

环保油在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用

贾颖华, 赵 颖, 赵冬梅

(北京首创轮胎有限责任公司, 北京 102400)

摘要:研究环保油残余芳烃提取物(RAE)等量替代芳烃油在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用情况。结果表明:在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中采用 RAE 等量替代芳烃油,胶料的交联密度减小,门尼焦烧时间和 t_{90} 略有延长;硫化胶的物理性能变化不大,均满足生产要求;胶料的加工性能与采用芳烃油的胶料差异很小,无需调整混炼工艺,后续加工过程中亦未出现异常情况;成品轮胎充气外缘尺寸、耐久性能和高速性能均满足国家标准要求。虽然采用 RAE 等量替代芳烃油后胶料成本有所增大,但相应胶料和成品轮胎满足 REACH 法规要求,具有综合环保成本优势。

关键词:环保油;芳烃油;半钢子午线轮胎;胎面胶;胎侧胶

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)11-0677-04

近年来,随着轮胎工业的快速发展,特别是轿车子午线轮胎及轻型载重轮胎产量的不断提高,芳烃油已成为加工过程中重要的软化剂。芳烃油成本低,与橡胶相容性好,加工性能好,但其中的多环芳烃化合物(PAHs)对操作工人造成了直接伤害,并且随着轮胎的使用 PAHs 会散发到自然环境中,对土壤和水生生物等产生危害,严重污染了自然环境。随着人类环保意识的不断提高,许多国家颁布了有关“环保清洁生产”的相关法律法规。欧盟已于 2010 年 1 月 1 日实施了 REACH 法规^[1],其中欧盟 2005/69/EC 指令明确规定如果填充油中苯并(a)芘(BaP)质量分数超过 1×10^{-6} ,或 16 种 PAHs 的总质量分数超过 1×10^{-5} ,则不得投放市场或用来生产轮胎或轮胎部件,该指令现归于 REACH 法规(1907/2006/EC)附件 X VII 第 50 条,适用于欧盟境内生产或进口轮胎。日本已于同一时间开始执行此法规,美国也将颁布类似法规。

为了保护环境和适应市场需求,环保油替代芳烃油已成为轮胎行业发展的必然趋势。目前,被认为符合 2005/69/EC 指令要求的环保油主要

有石蜡油、中度溶剂抽提物(MES)、处理芳烃油(TDAE)和残余芳烃提取物(RAE)^[2]。石蜡油主要成分为链烷烃,芳烃所占比例很小,饱和度高,与橡胶的相容性差,加工性能欠佳,且成本较高。MES 为石蜡基馏分经溶剂中度精制或中度加氢精制而成,饱和度较高,芳烃所占比例约为 10%,成本也较高。此外石蜡油和 MES 的性质与芳烃油相差较大,若要替代芳烃油需对现有配方及生产工艺进行较大调整。目前石蜡油基本不被轮胎企业使用,MES 也仅有少量轮胎企业在小范围内使用,在轮胎配方中芳烃油一般用 TDAE 或 RAE 替代,TDAE 价格高于 RAE,会导致成本增幅过大,因此 RAE 是最理想的替代品。

本工作研究环保油 RAE 替代芳烃油在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;SBR,牌号 1723 和 1502,中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂产品;BR,牌号 9000,中国石化燕山石油化工股份有限公司产品;炭黑 N375 和 N330,山东华东橡胶材料有限公司产品;RAE,法国道达尔公司产品。

作者简介:贾颖华(1985—),女,河北河间人,北京首创轮胎有限责任公司工程师,硕士,主要从事子午线轮胎配方设计及原材料应用管理工作。

1.2 配方

1.2.1 胎面胶

生产配方:SBR1723 68.75(充18.75份油),SBR1502 50,炭黑 N375 78,芳烃油 13,硫黄 2,其他 13。

试验配方:采用RAE等量替代芳烃油,其余同生产配方。

1.2.2 胎侧胶

生产配方:NR 50,BR 50,炭黑 N330 55,芳烃油 10,硫黄 2,其他 22。

试验配方:采用RAE等量替代芳烃油,其余同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

F370型密炼机和XY-4S1730A型压延机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;BT-XJY-S450ZL05型双螺杆挤出机,桂林华工百川科技有限公司产品;QLB-Q450型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;GT-TCS-2000型电子拉力机和DIN磨损试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;MDR2000E型硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;轮胎耐久/高速试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品。

1.4 混炼工艺

按照公司正常生产时的混炼工艺进行混炼。胎面胶采用三段混炼工艺,一、二段混炼在F370型密炼机中进行,一段混炼工艺为生胶、炭黑、小料 $\xrightarrow{105\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 油 $\xrightarrow{125\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 清扫 $\xrightarrow{145\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶;二段混炼工艺为一段混炼胶、剩余炭黑 $\xrightarrow{120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 清扫 $\xrightarrow{140\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。三段混炼在F270型密炼机中进行,混炼工艺为二段混炼胶、硫黄和其余小料 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 排胶。

胎侧胶采用二段混炼工艺,一段混炼在F370型密炼机中进行,混炼工艺为生胶、炭黑、小料 $\xrightarrow{110\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 油 $\xrightarrow{120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 清扫 $\xrightarrow{135\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶;二段混炼在F270型密炼机中进行,混炼工艺为一段混炼胶、硫黄和其余小料 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 排胶。

1.5 性能测试

芳烃油和RAE的理化性质按照企业标准进

行测试;胶料性能和成品轮胎性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

芳烃油以苯环不饱和烃结构为主,是原油在传统溶剂精制过程中的副产品,含有大量稠环芳烃。芳烃油具有成本低、与橡胶相容性好、迁移小和工艺性能极佳的优点,但其含有的多环芳烃具有致癌性、致突变性和毒害性,对环境不利。RAE是芳烃油经过氢化反应的产物,拥有与芳烃油较为接近的芳烃含量,工艺性能与芳烃油相似,成本较TDAE低。

RAE和芳烃油的理化性质如表1所示。

表1 RAE和芳烃油的理化性质

项 目	RAE		芳烃油	
	实测值	企业标准	实测值	企业标准
外观	黑绿色粘稠液体	与认可样品相同	黑黄色粘稠液体	与认可样品相同
密度(23℃)/ (Mg·m ⁻³)	0.976	0.960~0.990	1.005	1.000~1.025
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)				
60℃	—	—	120	91~172
80℃	197	150~300	—	—
99℃	80	65~88	17.5	14.0~20.2
粘重常数	0.907	0.850~0.950	0.963	0.958~1.000
水分质量分数×10 ²	0	≤0.30	0	≤0.30
灰分质量分数 ¹⁾ ×10 ²	0.04	≤0.25	0.05	≤0.25
BaP质量分数×10 ⁶	—	≤1 ²⁾	235	无要求
PAHs质量分数×10 ⁶	1.55	≤10 ²⁾	1 779	无要求

注:1)550℃;2)REACH法规要求。

从表1可以看出,RAE的密度和粘重常数均比芳烃油小,运动粘度比芳烃油大,因此理论上RAE油罐的温度应高于芳烃油油罐,否则易使油品粘度增大,从而导致油品输送和称量困难。实践表明将RAE油罐温度设置为80℃可满足正常生产要求。

从表1还可以看出,RAE的BaP和PAHs含量均满足REACH法规的要求。

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:与生产配方相比,试验配方

表 2 胶料的硫化特性

项 目	胎面胶		胎侧胶	
	试验配方	生产配方	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)				
100 ℃]	60	68	47	49
门尼焦烧时间				
(127 ℃)/min	25.6	22.6	32.1	30.4
硫化仪数据 ¹⁾				
M _L /(N·m)	2.82	3.46	2.42	2.90
M _H /(N·m)	13.08	18.89	10.16	12.48
M _H —M _L /(N·m)	10.26	15.43	7.74	9.58
t ₁₀ /min	6.17	5.88	5.50	5.29
t ₉₀ /min	18.89	17.46	18.32	18.18

注:1)151 ℃×30 min。

胶料的门尼焦烧时间和 t_{10} 有所延长,表明试验配方胶料的加工安全性能优于生产配方胶料; M_H-M_L 略有减小,表明采用 RAE 的胶料交联密度有所减小,这是由于 RAE 会消耗部分硫化促进剂的缘故; t_{90} 略有延长,表明胶料硫化速度减慢,但降幅较小,不会影响轮胎整体硫化速度的匹配。

2.3 物理性能

采用 RAE 和芳烃油的胎面胶物理性能对比如表 3 所示。

表 3 胎面胶的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
密度(23 ℃)/(Mg·m ⁻³)	1.153	1.161
邵尔 A 型硬度/度	66	67
300%定伸应力/MPa	13.6	13.8
拉伸强度/MPa	19.8	19.9
拉断伸长率/%	463	438
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	35
回弹值(23 ℃)/%	31	29
DIN 磨耗指数	122.5	118.6

注:硫化条件为 151 ℃×30 min。

从表 3 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料的密度、邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度略有减小或基本不变,拉断伸长率、回弹值和 DIN 磨耗量略有增大,撕裂强度未发生变化。

采用 RAE 和芳烃油的胎侧胶物理性能对比如表 4 所示。

从表 4 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料的邵尔 A 型硬度和回弹值略有减小,300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度略有增大,屈挠裂口等级未发生变化。

表 4 胎侧胶的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
邵尔 A 型硬度/度	53	54
300%定伸应力/MPa	4.5	4.2
拉伸强度/MPa	18.8	18.4
拉断伸长率/%	806	794
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	74	72
回弹值(23 ℃)/%	41	42
30 万次屈挠裂口等级	A	A

注:同表 3。

对比表 3 和 4 可以看出,采用 RAE 的胶料物理性能总体变化不大,可满足正常生产需要,证明在轮胎配方中 RAE 是芳烃油的理想替代品。

2.4 加工性能

采用 RAE 的胶料在挤出和成型过程中未出现异常情况,成品轮胎无外观缺陷,但混炼时胶料较散,有碎块和不包辊现象,因此需要较长的塑炼时间。

2.5 成品性能

以采用试验配方胎面胶和胎侧胶试制的规格为 205/55R 16 的轿车子午线轮胎为例,进行室内成品性能试验,结果如表 5 所示。

表 5 成品轮胎性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
充气(220 kPa)外缘尺寸		
外直径/mm	632.5	632.6
断面宽/mm	212.3	212.5
耐久性能		
累计行驶时间/h	44	44
累计行驶里程/km	5 280	5 280
结束时轮胎状况	完好	完好
高速性能		
试验速度/(km·h ⁻¹)	270	270
累计行驶时间/min	60	60
结束时轮胎状况	完好	完好

从表 5 可以看出,试验轮胎的充气外缘尺寸、耐久性能和高速性能与生产轮胎相当,均满足国家标准要求。

2.6 成本分析

以 2013 年 6 月原材料市场价格计算,采用 RAE 等量替代芳烃油用于半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中,每千克胶料成本分别增加 0.14 和 0.13 元。但由于 RAE 不含致癌成分,环保性较好,相应胶料和成品轮胎能够通过欧盟 REACH

法规检测,产品得以顺利出口,因此采用 RAE 替代芳烃油用于半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶具有综合环保成本优势。

3 结论

(1)RAE 的理化性质满足欧盟 REACH 法规要求,与芳烃油存在一定差别。

(2)RAE 等量替代芳烃油用于半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中,胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 略有延长,硫化胶的物理性能变化不大,可满足正

常生产要求。

(3)以采用 RAE 的胎面胶和胎侧胶制得的轮胎成品性能与正常生产轮胎相当,均达到国家标准要求。

参考文献:

- [1] 杨树田,赵后鹏. 环保油 HJ-1 在全钢载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2012,32(1):38-41.
- [2] 于恩强,付玉娥,马景光,等. 国内环保轮胎橡胶油产品与市场现状[J]. 润滑油,2012,27(1):12-17.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Environment-friendly Oils in Tread and Sidewall Compound of Steel-belted Radial Tire

JIA Ying-hua, ZHAO Qi, ZHAO Dong-mei

(Beijing Capital Tire Co., Ltd, Beijing 102400, China)

Abstract: The application of environment-friendly oil RAE to replace aromatic oil in the tread and sidewall compound of steel-belted radial tire was studied. The results showed that, by using equal weight of RAE instead of aromatic oil, the crosslink density of the compound decreased, the Mooney scorch time and t_{90} slightly extended; the physical properties of the vulcanizates changed little and met the technical requirements; the processing performance changed little, and the mixing process didn't need any adjustment. The inflated peripheral dimension, endurance performance and high speed performance of the finished tire met the requirements of national standards. The production cost was increased with RAE, but the performance of the compound and finished tire met the requirement of REACH.

Key words: environment-friendly oil; aromatic oil; steel-belted radial tire; tread compound; sidewall compound

华南轮胎公司参加第九届俄罗斯国际汽车及配件展览会

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

2013 年 8 月 28—31 日,广州市华南橡胶轮胎有限公司(以下简称华南轮胎公司)远赴莫斯科参加第九届俄罗斯国际汽车及配件展览会。

本次展会吸引了 724 家企业参展,其中中国企业 328 家。华南轮胎公司不仅展出了 WANLI 和 SUNNY 两大品牌产品,还展出了 S-1086, S-1097 和 S-1063 等传统优势产品以及 H220, AS028 和 AS029 等新产品,吸引了来自俄罗斯及

独联体国家采购商的关注。

近年来,华南轮胎公司的雪地轮胎已在欧美市场铺开了渠道,并得到了很好的反响。针对俄罗斯气候冬长夏短的特点,该公司还将在现有轮胎规格上利用自身的技术优势开发更适合俄罗斯市场的产品。

通过本次展会,不仅让客户充分了解到华南轮胎公司的实力与品牌形象,同时也使该公司了解到最新的产品、市场以及竞争对手的信息,为该公司开发俄罗斯及独联体市场打下了良好的基础。

(广州市华南橡胶轮胎有限公司 王双双)