胎体寿命和提高翻新性能。
- (2) 多重刀槽花纹可提高干湿牵引性能。
- (3) 超宽胎面增强稳定性。

M760 Ecopia 系列将推出4个规格的轮胎,295/75R22.5 现已上市,其余规格(285/75R24.5, 11R22.5 和 11R24.5)将在2014年上市。

(孙斯文摘译 田军涛校)