

溶聚丁苯橡胶 RC2557S 在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用

王振华¹, 武爱军², 赵洪国²

(1. 中国石油华北化工销售公司, 北京 100009; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要:研究溶聚丁苯橡胶(SSBR)RC2557S在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用,并与进口SSBR进行对比。结果表明,SSBR RC2557S能够满足欧盟环保要求,其微观结构、硫化特性、物理性能和动态力学性能与进口同类产品相近。采用SSBR RC2557S生产轿车子午线轮胎胎面胶,成品轮胎的滚动阻力达到C级,湿地抓着力能达到B级,符合出口欧盟的要求。

关键词:溶聚丁苯橡胶;微观结构;硫化特性;物理性能;轿车子午线轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ333.1;U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)11-0669-04

绿色轮胎产业化是我国轮胎行业发展的方向和目标,欧盟轮胎标签法和REACH法规的实施,对绿色轮胎产业化起到了推动作用。绿色轮胎产业化技术主要体现在以下几方面:(1)具有低滚动阻力、低油耗、低噪声,同时具有优异的操纵和安全性能;(2)原材料环保、无毒无害,符合欧盟REACH法规要求;(3)生产工艺清洁环保,低粉尘、低烟气等。

目前溶聚丁苯橡胶(SSBR)的填充油基本采用处理芳烃油(TDAE),由于进口TDAE成本较高且货源难以保证,导致SSBR的价格居高不下。为降低原材料成本,中国石油独山子石化公司引进了意大利PE公司合成橡胶专利生产技术,通过消化吸收再创新,填充克拉玛依环保型填充油NAP-10生产出SSBR,并已经在轮胎企业取得工业应用。本工作研究国产环保型SSBR RC2557S的硫化特性、物理性能和动态力学性能,并与进口同类产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号RC2557S,油质量分数为0.26,

作者简介:王振华(1982—),男,山西平遥人,中国石油华北化工销售公司工程师,硕士,主要从事合成橡胶技术服务和销售工作。

乙烯基(1,3-丁二烯)质量分数为0.57,生胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]为54,中国石油独山子石化公司产品;SSBR,牌号5025-2,油质量分数为0.25,乙烯基(1,3-丁二烯)质量分数为0.50,生胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]为47,进口产品。

1.2 基本配方

充油SSBR 137.5,7#通用工业参比炭黑68.75,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂NS 1.38。

1.3 主要设备和仪器

2.5 L密炼机,捷克Buzuluk公司产品;XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;25 t油压平板硫化机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;AI-7000S型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;UR-2030型橡胶无转子硫化仪,青岛优肯科技股份有限公司产品;Magna-750型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国Nicolet公司产品;动态力学分析仪(DMA),美国TA仪器公司产品。

1.4 小配合试样制备

小配合试验胶料分两段进行混炼。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为294 kPa,加料顺序为:SSBR→1/2炭黑、氧化锌和防老剂等小料→剩余1/2炭黑→排胶;二段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为294 kPa,加料顺序为:一

段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶。利用开炼机下片后的混炼胶放置 2~24 h,采用硫化仪测试硫化特性,胶料硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 160 ℃/10 MPa×25 min。

1.5 测试分析

FTIR 分析:胶料的微观结构采用 FTIR 仪进行分析。

DMA 分析:胶料的动态力学性能采用 DMA 进行分析,试验条件:频率 10 Hz,温度范围 -100~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,最大动态负荷 2 N,最大振幅 120 μm。

拉伸性能和撕裂强度分别按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试。

SSBR RC2557S 的环保性能检测委托德国环境致癌物质生化研究所(BIU)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

环保填充油 NAP-10 的理化分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,NAP-10 和进口 TDAE 的 PCA 质量分数均达到欧盟小于 0.03 指标的要求。NAP-10 根据环烷基原油的特点,依托完善的加氢技术、合适的溶剂精制手段及先进的调和 技术,开发出中芳烃和高芳烃填充油。与 TDAE 相比,由于 NAP-10 为环烷基填充油,因此其 C_A 值较小,填充橡胶后,在轮胎加工过程中通过调整 配方和加工工艺,胶料的加工性能良好,可以满足 轮胎性能的要求。

2.2 微观结构

SSBR 的 FTIR 分析结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,两种橡胶的结合苯乙烯质 量分数基本一致,乙烯基质量分数较大。

SSBR 受聚合条件的影响,其相对分子质量 分布指数一般较小($M_w/M_n < 2$),因此加工性能 欠佳。在生产中常采用偶联法来获得带支链的 SSBR,借以增加支链数,提高相对分子质量和拓 宽相对分子质量分布,改善其加工性能。同时由

表 1 环保填充油 NAP-10 的理化分析结果

项 目	NAP-10	TDAE
密度(20 ℃)/(Mg·m ⁻³)	0.925 4	0.941 4
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)		
40 ℃	720.0	446.5
100 ℃	22.0	19.6
闪点/℃	240	271
倾点/℃	-8	24
苯胺点/℃	92	72
硫质量分数×10 ²	550	360
折光率(20 ℃)	1.50	1.52
组成		
饱和烃质量分数×10 ²	80.36	16.31
芳香烃质量分数×10 ²	18.63	79.91
(胶质+沥青质)质量分数×10 ²	2.34	3.78
PCA ¹⁾ 质量分数	0.027 8	0.028 5
苯并(a)芘质量分数×10 ⁶	0.21	0.22
8 种稠环芳烃质量分数×10 ⁶	6.75	3.23
碳型分析 ²⁾		
C _A	11.3	23.3
C _N	39.7	21.0
C _P	50.0	55.7

注:1)多环芳香化合物;2)C_A、C_N 和 C_P 分别表示芳烃、环烷 烃和链烷烃中碳原子数占碳原子总数的百分数。

表 2 SSBR 的 FTIR 分析结果

项 目	RC2557S	5025-2
结合苯乙烯质量分数	0.28	0.27
顺式 1,4-结构质量分数	0.21	0.20
反式 1,4-结构质量分数	0.23	0.22
乙烯基质量分数	0.56	0.58
重均相对分子质量×10 ⁻⁵	6.7	4.7
数均相对分子质量×10 ⁻⁵	3.5	2.5
相对分子质量分布指数	1.91	1.88

于生产体系不够纯净,导致部分活性链过早终止, 生成低相对分子质量组分。由于这部分分子难以 硫化,致使它们变为对弹性无贡献的链末端,导致 弹性降低,滞后损失增大。例如随着相对分子质 量小级分的增多,胶料在 60 ℃左右的损耗因子 (tanδ)逐渐增大。

增大相对分子质量,可以提高胶料强度,物理 性能明显改善,从而有力地证明在 SSBR 中可通 过调整乙烯基质量分数来提高抗湿滑性能,调整 相对分子质量来降低滚动阻力。

2.3 环保性能

根据欧洲 2005/69/EC 多环芳烃(PAHs)指 令要求,对于配入了填充油的翻新轮胎和轮胎胎

面,根据 ISO 21461—2006《橡胶、硫化橡胶化合物中油的芳香族测定》测定硫化胶中的 Bay 质子质量分数小于 0.003 5 即满足环保要求。委托德国 BIU 检测机构对 SSBR RC2557S 进行测试,结果显示硫化胶中 Bay 质子质量分数小于 0.003 5,满足欧盟环保要求。

2.4 硫化特性

SSBR 的硫化特性参数如表 3 所示。

表 3 SSBR 的硫化特性参数

项 目	RC2557S	5025-2
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	67.2	63.2
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	23.0	25.6
硫化特性(160℃×40 min)		
M_L /(dN·m)	4.4	3.8
M_H /(dN·m)	22.7	20.4
t_{30} /min	3.8	4.0
t_{90} /min	17.6	18.3

从表 3 可以看出,由于 SSBR RC2557S 的相对分子质量较小,分子链的活动性强,因此其起硫时间较短,到达正硫化点的时间较快;在硫化过程中 RC2557S 胶料的 M_L 和 M_H 均大于 5025-2 胶料,两种胶料的流动性和硫化趋势相当。

2.5 小配合试验

小配合试验结果如表 4 所示。

表 4 小配合试验结果

项 目	RC2557S	5025-2
邵尔 A 型硬度/度	66	64
300%定伸应力/MPa	10.8	9.8
拉伸强度/MPa	16.2	14.8
拉断伸长率/%	443	452
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	41
100℃×48 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	70	67
300%定伸应力/MPa	13.8	12.6
拉伸强度/MPa	14.9	14.2
拉断伸长率/%	324	337
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	39

从表 4 可以看出,与 5025-2 配方相比,RC2557S 配方胶料老化前后的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较大,拉断伸长率较小,耐老化性能相当。

2.6 大配合试验

大配合试验结果如表 5 所示。

表 5 大配合试验结果

项 目	RC2557S	5025-2
密度/(Mg·m ⁻³)	1.185	1.176
邵尔 A 型硬度/度	66	63
300%定伸应力/MPa	10.9	9.9
拉伸强度/MPa	15.2	14.6
拉断伸长率/%	405	463
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	42
回弹值/%	26	25
阿克隆磨耗量/cm ³	0.198	1.196
炭黑分散度/%	96.87	98.25
tanδ		
0℃	0.73	0.82
60℃	0.27	0.28
100℃×48 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	69	65
300%定伸应力/MPa	13.5	12.9
拉伸强度/MPa	14.7	14.0
拉断伸长率/%	289	321
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	40

注:试验配方为充油 SSBR 117,顺丁橡胶(BR) 21,白炭黑 58,偶联剂 Si69 4,其他 30。

从表 5 可以看出,大配合试验结果与小配合试验基本一致。与 5025-2 配方相比,RC2557S 配方胶料的弹性和耐磨性能较好,动态力学性能相差不大。

2.7 成品性能

采用 SSBR RC2557S 生产 205/55R16 V 轿车子午线轮胎胎面胶,成品轮胎的滚动阻力和湿地抓着性能测试结果如表 6 所示。

表 6 成品轮胎的滚动阻力和湿地抓着性能测试结果

项 目	RC2557S	5025-2
滚动阻力(RRC)/(N·kN ⁻¹)	9.42	9.53
RRC 等级	C	C
湿地抓着性能(G)指标	1.47	1.43
G 等级	B	B

注:胎面胶配方中主要原材料为 SSBR、BR 和白炭黑。

从表 6 可以看出,SSBR RC2557S 和 5025-2 配方成品轮胎的滚动阻力均可达到 C 级,湿地抓着性能均可达到 B 级,符合出口欧盟的要求。

3 结语

(1)理化分析和 Bay 质子测试结果表明,SSBR RC2557S 符合欧盟的环保要求。

(2)大小配合试验结果表明,与 SSBR 5025-2 配方相比,SSBR RC2557S 配方胶料的硫化特性和综合物理性能无明显差异,动态力学性能相近。

(3)成品轮胎性能测试结果表明,SSBR

RC2557S 和 SSBR 5025-2 配方成品轮胎的滚动阻力均达到 C 级,湿地抓着性能均达到 B 级,符合出口欧盟的要求。

收稿日期:2013-06-05

Application of Solution Styrene-Butadiene Rubber RC2557S in Tread Compound of Passenger Car Radial Tire

WANG Zhen-hua¹, WU Ai-jun², ZHAO Hong-guo²

(1. China Petroleum Huabei Chemical Sales Co., Beijing 100009, China; 2. China Petroleum Lanzhou Chemical Research Center, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The application of solution styrene-butadiene rubber(SSBR) RC2557S in the tread compound of passenger car radial tire was investigated, and compared with imported SSBR. The results showed that, SSBR RC2557S met the EU environmental requirements, and the microstructure, curing behavior, physical properties and dynamic mechanical properties of SSBR RC2557S were similar to the imported SSBR. By using SSBR RC2557S to produce the tread compound of passenger car radial tire, the rolling resistance of finished tire reached grade C and the wet grip performance reached grade B, which met the requirements for export to EU.

Key words: solution styrene-butadiene rubber; microstructure; curing behavior; physical property; passenger car radial tire; tread compound

全地形车轮胎胎面花纹结构

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

由厦门正新橡胶工业有限公司申请的专利(公开号 CN 202641267U, 公开日期 2013-01-02)“全地形车轮胎胎面花纹结构”,涉及的全地形车轮胎胎面花纹结构为:在轮胎的胎面上分布有独立凸起的花纹块,各花纹块以横向排列的形式分布于胎面上,并且各排的花纹块呈交错排布,即第 2 排的各花纹块恰对准第 1 排相邻两花纹块之间的间隙处,位于胎面两侧花纹块的外侧延伸斜面与胎侧连接在一起;各花纹块横向外侧边缘设置有斜切面。该全地形车轮胎胎面的各花纹块采用横向规则排列,可以有效提升轮胎的牵引性;在花纹块横向外侧边缘设置有斜切面,可以降低轮胎在转弯时的滑移阻抗,提升轮胎的滑移性能;位于胎面两侧的花纹块外侧延伸斜面与胎侧连接在一起的设置可以提升轮胎的牵引性能,增加轮胎在泥地里的脱困能力,达到有效提升轮胎转弯操

控性能的目的。

(本刊编辑部 马 晓)

国内外简讯 2 则

△广州市华南橡胶轮胎有限公司“高速安全轮胎的生产技术开发”项目获得 2012 年度广州市科技进步奖二等奖。采用该轮胎的车辆最高行驶速度达到 $300 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上,轮胎失压后仍能以 $80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度行驶 5 h 以上。该产品已远销欧美多个国家。

(广州市华南橡胶轮胎有限公司 王廷华)

△双钱股份有限公司的双钱 RR680 轮胎满足美国环境保护署(EPA)导向和驱动轮胎低滚动阻力的 SmartWay 认证要求。双钱 RR680 轮胎设计满足现代运输要求,与其他 5 个规格轮胎(FR605, FD405, FT105, FT125 和 FD425)共属于具有燃油经济性的 OptiGreen 系列。

MTD(www.moderntiredealer.com), 2013-09-09