

环烷油在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用

张继伟,李小光,刘义旗,宋晓丽
(风神轮胎股份有限公司,河南 焦作 454003)

摘要:研究进口重质环烷油V700和环烷油810在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明:重质环烷油V700的芳烃含量和运动粘度大,与极性橡胶相容性好,管道输送温度在70℃以上;与环烷油810胎侧胶相比,重质环烷油V700胎侧胶的门尼粘度、硫化特性、物理性能和耐疲劳性能相当;-20~+70℃时的损耗因子略小;用重质环烷油V700胎侧胶试制的半钢子午线轮胎高速性能和耐久性能符合国家标准要求,环保性能好;重质环烷油V700性价比较高。

关键词:环烷油;胎侧胶;半钢子午线轮胎;运动粘度;动态力学性能;高速性能;耐久性能

中图分类号:TQ330.38⁺4;U463.341⁺4 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)11-33-04

随着欧盟对轮胎环保要求日益严苛,轮胎企业纷纷采用环保型软化剂替代多环芳烃。目前常见的环保型软化剂多为环保芳烃油(TDAE)和环烷油。由于环烷烃极性比链烷烃极性大,环烷油对强极性的天然橡胶(NR)和丁苯橡胶具有较好的相容性;同时,环烷油具有饱和的环状碳链结构,且环状碳链上通常连接饱和支链,这使得环烷油既具有芳烃油的性质,又不含毒性物质^[1],因此应用较广。目前我国市场上的环烷油多为进口产品,本工作研究两种进口环烷油在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化燕山石化公司产品;炭黑N330,龙星化工股份有限公司产品;重质环烷油,牌号V700,进口产品;环烷油,牌号810,进口产品。

1.2 配方

配方见表1。

1.3 主要设备与仪器

BR1600型1.57 L密炼机,美国法雷尔公司产品;GK400和GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;Φ160 mm×320 mm开炼机,广东湛江机械厂产品;MDR2000型无转子硫化仪

表1 配方			份
组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	
NR	20	20	
BR	80	80	
炭黑N330	60	60	
重质环烷油V700	5	0	
环烷油810	0	5	
硫黄	1.8	1.8	
促进剂NS	1.5	1.5	
其他	17	17	

和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;140 t平板硫化机,上海橡胶机械一厂产品;万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;动态力学性能分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在1.57 L密炼机中进行,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣^{40s}→小料→炭黑→压压砣^{40s}→环烷油→压压砣^{40s}→清扫→排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通→下片→停放8 h。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料分3段混炼。一段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料→炭黑→压压砣^{20s}→环烷油→压压砣^{20s}→压压砣^{25s}→排胶→停放8 h。二段混炼在GK400型密炼机中进行,初始转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→压压砣^{25s}→转子转速调为55 r·min⁻¹→硫黄和促进

作者简介:张继伟(1985—),男,河南新乡人,风神轮胎股份有限公司助理工程师,学士,主要从事轮胎配方设计工作。

剂→压压砣^{30s}→转子转速调为40 r·min⁻¹→排胶,停放8 h。三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为25 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶→压压砣^{25s}→压压砣^{25s}→压压砣^{20s}→排胶→停放8 h。

1.5 性能测试

胶料动态力学性能采用DMA仪测试,温度为-60~+80℃,升温速率为3℃·min⁻¹,频率为11 Hz,应变为0.2%。

胶料环保性能按照ISO 21461:2012《橡胶——硫化橡胶复合物中油芳香性的测定》进行测试,用核磁共振仪(NMR)测定多环芳烃的湾区氢。

胶料其他性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

两种环烷油的理化性能见表2。表中,PCA为稠环芳烃,PAHs为多环芳烃,C_A为芳碳率,C_N为环烷碳率,C_P为链烷碳率。从表2可以看出:重质环烷油V700的运动粘度远大于环烷油810,倾点远高于环烷油810,这与其原油的重质环烷基组分较多有关,因此重质环烷油V700的输送管道需配备加热装置加热到70℃;两种环烷油的PCA质量分数均小于0.03,8种PAHs含量小于10 mg·kg⁻¹,满足环保要求。

从表2还可以看出,与环烷油810相比,重质环烷油V700苯胺点较高,C_A较大,说明其芳烃含量较大,与极性橡胶相容性较好^[1]。

表2 两种环烷油的理化性能

项 目	重质环烷油V700	环烷油810
密度/(Mg·m ⁻³)	0.948	0.903
运动粘度×10 ⁶ /(m ² ·s ⁻¹)		
40℃	936.0	22.5
100℃	29.0	3.8
苯胺点/℃	87	74
闪点/℃	250	171
倾点/℃	-3	-45
折光率n _D ²⁰	1.523 0	1.494 6
PCA质量分数×10 ²	2.8	2.0
苯并[a]芘含量/(mg·kg ⁻¹)	0.12	0
8种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	3.374	0
碳型分析/%		
C _A	20	11
C _N	34	42
C _P	46	47

2.2 小配合试验

2.2.1 胶料性能

小配合试验胶料性能见表3。从表3可以看出,与添加环烷油810的2[#]配方胶料相比,添加重质环烷油V700的1[#]配方胶料300%定伸应力较小,拉断伸长率略大,其他物理性能以及门尼粘度、硫化特性、耐疲劳性能、耐热老化性能基本相当。

表3 小配合试验胶料性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	41	42
硫化仪数据(160℃)		
F _L /(dN·m)	1.64	1.65
F _{max} /(dN·m)	11.20	10.86
t ₅₂ /min	9.54	9.59
t ₉₀ /min	17.34	17.32
硫化胶性能(150℃×30 min)		
邵尔A型硬度/度	56	55
300%定伸应力/MPa	6.4	7.0
拉伸强度/MPa	16.5	16.5
拉断伸长率/%	608	586
拉断永久变形/%	8	7
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	93	92
回弹值/%	39	40
屈挠10万次后	无裂纹	无裂纹
100℃×48 h老化后		
拉伸强度/MPa	12.6	13.2
拉断伸长率/%	367	357

2.2.2 动态力学性能

两种环烷油胶料温度与损耗因子(tanδ)的关系见图1和表4。从图1和表4可以看出:两种环烷油胶料的tanδ差异非常小;与添加环烷油810的2[#]配方胶料相比,添加重质环烷油V700的1[#]配方胶料的-20~+70℃时的tanδ略小,这可能是由于

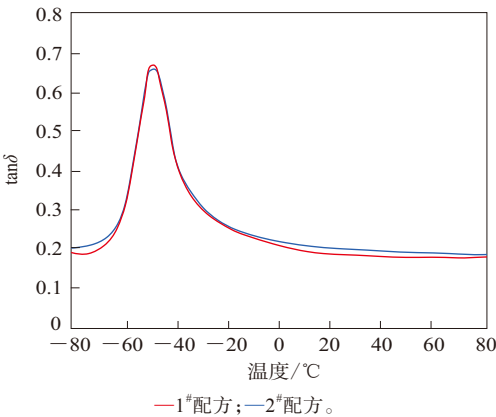


图1 两种环烷油胶料的tanδ-温度曲线

表4 两种环烷油胶料在不同温度下的tanδ

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
-20℃时的tanδ	0.232 1	0.237 6
0℃时的tanδ	0.181 7	0.191 3
70℃时的tanδ	0.154 4	0.161 8

重质环烷油V700的大分子物质较多,有利于减少小分子物质在橡胶内部滑移带来的滞后损失,对降低胶料滚动阻力更有利。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表5。从表5可以看出:两种环烷油胶料的物理性能和耐疲劳性能基本相当;与添加环烷油810的2[#]配方胶料相比,添加重质环烷油V700的1[#]配方胶料耐热老化性能略低。

表5 大配合试验结果

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
硫化胶性能(150℃×30 min)		
邵尔A型硬度/度	52	52
300%定伸应力/MPa	5.9	5.6
拉伸强度/MPa	17.6	17.6
拉断伸长率/%	673	683
拉断永久变形/%	15	17
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	94	97
回弹值/%	37	36
屈挠10万次后	无裂纹	无裂纹
100℃×48 h老化后		
拉伸强度/MPa	13.2	14.1
拉断伸长率/%	379	

2.4 成品性能

2.4.1 高速性能和耐久性能

用重质环烷油V700胎侧胶试制195/65R15H AH01和215/65R16H AH01半钢子午线轮胎,并按GB/T 4502—2009《轿车轮胎性能室内试验方法》测试成品轮胎的高速性能和耐久性能,结果见表6。从表6可以看出,两种成品轮胎的高速性能和耐久性能均符合国家标准要求,说明重质环烷油V700可以满足半钢子午线轮胎的需求。

表6 成品轮胎高速性能和耐久性能

项 目	测试值	指标 ¹⁾
195/65R15H AH01半钢子午线轮胎		
高速性能试验		
最高速度120 km·h ⁻¹ 下行驶时间/min	95	≥70
耐久性能试验		
累计行驶时间/h	66.88	≥39.50
215/65R16H AH01半钢子午线轮胎		
高速性能试验		
最高速度120 km·h ⁻¹ 下行驶时间/min	78	≥70
耐久性能试验		
累计行驶时间/h	67.78	≥39.50

注:1) GB/T 4502—2009。

2.4.2 环保性能

按照ISO 21461:2012测试的195/65 R15H AH01半钢子午线轮胎胎侧胶的湾区氢质量分数为0.08%,小于0.35%的限值,符合REACH法规附件XVII第50条的要求。

3 结论

(1) 重质环烷油V700的芳烃含量大,与极性橡胶相容性好;其运动粘度也较大,管道输送温度需在70℃以上。

(2) 重质环烷油V700胶料与环烷油810胶料的门尼粘度、硫化特性、物理性能和耐疲劳性能相当,-20~+70℃时的tanδ略小。

(3) 采用重质环烷油V700胎侧胶试制的半钢子午线轮胎高速性能和耐久性能符合国家标准要求,且满足环保要求。

(4) 重质环烷油V700价格低于环烷油810,性价比比较高。

参考文献:

[1] 王玉海. 国产环烷油在环保轮胎配方中的应用[J]. 轮胎工业, 2012,32(2):93-97.

收稿日期:2016-06-11

Application of Naphthenic Oil in the Sidewall Compound of Semi-steel Radial Tire

ZHANG Jiwei, LI Xiaoguang, LIU Yiqi, SONG Xiaoli

(Aeolus Tire Co., Ltd, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: In this study, the application of imported heavy naphthenic oil V700 and naphthenic oil 810 in the sidewall compound of semi-steel radial tire was investigated. The aromatic content and kinematic viscosity

of heavy naphthenic oil V700 were high, and heavy naphthenic oil V700 had good compatibility with polar rubber. The piping temperature for heavy naphthenic oil V700 was above 70 °C. Compared with the sidewall compound with naphthenic oil 810, the sidewall compound with heavy naphthenic oil V700 possessed similar Mooney viscosity, curing characteristics, physical properties and fatigue resistance. However, the loss factor of the sidewall compound with heavy naphthenic oil V700 in the temperature range of $-20 \sim +70$ °C was lower. The high speed performance and endurance performance of the finished tire with heavy naphthenic oil V700 filled sidewall met the requirements of national standards, and environmental performance was good. This study showed that heavy naphthenic oil V700 had higher value of performance/cost ratio.

Key words: naphthenic oil; sidewall compound; semi-steel radial tire; kinematic viscosity; dynamic mechanical properties; high-speed performance; endurance performance

贝卡尔特(中国)技术研发有限公司成为 中橡协签约实验室

中图分类号:TQ330.38⁺9 文献标志码:D

2016年8月,经过专家评审、中国橡胶工业协会审核批准,贝卡尔特(中国)技术研发有限公司成为中国橡胶工业协会签约实验室暨授权检验测试中心。9月27日,签约实验室揭牌仪式在江阴市贝卡尔特亚洲研发中心隆重举行。中国橡胶工业协会会长邓雅俐,江阴市委常委、江阴高新区常务主任冯爱东,贝卡尔特集团高级副总裁、北亚区橡胶增强部总裁廖骏以及中国橡胶工业协会、中国钢结构线材制品协会、轮胎和钢帘线企业等的领导及专家出席签约揭牌仪式。

贝卡尔特在钢丝变形和镀膜技术领域居全球领先地位,特别是在今年贝卡尔特收购英国布顿集团后,成为全球钢丝及钢丝制品行业名副其实的领军企业,是钢丝及钢丝制品行业的首选供应商。

贝卡尔特一直致力于开发符合最高标准的钢丝及钢丝制品,利用自身技术优势,与客户合作,共同开发能满足环保、安全、高效、低成本和性能需求的轮胎解决方案,为推动汽车、轮胎、骨架材料行业的升级发展发挥了领头羊的作用,成为轮胎行业的优秀合作伙伴。

贝卡尔特(中国)技术研发有限公司是贝卡尔特集团史上第一家比利时以外的研发机构,集工业材料研发、设备设计及制造、研发样品试验生产线、工程测试线等功能于一体,拥有国际化的技术专家团队和专家,同时与国际知名的研究中心和大学有着长期良好的合作关系。研发中心完整的

测试和分析实验平台、实验室、实验工厂,可以保证项目顺利和有效的执行。研发中心有着长期稳定的人才储备,他们在管理和操作上的丰富经验为测试的准确性和先进性提供了保障。

作为授权检验测试中心,贝卡尔特(中国)技术研发有限公司将为橡胶骨架材料在强度、粘合力、镀铜性能等方面提供权威的检测及服务,并协助推进中国橡胶企业创新发展和标准化管理,促进产业升级。

据了解,贝卡尔特正在攻克TAWI[®]三相合金镀层技术。该镀层由铜、锌和钴组成,由于使用了钢丝帘线和橡胶界面所需要的钴元素,消除了胶料对钴的大量需求,而不含钴的胶料更加耐用。试验表明,三相合金镀层显著提高了湿热条件下的粘合力水平,将引领更耐用、更环保的乘用车轮胎和载重轮胎的开发,在进一步提升轮胎翻新率、创造更大使用价值的同时,轮胎钴用量减小80%~90%,并且通过零液体排放的工艺实现绿色安全生产,亦将产生巨大的环保效益。

(黄丽萍)

山西三强炭黑厂拟新增10万t炭黑产能

中图分类号:TQ330.38⁺1 文献标志码:D

山西三强炭黑厂计划建设2条年产5万t新工艺炭黑生产装置。该项目位于山西省太原市清徐县,总投资为1.2亿元,建设工期为4个月。

目前山西三强炭黑厂的炭黑年产能为18万t,其中包括硬质炭黑年产能14万t,软质炭黑年产能4万t。

(国 艺)