

公交轮胎胎面胶成分研究

苍飞飞,李红伟,董彩玉,李淑娟,张翠翠,李海燕

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:选择3个不同厂家相同规格(即275/70R22.5)的轮胎,采用裂解气相色谱仪、裂解气相色谱质谱联用仪、红外光谱仪、核磁共振光谱仪、原子吸收光谱仪等大型设备对胎面胶进行化学组分剖析,检测项目有胶型、并用比、含胶率、炭黑含量、灰分、结合硫含量、金属含量、有机配合剂定性、多环芳烃检测等多个项目。对剖析结果进行深入分析,明确不同厂家在轮胎胎面胶组分涉及的不同目的。

关键词:组分剖析;胶型;并用比;含胶率;炭黑含量;灰分;结合硫含量

中图分类号:TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2015)06-0372-05

城市规模日益扩大、城市人口急剧增加给城市交通带来极大的挑战。国家交通运输“十二五”发展规划要求大力发展轨道交通,以地铁、公交为主要发展对象,并且明确提出国家加大资金投入,保障公共交通在城市交通中优先发展,确保城市公共交通的主导地位。作为公交车重要的组成部分,常用的公交专用载重子午线轮胎规格为275/70R22.5。公交专用轮胎由于日常使用的特殊性,对其耐磨、低噪声制动、舒适、驱动、环保等性能提出了更高的要求,因此对不同品牌公交专用轮胎的胎面胶进行研究具有非常重要的意义。近年来,马良清等^[1]对不同品牌轿车子午线轮胎进行了深入研究,为轮胎企业研发设计人员提供了有利的参考。

组分分析也可称为成分分析,主要是指分析产品的成分,对各个成分进行定性、定量,并且可以还原组成配方的过程,在国外多称为“反向工程”,多用于对产品的配方研究、改善,也可以用于解决产品的性能问题、失效分析等。由于硫化胶的配方比较复杂,含有多种成分,因此其剖析工作采用多种手段并用。本工作选择3个不同厂家相同规格(即275/70R22.5)的轮胎,对胎面胶进行化学组分剖析,采用裂解气相色谱、红外光谱定性橡胶的品种与比例以及配合剂种类;采用原子吸

收光谱等确定橡胶中含有的无机物成分及含量;采用核磁共振光谱和气相色谱质谱定量橡胶中的环保成分;配合其他化学方法定量配合剂、橡胶及炭黑等含量。

1 实验

1.1 主要原材料

A胎面胶,A品牌公司产品;B胎面胶,B品牌公司产品;C胎面胶,C品牌公司产品。

1.2 试验仪器

7890A-5975C型气相色谱质谱联用仪和7820A型气相色谱仪,美国Aglient有限公司产品;2020iD型裂解器,日本Frontier公司产品;JHP-22型居里点裂解器,日本工业株式会社产品;Magna-IR550型红外光谱仪,美国尼高力仪器公司产品;核磁共振光谱仪,德国布鲁克公司产品;原子吸收光谱仪,澳大利亚GBC科学仪器公司产品。

1.3 剖析流程

试样剖析流程示意图1。

1.4 测试方法

1.4.1 胶型

在预先设定好的裂解色谱条件下,对生胶或硫化胶及混炼胶进行裂解,其裂解产物导入到气相色谱仪进行分析,所得色谱图作为该物质的裂解色谱图。在相同的裂解色谱条件下,用未知橡胶同已知橡胶裂解色谱图进行比较鉴定胶型^[2]。

作者简介:苍飞飞(1976—),女,黑龙江齐齐哈尔人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,学士,主要从事轮胎原材料分析工作。

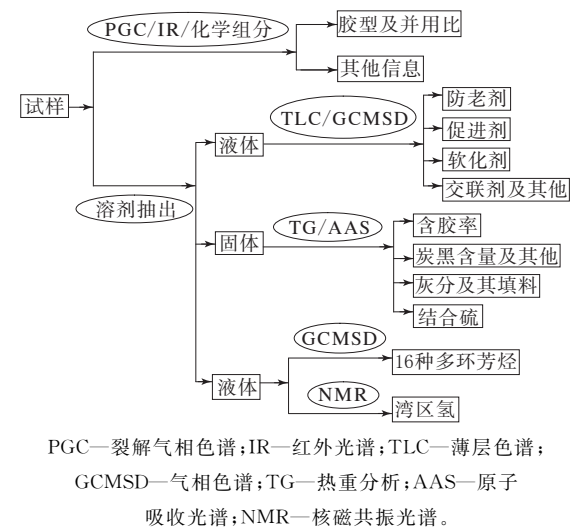


图 1 试样剖析流程示意

1.4.2 并用比

胶料并用比测定也采用裂解气相色谱法,用已知样品谱图与未知样品谱图进行比对。目前只能测试天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)三胶并用比。

1.4.3 橡胶含量

称取经适当溶剂抽提过的橡胶试样,置于石英舟中,在 550 ℃ 氮气流中热解、冷却、称重。热解失重部分即是橡胶含量^[3]。

1.4.4 炭黑含量

试样采用合适的溶剂抽提并干燥,于 850 ℃ 氮气流中热解有机组分,然后于 850 ℃ 氧气或空气中燃尽炭黑,根据 2 次质量差计算出炭黑含量^[4]。

1.4.5 溶剂抽出物

在沸腾的适宜溶剂中对称取质量后的试样进行抽提,然后在干燥箱内加热除去溶剂、冷却,根据前后试样质量差计算溶剂抽出物含量^[5]。

1.4.6 硫含量

在盛有过氧化氢吸收液且充满氧气的燃烧瓶中引燃试样,其中有机物的碳、氢被氧化,硫的氧化物被过氧化氢溶液吸收转化为硫酸,有时吸收液需要通过离子交换柱以除去干扰离子。吸收液以钼试剂或钼试剂和次甲基蓝为指示剂,用高氯酸钡标准溶液滴定,测得硫含量^[6]。

1.4.7 配合剂定性

橡胶配方中的助剂品种通过裂解气相色谱和红外光谱等设备进行定性^[7-9]。

1.4.8 灰分

称取一定量的样品,放在已恒质量的坩埚中。采用电炉燃烧使其慢慢炭化,待挥发性的分解产物逸去后,将坩埚转移到马福炉中继续加热直至含炭物质被全部烧尽,并达到质量恒定,测定灰分质量分数^[10-11]。

1.4.9 氧化锌含量

试样于 550 ℃ 下进行灰化,然后将灰化物溶解于盐酸溶液中,以锌空心阴极灯做发射源,采用原子吸收光谱仪,在波长为 213.8 nm 处测定氧化锌含量^[12]。

1.4.10 多环芳烃(PAHs)测试

轮胎中 PAHs 检测多采用核磁共振光谱(NMR)法^[13]和气相色谱质谱联用(GC/MS)法^[14]两种手段进行检测。

NMR 法是将目标样品抽提,然后用固相萃取柱(SPE 小柱)对抽提液进行分离,分离出来的试样经 H-NMR 测试其中的“湾区质子(H_{Bay})”(又称湾区氢)含量,“湾区质子”是 PAHs 的特征氢原子,含量越高,芳香性就越高,在 REACH 法规中明确规定“湾区质子”质量分数要小于 0.003 5。该方法可以准确地分析出轮胎各部位的芳香性。

GC/MS 法对各部位样品采用超声波萃取,经气质联用测试,选择离子监测模式(SIM)采集数据后,根据内标法建立的标准曲线计算其中的 16 种 PAHs 含量。

2 测试结果

3 条相同规格轮胎的胎面胶部位测试结果见表 1~5。

本定量方法的前提是 SBR 为通用 SBR(结合苯乙烯质量分数为 0.235),BR 及 SBR 中聚丁二

表 1 胎面胶主要组分定量剖析结果

项 目	A 胎面胶	B 胎面胶	C 胎面胶
胶型	NR/BR	NR	NR/BR
并用比	60/40	100	70/30
含胶率/%	62.54	62.01	56.16
炭黑质量分数 $\times 10^2$	30.93	32.06	33.41
丙酮溶物质量分数 $\times 10^2$	3.70	3.60	4.94
结合硫质量分数 $\times 10^2$	1.02	1.13	1.09
灰分质量分数 $\times 10^2$	3.20	2.97	3.11

表 2 胎面胶配合剂定性剖析结果

项 目	A 胎面胶	B 胎面胶	C 胎面胶
防老剂定性	4020,RD	4020,RD	4020,RD,3100
促进剂定性	a ¹⁾	b ²⁾	b ²⁾
粘合体系/增粘体系/ 有机补强剂	未检出	未检出	未检出
软化剂	未检出	未检出	未检出
石蜡	有	有	有
防焦剂	CTP	CTP	CTP
其他	硬脂酸	硬脂酸、硬脂酸锌	硬脂酸

注:1)次磺酰胺类或/和苯并噻唑类;2)次磺酰胺类或/和苯并噻唑类、主促进剂 NS。

表 3 胎面胶无机组分定量剖析结果

项 目	A 胎面胶	B 胎面胶	C 胎面胶
灰分质量分数×10 ²	3.20	2.97	3.11
盐酸不溶物质量分数×10 ²	0.09	0.97	0.36
氧化锌质量分数×10 ²	2.10	1.67	1.69
镁质量分数×10 ²	<0.02	<0.02	<0.02
钙质量分数×10 ²	<0.02	0.03	<0.02
钴质量分数×10 ²	未检出	未检出	未检出
铁质量分数×10 ²	未检出	未检出	未检出
二氧化碳质量分数×10 ²	未检出	未检出	未检出

表 4 胎面胶中 16 种 PAHs 检测结果

项 目	CAS 号	PAHs 质量分数×10 ⁶		
		A 胎面胶	B 胎面胶	C 胎面胶
萘(Nap)	91-20-3	未检出	未检出	未检出
萘烯(AcPy)	208-96-8	未检出	8.2	0.22
萘(Acp)	83-32-9	9.2	11.3	0.06
芴(Flu)	86-73-7	未检出	3.8	未检出
菲(PA)	85-01-8	3.0	0.7	5.31
蒽(Ant)	120-12-7	21.5	16.0	未检出
荧蒽(FL)	206-44-0	24.1	8.1	0.02
芘(Pyr)	129-00-0	0.3	2.8	0.11
苯并(a)蒽(BaA)	56-55-3	1.2	1.2	0.12
䟰(CHR)	218-01-9	未检出	未检出	0.12
苯并(b)荧蒽(BbF)	205-99-2	未检出	未检出	1.81
苯并(k)荧蒽(BkF)	207-08-9	1.8	2.8	0.71
苯并(a)芘(BaP)	50-32-8	0.4	2.1	未检出
茚并(1,2,3-cd)芘(IND)	193-39-5	1.9	2.5	2.16
二苯并(a,h)蒽(DBA)	53-70-3	未检出	3.8	0.50
苯并(g,h,i)芘(BghiP)	191-24-2	未检出	3.9	2.18
16 项 PAHs 总和		62.9	67.2	13.3

烯必须为顺式-1,4 结构,否则定量不同牌号的 SBR 和丁二烯橡胶时,会因微观结构不同造成胶比定量结果的偏差。胶料并用再生类橡胶时,本方法不能鉴别。橡胶含量测试过程中的干扰因素有很多,例如胶料中结合硫或酚醛树脂类等不被

表 5 胎面胶中 8 种 PAHs 检测结果

项 目	CAS 号	PAHs 质量分数×10 ⁶		
		A 胎面胶	B 胎面胶	C 胎面胶
苯并(a)蒽(BaA)	56-55-3	1.2	1.2	0.12
䟰(CHR)	218-01-9	未检出	未检出	0.12
苯并(b)荧蒽(BbF)	205-99-2	未检出	未检出	1.81
苯并(k)荧蒽(BkF)	207-08-9	1.8	2.8	0.71
苯并(j)荧蒽(BjF)	205-82-3	0.9	10.1	0.65
苯并(e)芘(BeP)	192-97-2	1.3	8.2	未检出
苯并(a)芘(BaP)	50-32-8	0.4	2.1	未检出
二苯并(a,h)蒽(DBA)	53-70-3	未检出	3.8	0.50
8 项 PAHs 总和		5.6	28.2	3.91

溶剂抽出的有机物,对定量检测都有不同程度的影响。溶剂抽出物含量是指橡胶中未交联的配合剂,如防老剂、防焦剂、软化剂等。结合硫是指不被溶剂抽出的硫,但试样经溶剂抽提后,促进剂中的硫、炭黑中不被溶剂抽出的硫以及硅烷偶联剂中的硫会影响测试结果。

胶料中的 PAHs 采用核磁法进行检测,A,B 和 C 胎面胶中湾区氢(H_{Bay})的质量分数分别为 0.001 8,0.003 2 和 0.000 9。

NMR 法测定中将化学位移为 8.3×10⁻⁶~9.5×10⁻⁶ 的峰面积锁定为限定的 PAHs 响应值,但事实上具有这种湾区氢结构的 PAHs 有很多种;而美国环保署所列出的需要优先考虑的 16 种 PAHs 中就有萘、萘、芴等物质不具有湾区氢结构,因此 NMR 法与 GC/MS 法测定的含义不同,不具有可比性^[15]。

3 结果分析

由于公交轮胎胎面部分与地面接触,因此要求胎面胶具有良好的耐磨、抗刺扎及抗崩花裂口、耐热、耐老化和耐屈挠等性能。不同的厂家有不同的设计理念,可以从主要配方组成、配合剂种类及环保性 3 个方面对不同厂家生产的 275/70R22.5 轮胎胎面胶进行比较分析。

3.1 配方组成

根据测试结果,反推 3 个厂家模拟配方结果如表 6 所示。

从表 6 可以看出:3 个厂家在胎面胶主体设计上均以耐磨性能优异的 NR 为主体,A 厂配有 40 份 BR,C 厂配有 30 份 BR;炭黑用量均为 50 份左右;硫黄用量均为 1.8 份左右;在配合剂用量

表 6 反推 3 个厂家模拟配方结果

项 目	A 胎面胶	B 胎面胶	C 胎面胶
胶型	NR/BR	NR	NR/BR
并用比	60/40	100	70/30
炭黑含量/份	49.4	51.7	56.5
结合硫含量/份	1.6	1.8	1.9
溶剂抽出量/份	5.9	5.8	8.4
氧化锌含量/份	3.4	2.7	2.8
白炭黑含量/份	0	0	0
氧化锌含量/份	3.4	2.7	2.8
灰分质量分数×10 ²	5.1	4.8	5.2

上,A 和 B 厂均在 6 份左右,而 C 厂增大到 8 份左右;氧化锌用量均为 3 份左右;没有加入白炭黑。由此可知,3 个不同品牌的轮胎厂在公交轮胎胎面胶的配方设计上大体相当,差异不大。

3.2 配合剂种类

反推 3 个厂家轮胎胎面胶配合剂组成如表 7 所示。

表 7 反推 3 个厂家轮胎胎面胶配合剂组成

项 目	A 胎面胶	B 胎面胶	C 胎面胶
防老剂	4020,RD	4020,RD	4020,RD,3100
促进剂	a ¹⁾	b ²⁾	b ²⁾
防焦剂	CTP	CTP	CTP
粘合体系/增粘体系/有机补强剂	未检出	未检出	未检出
软化剂	未检出	未检出	未检出
石蜡	有	有	有
其他	硬脂酸	硬脂酸、硬脂酸锌	硬脂酸
配合剂用量/份	5.9	5.8	8.4

注:同表 2。

从表 7 可以看出:A 和 B 厂均采用了传统型防老剂 RD 和 4020,而 C 厂在采用防老剂 RD 和 4020 基础上,又选择了防老剂 3100(又称防老剂 DTPD,属于后效型防老剂),其主要成分有 3 种,并随着 N,N'-二苯基对苯二胺有效含量的提升,防老剂 DTPD 防老化效果优异^[16]。3 个厂家都采用了相同的促进剂类别,起到了促进硫化的作用;3 个厂家均采用粘合剂、增粘剂、软化剂等加工配合剂;3 个厂家均使用了防护蜡,以起到物理防护作用;3 个厂家均采用活化剂硬脂酸,B 厂还可能使用了活化剂硬脂酸锌。

3.3 环保性

针对 3 个品牌的轮胎,采用 NMR 法测试湾区氢含量均符合要求;采用 GC/MS 法测试

PAHs 含量,C 厂优于 A 和 B 厂。大多数轮胎企业将传统的芳烃油替换成环保芳烃油来应对欧盟法规,因此针对轮胎中的原材料应该引起重视,尤其是充油 SBR、不溶性硫黄及炭黑等助剂的 PAHs 检测。

4 结论

(1)针对轮胎胶料组分系统的分析需要多种手段并用,结合橡胶行业的背景知识,给出合理的结果。

(2)目前公交轮胎主要采用 NR 并用适量 BR、50 份炭黑;硫化体系采用 2 份硫黄和促进剂 NS 等,采用 2 份左右氧化锌和适量硬脂酸作为活化剂,加入防老剂 RD 和 4020(可适量加入 DTPD)、防焦剂 CTP、防护蜡。以上构成了公交轮胎胎面胶的配方。

(3)从环保角度看,3 个轮胎厂生产的胎面胶 PAHs 含量均符合要求,但 C 厂产品优于 A 和 B 两厂,应加强对原材料的质量控制。

参考文献:

[1] 马良清,刘玉环.不同品牌跑气保用轿车子午线轮胎对比[J].轮胎工业,2013,33(1):3-9.

[2] GB/T 29613.1—2013,裂解气相色谱分析法 第 1 部分:聚合物(单一及并用)的鉴定[S].

[3] HG/T 3837—2008,橡胶 总烃含量的测定 热解法[S].

[4] GB/T 3515—2005,橡胶 炭黑含量的测定 热解法[S].

[5] GB/T 3516—2006,橡胶 溶剂抽出物的测定[S].

[6] GB/T 4497.1—2010,橡胶 全硫含量的测定 第 1 部分:氧瓶燃烧法[S].

[7] 苍飞飞,董彩玉,李淑娟,等.改性无机填料成分剖析研究[J].橡胶科技,2013,11(4):41-45.

[8] 董彩玉,吕佳萍,苍飞飞,等.热解析-气相色谱/质谱联用(TD-GC/MS)检测硫化胶中的有机配合剂[J].橡胶科技市场,2012,10(10):23-25.

[9] 董彩玉,苍飞飞.橡胶全分析中 GC/MS 确认的几种新型橡胶助剂[A].第八届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C].北京:全国橡胶工业信息中心,2012:374-389.

[10] GB/T 4498—1997,橡胶 灰分的测定[S].

[11] GB/T 7766—2008,橡胶制品 化学分析方法[S].

[12] GB/T 4500—2003,橡胶中锌含量的测定 原子吸收光谱法[S].

[13] ZEK 01.4-08:2011,Testing and Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the GS-Mark Certification[S].

[14] ISO 21461—2009,Rubber—Determination of the Aroma-

ticity of Oil in Vulcanized Rubber Compounds[S].

- [15] 董彩玉, 苍飞飞. GC/MS 内标法测定全钢载重子午线轮胎中的多环芳烃含量[J]. 轮胎工业, 2013, 33(2): 119-123.

- [16] 苍飞飞, 董彩玉. 用裂解气相色谱质谱联用仪研究不同工艺生产防老剂 DTPD[J]. 橡胶科技, 2014, 12(5): 45-47.

收稿日期: 2014-12-20

胎面裁切设备的改进

中图分类号: TQ330.4⁺6 文献标志码: B

2006年三角(威海)华盛轮胎有限公司购置了用于轿车和载重子午线轮胎胎面挤出的三复合挤出生产联动线。为确保胎面裁切精度, 该生产线引进了德国克虏伯公司生产的胎面精确定长裁切设备。

该设备启用后, 经常出现裁刀旋转传动故障, 主要是连接同步带断裂, 导致生产线停机, 造成严重的损失, 而且维护成本较高。为解决该问题, 公司决定对其进行优化改进, 胎面裁刀运行方式由直接启动改为变频器变速启动。

1 裁切装置主要技术特征及工作原理

1.1 主要技术参数

裁刀旋转电动机功率 4 kW, 转速 1 440 r·min⁻¹; 裁刀横移电动机功率 3.2 kW, 裁切效率 25 次·min⁻¹; 物料裁断有效宽度 500 mm; 裁刀裁切角度 20°~40°; 裁切长度精度 ±0.5 mm。

1.2 工作原理

胎面裁切装置主要由定长电动机、裁刀横移电动机、裁刀旋转电动机、减速机、线性移动单元、输送带、同步带(轮)、供水系统、供风系统和电气控制系统组成, 如图 1 所示。

生产过程中, 伺服定长输送带精确定长之后, 旋转裁刀(通过同步带连接裁刀旋转电动机)在直



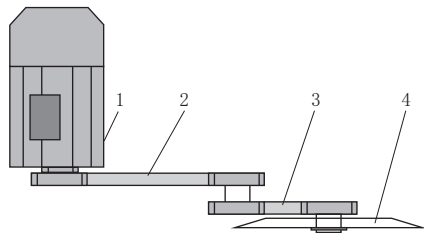
图 1 克虏伯胎面精确定长裁切装置

线运行单元的带动下, 实现左右移动, 完成胎面裁切任务。由于生产品种规格的多样化, 生产线需要不断停机更换规格, 因此, 裁刀需要不断地停止和启动。

该裁切设备的优点为: 裁切效率高, 适配生产线高效率运行; 裁切精度高, 裁切长度稳定, 满足工艺规范标准。

2 裁刀旋转裁切同步带损坏原因分析

裁刀旋转结构如图 2 所示。该传动采用 T10 同步带传动, 原机备件是意大利进口的钢丝内芯聚氨酯同步带。在实际使用过程中, 32T10/1300 同步带经常断裂。



1—裁刀旋转电动机; 2—同步带(32T10/1300);
3—同步带(32T10/680); 4—裁切刀片。

图 2 裁刀旋转结构示意图

更换国产同型号同步带后, 平均使用寿命低于 8 h, 甚至出现裁刀启动时同步带立刻断裂的问题。经过分析得出, 同步带发生断裂故障的主要原因有以下两点。

(1) 同步带的设计和选用存在问题。国产同步带强度明显不足。

(2) 裁刀联动系统质量大, 因此惯性较大。裁刀高速启动时, 瞬间拉力较大, 超出同步带的拉力承受范围。

3 解决方案

根据损坏原因, 提出以下两种解决方案。

(1) 根据旋转裁切系统的要求, 重新设计计算选择同步带规格。按照此方案进行改进, 由于需