



辽河石化环保橡胶填充油在不同补强体系 轿车轮胎胎面胶中的应用

孙井侠¹, 黄鹤¹, 刘海澄¹, 赵平², 聂万江², 耿新亭²

(1. 中国石油辽河石化分公司研究所, 辽宁 盘锦 124002; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:以芳烃油(DAE)替代品环保芳烃油(TDAE)和 DAE 做对比, 考察中国石油辽河石化分公司生产的 2 种环保橡胶填充油对不同补强体系轿车轮胎胎面胶性能的影响。结果表明, 填充辽河石化 2 种环保橡胶填充油的胶料性能与填充 TDAE 的胶料相近; 与填充 DAE 的混炼胶相比, 填充辽河石化环保橡胶填充油和 TDAE 的混炼胶门尼粘度较低, 焦烧时间较长, 操作安全性好, 硫化速度稍慢; 与填充 DAE 的硫化胶相比, 填充辽河石化环保橡胶填充油和 TDAE 的硫化胶压缩生热温升较低, 拉伸强度和耐热老化性能相近, 在苛刻条件下耐磨性能较好。

关键词:环保橡胶填充油; 环保芳烃油; 芳烃油; 轿车轮胎; 胎面胶; 炭黑; 白炭黑

在轮胎生产过程中普遍使用的高芳烃油含有致畸、致癌作用的多环芳烃类物质, 不仅对轮胎企业操作工人造成直接危害, 还随轮胎使用散发到环境中, 对土壤、水生生物产生危害, 严重污染环境。为此, 欧盟颁布了禁用芳烃油的指令, 并于 2010 年 1 月 1 日起正式实施, 美国、日本等国家也在积极跟进。因此, 芳烃油(DAE)替代产品的开发和应用研究引起世界范围的广泛重视。

国外已开发并生产出环保芳烃油(TDAE)等环保填充油产品, 在欧洲和美国等发达国家和地区的轮胎公司广泛使用。中国石油辽河石化分公司针对国内市场需求, 率先开发出 2 种环保橡胶填充油。为考察这 2 种环保橡胶填充油的应用性能, 辽河石化公司与北京橡胶工业研究设计院合作, 完成了这 2 种环保橡胶填充油在轿车轮胎面胶基本配方中的试验评价, 这 2 种产品显示出了较好的应用效果。为进一步优化该产品的应用, 发掘其潜在市场, 为开发 DAE 替代产品提供经验, 辽河石化分公司研究所委托北京橡胶工业研究设计院对这 2 种环保橡胶填充油进行轿车轮胎

胎面胶应用配方设计, 并对其性能做出综合评价。

本研究根据辽河石化分公司橡胶环保填充油的基本组成和性能, 设计了以 SBR1500 为主体材料、炭黑或/和白炭黑为补强体系的轿车轮胎胎面胶配方, 并以国外 TDAE 和国内仍广泛使用的 DAE 作对比, 考察辽河石化分公司 2 种环保橡胶填充油对胎面胶性能的影响, 为优化低滚动阻力高性能轿车轮胎胎面胶配方提供技术依据。

1 实验

1.1 主要原材料

环保橡胶填充油 LH1 和 LH2, 辽河石化分公司提供; TDAE, 国外公司提供。

1.2 试样制备

轮胎各部件胶料中胎面胶油用量较大, 故本研究对胎面胶进行试验, 考察橡胶环保填充油对炭黑或/和白炭黑补强体系胶料中性能的影响, 试验配方见表 1。

胶料初炼在美国 BARREL 公司 BR1600 型密炼机中进行, 终炼(加硫黄)在开炼机上进行。

表 1 胎面胶配方

份

组 分	配方编号											
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
SBR1500	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
BR9000	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
炭黑 N234	80	80	80	80	40	40	40	40	0	0	0	0
白炭黑	0	0	0	0	40	40	40	40	80	80	80	80
偶联剂 Si69	0	0	0	0	4	4	4	4	8	8	8	8
促进剂 D	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 6PPD	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
防老剂 RD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
LH1	25	0	0	0	25	0	0	0	25	0	0	0
LH2	0	25	0	0	0	25	0	0	0	25	0	0
TDAE	0	0	25	0	0	0	25	0	0	0	25	0
DAE	0	0	0	25	0	0	0	25	0	0	0	25
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
合计	218.0	218.0	218.0	218.0	222.5	222.5	222.5	222.5	227.5	227.5	227.5	227.5

1.3 性能测试

胶料门尼粘度和门尼松弛参数采用北京友深电子仪器有限公司 M200E 型门尼粘度计测试;胶料硫化特性采用 C2000E 型无转子硫化仪测试;硫化胶滚动阻力采用北京万汇一方科技发展有限公司的旋转功率损耗仪测定;硫化胶磨耗性能和抗湿滑性能采用荷兰 VMI 公司 LAT-100 型试验机(VMI LAT100 Dr. Grosch 系统)测定;混炼胶加工工艺性能采用美国阿尔法公司 RPA2000 型橡胶加工分析仪测定;其他各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 环保橡胶填充油的理化性能

3 种环保橡胶填充油的理化性能见表 2。

从表 2 可以看出,这 3 种油品的多环芳烃含量都满足不大于 3% 的欧盟环保指标要求,LH1 和 LH2 的多环芳烃含量相对较低;3 种油品粘度相近;LH2 的苯胺点与 TDAE 相同,LH1 苯胺点较高;LH1 和 LH2 的芳烃含量较小,分别为 13.2% 和 18.0%,但环烷烃含量较大。

表 2 3 种环保橡胶填充油的理化性能

项 目	LH1	LH2	TDAE
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	942.8	958.5	950.0
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	18.82	20.55	18.80
折光率 ND20	1.5165	1.5254	1.528
凝点/℃	17	-6	
苯胺点/℃	83	68	68
闪点(开)/℃	220	212	272
比折光指数(RI)	1.0451	1.0458	
粘重常数(VGC)	0.8704	0.8889	0.8880
碳型分析/%			
C _A	13.2	18.0	25.0
C _N	43.8	46.0	30.0
C _P	43.0	36.0	45.0
多环芳烃(PCA)含量/%	2.21	1.87	<2.5

注:C_A,C_N 和 C_P 分别为芳烃、环烷烃和石蜡烃含量。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 硫化特性

混炼胶硫化特性测试结果见表 3。

从表 3 可以看出,对于各种补强体系,环保橡胶填充油混炼胶的门尼粘度明显低于 DAE 混炼胶,门尼焦烧时间也较长,操作安全性能更好;在硫

表3 混炼胶硫化特性

项 目	配方编号											
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	55	58	58	68	54	53	60	77	65	75	79	94
门尼焦烧时间(120 °C)												
t_5 /min	44	45	47	37	28	31	28	20	34	24	24	17
t_{35} /min	51	51	53	42	38	43	35	24	44	30	30	21
硫化仪数据(151 °C)												
M_L /(N·m)	0.90	0.91	0.86	1.02	0.86	0.88	1.25	1.77	1.35	1.79	1.87	2.52
M_H /(N·m)	2.28	2.29	2.28	2.50	2.20	2.33	2.39	2.84	2.92	3.11	3.12	3.55
t_{10} /min	8.45	8.55	9.03	7.53	5.78	5.92	5.40	4.00	6.67	5.25	5.07	3.12
t_{50} /min	10.35	10.80	10.97	9.18	8.35	8.65	7.78	5.87	9.12	7.07	6.85	4.68
t_{90} /min	16.13	16.43	16.37	15.90	14.75	15.15	14.77	11.55	14.78	10.83	10.63	16.10

化仪数据中,环保橡胶填充油混炼胶的 M_L 和 M_H 小于 DAE 混炼胶, t_{10} , t_{50} 和 t_{90} 较长,硫化速度稍慢。

2.2.2 混炼性能

由于胎面胶补强填料用量较大,为使填料更好分散,填料分2次加入密炼机中;在密炼过程中

发现,填充 LH1 和 LH2 的胶料混炼升温较慢,负荷较低,而填充 TDAE 和 DAE 的胶料混炼升温较快,负荷较高。

2.2.3 流变性能

混炼胶的流变性能如图1~3所示。

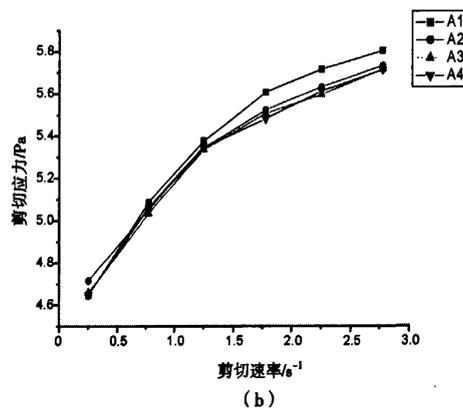
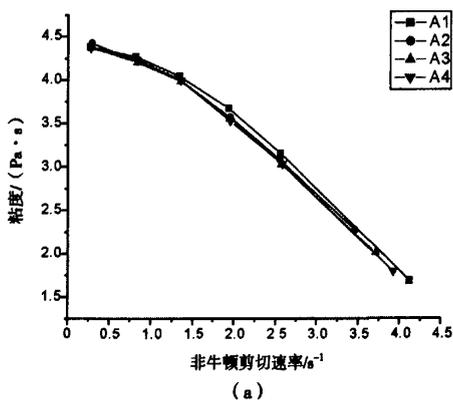


图1 炭黑混炼胶流变性能

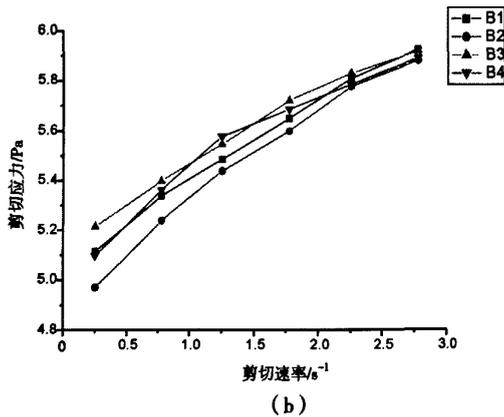
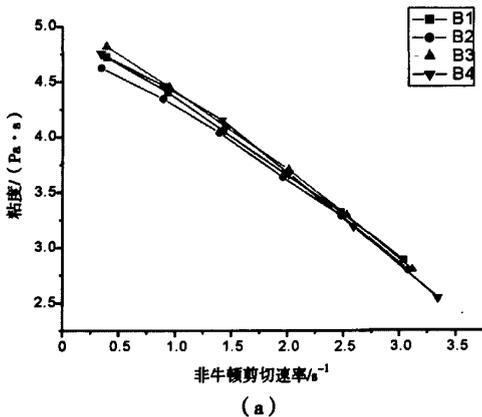


图2 炭黑/白炭黑混炼胶流变性能

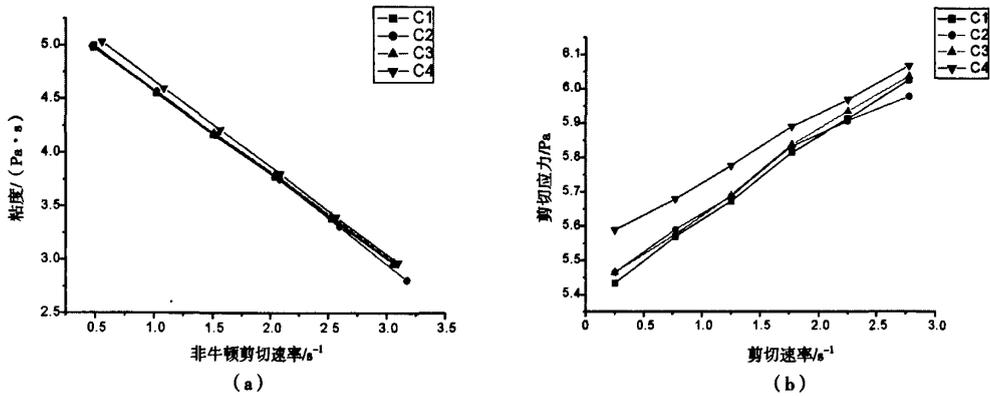


图3 白炭黑混炼胶流变性能

从图1~3可以看出,在炭黑胶料中,在相同的剪切速率下,填充 LH1 的胶料的剪切应力和粘度稍大于其它炭黑胶料;在炭黑/白炭黑并用胶料中,填充 TDAE 和 DAE 胶料的剪切应力和粘度较大;白炭黑胶料中,在相同的条件下填充 DAE 的胶料的剪切应力和粘度明显大于其它胶料。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶物理性能如表4所示。

从表4可以看出,环保橡胶填充油的硫化胶密度稍低于 DAE 硫化胶(这可能是环保橡胶填充油密度较小的原因),压缩生热温升较低,拉伸强度相近;在炭黑胶料,填充 DAE 的硫化胶硬度、拉断伸长率稍大,弹性稍低;在炭黑/白炭黑并用胶料和白炭黑胶料中,填充 DAE 的硫化胶拉

断伸长率较低,300%定伸应力较高。

2.3.2 耐热老化性能

硫化胶的耐热老化性能如表5所示(老化条件 100℃×48h)。

从表5可以看出,环保橡胶填充油硫化胶与 DAE 硫化胶的耐热老化性能相近。

2.3.3 耐磨性能

硫化胶耐磨性能表征其抵抗摩擦力对表面破坏而使其损耗的能力。橡胶的磨损比金属的磨损复杂得多,它不仅与使用条件、产品结构有关,而且与橡胶的其它力学性能和粘弹性能等物理-化学性能有密切的关系。采用不同的仪器、在不同测试条件下,橡胶的磨损测试结果也不相同。本研究采用 LAT-100 型试验机测试硫化胶耐磨性能,结果见表6。

表4 硫化胶物理性能

项 目	配方编号											
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
密度/(g·cm ⁻³)	1.16	1.16	1.16	1.17	1.18	1.18	1.18	1.20	1.20	1.20	1.20	1.21
邵尔 A 型硬度/度	70	69	69	72	70	70	68	70	73	71	69	71
100%定伸应力/MPa	2.84	2.80	2.69	2.94	2.88	2.68	2.64	2.88	3.10	2.98	2.76	3.02
300%定伸应力/MPa	11.90	11.90	11.10	11.30	10.90	10.60	10.90	11.90	11.20	12.10	12.30	13.40
拉伸强度/MPa	17.5	19.1	18.3	18.8	19.1	19.8	20.5	20.3	20.0	21.1	21.2	21.2
拉断伸长率/%	436	478	485	506	505	531	518	474	491	472	465	430
回弹值/%	32	32	32	30	35	35	37	37	41	44	42	42
压缩生热试验												
温升/℃	61.9	62.0	62.3	70.4	57.7	57.3	57.2	58.5	45.0	44.8	44.8	45.5
永久变形/%	12.8	13.2	11.7	13.0	12.7	12.3	12.3	10.5	8.1	8.3	6.9	7.2

表5 硫化胶耐热老化性能

项 目	配方编号											
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
老化前拉伸强度/MPa	17.5	19.1	18.3	18.8	19.1	19.8	20.5	20.3	20.0	21.1	21.2	21.2
老化后拉伸强度/MPa	15.4	19.2	17.5	16.3	19.3	18.7	19.2	18.6	18.1	17.9	17.9	17.1
老化后拉伸强度变化率/%	-12.0	+0.5	-4.4	-13.3	+1.0	-5.6	-6.3	-8.4	-9.5	-15.2	-15.6	-19.3
老化前拉伸率/%	436	478	485	506	505	531	518	474	491	472	465	430
老化后拉伸率/%	230	299	300	312	325	318	314	317	280	263	272	250
老化后拉伸率变化率/%	-47.2	-37.4	-38.1	-38.3	-35.6	-40.1	-39.4	-33.1	-43.0	-44.3	-41.5	-41.9

表6 硫化胶耐磨性能

项 目	配方编号											
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
综合条件磨耗量/(g·km ⁻¹)	0.1352	0.1398	0.1323	0.1360	0.1195	0.1352	0.1343	0.1162	0.1121	0.0915	0.0927	0.1022
综合条件磨耗量指数	132.25	136.81	129.39	133.10	116.88	132.25	131.35	113.70	109.66	89.52	90.66	100.00
苛刻条件磨耗量/(g·km ⁻¹)	0.6648	0.6401	0.6387	0.7129	0.7501	0.7554	0.7517	0.7678	0.6814	0.6652	0.6985	0.7778
苛刻条件磨耗量指数	85.47	82.29	82.11	91.65	96.43	97.12	96.65	98.71	87.60	85.53	89.80	100.00

从表6可以看出,使用环保橡胶填充油替代DAE后,硫化胶在综合条件下的磨耗量变化不大,但在苛刻条件下的磨耗量则有较明显减小。

2.3.4 抗湿滑性能

硫化胶抗湿滑性能采用LAT-100型试验机测试,这是比较直观的抗湿滑性能测试方法,试验使用的摩擦盘为Corundum 180,负载为75 N,速度为6 km·h⁻¹,温度为20℃,抗湿滑性能用侧力因数(μ)表示,测试结果见表7。表中 $\mu = F_s/F_L$,式中 F_s 是侧滑力, F_L 是负荷。

表7 硫化胶抗湿滑性能

配方号	μ	配方号	μ
A1	0.7976	B3	0.8893
A2	0.7817	B4	0.8838
A3	0.7804	C1	0.9462
A4	0.7665	C2	0.9291
B1	0.8972	C3	0.9467
B2	0.8876	C4	0.9790

从表7可以看出,在炭黑胶料中,环保橡胶填充油硫化胶的抗湿滑性能好于DAE硫化胶;随着白炭黑用量增大,硫化胶的抗湿滑性能明显改善。

2.3.5 滚动阻力

硫化胶滚动阻力用旋转功率损耗仪测定,结果见表8。

表8 硫化胶滚动阻力

配方号	损耗功率/(J·r ⁻¹)	配方号	损耗功率/(J·r ⁻¹)
A1	2.28	B3	1.99
A2	2.33	B4	2.01
A3	2.39	C1	1.54
A4	2.26	C2	1.48
B1	2.04	C3	1.41
B2	2.00	C4	1.36

从表8可以看出,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的损耗功率降低,滚动阻力变小;填充油品种对硫化胶滚动阻力的影响不大。

2.4 橡胶加工分析仪试验

2.4.1 大应变扫描

RPA2000型橡胶加工分析仪对混炼胶的大应变扫描结果如图4~6所示(试验条件:温度100℃,频率0.1 Hz)。

从图4~6可以看出,在炭黑胶料中,填充DAE的混炼胶tan δ 值大,炭黑分散性较好;在炭黑/白炭黑并用胶料中,填充LH1和LH2的混炼胶tan δ 值较大,炭黑分散性较好;在白炭黑胶料中,填充DAE的混炼胶tan δ 值较小,炭黑分散性稍差。

2.4.2 频率扫描

RPA2000型橡胶加工分析仪对混炼胶的频率扫描结果如图7~9所示(测试条件:温度100℃,

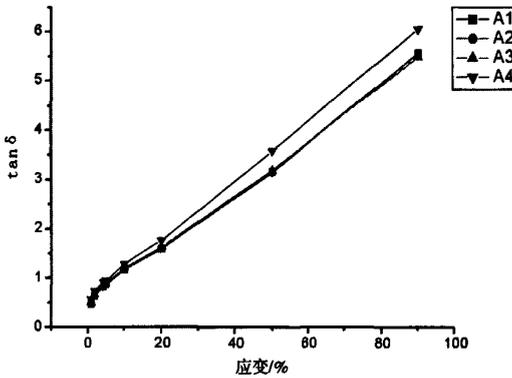


图4 炭黑混炼胶大应变扫描结果

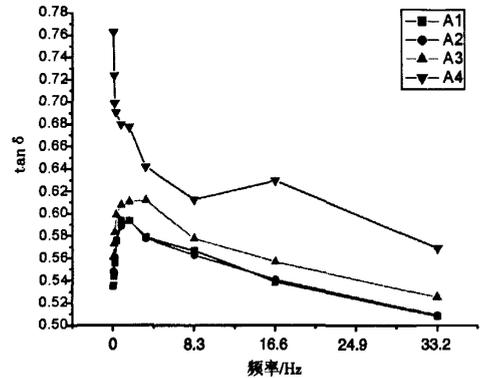


图7 炭黑混炼胶频率扫描结果

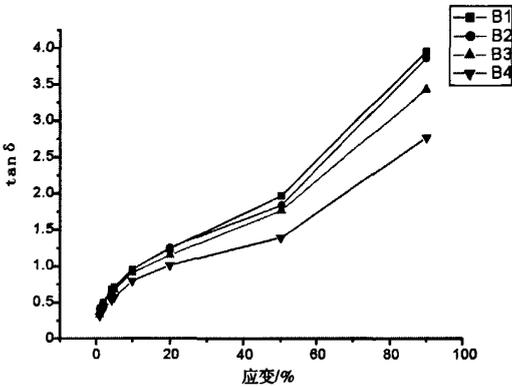


图5 炭黑/白炭黑混炼胶大应变扫描结果

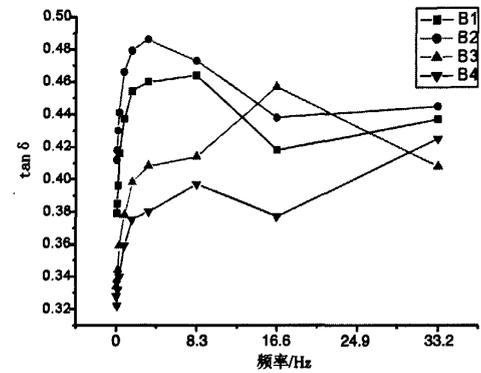


图8 炭黑/白炭黑混炼胶频率扫描结果

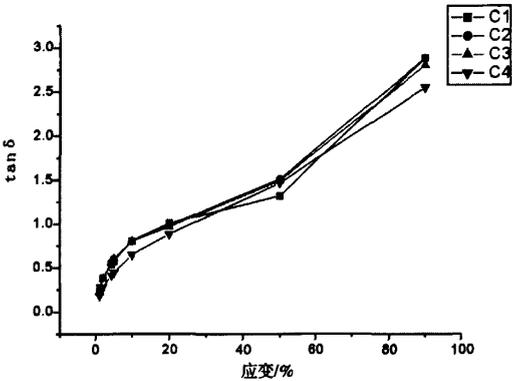


图6 白炭黑混炼胶大应变扫描结果

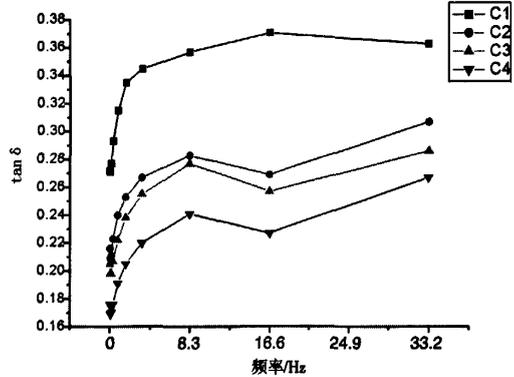


图9 白炭黑混炼胶频率扫描结果

应变 6.08%)。

从图7~9可以看出,在炭黑胶料中,填充DAE的混炼胶 $\tan\delta$ 值大,流动性能好;在炭黑/白炭黑并用胶料中,填充LH1和LH2的混炼胶 $\tan\delta$ 值较大,流动性能好;在白炭黑胶料中,填充DAE的混炼胶 $\tan\delta$ 值较小,流动性能稍差。

2.4.3 硫化特性

RPA2000型橡胶加工分析仪对混炼胶硫化特性测试结果如表9所示。

从表9可以看出,3种环保橡胶填充油的硫化特性相近,填充LH1,LH2和TDAE的混炼胶的硫化速度要稍慢于填充DAE的胶料,这与前

表9 RPA2000型橡胶加工分析仪测试的混炼胶硫化特性

项 目	配方编号											
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
$M_L/(N \cdot m)$	1.40	1.44	1.47	2.11	1.33	1.24	1.33	1.81	1.54	1.95	2.08	2.46
$M_H/(N \cdot m)$	7.91	7.94	8.07	10.12	7.32	6.86	6.66	7.10	10.47	9.35	8.85	8.24
t_{S1}/min	4.42	4.84	4.87	4.54	3.01	3.42	3.02	2.66	2.82	2.39	2.36	1.67
t_{S2}/min	5.41	5.82	5.88	5.34	3.80	4.32	3.84	3.41	3.53	2.97	2.95	2.05
t_{10}/min	3.56	4.08	3.95	4.28	2.58	2.88	2.53	2.24	2.69	2.19	2.12	1.49
t_{30}/min	5.35	5.79	5.87	5.58	3.65	4.06	3.52	3.09	3.89	3.08	2.96	1.95
t_{60}/min	7.10	7.57	7.54	7.10	5.26	5.80	5.05	4.48	5.40	4.35	4.11	2.93
t_{90}/min	11.26	11.86	11.51	10.78	9.11	10.04	8.80	7.96	10.23	8.56	7.77	8.20

面的测试结果是相符的。

3 结论

(1) 填充环保橡胶填充油 LH1, LH2 和 TDAE 的混炼胶门尼粘度低于填充 DAE 的混炼胶, 门尼焦烧时间较长, 操作安全性能更好; 在硫化仪数据中, 填充环保橡胶填充油 LH1, LH2 和 TDAE 的混炼胶 M_H 和 M_L 小于填充 DAE 的混炼胶, 硫化速度稍慢。

(2) 填充环保橡胶填充油 LH1, LH2 和

TDAE 的硫化胶密度稍小于填充 DAE 的硫化胶, 压缩生热温升值较低, 拉伸强度和耐热老化性能相近。

(3) 使用环保橡胶填充油 LH1, LH2 和 TDAE 替代 DAE 后, 硫化胶在综合条件下的磨耗量变化不大, 但在苛刻条件下的磨耗量明显改善; 在炭黑胶料中, 使用环保橡胶填充油 LH1, LH2 和 TDAE 的硫化胶抗湿滑性能优于使用 DAE 的胶料, 随着白炭黑用量的增大, 硫化胶的抗湿滑性能明显改善。

风神营销积分增值系统(AMVA)正式上线运行

日前, 行业首创、拥有完全自主知识产权的风神营销积分增值系统(AMVA)正式上线运行。该系统于2009年12月31日经国家版权局审核批准, 获得了国家计算机软件著作权登记证书。这标志着风神轮胎股份有限公司信息化建设取得了又一重大突破, 实现了营销模式由传统的“推式营销”向“推拉结合营销”的方式转变。

风神营销积分增值系统(AMVA)是由风神公司自主开发的针对一级经销商、二级经销商和广大终端用户的服务性网络平台。该系统包括: 积分增值系统和业务数据管理系统。通过使用该软件, 可以使轮胎经销商及终端用户在销售和购买轮胎产品时实现积分增值。同时, 通过业务数据管理系统中的轮胎出入库管理系统和退赔管理子系统还可以为经销商提供详细的产品库存和销

售情况, 使经销商足不出户就可以实时掌握库存轮胎的规格、数量、批次及每条售出轮胎的规格、胎号及所安装车型的详细信息, 实现了经销商对下级客户信息的精细化管理。而通过退赔管理功能, 使零售商、一级代理商的产品质量信息在第一时间就反馈回企业, 实现了一级经销商、二级经销商与企业对产品信息、质量信息、政策信息的及时对接和反馈。对于风神公司缩短质量信息反馈时间, 进一步改进产品质量, 建立完善的产品质量预警机制起到良好的支撑作用。

根据公司系统平台的数据统计, 截至2010年5月, 已完成31家一级经销商、104家二级经销商的系统安装, 经过前期测试, 系统运行安全稳定, 目前积分兑换系统已面向终端客户开放。

朱豫东