

环保型充油丁苯橡胶1723在轿车轮胎胎面胶中的应用

孙井侠¹, 刘志刚¹, 姚晓庆¹, 陈 宏², 于 森², 张新军²

(1. 中国石油辽河石化公司, 辽宁 盘锦 124022; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 研究AP19环保橡胶油试制的充油丁苯橡胶(SBR)1723在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用, 并与国内优质SBR1723进行性能对比。结果表明, 填充AP19环保橡胶油的SBR1723胶料的混炼特性、加工性能和物理性能与对比胶料相当, 同时具有较好的耐老化性能、耐屈挠疲劳性能和抗湿滑性能, 各项性能均接近或达到国内优质SBR1723的质量水平。

关键词: 环保芳烃橡胶油; 丁苯橡胶; 胎面胶; 混炼特性; 物理性能; 耐老化性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38⁺4

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2019)01-0023-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.01.0023

充油丁苯橡胶(SBR)1712广泛应用于轮胎制造业, 与非充油SBR相比, 具有加工性能好、生热低、低温屈挠性好等特点, 尤其用于胎面胶时, 具有优异的牵引性能和耐磨性能^[1-2]。橡胶充油后, 易与各种配合剂共混, 能够缩短炼胶时间, 提高生产效率和生产能力。但由于高芳烃油含有大量有毒多环芳烃, 不能满足欧盟REACH法规要求, 自2010年1月1日起已禁止在出口欧盟的轮胎和橡胶制品中使用。为此, 填充环保芳烃油的SBR1723橡胶成为国内外SBR生产企业的发展方向, 而研发和生产满足SBR1723技术要求的TDAE型高芳烃环保橡胶油成为橡胶油生产企业的研发方向。中国石油辽河石化公司(以下简称辽河石化)利用辽河环烷基资源, 开发出了芳碳率(C_A)在20%以上的AP19环保芳烃橡胶油, 并进行了工业化生产。

为了考察辽河石化环保芳烃油作为SBR1723填充油的应用性能, 本工作将采用辽河石化AP19环保橡胶油试制的SBR1723用于半钢子午线轮胎胎面胶中, 并与市售SBR1723产品进行性能对比。

作者简介: 孙井侠(1968—), 女, 江苏徐州人, 中国石油辽河石化公司高级工程师, 学士, 主要从事橡胶填充油开发及工艺研究工作。

E-mail: sunjx-a@petrochina.com.cn

1 实验

1.1 主要原材料

以辽河石化AP19环保橡胶油为填充油、在中国石油兰州化工研究中心进行SBR1723的试制, 为考察橡胶油 C_A 值对生胶性能的影响, 选取了 C_A 值不同的两种橡胶油试制SBR1723, 两种橡胶油的理化性能如表1所示(C_N 为环烷碳率, C_p 为烷基碳率, PCA为多环芳烃)。

由表1可知, 两种环保橡胶油环保指标均满足

表1 两种AP19环保橡胶油的理化性能

项 目	AP19-215	AP19-217	试验方法
密度(20℃)/ ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.947 9	0.948 7	GB/T 1884—2000
运动粘度(100℃)/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	19.19	18.94	GB/T 265—1988
凝固点/℃	7	10	
闪点/℃	222	225	GB/T 3536—2008
苯胺点/℃	71.4	69.8	GB/T 262—2010
折光率(N_D^{20})	1.524 8	1.527 5	SH/T 0725—2018
碳型分析/%			SH/T 0725—2018
C_A	21.0	23.3	
C_N	34.6	31.2	
C_p	44.4	45.5	
PCA质量分数 $\times 10^2$	2.6	2.8	BS 2000—346—1996
8种多环芳烃含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	1.1	5.6	EPA 8270D—2014
苯并芘含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	未检出	未检出	EPA 8270D—2014

欧盟环保法规要求, C_A 值均在20%以上。

1.2 试验配方

研究SBR1723 (215) 和SBR1723 (217) 在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用性能, 并与市售SH-SBR1723进行对比。试验配方如表2所示。

表2 试验配方

组 分	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
SH-SBR1723	110	0	0
SBR1723 (215)	0	110	0
SBR1723 (217)	0	0	110

注: 配方其他组分和用量分别为顺丁橡胶 20, 炭黑N234 80, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂 4, 硫黄 1.8, 促进剂 2.3, AP19 8。

1.3 主要设备和仪器

Banbury型密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160A型开炼机, 上海橡胶机械厂有限公司产品; M200E型门尼粘度仪、C2000E型无转子硫化仪、T2000E型拉力试验机和Y3000E型压缩生热试验机, 北京市友深电子仪器有限公司产品; 仿E115型橡胶冲击弹性试验机, 天津材料试验机厂产品; 橡胶滚动损失试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; LP-61型热空气老化箱, 重庆慧达试验仪器有限公司产品; 阿克隆磨耗试验机, 江都市腾达试验仪器厂产品; DMTA IV型动态粘弹谱仪, 美国Rheometric Scientific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, 初始温度为80℃, 转子转速为80 r·min⁻¹, 混炼工艺为生胶(0.5 min)→炭黑和油(3 min)→小料(1.5 min)→清扫(1 min)→排胶(≤170℃)。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6次→下片。

混炼胶停放24 h后进行硫化。

1.5 性能测试

(1) 耐老化性能。采用热空气老化箱按照GB/T 3512—2001进行测试, 老化条件为100℃×24 h, 老化后停放16 h。

(2) 滚动损失。采用橡胶滚动损失试验机进行测试。试验条件为: 负荷 15 MPa, 转子转速 400 r·min⁻¹。

(3) 动态力学性能。采用动态粘弹谱仪进行测试。

试验条件为: 频率 10 Hz, 应变 0.5%, 温度范围 -70~100℃, 升温速率 2℃·min⁻¹。

(4) 其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 AP19环保橡胶油试制的SBR1723基本性能

试制的SBR1723基本性能如表3所示, 试验按照GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》规定的SBR标准试验配方[生胶 100, 炭黑(IRB7[#]) 50, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75, 促进剂TBBS 1, 合计 156.75]进行。

表3 两种填充油试制的SBR1723基本性能

项 目	SBR1723 (215)	SBR1723 (217)	兰州石化 指标
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]			
生胶	42	46	38~52
混炼胶	54	52	
硫化仪数据(160℃)			
$F_L/(N \cdot m)$	0.640	1.730	
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.995	2.685	
t_{10}/min	4.40	4.50	
t_{90}/min	16.30	8.85	
300%定伸应力/MPa			
145℃×25 min	9.6	9.4	
145℃×35 min	12.6	12.6	8.8~14.6
145℃×50 min	12.8	13.8	
拉伸强度 ¹⁾ /MPa	19.8	23.8	≥17.6
拉断伸长率 ¹⁾ /%	440	530	≥410

注: 1) 硫化条件为160℃×20 min。

由表3可知, 两种环保芳烃油试制的SBR1723胶料的门尼粘度、300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均满足兰州石化SBR1723的标准要求, SBR1723 (217) 的拉伸性能较好。

2.2 SBR1723在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用

2.2.1 混炼胶性能

2.2.1.1 混炼特性

胶料的混炼特性如表4所示。

由表4可知: SBR1723 (215) 和SBR1723 (217) 加料混炼时, 密炼机电流稳定, 其混炼特性与SH-SBR1723胶料相当; 3个胶料在开炼过程中均有较好的包辊性, 炼胶过程中无起兜或破碎现象, 填料混入速度较快, 下片后胶片表面平整光滑, 具有较好的光泽。

表4 胶料的混炼特性

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
生胶捏炼电流/A	7	7	7
加入炭黑和油的电 流/A	15	15	15
加入小料的电流/A	16	16	16
提压砣清扫电流/A	15	15	15
排胶温度/℃	156	161	165
排胶结团性	好	好	好
压片后胶片外观	好	好	好
包辊性	好	好	好

2.2.1.2 门尼粘度

AP-1、AP-2和AP-3配方混炼胶的门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]分别为60、70和66。由此可知：SBR1723(215)和SBR1723(217)混炼胶的门尼粘度略大于SH-SBR1723混炼胶，SBR1723(215)混炼胶的门尼粘度最大；3种胶料的门尼粘度均可满足生产工艺要求。

2.2.1.3 门尼焦烧时间和硫化特性

混炼胶的门尼焦烧时间和硫化特性如表5所示。

表5 混炼胶的门尼焦烧时间和硫化特性

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
门尼焦烧时间(127 ℃)			
t_5/min	27	29	30
t_{35}/min	35	38	39
$\Delta t_{30}/\text{min}$	8	9	9
硫化仪数据(150 ℃)			
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	6.39	8.28	8.36
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.50	23.29	22.45
t_{10}/min	7.23	7.65	9.12
t_{90}/min	14.72	16.35	14.58
硫化速度指数/ min^{-1}	12.45	10.75	12.02

从表5可以看出：SBR1723(215)和SBR1723(217)混炼胶的 F_L 和 $F_{\max}$ 均比SH-SBR1723混炼胶稍大；SBR1723(217)混炼胶的 t_{10} 略长；SBR1723(215)混炼胶的 t_{90} 略长，硫化速度指数略小，硫化速度略慢；SBR1723(215)和SBR1723(217)混炼胶的门尼焦烧时间 t_5 与SH-SBR1723混炼胶相当，总体差异不大。

总体而言，AP19环保橡胶油作为填充油对充油SBR硫化特性无显著影响。

2.2.2 硫化胶性能

2.2.2.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表6所示。

表6 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
邵尔A型硬度/度	68	69	70
100%定伸应力/MPa	2.81	2.98	2.83
300%定伸应力/MPa	12.9	14.2	12.8
拉伸强度/MPa	18.0	18.7	18.1
拉断伸长率/%	394	385	415
拉断永久变形/%	12	8	8
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	38	39	42
回弹值/%	33	34	28

注：硫化条件为150 ℃×40 min。

从表6可以看出：与SH-SBR1723硫化胶相比，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度相近，拉断永久变形略小；SBR1723(215)硫化胶的回弹值与SH-SBR1723硫化胶相当，SBR1723(217)硫化胶的回弹值略小于SH-SBR1723硫化胶。

总体而言，SBR1723(215)硫化胶的物理性能与SH-SBR1723硫化胶无显著差别，具有较好的综合物理性能；SBR1723(217)硫化胶除回弹值略低外，其他物理性能较好。

2.2.2.2 耐老化性能

硫化胶的耐老化性能如表7所示。

表7 硫化胶的耐老化性能

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
邵尔A型硬度变化/度	+5	+5	+4
拉伸强度变化率/%	-10	-9	-6
拉断伸长率变化率/%	-26	-30	-22
撕裂强度变化率/%	-8	-13	-10

从表7可以看出：老化后，3种硫化胶的硬度变化相近；与SH-SBR1723硫化胶相比，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶的拉伸强度变化率较小，撕裂强度变化率稍大；SBR1723(217)硫化胶的拉断伸长率变化率最小，耐老化性能最优。

2.2.2.3 耐疲劳性能

硫化胶的耐压缩疲劳性能和耐屈挠疲劳性能分别如表8和9所示。

表8 硫化胶的耐压缩疲劳性能

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
终动压缩率/%	10.0	9.5	10.1
压缩疲劳温升/℃	41.2	42.0	44.7
压缩永久变形/%	4.4	4.8	5.1

注：冲程 4.45 mm，负荷 1 MPa 温度 55 ℃。

表9 硫化胶的耐屈挠疲劳性能 万次

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
无裂口	1.5	9	9
6级裂口	3	12	12

从表8可以看出：与SH-SBR1723硫化胶相比，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶终动压缩率相近；SBR1723(215)硫化胶的压缩疲劳温升和永久变形与SH-SBR1723硫化胶相近，SBR1723(217)硫化胶略高。

从表9可以看出，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶的耐屈挠疲劳性能远远好于SH-SBR1723硫化胶。

2.2.2.4 滚动损失

滚动损失、耐磨性能和抗湿滑性能是轮胎3大使用性能。通过对胶料上述三项性能评价可以反映出橡胶填充油对胎面胶使用性能的影响。

采用滚动损失试验机对不同充油SBR硫化胶进行滚动损失试验，结果如表10所示。

表10 硫化胶的滚动损失试验结果

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
滚动损失/(J·r ⁻¹)	2.22	2.27	2.38
动态变形/mm	1.94	1.88	1.95
动态生热/℃	19.8	17.7	20.5

滚动损失、动态变形和动态生热均为越小越好。胶料的滞后损失越小，轮胎耗油越少。从表10可以看出，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶的滚动损失、动态变形和动态生热与SH-SBR1723硫化胶相近；SBR1723(215)硫化胶的滚动损失与SH-SBR1723更接近，SBR1723(217)硫化胶的滚动损失和动态生热略大。

2.2.2.5 抗切割性能

SH-SBR1723，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶切割试验的质量损失率分别为2.01%，2.08%和1.18%。由此可知，SBR1723(215)硫化

胶的抗切割性能与SH-SBR1723硫化胶差别不大，SBR1723(217)硫化胶的抗切割性能较好。

2.2.2.6 炭黑分散度

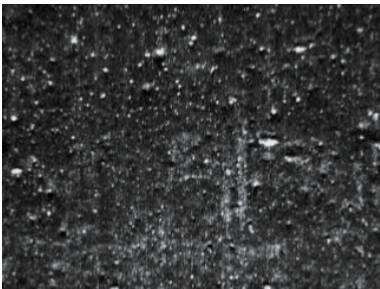
SH-SBR1723，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶中炭黑分散等级分别为6,7和7。硫化胶中炭黑分散性如图1所示。

从图1可以看出，SBR1723(215)和SBR1723(217)硫化胶中炭黑分散性略好于SH-SBR1723硫化胶。

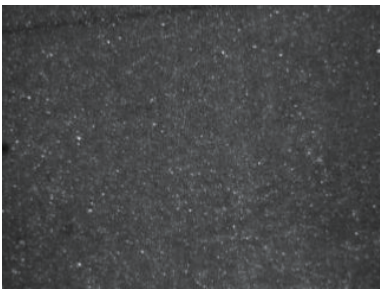
2.2.2.7 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如表11所示。

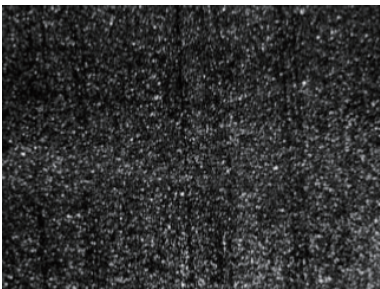
由表11可知：SBR1723(215)硫化胶的玻璃化温度(T_g)与SH-SBR1723硫化胶相近，SBR1723(217)硫化胶的 T_g 较高；SBR1723(215)



(a) AP-1配方



(b) AP-2配方



(c) AP-3配方

图1 硫化胶中炭黑分散性照片

表11 硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号		
	AP-1	AP-2	AP-3
$T_g/^\circ\text{C}$	-38.1	-37.1	-31.1
损耗因子 ($\tan\delta$)			
T_g	0.622	0.626	0.575
0 $^\circ\text{C}$	0.305	0.319	0.341
60 $^\circ\text{C}$	0.203	0.208	0.246

和SBR1723 (217) 硫化胶0 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 比SH-SBR1723硫化胶大, 具有较好的抗湿滑性能; SBR1723 (215) 硫化胶60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 与SH-SBR1723硫化胶相当; SBR1723 (217) 硫化胶60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 略大; SBR1723 (215) 硫化胶的动态力学性能与SH-SBR1723硫化胶相近; SBR1723 (217) 硫化胶的耐低温性能略差, 滚动阻力略大, 抗湿滑性能(湿牵引性能和湿操纵性能)较好。

3 结论

(1) SBR1723 (215) 和SBR1723 (217) 混炼胶的混炼特性、加工性能和加工安全性与SH-SBR1723混炼胶无明显差异。SBR1723 (217) 混炼胶的硫化速度与SH-SBR1723混炼胶相近, SBR1723 (215) 混炼胶的硫化速度略慢。

(2) 与SH-SBR1723硫化胶相比, SBR1723 (215) 和SBR1723 (217) 硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度相当,

除SBR1723 (217) 硫化胶的回弹值略低于SH-SBR1723硫化胶外, 其他均无明显差异; SBR1723 (215) 硫化胶的耐老化性能与SH-SBR1723硫化胶相近, SBR1723 (217) 硫化胶的耐老化性能略优于SH-SBR1723硫化胶; SBR1723 (215) 和SBR1723 (217) 硫化胶的耐屈挠疲劳性能、炭黑分散性和抗湿滑性能好于SH-SBR1723硫化胶; SBR1723 (215) 硫化胶的压缩疲劳温升与SH-SBR1723硫化胶相近, SBR1723 (217) 硫化胶的压缩疲劳温升略高。

(3) SBR1723 (215) 硫化胶的动态力学性能与SH-SBR1723硫化胶相近, SBR1723 (217) 硫化胶的耐低温性能略差, 滞后损失略大, 抗湿滑性能较好。

(4) AP19环保橡胶油作为橡胶填充油是可行的, 其试制的充油SBR1723 (215) 和SBR1723 (217) 胶料具有良好的综合性能, 与国内优质SH-SBR1723的性能相当, 能够满足轿车子午线轮胎胎面胶的性能要求。

参考文献:

- [1] 陈益艺, 赵素合, 张兴英, 等. 高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (3): 268-273.
- [2] 刘吉文, 赵树高. 环保型溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶与白炭黑的相互作用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (7): 777-782.

收稿日期: 2018-07-16

Application of Environment-friendly Oil-filled Styrene-Butadiene Rubber 1723 in Tread Compound of Passenger Car Radial Tire

SUN Jingxia¹, LIU Zhigang¹, YAO Xiaoqing¹, CHEN Hong², YU Miao², ZHANG Xinjun²

(1. PetroChina Liaohe Petrochemical Company, Panjin 124022, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The application of oil-filled styrene butadiene rubber (SBR) 1723 with environment-friendly rubber oil AP19 in the tread compound of passenger car radial tire was investigated and compared with domestic high quality SBR1723. The results showed that, the mixing characteristics, processing properties and physical properties of SBR1723 compounds filled with AP19 were similar to those of the regular SBR1723 compound, and had better aging resistance, flex fatigue resistance and wet skid resistance. The properties of AP19 filled SBR1723 was near to or reached the quality level of domestic high quality SBR1723.

Key words: environment-friendly aromatic rubber oil; styrene-butadiene rubber; tread compound; mixing characteristics; physical property; aging resistance; dynamic mechanical property