

研究创新

环保芳烃油在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

冯佰荣

(苏州久泰集团,江苏 苏州 215225)

摘要:研究苏州久泰集团生产的环保芳烃油(TDAE)在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与添加进口 TDAE 的胎面胶相比,添加久泰 TDAE 的胶料定伸应力和拉伸强度较高,抗湿滑性能好,滚动阻力低;与添加普通芳烃油的胎面胶相比,添加久泰 TDAE 的胶料抗湿滑性能好,滚动阻力低,物理性能相差不大;用久泰 TDAE 等质量替代普通芳烃油,胶料的性价比提高;用久泰 TDAE 等体积替代普通芳烃油,胶料的性能基本不变。

关键词:环保芳烃油;胎面胶;半钢子午线轮胎;滚动阻力;湿滑性能

欧盟 2005/43/EC 指令已经自 2010 年 1 月 1 日起实施,对出口到欧盟的轮胎等制品中使用的油品提出了极高的环保要求和具体的检测指标。在符合环保要求的油品中,环保芳烃油(TDAE)最接近于普通芳烃油,从而被国内橡胶和轮胎生产企业所接受。目前国内市场上的 TDAE 主要为进口产品,价格高,给轮胎企业带来了较大的负担,但是也为价格较低的国产 TDAE 创造了良好的发展空间。本工作研究苏州久泰集团研制开发的 TDAE 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

环保芳烃油 TDAE1,苏州久泰集团产品;环保芳烃油 TDAE2,欧洲某知名公司产品;普通芳烃油,欧洲某知名公司产品;乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号 1502,中国石化齐鲁石化橡胶厂产品;其余原材料均为市售产品。

各芳烃油油品的理化参数见表 1。表中,

表 1 各芳烃油油品的理化参数

项 目	久泰 TDAE	进口 TDAE	普通芳烃油
运动黏度(100 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	23.7	19.6	29.0
苯胺点/℃	70	—	—
密度(15 ℃)/(kg·m ⁻³)	948.8	942.0	1007.1
折光指数	1.5280	1.5281	1.5774
VGC	0.8879	0.8870	0.9723
闪点/℃	242	271	265
PCA/%	2.8	2.6	> 3.0
碳型组成分析			
C _A /%	25	25	44
C _N /%	32	31	25
C _P /%	43	44	31

VGC 为黏度-密度常数;PCA 为多环芳烃含量;C_A,C_N 和 C_P 为石蜡烃、环烷烃和芳烃含量。

1.2 配方

半钢子午线轮胎胎面胶配方中的操作油用量一般为 10~20 份。操作油用量增大可以降低生产成本,也可以使不同油品配方的性能差距更突出,所以本试验中油品的基本用量定为 20 份。

试验配方: SBR1500, 100; 炭黑 N375, 75; 油, 变品种、变用量; 氧化锌, 3; 硬脂酸, 2; 防老剂 RD, 1; 防老剂 4020, 1; 橡胶防护蜡, 1; 硫黄, 1.5; 促进剂 NS, 1.5。

1[#]~3[#] 配方中的油品分别为久泰 TDAE、进口 TDAE 和普通芳烃油, 用量均为 20 份; 有研究提出环保芳烃油在替代普通芳烃油时可以采用等体积方式, 所以 4[#] 配方使用与普通芳烃油等体积的久泰 TDAE, 用量为 18.8 份。

1.3 混炼工艺

胶料混炼分两段进行。一段混炼在 1.57 L 本伯里密炼机中进行, 初始温度 70 ℃, 转子转速 80 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶→炭黑、小料→油, 提压砣 1~2 次→排胶(165 ℃)。二段混炼在 XK-160 型开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶包辊→硫黄和促进剂→不割刀至吃粉完全→左右割刀至混炼均匀→调小辊距, 薄通打三角包 6 次→下片。

1.4 性能测试和表征

(1) 门尼黏度和门尼松弛: 采用北京友深电子仪器有限公司 M200E 型门尼黏度计测试, 试验温度 100 ℃, 松弛时间 120 s。

(2) 硫化特性: 采用北京友深电子仪器有限公司 C200E 型硫化仪分析测试, 试验温度 160 ℃, 试验时间 1 h。

(3) 混炼胶的流变性能采用 Instron3211 型毛细管流变仪测定, 挤出温度为 100 ℃, 毛细管直径 0.0628 英寸(1.6 mm), 长径比为 16:1。

(4) 炭黑分散性: 采用彩色像素显示仪测定。

(5) 动态力学性能: 采用美国 Rheometric Scientific 公司的 DMTA-IV 型黏弹谱仪测试, 试验温度范围-70~100 ℃, 升温速率 3 ℃·min⁻¹, 频率 10 Hz。0 ℃的损耗因子(tan δ)和 60 ℃的 tanδ 值分别表征胎面胶的抗湿滑性能和滚动阻力, T_g 表征胶料的耐磨耗性能。

(6) 滚动阻力: 采用北京万汇一方科技发展有限公司的 RSS-II 型橡胶滚动阻力试验机测定, 试验负荷为 15 kg, 转速为 400 r·min⁻¹。

(7) 其他生胶、混炼胶和硫化胶性能的测试均按相应的国家标准或行业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

2.1.1 包辊性

在混炼过程中, 各配方胶料在密炼机中的排胶结团性良好, 表明胶料的自黏性较好, 在开炼机上包后辊(快辊)非常好, 包前辊较好, 胶片表面光亮。几种胶料的包辊性没有明显差异。

2.1.2 门尼黏度

混炼胶的门尼黏度和门尼松弛参数见表 2。

表 2 混炼胶的门尼黏度

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]	66	63	70	72
门尼松弛参数				
α	-0.4355	-0.4308	-0.4530	-0.4444
k	61.0	71.7	68.4	70.1
t_{70}/s	6	6	6	6
t_{80}/s	10	10	10	9
A	1504	1796	1590	1677

一般来说, 门尼黏度高, 则胶料的硬度大, 加工能耗高, 硫化胶的强度高, 拉断伸长率下降; 门尼黏度低, 胶料容易加工, 但硫化胶的物理性能可能下降。应力松弛面积 A 也可以用来衡量加工性能: 应力松弛面积 A 越小, 加工性能越好。从表 2 可以看出, 2[#] 配方由于使用的进口 TDAE 密度较小, 体积最大, 胶料的门尼黏度最低; 3[#] 配方胶料使用普通芳烃油, 4[#] 配方胶料使用的是等体积油品, 且油品体积小, 胶料的门尼黏度较高且处于同等水平。综合来看, 1[#] 和 3[#] 配方胶料的加工性能较好。

2.1.3 硫化特性

混炼胶的硫化特性见表 3。

普通芳烃油中含有沥青质和氮碱等极性物质, 可使胶料的硫化速度加快, 焦烧时间缩短。久泰 TDAE 中的极性物质含量较高, 所以从表 3 可以看到, 3[#] 配方胶料焦烧时间较短, 1[#] 配方胶料与 3[#] 配方胶料的硫化速度相近, 而使用进口 TDAE 的 2[#] 配方胶料的焦烧时间较长, 硫化速度稍慢。

表 3 混炼胶硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间				
t_5/min	54.20	58.57	54.77	51.63
$\Delta t_{30}/\text{min}$	15.33	14.25	13.90	15.78
硫化仪数据(160℃)				
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.825	0.855	0.930	1.105
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	2.060	2.085	2.255	2.630
t_{s1}/min	4.12	3.87	3.50	3.87
t_{90}/min	8.83	9.03	8.23	8.70
V_{cl}	21.2	19.4	21.1	20.7

2.1.4 流变性能

混炼胶的流变性能对胶料的挤出过程及最终制品的质量影响很大。要得到较好的流动性,胶料的黏度应尽可能低,但是胶料的黏度过低会影响挤出尺寸的稳定性。一般在一定范围内胶料黏度随着剪切速率提高而减小,对于给定的挤出机来说提高剪切速率意味着挤出速率加快。这一方面会使胶料在机筒和口型内的停留时间大大缩短,胶料在挤出过程中产生的形变得不到应有的松弛,从而导致离开口型后胶料的收缩和膨胀率增大;另一方面,胶料在挤出过程中受到的剪切应力和拉伸应力将随着挤出速率的提高而增大,当挤出速率超过一定的极限值时,将发生胶料熔体的不稳定流动和熔体破裂现象。

用毛细管流变仪进行了混炼胶在 100℃ 下不同速度的挤出实验,混炼胶流动曲线和黏度曲线见图 1 和 2。从图中可以看出,在低剪切速率下,各配方混炼胶的表观黏度相差不大,挤出试样停放形状保持性均较好;随着剪切速率的提升,各胶样的黏度下降幅度较大,胶料流动性较好。其中

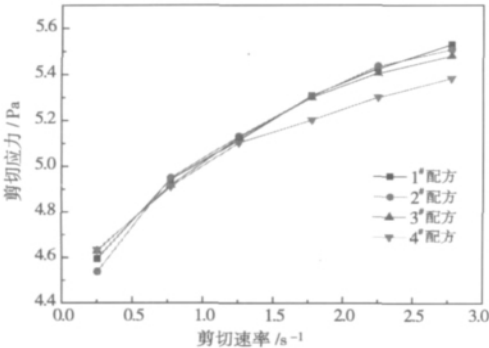


图 1 混炼胶流动曲线

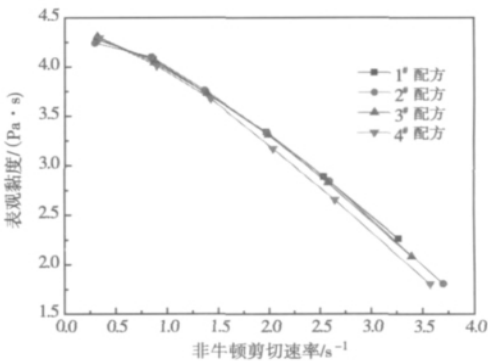


图 2 混炼胶黏度曲线

使用 20 份久泰 TDAE 的 1[#] 配方胶料与使用 20 份普通芳烃油的 3[#] 配方胶料黏度下降幅度相差不多,而使用了 18.8 份久泰 TDAE 的 4[#] 配方胶料与使用 20 份进口 TDAE 的 2[#] 配方胶料相比,对于挤出速度更加敏感,在高剪切速率下的流动性更好。但几种胶样的黏度差别并不大。

从 100℃ 不同速度挤出的试样外观来看,各配方胶料挤出试样的表面均较光滑,无熔体破裂现象,外观无明显差异。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 炭黑分散性

炭黑分散的好坏会明显影响炭黑对胶料的补强效果,从而影响硫化胶的一系列性能,所以炭黑在胶料中的分散是一个十分重要的问题。本工作中通过彩色像素显示仪进行了炭黑分散性测试表征。各配方胶料中的炭黑分散情况见图 3~6。

从图中可以看出,使用 20 份久泰 TDAE 的 1[#] 配方胶料的炭黑分散性最好,分散级别可达到 7.0,而使用 20 份进口 TDAE 和普通芳烃油的 2[#] 和 3[#] 配方胶料和使用 18.8 份久泰 TDAE 的 4[#] 配方胶料的炭黑分散性略差,但分散级别也达

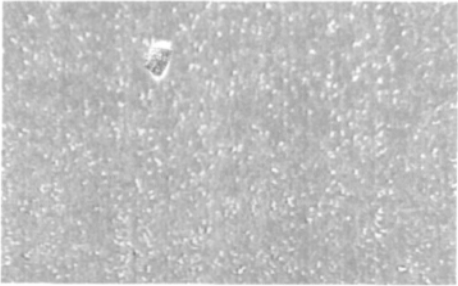


图 3 1[#] 配方胶料的炭黑分散图情况(分散级别 7.0)

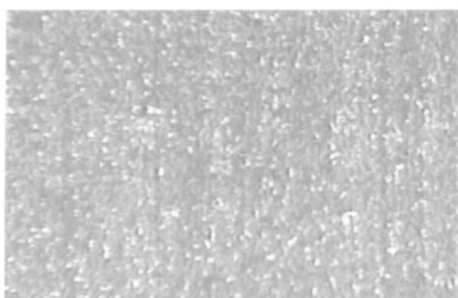


图 4 2# 配方胶料的炭黑分散图情况 (分散级别 6.5)

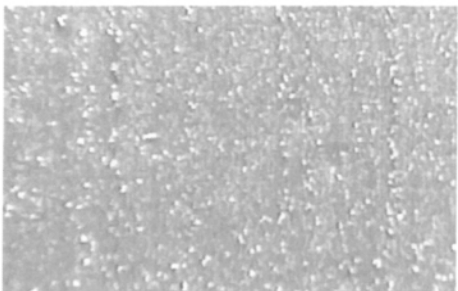


图 5 3# 配方胶料的炭黑分散图情况 (分散级别 6.5)

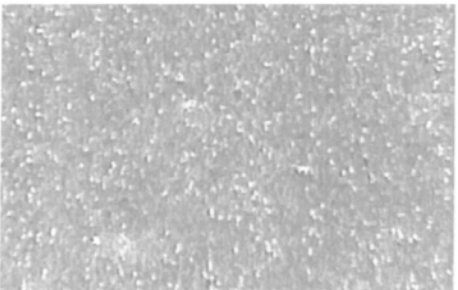


图 6 4# 配方胶料的炭黑分散图情况 (分散级别 6.5)

到了 6.5。油品对于炭黑在 ESBR 中分散性的影响主要是其使用体积和极性两者的共同作用。在形成连续油区之前,油品体积增大有助于炭黑分散;油品中极性物质的存在也有利于油品对含有极性物质的 ESBR 的溶胀,从而有利于炭黑的分散。

2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表 4。一般情况下胶料密度具有加和性,如 1#~3# 配方胶料密度的差异就是由于所加油品的密度不同,所加油品密度大的胶料密度也较大。使用同一种油品的 4# 配方胶料和 1# 配方胶料的密度基本相同。与使用久泰 TDEA 的 1# 和 4# 配方胶料相比,使用进口 TDEA 的 2# 配方胶料的定伸应力尤其是 300% 定伸应力以及拉伸强度稍低,但是拉断伸长率稍高。

使用同体积油品的 3# 和 4# 配方胶料的强伸性能基本一致。1# 与 3# 配方胶料的强伸性能也处于同等水平。因此用 TDEA 替代普通芳烃油时,要得到与原配方胶料相同的强伸性能,以等体积替换是完全可行的,也可以采用以等质量替换。

4 种配方胶料的耐磨耗性能非常好,差距不大。使用普通芳烃油的 3# 配方胶料由于油品填充体积小,炭黑分散稍差,压缩生热较高,其余 3 种

表 4 硫化胶物理性能

项 目	配方编号											
	1#			2#			3#			4#		
硫化时间/min	10	15	25	10	15	25	10	15	25	10	15	25
密度 ¹⁾ /(Mg·m ⁻³)	1.1592			1.1559			1.1672			1.1594		
邵尔 A 型硬度/度	71	72	72	68	71	71	71	73	73	70	71	72
100%定伸应力/MPa	3.20	3.54	3.91	2.74	3.15	3.56	3.03	3.59	3.77	3.19	3.50	3.88
300%定伸应力/MPa	13.26	15.75	16.71	11.40	13.65	14.82	12.95	15.05	15.92	13.66	15.24	16.36
拉伸强度/MPa	20.28	20.63	21.48	19.76	20.03	20.50	20.18	21.28	21.17	20.50	21.18	20.98
拉断伸长率/%	478	412	396	540	458	428	504	452	414	475	437	400
拉断永久变形/%	19	12	11	24	17	12	—	13	12	—	13	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54			53			56			56		
阿克隆磨耗/cm ³	0.089			0.066			0.087			0.076		
压缩温升/℃	50.3			50.3			51.9			50.5		
回弹值/%	33			32			31			33		

注:1)一般胶料的密度测量值精确到百分位,此处为了突出油品密度不同导致的硫化胶密度变化,数值取到了万分位。

胶料压缩生热相近。但 4 种胶料的压缩生热均稍高,可在以后的实践中通过并用白炭黑来降低胶料压缩生热,并提升抗湿滑性能。

硫化胶的耐屈挠龟裂性能见表 5。从表中可以看到,使用 TDEA 尤其是久泰 TDAE 的胶料

耐屈挠龟裂性能更好。

硫化胶的耐热老化性能见表 6。从结果来看,使用 20 份普通芳烃油的 3[#] 配方胶料和使用 20 份久泰 TDAE 的 1[#] 配方胶料的耐老化性能稍好,但是 4 种胶料的耐老化性能差距不大。

表 5 硫化胶屈挠龟裂等级

屈挠次数/万次	1 [#] 配方			2 [#] 配方			3 [#] 配方			4 [#] 配方		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1.5	/	/	/	/	1	/	2	/	/	/	/	/
3	/	/	/	/	2	/	6	5	2	/	/	/
4.5	/	/	/	/	4	/	—	6	4	/	/	/
6	/	/	/	1	6	/		—	6	/	/	/
7.5	/	/	1	1	—	/			—	/	/	1
9	/	/	6	1		/				/	/	6
10.5	/	/	—	1		/				/	/	—
12	/	/		2		/				/	/	
13.5	/	/		3		/				/	/	
15	/	/		6		/				/	/	
16.5	/	/		—		/				/	/	
18	1	/				/				/	/	
19.5	6	/				/				/	/	
21	—	/				/				/	/	
22.5~34.5		/				/				/	/	
36		1				/				/	/	
37.5		6				/				2	/	
39		—				/				6	/	
40.5~51						/				—	/	

注:“/”表征无裂口出现,“—”表征试验未完成试验试样已断裂。

表 6 硫化胶热老化性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度				
老化前	72	71	73	71
老化后	77	76	77	77
变化	+5	+5	+4	+6
拉伸强度/MPa				
老化前	20.6	20.0	21.2	21.2
老化后	20.4	18.6	20.9	20.0
变化率/%	—1	—7	—1	—6
拉断伸长率/%				
老化前	412	458	452	438
老化后	251	266	286	247
变化率/%	—39	—42	—37	—44

2.2.3 动态力学性能

胎面胶的滚动阻力影响轮胎在使用过程中的节能、降耗、减排性能表现。尤其是欧盟提出轮胎分级制度以来,降低胎面胶的滚动阻力、提高燃油效率显得益发重要。采用橡胶滚动阻力试验机测得的滚动阻力结果见表 7。使用久泰 TDAE 的 1[#] 配方胶料的滚动阻力较低,而使用进口 TDAE 的 2[#] 配方胶料的滚动阻力较高,甚至高于使用普通芳烃油的 3[#] 配方胶料。

表 7 硫化胶滚动阻力

配方编号	能量损耗值/(J·r ⁻¹)	配方编号	能量损耗值/(J·r ⁻¹)
1 [#]	2.04	3 [#]	2.20
2 [#]	2.24	4 [#]	2.14

动态黏弹谱是用来表征轮胎胎面胶滚动阻力等 3 大特性的另一种方式。黏弹性参数与胎面胶尤其是单纯使用炭黑补强的胎面胶动态力学性能之间的关系已为大众所认可。表 8 列出了用黏弹谱仪测得的胎面胶的动态力学性能。滚动阻力是轮胎重复运动产生的,其运动频率为 60~80 Hz;湿抓着性能是轮胎行驶过程中胎面与道路表面产生的摩擦阻力所形成的,当路面粗糙时,其运动频率很高($10^4\sim10^6$ Hz)。也就是说,滚动阻力和湿抓着性能使轮胎胎面有不同频率的运动。从高聚物弹性和动态力学性能出发将频率转化为温度,即采用时-温等效原理(WLF 方程)得到 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线,见图 7。图 8 为储能模量(E')与温度的关系曲线。

由于表征参数和试验条件不同,采用不同的试验方法得到的结果并不一定一致。从表 8 中结果来看,使用了 20 份 TDAE 的 1[#] 和 2[#] 配方胶料的滚动阻力较低。对于行车安全最重要同时也是欧盟轮胎分级制度中非常重视的抗湿滑性能方面,使用久泰 TDAE 的 1[#] 和 4[#] 配方胶料显示出了优势,它们的抗湿滑性能不仅优于使用进口 TDAE 的 2[#] 配方胶料,甚至高于使用普通芳烃油的 3[#] 配方胶料。从胶料 T_g 来看,使用进口 TDAE 的 2[#] 配方胶料的耐磨耗性能稍好,其次是使用久泰 TDAE 的 1[#] 配方胶料。可以看出,久

泰 TDAE 是轮胎胎面胶适用的加工操作油。

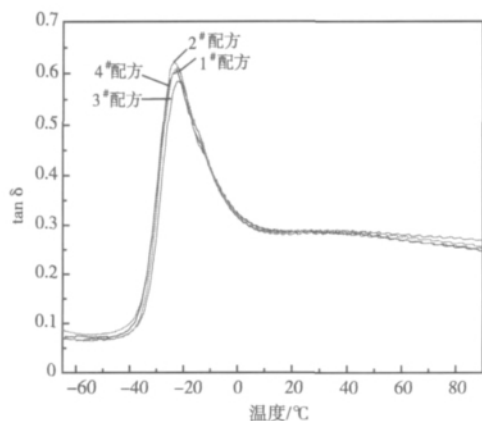


图 7 胶料 $\tan\delta$ 与温度关系曲线

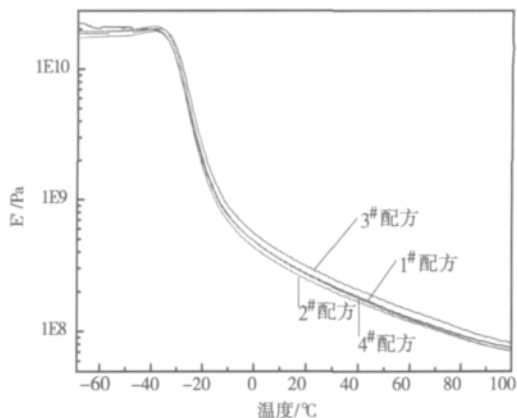


图 8 胶料 E 与温度关系曲线

表 8 黏弹谱测试的胎面胶动态力学性能

黏弹性参数	表征胎面胶特性	参数预期方向	试验数据			
			1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
60 ℃ 时的 $\tan\delta$	滚动阻力	低	0.2693	0.2686	0.2795	0.2762
0 ℃ 时的 $\tan\delta$	湿牵引性能	高	0.3224	0.3138	0.3179	0.3211
$T_g/^\circ\text{C}$	耐磨性	低	-22.7	-23.8	-22.4	-22.4

3 结论

(1)久泰 TDAE 在胎面胶中的应用效果不逊于进口 TDAE。其胶料的加工性能、定伸应力、拉伸强度、滚动阻力和抗湿滑性能方面有更好的表现。

(2)在用量(质量)相同时,使用久泰 TDAE 的胶料与使用普通芳烃油的胶料的物理性能处于同等水平,并在滚动阻力和抗湿滑性能方面有更

好的表现。

(3)在用量(体积)相同时,使用久泰 TDAE 的胶料与使用普通芳烃油的胶料的物理性能完全一致,并在滚动阻力和抗湿滑性能方面有小的优势。

(4)从胶料的生产成本和性能方面来看,使用等质量的久泰 TDAE 替代普通芳烃油较好;如要保证胶料性能不变,使用等体积的久泰 TDAE 替代普通芳烃油较好。