

# 环保型橡胶增塑剂在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

冯涛<sup>1</sup>,于恩强<sup>1</sup>,秦锴<sup>2</sup>,马志远<sup>1</sup>,王瑞瑞<sup>1</sup>

(1. 中海沥青股份有限公司,山东 滨州 256601;2. 北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

**摘要:**研究对比国产石油系环保型橡胶增塑剂HJA1824与进口环保芳烃油(TDAE)和残余芳烃抽提物(RAE)在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:增塑剂HJA1824,TDAE和RAE的芳碳率( $C_A$ )均较大(大于18%),环保性能均达到欧盟要求;3种增塑剂胎面胶的混炼工艺性能和硫化特性相当,增塑剂HJA1824胎面胶的耐压缩疲劳性能略好,滚动阻力略低,耐磨性能介于TDAE和RAE胎面胶之间。增塑剂HJA1824可作为绿色轮胎的优选原材料。

**关键词:**环保型橡胶增塑剂;环保芳烃油;残余芳烃抽提物;半钢子午线轮胎;胎面胶

**中图分类号:**U463.341;TQ330.38<sup>+</sup>4 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)10-39-04

近年来,随着人们环保意识的提高,欧盟及美、日等相继推出和实施了一系列环保法规,其中欧盟REACH法规对我国轮胎和橡胶制品出口造成了很大的影响<sup>[1]</sup>。

绿色轮胎是欧美主要的进口轮胎产品,也是我国轮胎的发展方向。绿色轮胎要使用无毒无害、符合欧盟REACH法规要求的环保原材料。石油系增塑剂在橡胶加工中使用较多。欧盟2005/69/EC指令《关于对某些危险物质和配制品(填充油和轮胎中多环芳烃)投放市场和使用的限制》和REACH法规附件XVII中规定:如果填充油中苯并(a)芘(BaP)含量大于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或所规定的8种多环芳烃(PAHs)总含量大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,则不能投放市场和用于轮胎或轮胎部件的生产<sup>[2]</sup>。传统的芳烃油(DAE)中PAHs含量明显超标,石油系环保型橡胶增塑剂是其有效的替代产品。

石油系环保型橡胶增塑剂应具有与橡胶相容性好、增塑效果佳、挥发性低、耐寒性优、迁移性弱等特点<sup>[3]</sup>。目前国内市场上的石油系环保型橡胶增塑剂主要产品有:中国海洋石油总公司(中海油)的HJA系列、中国石油天然气集团公司的NAP系列、瑞典尼纳斯公司的Nytex系列产品,以及环保型芳烃油(TDAE)和残余芳烃抽提物(RAE)等。

**作者简介:**冯涛(1987—),男,山东枣庄人,中海沥青股份有限公司工程师,硕士,主要从事石油化工产品的研究工作。

石油系环保型橡胶增塑剂中芳碳率( $C_A$ )大于18%的产品较少,其中国外典型产品是TDAE和RAE,国内典型产品是中海油的增塑剂HJA1824。TDAE是以DAE为原料,经过溶剂精制或加氢精制工艺制得。RAE是以减压渣油为原料,采用溶剂脱沥青和溶剂精制组合工艺制得,其运动粘度很高,在常温下呈固态,使用较困难<sup>[4]</sup>。中海油的增塑剂HJA1824是以重质环烷减压馏分油为原料,采用溶剂精制工艺制得, $C_A$ 较大,同时由于原料为环烷基馏分油,环烷碳率( $C_N$ )也较大。

本工作对环保型橡胶增塑剂HJA1824,TDAE和RAE在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用进行对比研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号SBR1723(充油量为37.5份)和SBR1502;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油齐鲁石化股份有限公司产品。增塑剂HJA1824,中海油产品。TDAE和RAE,进口产品。

### 1.2 配方

SBR1723 82.5, SBR1502 20, BR 20, 炭黑 85, 氧化锌 3, 硬脂酸 2.5, 增塑剂(1<sup>#</sup>配方为HJA1824, 2<sup>#</sup>配方为TDAE, 3<sup>#</sup>配方为RAE) 10, 硫黄 1.8, 促进剂 1.9, 其他 1.9。

### 1.3 主要设备与仪器

1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160A型开炼机,上海橡胶机械厂产品;C2000E型无转子硫化仪,北京市友深电子仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为60℃,密炼机转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,加料顺序为:生胶→炭黑和小料→排胶(150~170℃);二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通6次→下片。胶料停放24 h后在平板硫化机上硫化。

### 1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准或行业标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性能

3种环保型橡胶增塑剂的理化性能如表1所示( $C_p$ 为链烷碳率,PCA为稠环芳烃)。从表1可以看出:3种增塑剂均具有较大的 $C_A$ (大于18%),属于石油系环保型橡胶增塑剂中的高档产品,虽然增塑剂HJA1824的 $C_A$ 相对较小,但其 $C_N$ 达到48.5%,较大 $C_N$ 是对略小 $C_A$ 的有效弥补,并且对产品使用性能有明显的提升作用<sup>[5]</sup>;3种增塑剂的环保性能均达到欧盟要求,三者均属于环保产品。

### 2.2 未硫化胶性能

#### 2.2.1 混炼工艺性能

胶料的混炼工艺性能如表2所示。从表2可以看出:3个配方胶料在密炼过程中密炼机电流稳

表1 3种环保型橡胶增塑剂的理化性能

项 目	增塑剂			检测方法
	HJA1824	TDAE	RAE	
密度(15℃)/( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	0.960 1	0.950 5	0.993 0	GB/T 1884—2000《原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)》
折光率 $n_D^{20}$	1.524 2	1.528 1	1.546 0	GB/T 614—2006《化学试剂 折光率测定通用方法》
闪点(开口)/℃	242	262	256	GB/T 267—1988《石油产品闪点与燃点测定法(开口杯法)》
倾点/℃	4	24	13	GB/T 3535—2006《石油产品倾点测定法》
运动粘度/( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )				GB/T 265—1988《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》
37.8℃	975.0	410.0	4 400.0	
100℃	23.54	19.01	72.35	
硫质量分数 $\times 10^2$	0.14	2.26	3.91	GB/T 17040—2008《石油和石油产品硫含量的测定 能量色散X射线荧光光谱法》
苯胺点/℃	71	68	60	GB/T 262—2010《石油产品和烃类溶剂苯胺点和混合苯胺点测定法》
碳型分析				SH/T 0725—2002《石油基绝缘油碳型组成计算法》
$C_A$ /%	19.0	25.0	33.0	
$C_N$ /%	48.5	30.0	27.0	
$C_p$ /%	32.5	45.0	40.0	
PCA质量分数 $\times 10^2$	2.56	2.52		NB/SH/T 0838—2010《未使用过的润滑油基础油及无沥青质石油馏分中稠环芳烃(PCA)含量的测定 二甲苯亚砷萃取折光指数法》
BaP含量/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )		0.2	<1	EPA 8270D《气质联用仪测试半挥发性有机化合物》
8种PAHs含量/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	5.2	1.0	<5	

表2 胶料混炼工艺性能

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
密炼			
密炼机电流/A			
生胶捏炼	9	9	9
加炭黑(最高/平均)	30/22	30/23	29/22
加小料	20	20	21
排胶温度/℃	165	160	160
排胶结团性	好	好	好
开炼			
包辊性	好	好	好
压出胶片外观	好	好	好

定,混炼能耗相近,排胶结团性较好,密炼工艺性能无明显差异;3个配方胶料在开炼过程中的包辊性以及压出胶片外观均较好,此外炼胶过程中无起兜或破碎现象。

#### 2.2.2 门尼粘度和硫化特性

胶料的门尼粘度和硫化特性如表3所示( $V_c$ 为硫化速度指数)。从表3可以看出:3个配方胶料的门尼粘度和门尼松弛面积 $A$ 相近;门尼焦烧时间相近; $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 相差不大, $V_c$ 处于同一水平;使用增塑剂HJA1824的1<sup>#</sup>配方胶料的 $F_t$ 最大,这说明其在硫化初期的流动性一般;1<sup>#</sup>配方胶料的 $F_{max}$ 与使用RAE的

表3 胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	70	74	73
门尼松弛面积A	705	742	732
门尼焦烧时间(120℃)			
$t_5/\text{min}$	39	37	36
$t_{35}/\text{min}$	48	46	45
$\Delta t_{30}/\text{min}$	9	9	9
硫化特性(150℃)			
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.9	21.9	22.1
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	40.8	42.3	43.8
$t_{10}/\text{min}$	6.42	6.32	6.00
$t_{90}/\text{min}$	11.90	11.60	11.10
$V_c/\text{min}^{-1}$	13.2	13.6	14.3

3<sup>#</sup>配方胶料相近,大于使用TDAE的2<sup>#</sup>配方胶料。3个配方胶料的硫化特性均达到实际生产要求。

## 2.3 硫化胶性能

### 2.3.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。从表4可以得出如下结论。

(1)基本性能:3个配方硫化胶的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和回弹值相近。

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
硫化胶性能			
邵尔A型硬度/度	72	71	71
100%定伸应力/MPa	3.5	3.6	3.4
300%定伸应力/MPa	17.5	16.9	16.6
拉伸强度/MPa	19.5	19.3	20.6
拉断伸长率/%	324	338	366
拉断永久变形/%	8.0	8.0	12.0
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	36	36	37
回弹值/%	55	53	55
阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>	0.140	0.171	0.095
切割减量/%	2.40	2.36	2.25
压缩疲劳性能 <sup>1)</sup>			
温升/℃	46.4	46.3	47.3
永久变形/%	4.6	4.8	5.0
终动压缩率/%	7.4	7.7	7.8
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	76	75	75
100%定伸应力/MPa	4.64	4.54	4.54
拉伸强度/MPa	16.2	18.0	17.8
拉伸强度变化率/%	-16.9	-6.74	-13.6
拉断伸长率/%	233	266	268
拉断伸长率变化率/%	-28.1	-21.3	-26.8

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃。

(2)耐磨性能:使用增塑剂HJA1824的1<sup>#</sup>配方硫化胶的耐磨性能与使用TDAE的2<sup>#</sup>配方硫化胶相比有一定优势,但与使用RAE的3<sup>#</sup>配方硫化胶相比略有差距。

(3)抗切割性能:使用增塑剂HJA1824的1<sup>#</sup>配方硫化胶的切割减量与使用TDAE的2<sup>#</sup>配方硫化胶相近,略大于使用RAE的3<sup>#</sup>配方硫化胶。

(4)耐压缩疲劳性能:3个配方硫化胶的压缩疲劳性能即温升、永久变形和终动压缩率差别较小,相对而言,使用增塑剂HJA1824的1<sup>#</sup>配方硫化胶的耐压缩疲劳性能略好。

(5)耐热老化性能:使用增塑剂HJA1824的1<sup>#</sup>配方硫化胶老化后的拉伸强度下降率和拉断伸长率下降率较其他两个配方硫化胶略大,耐热老化性能略差。

### 2.3.2 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如表5所示。从表5可以看出,使用增塑剂HJA1824的1<sup>#</sup>配方硫化胶的滚动阻力略低于2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方硫化胶,滚动变形和生热介于两者之间;3个配方硫化胶0℃时的tanδ相近,表明其抗湿滑性能相差不大;使用增塑剂HJA1824的1<sup>#</sup>配方硫化胶60℃时的tanδ最小,这也表明其滚动阻力最低。

表5 硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
滚动阻力性能			
滚动阻力/(J·rev <sup>-1</sup> )	2.07	2.12	2.17
变形/mm	1.59	1.63	1.57
生热/℃	17.0	17.1	15.9
tanδ			
0℃	0.298 7	0.293 6	0.304 4
60℃	0.215 7	0.216 6	0.234 3
80℃	0.191 6	0.191 9	0.213 6

## 3 结论

(1)增塑剂HJA1824,TDAE和RAE均具有较大的C<sub>A</sub>(大于18%),环保性能达到欧盟要求,属于高档石油系环保型橡胶增塑剂。

(2)使用3种增塑剂的胶料混炼工艺性能、门尼粘度和硫化特性均满足半钢子午线轮胎胎面胶的生产要求。

(3)使用增塑剂HJA1824的硫化胶耐压缩疲

劳性能略好,滚动阻力略低,耐热老化性能略差,耐磨性能介于使用TDAE和RAE的硫化胶之间。总体来说,使用3种增塑剂的硫化胶的强伸性能、耐压缩疲劳性能、抗切割性能和滚动阻力性能相差不大,各项性能满足半钢子午线轮胎胎面胶要求。

因此,中海油增塑剂HJA1824与进口TDAE和RAE在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用性能相当,可作为绿色轮胎的优选原材料。

#### 参考文献:

- [1] 张洪林.市场呼唤环保橡胶油的开发[J].中国石化,2009(2):20-21.
- [2] 谢忠麟.多环芳烃与橡胶制品[J].橡胶工业,2011,58(6):359-376.
- [3] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,1997:352-353.
- [4] 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.
- [5] 薛小栋.环烷基油——一种理想的橡胶增塑剂[J].世界橡胶工业,2007,34(3):14-16.

收稿日期:2016-07-16

## Application of Environmentally Friendly Rubber Plasticizer in the Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

FENG Tao<sup>1</sup>, YU Enqiang<sup>1</sup>, QIN Kai<sup>2</sup>, MA Zhiyuan<sup>1</sup>, WANG Ruirui<sup>1</sup>

(1.China Offshore Bitumen Co., Ltd, Binzhou 256601, China; 2.Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

**Abstract:** This study compared the domestic environmentally friendly petroleum-based rubber plasticizer HJA1824 with imported environmentally friendly aromatic oil (TDAE) and residual aromatic extract (RAE) in the tread compound of semi-steel radial tire. The experimental testing results showed that the aromatic carbon ratios ( $C_A$ ) of all three plasticizers were greater than 18%, environmental protection meeting EU requirement. The tread compounds with those three plasticizers showed similar mixing properties and curing characteristics. The dynamic compression fatigue resistance of the tread compound with plasticizer HJA1824 was slightly better, the rolling resistance was a little lower, and the abrasion resistance was between the compounds with TDAE and RAE. It was concluded that plasticizer HJA1824 was a preferable choice in green tire.

**Key words:** environmentally friendly rubber plasticizer; environmentally friendly aromatic oil; residual aromatic extract; semi-steel radial tire; tread compound

### 大陆轮胎投资发展自有品牌农业轮胎

中图分类号:TQ336.1;U463.1<sup>+</sup>.6 文献标志码:D

大陆轮胎公司日前宣布投资4 990万欧元扩大农业轮胎业务,即扩大葡萄牙Lousado工厂产能,同时继续扩大其他工厂自主品牌农业轮胎产能。该项投资表明大陆轮胎重新重视农业轮胎业务板块。

大陆轮胎称,由于世界人口增多,农作物需求增长,因此大规模农业轮胎的需求增长,近几年农业轮胎领域发生了巨大变化。Lousado工厂将使用最先进的设备来制造农业子午线轮胎。

大陆轮胎计划为拖拉机和收割机提供完整的

轮胎解决方案,包括生产3 810 mm(150英寸)农业子午线轮胎和农业斜交轮胎。大陆轮胎将在2017年推出自有品牌的马牌农业轮胎,其使用Mitas商标的协议将自然终止。大陆轮胎的马牌农业子午线轮胎将在Lousado工厂生产,而公司的南非伊丽莎白港和马来西亚必打灵查亚工厂早已生产农业斜交轮胎。

大陆轮胎在Lousado工厂投资中有250万欧元用于建立新的研发中心。这一研发中心将会与汉诺威中心的研发部门配合,为农业轮胎的发展提供支持。

(陈维芳 刘珊)

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织