

环保橡胶软化剂 NAP10 在轮胎胎面胶中的应用

杨新华, 吕 贞, 臧明虹, 杨卫东

(中国石油克拉玛依石化公司 炼油化工研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要:研究新型环保橡胶软化剂 NAP10 在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中的应用, 并与进口产品进行对比。结果表明: 橡胶软化剂 NAP10 的各项理化性质均满足环保法令的要求; 以其等量替代进口产品用于斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中, 胶料的硫化特性和物理性能基本相当, 硫化胶的耐老化性能和滚动阻力性能较优, 耐磨性能略低, 抗湿滑性能相当。

关键词:环保橡胶软化剂; 斜交轮胎; 子午线轮胎; 胎面胶; 动态力学性能; 抗湿滑性能

中图分类号: TQ330.38⁺4; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)12-0725-04

橡胶软化剂按其来源不同可分为石油系、煤焦油系、松焦油系和脂肪油系填充油以及合成增塑剂。在轮胎胎面胶中主要使用石油系橡胶软化剂, 它包括芳烃油、环烷烃油、链烷烃油、机械油、重油、沥青油及石油树脂等。传统芳烃油是橡胶行业广泛使用的橡胶软化剂, 但其中多环芳烃化合物(PCA)的含量较高。早在 1994 年欧盟化学品分类与标示机构就将 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, 芳烃油是常用的橡胶软化剂, 而用于橡胶产品的芳烃油中 PCA 质量分数通常为 0.10~0.15, 因此芳烃油对人类健康的危害以及对环境的污染问题已引起各国的极大重视, 各大轮胎公司纷纷开展寻找芳烃油替代品的工作。2009 年以后欧洲市场禁用芳烃油, 米其林公司目前已完全停止使用芳烃油。美国和日本也都制定了限制在轮胎中使用芳烃油以及禁止在该区域销售使用或填充该类油品轮胎的时间表。欧盟环保指令 2005/69/EC 已于 2010 年 1 月 1 日起正式实施, 全面禁止将有毒芳烃油用于橡胶及轮胎生产中。

我公司为应对欧盟环保指令及 REACH 法规对轮胎用橡胶油中 PCA 含量限制的要求, 近几年也逐步开展了环保橡胶油的研发工作, 如利用丰富的环烷基原油资源和齐备的环烷油加工装置

开发出 NAP 系列环保橡胶软化剂。

本工作主要研究环保橡胶软化剂 NAP10 在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中的应用, 并与国外广泛使用的两种产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 3[#]烟胶片, 泰国产品。顺丁橡胶(BR), 牌号 9000, 中国石化北京燕山石油化工有限公司产品。乳聚丁苯橡胶(ESBR), 牌号 1500, 中国石化齐鲁石化公司产品。炭黑 N234 和 N326, 山东奥纳化工有限公司产品。环保橡胶软化剂: NAP10, 中国石油克拉玛依石化公司产品; 环烷基产品 A 和石蜡基产品 B, 进口产品。

1.2 试验配方

斜交轮胎胎面胶: NR 50, BR 50, 炭黑 N234 55, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 橡胶软化剂(变品种) 8, 防老剂 RD 1, 防老剂 4020 1, 防护蜡 1.5, 硫黄 1.2, 促进剂 NS 1。

子午线轮胎胎面胶: NR 70, BR 15, ESBR 15, 炭黑 N326 52, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 橡胶软化剂(变品种) 5, 防老剂 RD 1.5, 防老剂 4020 1.5, 防护蜡 1.5, 硫黄 1.2, 促进剂 NS 1。

1.3 主要设备和仪器

XK-100 型 152.4 mm 蒸汽加热开炼机, 江苏

作者简介:杨新华(1978—), 女, 新疆博乐人, 中国石油克拉玛依石化公司工程师, 硕士, 主要从事润滑油研究与开发工作。

常州橡塑有限公司产品;XSM-1/20~80 型橡塑试验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XLB-400×400 型蒸汽加热平板硫化机,青岛鑫城橡胶机械有限公司产品;GT-7080S2 型门尼粘度计,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪,上海德杰仪器设备有限公司产品;DXLL-10000N 型拉力试验机,上海化工机械四厂产品;JMH-76 型阿克隆磨耗试验机,江都市精艺实验机械有限公司产品;401B-A 型老化试验箱,上海优芯试验设备制造厂产品;DMA-VA3000 型动态粘弹试验机,法国 dB-Me-travib 公司产品;BM-Ⅱ型摆式摩擦因数测定仪,江苏省沭阳县公路仪器设备厂产品。

1.4 试样制备

采用橡塑试验密炼机(容量为 1 L),密炼机起始温度为 70 ℃,转子转速为 70 r·min⁻¹。按常规方法在蒸汽加热开炼机上加入生胶及配合剂进行混炼,辊筒速比为 1:1.4,前辊温度为(70±5) ℃,后辊温度为(70±5) ℃。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 145 ℃×40 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 理化分析

3 种橡胶软化剂的理化性质对比如表 1 所示。

从表 1 可以看出:利用低凝环烷基稠油生产的橡胶软化剂 NAP10 粘度较大,饱和烃含量较

表 1 3 种橡胶软化剂的理化性质对比

项 目	NAP10	产品 A	产品 B
粘度(100 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	23.30	16.67	19.35
密度(20 ℃)/(Mg·m ⁻³)	0.924 8	0.937 7	0.941 4
开口闪点/℃	241	221	271
PCA 质量分数	0.026 0	0.027 2	0.028 5
组成/%			
饱和烃	79.42	51.70	16.31
芳香烃	18.98	47.99	79.91
胶质和沥青质	1.60	0.31	3.78
碳型分布/%			
C _A ¹⁾	10.4	16.3	23.3
8 种 PAHs 总质量分数×10 ⁶	6.75	1.22	3.23
苯并(a)芘质量分数×10 ⁶	0.21	0.10	0.22

注:1)C_A 表示芳香烃的碳原子。

高;产品 B 是典型的石蜡基抽出油二次抽提的产物,其密度大,芳烃含量高,C_A 的比例达 23.3%;产品 A 的粘度适中,C_A 的比例为 16.3%。3 种橡胶软化剂的 PCA 质量分数均小于 0.03,8 种受限多环芳烃总质量分数小于 10×10⁻⁶,其中苯并(a)芘质量分数小于 1×10⁻⁶,均满足欧盟环保法令及 REACH 法规的要求。

2.2 硫化特性

3 种橡胶软化剂在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中的硫化特性如表 2 所示。

从表 2 可以看出,3 种橡胶软化剂在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中的硫化特性基本相当。

2.3 物理性能

3 种橡胶软化剂在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出:在斜交轮胎胎面胶中,采用橡胶软化剂 NAP10 的胶料的拉伸强度与产品 A 胶料相当,拉断伸长率和 100%定伸应力介于产

表 2 胶料的硫化特性

项 目	NAP10		产品 A		产品 B	
	斜交轮胎	子午线轮胎	斜交轮胎	子午线轮胎	斜交轮胎	子午线轮胎
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	57	44	59	44	58	44
门尼焦烧时间(120 ℃)/min						
t ₅	44	32	43	31	43	32
Δt ₃₀	6	4	6	4	6	4
硫化仪数据(145 ℃)						
M _L /(dN·m)	0.31	0.21	0.32	0.20	0.32	0.21
M _H /(dN·m)	1.83	1.55	1.82	1.52	1.83	1.50
t _{s1} /min	4.80	4.68	4.75	4.25	4.92	4.55
t ₉₀ /min	16.05	13.33	15.82	13.00	15.93	12.58

表 3 硫化胶的物理性能

项 目	NAP10		产品 A		产品 B	
	斜交轮胎	子午线轮胎	斜交轮胎	子午线轮胎	斜交轮胎	子午线轮胎
邵尔 A 型硬度/度	61	57	62	57	62	56
100%定伸应力/MPa	1.79	1.64	1.91	1.46	1.75	1.53
300%定伸应力/MPa	6.92	6.79	7.45	6.73	7.08	6.24
拉伸强度/MPa	21.36	22.94	21.65	24.48	22.42	24.74
拉断伸长率/%	689	674	656	690	692	749
拉断永久变形/%	14	15	12	15	13	16
回弹值/%	48	49	49	51	48	52
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	82	66	86	73	80	70
阿克隆磨耗量/cm ³	0.09	0.34	0.09	0.35	0.09	0.35
100℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+4	+3	+3	+3	+2	+4
拉伸强度变化率/%	-12	-5	-20	-12	-12	-15
拉断伸长率变化率/%	-35	-5	-31	-7	-29	-19
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25	0.58	0.26	0.56	0.22	0.45

品 A 和 B 胶料之间;在子午线轮胎胎面胶中,采用软化剂 NAP10 的胶料的拉伸强度稍低于进口产品胶料,但由于子午线轮胎胎面胶本身的拉伸强度较高,因此采用橡胶软化剂 NAP10 的胶料的拉伸强度也符合实际生产要求。

采用橡胶软化剂 NAP10 的胶料的撕裂强度在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中并没有表现出明显优势。在斜交轮胎胎面胶中的撕裂强度介于产品 A 和 B 胶料之间,而在子午线轮胎胎面胶中的撕裂强度略逊于进口产品胶料。

从表 3 还可以看出:采用橡胶软化剂 NAP10 的胶料的拉伸强度变化率总体最小,说明其耐老化性能最好;无论是在斜交轮胎还是在子午线轮胎胎面胶中,产品 B 胶料老化后的阿克隆磨耗量最小,说明采用产品 B 生产的轮胎最耐磨;橡胶软化剂 NAP10 胶料的阿克隆磨耗量在子午线轮胎胎面胶中最大,而在斜交轮胎胎面胶中则介于产品 A 和 B 胶料之间,总体而言,橡胶软化剂 NAP10 胶料的耐磨性能略低于进口产品。

2.4 动态力学性能和抗湿滑性能

动态粘弹性可以反映硫化胶的动态力学性能,橡胶软化剂品种对硫化胶的物理性能并没有太大影响,而对动态力学性能的影响却很大。对轮胎而言,0℃下的损耗因子(tanδ)可以表征轮胎的抓着力,此值越大,说明抓着力越大,抗湿滑性能越好;60℃下的 tanδ 可以表征轮胎的滚动阻力,此值越小,说明胶料的滚动阻力越小,车辆越省油。

3 种橡胶软化剂在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中的动态粘弹性及抗湿滑性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出,3 种橡胶软化剂胶料在 0 和 60℃下的 tanδ 值基本相当。与斜交轮胎胎面胶相比,子午线轮胎胎面胶中加入 ESBR 可提高胶料的抓着力,但同时也提高了滚动阻力,因此胶料的 tanδ 值同时增大。

硫化胶的抗湿滑性能受温度、速度和胶料硬度的影响,是润滑作用和动态粘弹性共同作用的结果,因而仅以动态粘弹性表征胶料的抗湿滑性

表 4 硫化胶的动态粘弹性及抗湿滑性能

项 目	NAP10		产品 A		产品 B	
	斜交轮胎	子午线轮胎	斜交轮胎	子午线轮胎	斜交轮胎	子午线轮胎
tanδ						
0℃	0.289	0.320	0.288	0.305	0.297	0.309
60℃	0.214	0.230	0.203	0.224	0.213	0.228
滚动阻力变形量/mm	1.52	1.53	1.57	1.55	1.66	1.54
抗湿滑摩擦因数	32	32	30	36	34	33

能是不完善的,还需要辅助测量抗湿滑摩擦因数。测试结果表明,在斜交轮胎胎面胶中,橡胶软化剂 NAP10 硫化胶的抗湿滑性能介于产品 A 与 B 胶料之间;而在子午线轮胎胎面胶中,橡胶软化剂 NAP10 硫化胶的抗湿滑性能略低于进口产品胶料。总体来说,无论是在斜交轮胎还是子午线轮胎胎面胶中,产品 B 均表现出较好的抗湿滑性能,与动态粘弹性数据一致。

从表 4 还可以看出,无论是在斜交轮胎还是子午线轮胎胎面胶中,采用橡胶软化剂 NAP10 的胶料的滚动阻力变形量均较小,说明采用橡胶软化剂 NAP10 生产的轮胎滚动阻力小,相对

省油。

3 结论

(1)橡胶软化剂 NAP10 的各项理化性质均满足欧盟及 REACH 法规的相关规定要求,属于环保型产品。

(2)在斜交轮胎和子午线轮胎胎面胶中,以橡胶软化剂 NAP10 等量替代进口产品,胶料的硫化特性和物理性能基本相当,硫化胶的耐老化性能和滚动阻力性能较优,耐磨性能略低,抗湿滑性能相当。

收稿日期:2012-06-16

Application of Environment-friendly Rubber Softener NAP10 in Tread Compound of Tire

YANG Xin-hua, LÜ Zhen, ZANG Ming-hong, YANG Wei-dong

(Research Institute of PetroChina Karamay Petrochemical Company, Karamay 834000, China)

Abstract: The application of a new type environment-friendly rubber softener NAP10 in the tread compound of bias and radial tires was investigated and compared to imported products. The results showed that, the physico-chemical properties of rubber softener NAP10 met the requirements of environmental laws; by using NAP10 instead of imported products by equal weight in the tread compound of bias and radial tires, the curing behavior and physical properties of compound was changed little, the aging property and rolling resistance property were good, the wear resistance decreased slightly, and the wet skid resistance changed a little.

Key words: environment-friendly rubber softener; bias tire; radial tire; tread compound; dynamic mechanical property; wet skid resistance

耐极低温氟橡胶入选“863”计划

中图分类号:TQ333.93 文献标志码:D

由内蒙古奥特普氟化学新材料开发有限公司(以下简称奥特普公司)自主研发的新型耐极低温度的氟橡胶工艺技术通过科技部专家组的评审,被列入 2013 年国家“863”重大科技计划,同时获得“863”项目支持资金 800 万元。

2013 年奥特普公司将利用支持资金启动相关项目,依托现有的年产 500 t 氟橡胶生胶、3 万 t 无水氢氟酸、500 t 三氟氯乙烯树脂以及 200 t 六氟乙烷生产装置,采用该技术生产新型预混胶和

混炼胶,推进科技成果的产业化。新技术将以公司生产的生胶为原料,添加硫化剂和促进剂,生成热稳定性高、耐腐蚀、耐油、耐老化和抗压变形的预混胶产品。

作为内蒙古氟化工行业的龙头企业,奥特普公司近年来先后投入 2 000 多万元建成了专业的氟化工研发平台,同时与中国科学院、上海交通大学、内蒙古大学、内蒙古工业大学、上海有机氟材料研究所和江苏省氟化工新材料工程技术中心等单位建立了产学研合作关系。

(摘自《中国化工报》,2012-09-26)