

可再生操作油在低滚动阻力胎面胶中的应用

Cynthia M. Flanigan¹, Laura Beyer¹, David Klekamp¹, David Rohweder¹, Bonnie Stuck², Edward R. Terrill²
(1. 福特汽车公司, 美国; 2. 阿克隆橡胶发展实验室, 美国)

中图分类号: TQ330.38⁺4; TQ336.1 文献标志码: B 文章编号: 1006-8171(2013)11-0685-07

很多涉及汽车工业及相关行业公司正尝试从农作物或可再生作物中分离出新型材料。这些新型生物材料具备多方面优点, 包括降低对国外进口原油的依赖、增强价格竞争力、改善环境和提高性能。

从可再生资源如大豆和棕榈树里提炼出来的油, 在塑性应用方面, 如作为粘合剂和聚氨酯, 已经取得了可喜成就。例如福特汽车公司已经成功地在其生产的 200 万辆汽车的聚氨酯座椅中使用了改性豆油, 减少了 1 361 t 石油消耗以及 4 990 t 二氧化碳排放。

相对于石油基油而言, 生物基油在其生命周期内具有明显的环保优势, 包括能耗降低和二氧化碳排放减少。基于其多样性和相对较低的成本, 生物基油被认为是极具潜力的橡胶用油资源。一些轮胎公司宣称其已将葵花籽油、菜籽油和橙皮油用于商用轮胎中, 显著提高了牵引性能和低温性能。

欧盟指令 2005/69/EC 于 2010 年 1 月 1 日起生效, 禁止使用每千克油中 8 种稠环芳烃化合物大于 10 mg 或苯并(a)芘大于 1 mg 的高芳烃油(DAE), 这一规定促进了对可用于橡胶配方的其余油类资源的研究。

DAE 的潜在替代品包括环烷油、处理芳烃油(TDAE)、残余芳烃精油(RAE)和植物或生物基油。鉴于每条轿车及轻型载重轮胎中芳烃操作油用量超过 1 L, 可以预知橡胶工业中可再生油的市场潜力是巨大的。

生物基油无论从化学结构还是来源来看范围都比较广, 从大豆到橙子到松树, 很多植物都可以榨油。由于植物类型和榨取工艺不同, 生物基油

存在不同的相对分子质量、有效不饱和度和极性。此外, 生物基油的成本也有所差别, 由于美国是最大大豆生产国, 2009 年美国大豆产量占世界大豆总产量的 38%, 豆油与石油基油相比具有很大的价格竞争力。据美国农业部称, 2009 年美国豆油平均价格为 78.26 美分·kg⁻¹。在北美, 菜籽油和葵花籽油等生物基油用于橡胶配方成本较高。

本研究选择了脱胶豆油、妥尔油、亚麻籽油、蓖麻油、橙皮油和硫化植物油等多种可再生操作油用于高白炭黑含量的绿色轮胎胎面胶配方中, 制定了新油品在胎面胶应用效果的评价方法。采用可再生油部分替代 DAE 用于胎面胶配方, 研究其硫化特性、老化前后物理性能及其他特性, 对可再生油进行评估和优选。

1 实验

1.1 油品

将 6 种可再生操作油及石油基 DAE 和环烷油用于标准胎面胶配方中, 油品来源见表 1。

表 1 油品种类及来源

油 品	原料来源	生产厂家
DAE	石油	Holly 公司
环烷油	石油	Harwick 标准公司
脱胶豆油	大豆	Thumb Oilseed Producer's Cooperative
妥尔油	松树	Galata 化学有限责任公司
亚麻籽油	亚麻籽	Gargill 公司
蓖麻油	蓖麻	Gargill 公司
橙皮油	橙皮	佛罗里达化学公司
硫化植物油	大豆	埃克森聚合物有限责任公司

矿物油作为操作油和塑化剂用于橡胶加工, 以降低粘度、提高低温弹性、降低制造硬度。胎面胶配方普遍采用 DAE, 故选其作为参照系, 与环

烷油及其他芳烃油潜在替代品进行比较。可再生油源于松树、大豆和橙子等。榨取和精炼豆油、亚麻籽油、蓖麻油的方法比较简单,而制取橙皮油、妥尔油和硫化植物油的方法则不同。

与含有芳环的 DAE 相比,很多植物油(豆油、亚麻籽油和蓖麻油等)成分为脂肪甘油三酯,根据作物不同还含有碳-碳单键、双键和三键等基团。例如豆油包含了 15% 的饱和脂肪酸、23% 的单不饱和脂肪酸(油酸)和 54% 的双不饱和脂肪酸(亚油酸)。脂肪酸是含有 4~28 个碳原子、无支链的脂肪族羧基化合物,其具有的不饱和基团有机会与橡胶基质进行结合。

第二类可再生操作油包括橙皮油、妥尔油和硫化植物油。橘皮油的主要有效成分为柠檬烯;妥尔油含有树脂、脂肪酸、乙醇和固醇,主要研究其环氧化作用;硫化植物油含有不饱和酸,可与硫黄发生部分硫化交联。

1.2 配方

溶聚丁苯橡胶(SSBR) 75,顺丁橡胶(BR) 25,炭黑 N234 10,高分散白炭黑 60,硅烷偶联剂 4.8,氧化锌 1.9,硬脂酸 1.5,操作油(变品种) 33.12,微晶蜡 2,抗降解剂 2,抗降解剂(原文如此——译者注) 0.5,加工助剂 2,硫黄 1.5,次磺酰胺促进剂 1.3,胍类促进剂 1.5。

1[#] 配方采用 33.12 份 DAE,为参照基准试样;2[#] 配方采用 33.12 份环烷油;配方 3[#]~8[#] 分别分别采用 10 份豆油、环氧妥尔油、亚麻籽油、蓖麻油、橙皮油和硫化植物油以及 23.12 份 DAE。

1.3 试样制备

试样采用法雷尔公司 F270 型本伯里密炼机分 3 段进行混炼,投料系数为 70%,压砷压力为 344.7 kPa。一段混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 2/3 白炭黑+偶联剂 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 1/3 白炭黑+炭黑+操作油 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 清理 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 提高转子转速,至温度为 160 °C(使硅烷偶联剂完成反应) $\xrightarrow{7.5\text{ min}}$ 排胶,胶料停放。二段混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 氧化锌+微晶蜡+抗降解剂+硬脂酸+操作油 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 清理 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 提高转子转速 $\xrightarrow{160\text{ °C}, 1.5\sim 4.5\text{ min}}$ 排胶。三段

混炼工艺为:1/2 二段混炼胶 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 硫黄+促进剂+1/2 二段混炼胶 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 清理 $\xrightarrow{110\text{ °C}, 1.5\text{ min}}$ 排胶。

将混炼胶放置在法雷尔公司两辊开炼机上下片。按照 ASTM D 2084—2001《用振动圆盘硫化计测定橡胶硫化特性的试验方法》采用 RheoTec 公司的圆盘振荡式硫化仪(3°)测试胶料硫化特性。试样硫化条件为 160 °C $\times(t_{90}+5\text{ min})$ 。

按照 ASTM D 1646—2004《橡胶粘度应力松弛及硫化特性(门尼粘度计)的试验方法》采用孟山都公司 MV2000 型粘度计测试胶料加工性能,门尼粘度测试条件为 ML(1+4)100 °C,门尼焦烧测试温度为 125 °C。

按照 ASTM D 412—1998(2002)《硫化橡胶、热塑性弹性材料拉伸强度试验方法》测试胶料拉伸性能,采用方法 A,使用 C 型模具,液压制样,试样厚度 2 mm,制取 5 个哑铃型拉伸样条。

采用 Metravib 公司动态粘弹谱仪(1 dB)测试胶料粘弹性,在频率 2 Hz 下进行温度扫描,测试储能模量(E')、损耗模量(E'')、复合模量(E^*)和损耗因子($\tan\delta$),试样厚度 1 mm。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数

油品对胎面胶门尼粘度的影响如图 1 所示。

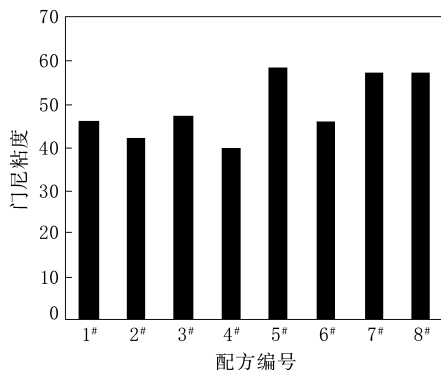


图 1 油品对胎面胶门尼粘度的影响

从图 1 可以看出,采用亚麻籽油、橙皮油和硫化植物油的胶料门尼粘度高于采用 DAE 的对照样,采用妥尔油和环烷油的胶料门尼粘度低于其他胶料。与高粘度混炼胶相比,低粘度混炼胶挤出时具有较好的工艺性。

油品对胶料 t_{90} 和门尼焦烧时间 t_{s2} 的影响分别如图 2 和 3 所示。

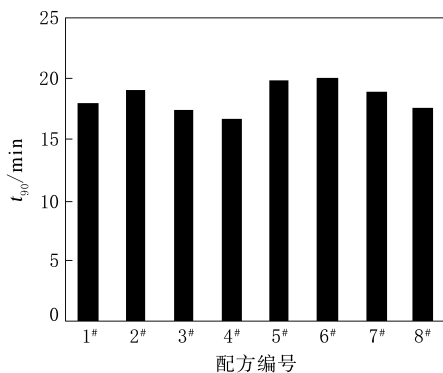


图 2 油品对胶料 t_{90} 的影响

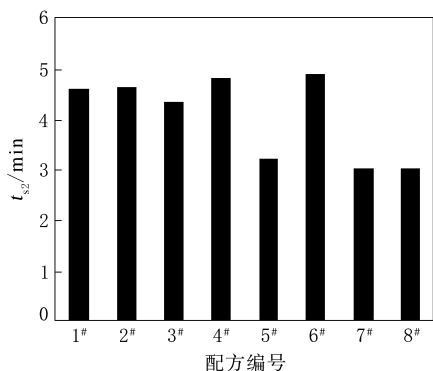
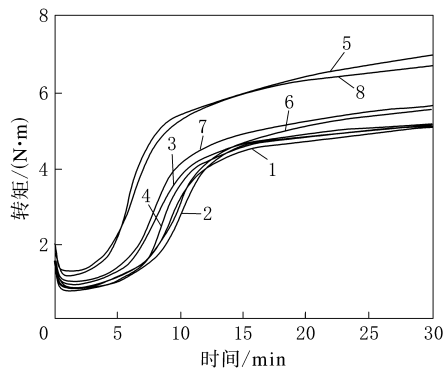


图 3 油品对胶料 t_{s2} 的影响

从图 2 和 3 可以看出,采用亚麻籽油、蓖麻油、橙皮油和环烷油的胶料硫化时间最长,长于采用 DAE 的对照样。采用妥尔油的胶料 t_{90} 最短,为 16.68 min,而采用 DAE 的参照样为 17.95 min。采用妥尔油的胶料门尼焦烧时间与其他胶料相当,但 t_{90} 较短,说明其硫化周期缩短的同时并不影响工艺安全性。采用亚麻籽油和硫化植物油的胶料门尼焦烧时间明显短于其他胶料,采用豆油和橙皮油的胶料与采用 DAE 的对照样相比门尼焦烧时间稍短。

油品对胶料硫化曲线(160 °C)的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出:采用亚麻籽油和硫化植物油的胶料的最大转矩明显高于采用 DAE 的对照样,且硫化速度快,焦烧时间短;采用蓖麻油、橙皮油和环烷油的胶料硫化程度高,采用豆油的胶料焦烧时间比采用 DAE 和环烷油的胶料短。



配方编号:1—1#;2—2#;3—3#;4—4#;
5—5#;6—6#;7—7#;8—8#。

图 4 油品对胶料硫化曲线(160 °C)的影响

2.2 物理性能

油品对硫化胶邵尔 A 型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率的影响如图 5~8 所示。

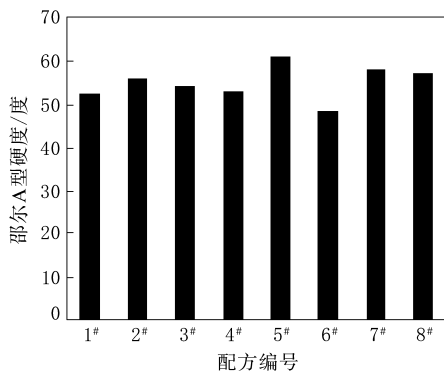


图 5 油品对硫化胶邵尔 A 型硬度的影响

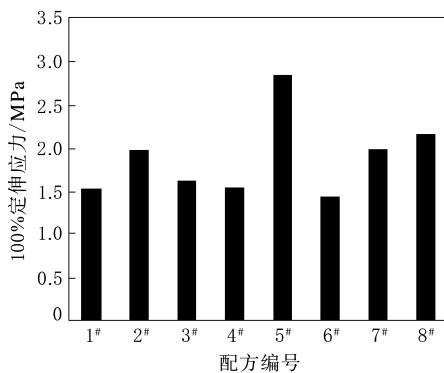


图 6 油品对硫化胶 100%定伸应力的影响

从图 5 可以看出:亚麻籽油可使硫化胶的邵尔 A 型硬度提高约 9%;硫化植物油可使硫化胶的邵尔 A 型硬度略有提高,这可能是由于甘油三酸酯上不饱和键发生了交联;采用蓖麻油的硫

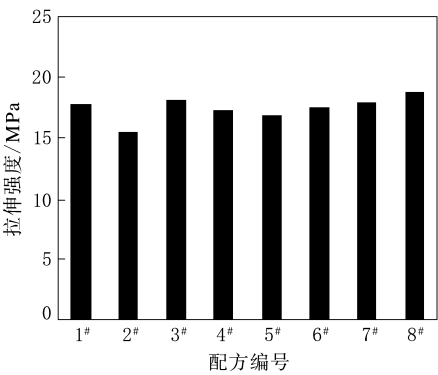


图 7 油品对硫化胶拉伸强度的影响

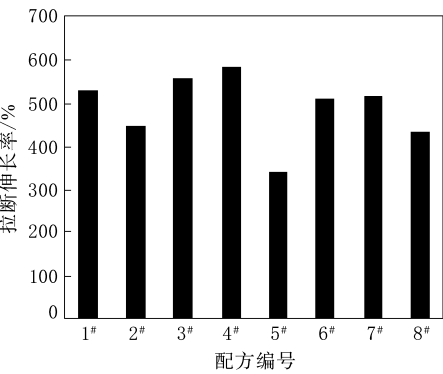


图 8 油品对硫化胶拉断伸长率的影响

化胶试样的邵尔 A 型硬度相对于采用 DAE 的对照样有所降低。值得注意的是,采用蓖麻油的试样油品渗出,这是在胎面胶中不希望产生的现象,其他油品渗出值均在正常范围内,采用橙皮油和硫化植物油的试样油品渗出仅略有上升。

从图 6 可以看出:采用亚麻籽油的硫化胶 100%定伸应力显著提高,这与采用亚麻籽油的硫化胶相较于采用 DAE 的硫化胶硬度提高的结果是一致的;采用豆油、妥尔油和蓖麻油的硫化胶 100%定伸应力则与采用 DAE 的硫化胶相近。

从图 7 可以看出:采用环烷油完全替代芳烃油,硫化胶的拉伸强度有所降低;采用可再生油的硫化胶拉伸强度在 16~18 MPa 之间。

从图 8 可以看出,脱胶豆油和妥尔油有利于提高胶料的拉断伸长率,而亚麻籽油可大幅降低胶料的拉断伸长率,硫化植物油则可使胶料的拉断伸长率轻微降低。

除对硫化胶的关键物理性能进行评价外,还进行了 70℃×504 h 的老化试验,结果见表 2。

从表 2 可以看出,以采用 DAE 的胶料物理性能变化为参照,在采用可再生油的胶料中,采用

表 2 油品对硫化胶老化性能的影响

项 目	配方编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
邵尔 A 型硬度变化/度	+12	+15	+8	+9	+10	+14	+11	+12
100%定伸应力变化率/%	+104.1	+84.7	+67.2	+88.9	+119.7	+95.7	+84.0	+101.9
300%定伸应力变化率/%	+81.2	-100.0	+60.2	+73.7	-100.0	+65.8	-100.0	-100.0
拉伸强度变化率/%	-11.4	-1.3	-7.3	-1.8	-14.8	-10.5	-16.6	-10.4
拉断伸长率变化率/%	-36.3	-70.4	-31.3	-30.3	-41.8	-33.1	-39.1	-37.0

蓖麻油的胶料邵尔 A 型硬度变化最大,其余 5 种胶料邵尔 A 型硬度变化不大。采用亚麻籽油和橙皮油的胶料拉伸强度变化率比采用 DAE 的胶料大,采用妥尔油的胶料拉伸强度变化率仅为 2%左右。采用可再生油的胶料拉断伸长率变化率与对照样相近。

综上所述,采用豆油、妥尔油和蓖麻油的胶料综合性能较好,采用亚麻籽油、硫化植物油和橙皮油的胶料仅在某些性能方面比采用 DAE 的对照样有轻微提高。

2.3 轮胎性能预测

动态力学分析(DMA)在预测各种条件下胎

面胶性能方面非常实用。测试胶料在拉伸模式下一20℃的E'是预测胎面胶冬季牵引性能的方法之一,E'越小越好。油品对胶料拉伸模式下一20℃的E'的影响如图 9 所示。

从图 9 可以看出,采用环烷油、脱胶豆油、妥尔油和亚麻籽油的胶料-20℃的E'较小,可以预测相应胎面胶的冬季牵引性能较好。采用蓖麻油的胶料与采用 DAE 的胶料牵引性能相当,采用橙皮油和硫化植物油的胶料冬季牵引性能较差。

tanδ为E''和E'的比值,一般用来预测胎面胶抗冰滑(-10℃的tanδ,越高越好)和抗湿滑性能(0℃的tanδ,越高越好)。油品对胎面胶拉伸模

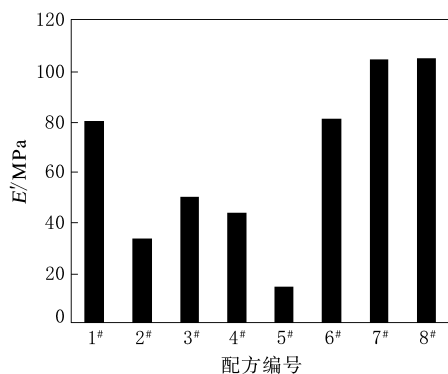


图 9 油品对胶料拉伸模式下 -20 °C 的 E' 的影响

式下 -10 和 0 °C 的 $\tan\delta$ 的影响分别如图 10 和 11 所示。

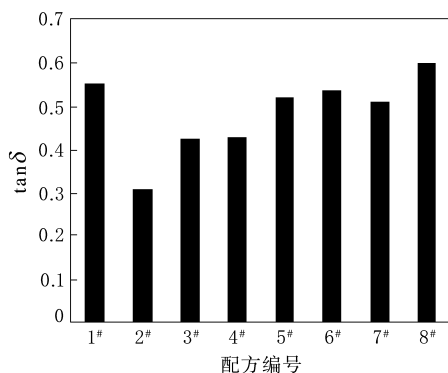


图 10 油品对胶料拉伸模式下 -10 °C 的 $\tan\delta$ 的影响

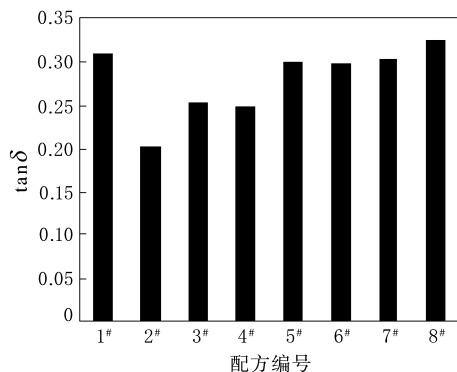


图 11 油品对胶料拉伸模式下 0 °C 的 $\tan\delta$ 的影响

从图 10 和 11 可以看出:除了采用硫化植物油的胶料外,采用其他可再生油胶料 -10 °C 的 $\tan\delta$ 均较采用 DAE 的对照样小,预示着其抗冰滑性能均较差;采用环烷油、脱胶豆油和妥尔油的胶料 0 °C 的 $\tan\delta$ 均较对照样小,预示其抗湿滑性能较差;采用亚麻籽油、蓖麻油、橙皮油和硫化植物油的胶料 $\tan\delta$ 较对照样仅轻微降低。

拉伸模式下 30 °C 的 E' 可以预测胎面胶的干路面操纵性能,越高越好。油品对胶料拉伸模式下 30 °C 的 E' 的影响如图 12 所示。

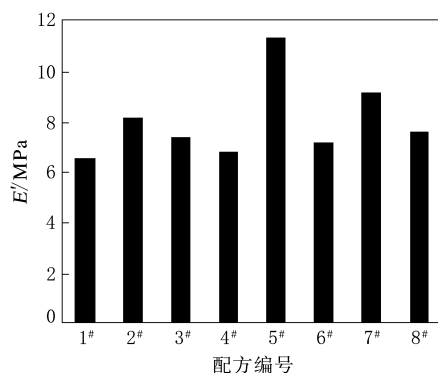


图 12 油品对胶料拉伸模式下 30 °C 的 E' 的影响

从图 12 可以看出,采用亚麻籽油的胶料 E' 最高,预测其干路面操纵性能较好,这与其模量和硬度较高是一致的。

通过测量拉伸模式下 60 °C 的 $\tan\delta$ 可以预测胎面胶滚动阻力, $\tan\delta$ 越低,一般认为其滚动阻力也越低。油品对胶料拉伸模式下 60 °C 的 $\tan\delta$ 的影响如图 13 所示。

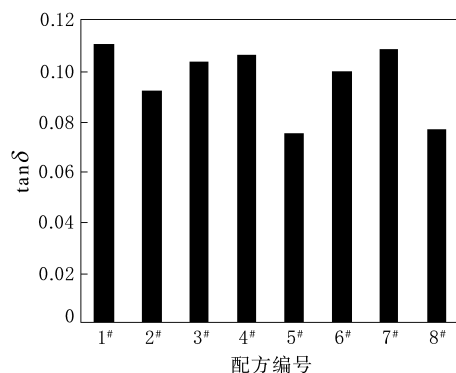


图 13 油品对胶料拉伸模式下 60 °C 的 $\tan\delta$ 的影响

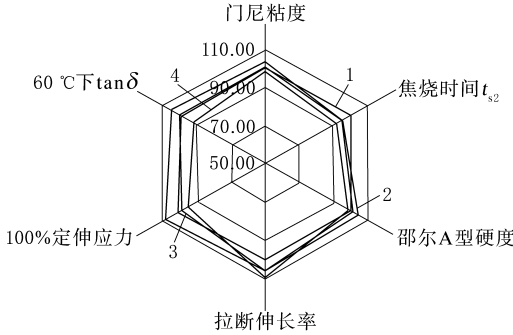
从图 13 可以看出,采用妥尔油、橙皮油和脱胶豆油的胶料 60 °C 的 $\tan\delta$ 与采用 DAE 的对照样相近,预测其滚动阻力也相近。采用亚麻籽油和硫化植物油的胎面胶滚动阻力预计比对照样明显降低。

2.4 权衡和优化

为了验证不同用量可再生油替代 DAE 用于胎面胶中的效果,以脱胶豆油为例进行试验。分别采用占 DAE 质量 30%、45% 和 60% 的脱胶豆

油等量部分替代 DAE 制备胎面胶试样。

将 3 种脱胶豆油用量不同的胎面胶的各项性能(见图 14)以 DAE 胎面胶为对照样进行标准化处理,数值越高表示性能越好(其中对 60 ℃ 的 $\tan\delta$ 进行了调整,数值越高,说明干路面操纵性能越好)。



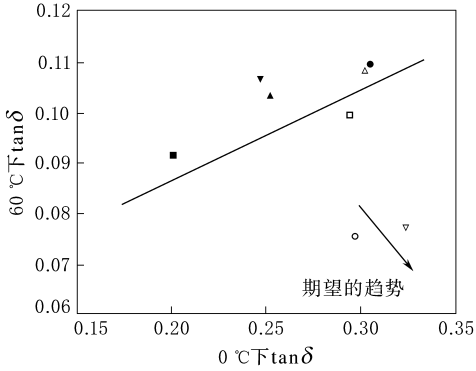
1—DAE;2~4—分别采用占 DAE 质量 30%,45% 和 60% 的脱胶豆油等量部分替代 DAE。

图 14 3 种脱胶豆油用量胎面胶关键性能对比

从图 14 可以看出,与占 DAE 质量 60% 的脱胶豆油胶料相比,脱胶豆油用量较小的胎面胶在滚动阻力、模量和工艺局限性方面表现较好。由于脱胶豆油在胎面胶中用量的增大并未导致图 14 中六边形区域面积的大幅提高,其余可再生油可替代少量 DAE(质量百分比 30%)。由于干路面操纵性能、抗湿滑性能和抗冰滑性能等对轮胎性能而言均具决定意义,使用这些可再生油前需确认其在抗湿滑性能和滚动阻力之间取得公认的平衡。采用不同可再生油的胎面胶滚动阻力(以 60 ℃ 的 $\tan\delta$ 表征)和抗湿滑性能(以 0 ℃ 的 $\tan\delta$ 表征)平衡性对比如图 15 所示。

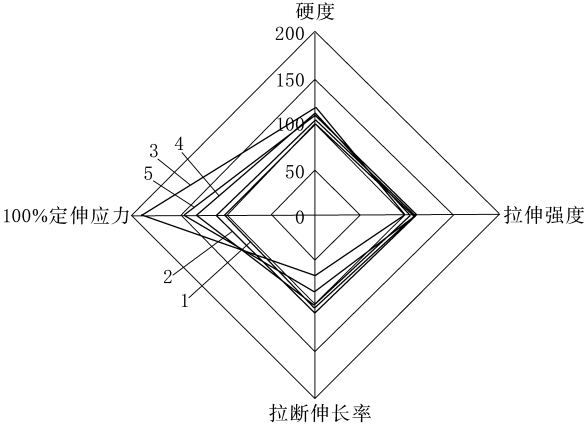
从图 15 可以看出:采用橙皮油的胶料滚动阻力性能和抗湿滑性能均非常接近采用 DAE 的对照样;采用亚麻籽油和硫化植物油的胶料滚动阻力较小,抗湿滑性能有所提高;其他几种胶料贴近抗湿滑性能和滚动阻力的平衡点。

综合工艺性能、物理性能、抗湿滑性能和滚动阻力,选取脱胶豆油、硫化植物油、亚麻籽油和橙皮油 4 种可再生油进行进一步的低滚动阻力胎面胶研究。将采用不同可再生油胶料的关键物理性能测试数据相对于采用 DAE 的对照样进行标准化处理,并将汇总结果示于图 16。



配方编号:●—1#;■—2#;▲—3#;▼—4#;
○—5#;□—6#;△—7#;▽—8#。

图 15 采用不同可再生油的胎面胶滚动阻力和抗湿滑性能平衡性对比



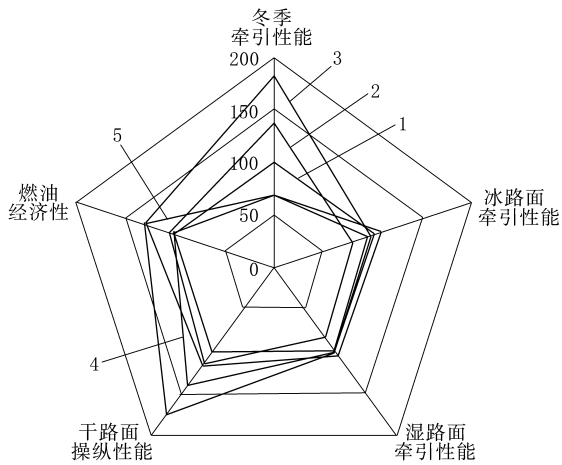
配方编号:1—1#;2—3#;3—5#;4—7#;5—8#。

图 16 采用不同可再生油胶料的物理性能汇总

从图 16 可以看出,采用脱胶豆油的胶料物理性能与对照样相近。采用橙皮油、硫化植物油和亚麻籽油的胶料拉断伸长率和 100% 定伸应力有客观的改变。

采用雷达标绘方法,进行脱胶豆油、硫化植物油、亚麻籽油和橙皮油对轮胎性能影响的对比预测,数据相对于采用 DAE 的对照样进行了标准化处理,数据越大,性能越好,结果如图 17 所示。

从图 17 可以看出,需要平衡胎面胶的冬季牵引性能和滚动阻力,特别是对于采用亚麻籽油和硫化植物油的胶料。通过 DMA 数据可以预测,可再生油,尤其是橙皮油和亚麻籽油能够提高干路面操纵性能。此外亚麻籽油和硫化植物油能够降低滚动阻力。采用脱胶豆油的胶料滚动阻力与采用 DAE 的对照样相近,但抗冰滑性能和抗湿



注同图 16。

图 17 采用 DMA 预测不同可再生油胎面胶的性能滑性能稍差。

3 结语

(1)使用新的油品需要对胎面胶性能进行平衡分析。采用脱胶豆油和妥尔油的胶料在关键物理性能和部分轮胎性能方面接近采用 DAE 的对照样,但在抗冰滑性能和抗湿滑性能方面存在劣势。采用橙皮油和亚麻籽油的胎面胶干路面操纵性能有所改善,但是采用橙皮油的胎面

胶在平衡冬季牵引性能方面不够理想。采用蓖麻油的胶料存在油品渗出现象,不适宜用于胎面胶。采用亚麻籽油和硫化植物油的胶料经预测具有优良的胎面胶性能和物理性能,是用于胎面胶的优选油品。

(2)可再生油在降低操作油用量和保持胎面胶硬度与 DAE 产品一致方面均可进一步优化。不饱和三键导致脂肪酸链交联,由此可以提高胎面胶硬度。

(3)未来发展方向为复配可再生油,以优化和平衡胎面胶性能。制造填充不同用量亚麻籽油和硫化植物油的充油橡胶也是未来推荐工作之一。

(4)可再生油的碱性可能影响硫化体系,其具有的一些化学特性可能影响与橡胶的相容性。

综上所述,可再生油为胎面胶提供了一种可再生的原材料资源,为减少橡胶工业对环境的影响指明了道路。不同的可再生油化学特性不同,用于胎面胶时具有不同的特点,有效地拓宽了“绿色”轮胎的概念。

(中国石油兰州化工研究中心 何连成摘译)

译自美国“Rubber & Plastics News”,

2011-05-30, P15~21

益阳橡机市职工职业技能大赛再创佳绩

中图分类号:F27 文献标志码:D

2013 年 9 月 25 日,主题为“聚力小康,建功益阳”的“益阳市第六届职工职业技能大赛”落幕,益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡机公司)继前五届大赛获得骄人成绩后,本届再创佳绩。

本次大赛全市共有 380 多名选手参加 8 个比赛项目。益阳橡机公司十分重视本次大赛,为派出更好的选手参赛,并借此操练和提高员工技能水平,公司工会于开赛前 3 个月先后在全公司举行了车工技术比武、焊工技术比武和吊车工技术比武 3 项赛事,选拔最优秀的选手参加技能大赛角逐。公司派出车工、焊工和维修电工共 18 名选手参加了比赛。益阳橡机公司选手数控车间李志辉获数控车工高级组一等奖,金工车间邓乐获维

修电工高级组二等奖。在大赛上,高级组的车工李志辉和维修电工邓乐 2 人还同时被授予“益阳市五一劳动奖章”和“市技术能手”称号。这一成绩的取得得益于益阳橡机公司以人为本、人才兴企的战略决策。

益阳橡机公司始终以“以人为本,不可替代就是人才,培养有作为员工”作为企业的人本观,通过鼓励一线员工参加技术培训和技能比武等活动,激化员工的创新活力和创新精神。在公司内形成了尊重知识、立足本职岗位学技术和强技能的良好氛围,涌现出了以维修电工杨辉和铣工夏芬华等为代表的一批青年员工,他们通过参加市、省和国资委等技能比赛而崭露头角,继而成为公司岗位技术能手和技术带头人,并成为全国劳动模范和湖南省劳动模范而一举成名的典型事例。

(益阳橡胶塑料机械集团有限公司 李中宏)