

新型环保橡胶油在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用性能研究

秦 锴,于 森,姜云平,陈 宏,罗之祥

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:研究3种环烷油在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用性能,并与国内外两种典型产品进行对比。结果表明:3种环烷油的环保性能均达到了指标要求;填充减三线加氢精制环保油硫化胶的综合性能最佳,且与填充国外样品的硫化胶最为接近;填充减三线溶剂精制环保油硫化胶的综合性能较好;填充减四线环保油硫化胶的综合性能优于国内样品硫化胶。

关键词:环保橡胶油;全钢载重子午线轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ330.38⁺4;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)02-0091-04

自从2010年1月1日欧洲在轮胎中禁用有毒橡胶油以来,各类油品对于传统芳烃油的替代工作就一直是研究的热点。随着REACH法规和轮胎标签法的出台,对轮胎用环保橡胶油的要求逐渐细化和严格,其中各类环烷油成为替代工作中的主要产品。

本工作主要研究3种环烷油在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用性能,并与国内外两种典型产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),1[#]标准胶,云南农垦集团有限责任公司产品;减三线加氢精制环保油(记作A)、减三线溶剂精制环保油(记作B)和减四线环保油(记作C),中海油气开发利用公司(以下简称中海油)产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N110 46,白炭黑1165 8,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,环保油(变品种) 8,偶联剂Si69 1.5,防老剂4020 4.5,硫黄 1.2,促进剂NS 1.8,其他 2.5,合计 179。

作者简介:秦锴(1985—),男,河北保定人,北京橡胶工业研究设计院工程师,学士,主要从事橡胶新材料的开发、评价和应用方面的研究工作。

1.3 试验设备和仪器

1.57 L Banbury密炼机,英国法雷尔公司产品;M200E型橡胶门尼粘度仪、C2000E型橡胶无转子硫化仪、Y3000E型压缩生热试验机和XP-16型橡胶耐疲劳龟裂试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;567H型材料拉力试验机,美国Instron公司产品;仿E115型橡胶冲击弹性试验仪,天津材料试验机厂产品;LP-61型热空气老化箱,重庆慧达试验仪器有限公司产品;RSS-II型滚动阻力试验仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品;DMTA-IV型动态粘弹谱仪,美国Rheometric Scientific公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在Banbury密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,生胶混炼0.5 min后加入小料,混炼1 min后加入炭黑和油,混炼2 min后提压砣,清扫密炼机入口和压砣顶部,放下压砣,混炼1.5 min后排胶(150~170℃);二段混炼在开炼机上进行,将一段母胶包辊后加入硫黄和促进剂,薄通6次下片。

将裁好的混炼胶试样放入模具,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×25 min。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 油品性能

2.1.1 环保性能

油品环保性能的评价对环保橡胶油的研发非常重要。环保性能的测试主要是指按照IP 346标准测定油品中多环芳族化合物(PCA)的含量。各油品的环保性能测试结果见表1。从表1可以看出,中海油研制的3种环保油的PCA含量、8种多环芳烃(PAHs)含量和苯并(a)芘含量均低于欧盟对橡胶油限制标准要求,满足了橡胶油环保性能的要求。

表1 各油品的环保性能测试结果

项 目	A	B	C	国外 样品	国内 样品	欧盟 标准
PCA质量分数	0.025	0.018	0.016	0.025	0.026	≤0.030
8种PAHs含量/ (mg·kg ⁻¹)	1.3	1.7	0.7	1.0	2.2	≤10
苯并(a)蒽	未检出	未检出	未检出			
蒽	未检出	未检出	未检出			
苯并(b)荧蒽	未检出	未检出	未检出			
苯并(j)荧蒽	未检出	未检出	未检出			
苯并(k)荧蒽	未检出	未检出	未检出			
苯并(e)芘	1.3	1.7	0.7			
苯并(a)芘	未检出	未检出	未检出	0.2	0.21	≤1
苯并(a,h)蒽	未检出	未检出	未检出			

2.1.2 理化性能

作为轮胎中使用的橡胶油不仅要具有环保特性,其他理化性能也必须满足轮胎应用要求。各油品的理化性能测试结果如表2所示。

从表2可以看出中海油的3种环保油具有以下特点。

(1) 减三线加氢精制环保油和减三线溶剂精制环保油的运动粘度略高,但仍可以满足轮胎生产要求;减四线环保油的运动粘度过高,应适当考虑降低至30 mm·s⁻²以内。

(2) 减三线加氢精制环保油的密度最大,减三线溶剂精制环保油次之,减四线环保油最小。这是由于多环芳烃含量减少,因此油品密度减小。

(3) 中海油的3种环保油均有较高的闪点,能够满足轮胎及橡胶制品加工安全性的要求(一般要求闪点高于200℃)。

(4) 减三线加氢精制环保油的酸值很低,减三线溶剂精制环保油的酸值较高,减四线环保油的

表2 各油品的理化性能测试结果

项 目	A	B	C	国外 样品	国内 样品
运动粘度(100℃)/ (mm·s ⁻²)	25.44	26.89	39.66	19.00	22.05
密度(20℃)/ (Mg·m ⁻³)	0.962	0.959	0.953	—	—
折光率(20℃)	1.530	1.527	1.527	1.530	1.504
闪点/℃	236	230	231	270	241
倾点/℃	2	3	15	24	-6
酸值(KOH)/ (mg·g ⁻¹)	0.06	2.69	1.11	—	0.01
苯胺点/℃	66	72	—	68	97
硫质量分数	0.001	0.032	—	—	0.002
碳型分析/%					
C _A	21.4	19.0	19.4	25.0	12.9
C _N	38.1	42.3	31.7	30.0	50.5
C _P	40.5	38.7	48.8	45.0	36.6

注: C_A, C_N和C_P分别为芳烃、环烷烃和链烷烃中碳原子数占碳原子总数的比例。

酸值介于前两者之间。油品的酸值会直接影响胶料的硫化速度,酸值高,则硫化时间延长,硫化延迟,反之则促进硫化。如果胶料中油品用量较小,油品的酸值不会对胶料的硫化速度产生明显影响;但油品用量较大,则会显著降低硫化速度,延长硫化时间,提高轮胎的生产成本。

(5) 油品的精制工艺对环保橡胶油的碳型有较大的影响。减三线加氢精制环保油的C_A达到了20%以上,同时仍保持了较高的C_N和较低的C_P,这种碳型结构有利于提高环保油与橡胶的相容性。减三线溶剂精制环保油和减四线环保油的C_A也达到了19%,其中减三线溶剂精制环保油的C_N较高, C_P较低,保持了环烷油的特点,与橡胶的相容性较好;减四线环保油的C_N较低, C_P较高,这会导致其与橡胶的相容性下降。

2.2 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用性能

2.2.1 硫化特性

填充环保油胶料的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出,在5种环保油胶料中,国内样品胶料的门尼粘度最大,国外样品胶料的门尼松弛面积最小。这可能是添加环保油胶料的门尼粘度与油品的C_A有一定关系, C_A越大,环保油与橡胶的相容性越好,对混炼胶的软化性越强,胶料的门尼粘度越低。在以NR为主体材料的胎面胶配方中,相同油品用量下,添加C_A较高的油品可以获得

表3 填充环保油胶料的硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	61	62	64	69	62
门尼松弛面积	912	913	965	992	902
门尼焦烧时间(120℃)/min					
t_5	54.6	53.3	54.3	48.5	55.1
t_{35}	66.2	66.7	66.9	60.3	67.6
Δt_{30}	11.6	13.4	12.6	11.8	12.5
硫化仪数据(150℃)					
M_L /(dN·m)	8.08	7.29	7.63	7.64	6.90
M_H /(dN·m)	24.7	23.7	23.4	24.8	24.6
t_{10} /min	8.50	8.50	8.93	8.48	8.08
t_{90} /min	13.0	13.4	13.2	12.6	12.6
V_c /min ⁻¹	14.8	14.8	15.9	16.1	15.1

注:1[#]—5[#]配方分别为填充A、B、C、国内样品和国外样品的胶料(下同)。

更好的软化效果。门尼松弛面积的变化规律与门尼粘度基本一致,C_A越大,加工性能越好。值得注意的是,虽然减三线加氢精制环保油和减三线溶剂精制环保油的门尼粘度接近,但减三线溶剂精制环保油的门尼松弛面积较大,因此减三线加氢精制环保油比减三线溶剂精制环保油更适合在胎面胶配方中使用。

5种环保油填充胶料的门尼焦烧时间和硫化特性相差不大,能够满足轮胎加工安全性能的要求。

2.2.2 物理性能

填充环保油硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,5种环保油填充硫化胶的物理性能基本相近。进一步比较发现,添加减三线

表4 填充环保油硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	63	63	62	62	63
100%定伸应力/MPa	5.02	5.10	5.08	5.04	5.09
300%定伸应力/MPa	15.6	15.1	15.4	15.2	15.8
拉伸强度/MPa	25.5	25.0	24.6	24.3	25.3
拉伸伸长率/%	551	536	552	562	550
拉伸永久变形/%	12	12	13	14	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	112	111	113	111	113
回弹值/%	59	59	59	59	58
100℃×24 h老化后					
邵尔A型硬度/度	67	64	66	65	66
拉伸强度/MPa	23.5	23.5	21.7	23.2	23.2
拉伸强度变化率/%	-8	-6	-12	-12	-8
拉伸伸长率/%	448	376	417	439	458
拉伸伸长率变化率/%	-13	-30	-25	-22	-17

加氢精制环保油和国外样品硫化胶的拉伸强度略高于减三线溶剂精制环保油硫化胶,减三线溶剂精制环保油硫化胶的拉伸强度又略高于减四线环保油和国内样品硫化胶。试验表明,环保油的C_A和C_N高则对硫化胶的拉伸强度有利。

5种环保油填充硫化胶的耐老化性能优劣顺序依次为:国外样品(或减三线加氢精制环保油)、减三线溶剂精制环保油(或国内样品、减四线环保油)。试验表明,环保油的C_A高则对胶料的耐老化性能有利。

2.2.3 耐磨性能、抗切割性能和压缩生热

填充环保油硫化胶的耐磨性能、抗切割性能和压缩生热如表5所示。

表5 填充环保油硫化胶的耐磨性能、抗切割性能和压缩生热

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
阿克隆磨耗量/cm ³	0.357	0.367	0.368	0.366	0.338
质量损失率/%	2.43	2.45	2.42	2.43	2.48
压缩生热试验 ¹⁾					
终动压缩率/%	17.1	16.2	16.5	15.0	17.2
温升/℃	20.5	20.6	20.2	19.2	20.8
永久变形/%	3.2	3.2	2.9	2.4	3.2

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,恒温室温度 55℃。

从表5可以看出,5种环保油填充硫化胶的耐磨性能基本在同一水平上。但仔细分析来看,添加国外样品硫化胶的耐磨性能最好,减三线加氢精制环保油硫化胶次之,减三线溶剂精制环保油、减四线环保油和国内样品硫化胶的耐磨性能相近。

5种环保油填充硫化胶的抗切割性能无明显差异。

在5种环保油硫化胶中,国内样品硫化胶的压缩疲劳温升最低,且终动压缩率和永久变形也最小,减四线环保油硫化胶次之,减三线溶剂精制环保油硫化胶和减三线加氢精制环保油硫化胶相近,国外样品硫化胶的压缩疲劳温升最高。油品的C_A高,则会使硫化胶在受外力作用下内部分子之间的摩擦力增大,导致生热高。

2.2.4 滚动阻力和耐屈挠性能

填充环保油硫化胶的滚动阻力和耐屈挠性能如表6所示。

表6 填充环保油硫化胶的滚动阻力和耐屈挠性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
滚动阻力性能					
滚动阻力/(J·r ⁻¹)	1.61	1.59	1.61	1.51	1.65
动态变形/mm	1.89	1.83	1.88	1.95	1.89
动态生热/℃	13.9	13.9	13.8	13.1	15.6
耐屈挠性能					
3级裂口次数×10 ⁻⁴	7.5	12	12	10.5	9
6级裂口次数×10 ⁻⁴	10.5	15	19.5	15	15

从表6可以看出,在5种环保油硫化胶中,国内样品硫化胶的滚动阻力最小,国外样品硫化胶最大,其他3种环保油硫化胶的滚动阻力相近。油品的C_A高,则对硫化胶的滚动阻力性能不利。

5种环保油填充硫化胶的耐屈挠性能优劣顺序为:减四线环保油、减三线溶剂精制环保油、国内样品、国外样品、加氢精制环保油。5种填充硫化胶的耐屈挠性能均能满足轮胎胎面胶的性能要求。

2.2.5 动态性能

填充环保油硫化胶的动态性能如表7所示。表中tanδ为损耗因子,E''为损耗模量。

通常以0℃时的tanδ表征胎面胶的湿牵引性与湿操纵性,其值越大,性能越好;以25℃时的tanδ表征胎面胶的干牵引性,其值越大,性能越好;以60℃时的tanδ表征胎面胶的滚动阻力,其值越小,性能越好;以80℃时的tanδ表征胎面胶的生

表7 填充环保油硫化胶的动态性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
tanδ					
0℃	0.397	0.376	0.353	0.308	0.406
25℃	0.356	0.337	0.334	0.287	0.360
60℃	0.349	0.342	0.344	0.326	0.356
80℃	0.334	0.330	0.323	0.276	0.352
E''×10 ⁻⁸ /MPa	267.7	271.1	271.9	284.4	265.6

热和高速性能,其值越小,性能越好。

从表7可以看出,5种环保油硫化胶的滚动阻力、耐磨性能和生热性能的变化规律均与采用其他方法测试的结果基本相近。另外,5种环保油硫化胶的抗湿滑性能优劣顺序依次为:国外样品、减三线加氢精制环保油、减三线溶剂精制环保油、减四线环保油、国内样品。

综合来看,油品的C_A高,则对硫化胶的耐磨性能和抗湿滑性能有利,但对滚动阻力和生热性能不利。

3 结论

中海油的3种环保油均可用于全钢载重子午线轮胎胎面胶,其中减三线加氢精制环保油可使胶料具有最佳的综合性能,且与国外样品性能最为接近;减三线溶剂精制环保油胶料的综合性能次之,减四线环保油略差,但优于国内样品。

收稿日期:2015-08-15

Application of New Environment-friendly Oil in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

QIN Kai, YU Miao, JIANG Yunping, CHEN Hong, LUO Zhixiang

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The application performance of three kinds of naphthenic oils in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated and compared to two kinds of domestic and imported typical products. These three naphthenic oils all met the requirements of environmental regulation. The comprehensive performance of the vulcanizate filled with hydrogenated refined oil from the third vacuum fraction was the best and the most close to the vulcanizate filled with imported product. The comprehensive performance of the vulcanizate filled with solvent refined oil from the third vacuum fraction was also good. The comprehensive performance of the vulcanizate filled with the environment-friendly oil from the fourth vacuum fraction was also better than that of the vulcanizate filled with domestic product.

Key words: environment-friendly rubber oil; truck and bus radial tire; tread compound