

新型环保加强型软化剂SS-140在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

陈宏¹, 李艳臣², 罗之祥¹, 刘学民¹, 刘东³, 吴中华⁴

[1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中国化工橡胶有限公司, 北京 100080; 3. 中国石油大学(华东), 山东 东营 257061; 4. 广饶县康斯唯绅新材料有限公司, 山东 广饶 257000]

摘要: 研究新型环保加强型软化剂SS-140(简称软化剂SS-140)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 软化剂SS-140的环保性能符合欧盟2005/69/EC指令要求, 软化点高, 剂型为颗粒; 采用软化剂SS-140替代环保芳烃油(TDAE)并适当增大硫磺用量, 硫化胶的物理性能良好, 尤其是抗撕裂性能和抗切割性能优异, 有利于提高全钢载重子午线轮胎的使用性能。软化剂SS-140工业化生产中使用方便, 完全可以替代TDAE用于全钢载重子午线轮胎胎面胶。

关键词: 软化剂; 环保型; 高软化点氧化沥青; 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶; 抗撕裂性能; 抗切割性能

近年来, 随着环保要求提高, 高芳烃油因含有致癌性多环芳烃(PAHs), 在出口欧美等国的轮胎中已经被禁止使用^[1-3]。高芳烃油的替代产品环保芳烃油(TDAE)应运而生, 经过精制处理后的TDAE去除了有毒的PAHs, 环保性能达到要求, 但其与橡胶的相容性下降, 部分硫化胶性能有所降低。为此, 广饶县康斯唯绅新材料有限公司开发了环保加强型软化剂SS-140(简称软化剂SS-140)。

软化剂SS-140的主要成分是环保型高软化点氧化沥青, 是轮胎及橡胶制品的溶剂型软化剂。高软化点氧化沥青由于相对分子质量大、粘度高, 与橡胶的相容性好, 不易迁出, 能够提高胶料粘性、挤出性能以及半成品挺性。软化剂SS-140不仅保持了高软化点氧化沥青的加工性能优势, 而且通过了德国BIU实验室的环保性能检测, 可作为TDAE的良好替代品。另外, 软化剂SS-140软化点高, 剂型为颗粒, 投料不需要使用管道输送系统, 可与其他橡胶助剂一起直接加入密炼机, 使用方便。

本工作研究软化剂SS-140在全钢载重子午线轮

胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SCR5, 云南农垦集团有限公司产品; 软化剂SS-140, 广饶县康斯唯绅新材料有限公司产品; TDAE, 牌号V500, 德国汉圣公司产品。

1.2 配方

NR, 100; 白炭黑, 15; 炭黑, 40; 硫磺, 2; 促进剂, 1.4; 软化剂(变品种), 6; 其它, 15.5; 合计: 179.9。

1.3 主要设备与仪器

1.57 L本伯里型密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; M200E型门尼粘度试验仪和C2000E型无转子硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; 5567型高低温材料试验机, 美国英斯特朗公司产品; RCC-I型橡胶动态切割试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度80℃;转子转速80 r·min⁻¹。混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 小料 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑和软化剂 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 排胶(温度≤170℃)。二段混炼在开炼机上进行。加料顺序为:一段混炼胶→促进剂和硫黄→薄通6次→下片。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 软化剂SS-140的理化性能

软化剂SS-140的理化性能见表1。从表1可以看出,软化剂SS-140的理化性能符合企业标准要求。

表1 软化剂SS-140的理化性能

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	黑色粒状物	黑色片状或粒状物
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	1.03	1.0~1.1
软化点/℃	137	135~140
灰分含量/%	0.3	≤0.5

注:1)企业标准《环保加强型橡胶软化助剂SS-140》指标。

2.2 软化剂SS-140的环保性能

将软化剂SS-140送至德国BIU实验室进行环保性能检测,结果见表2。从表2可以看出,软化剂SS-140中苯并(a)芘(BaP)含量和8种关键PAHs含量符合欧盟2005/69/EC指令对轮胎用软化剂的要求。

表2 软化剂SS-140的环保性能

项 目	检测值	欧盟2005/69/EC指令限值
BaP含量/(mg·kg ⁻¹)	0.462	≤1
8种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	1.946	≤10

2.3 混炼胶性能

混炼胶性能见表3。从表3可以看出,添加软化剂SS-140的胶料门尼粘度和门尼松弛面积略大于添加TDAE的胶料,这有利于提高轮胎胎面胶的粘性和半成品挺性;在胶料中添加软化剂SS-140可延长胶料的门尼焦烧时间;添加软化剂SS-140的胶料

M_H 大于添加TDAE的胶料,但硫化速度稍慢,这是由于软化剂SS-140中含有较多PAHs,能够与硫化剂发生反应,消耗一定的硫化剂,有延迟硫化的作用,软化剂SS-140实际应用时可相应调整胶料的硫化体系。

表3 混炼胶性能

项 目	A1配方	A2配方
软化剂	SS-140	TDAE
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	41	35
门尼松弛面积	563	486
门尼焦烧时间(120℃)		
t_2/min	36.43	25.50
t_{35}/min	48.20	34.38
$\Delta t_{30}/\text{min}$	11.77	8.88
硫化仪数据(150℃)		
$M_L/(N\cdot m)$	0.570	0.515
$M_H/(N\cdot m)$	1.940	1.635
t_{10}/min	4.38	3.37
t_{90}/min	7.82	6.32
V_c/min^{-1}	28.2	33.3

2.4 硫化胶性能

2.4.1 物理性能

硫化胶物理性能见表4。从表4可以看出:与添加TDAE的硫化胶相比,添加软化剂SS-140的硫化胶硬度略高,定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率基本相当,撕裂强度较大,耐老化性能相近。可见添加软化剂SS-140的硫化胶具有较好的物理性能,能够满足轮胎胎面胶物理性能要求。

2.4.2 耐磨性能和抗切割性能

胎面胶的耐磨性能和抗切割性能对载重子午线轮胎的使用寿命有重要影响。硫化胶耐磨性能和抗切割性能见图1和2。从图1可以看出,添加软化剂SS-140的硫化胶耐磨性能与添加TDAE的硫化胶相当。从图2可以看出,添加软化剂SS-140的硫化胶的抗切割性能显著优于添加TDAE的硫化胶。

2.5 硫化体系优化

软化剂SS-140的主要成分是氧化沥青。由于沥青中含有大量PAHs,会消耗一定量的硫黄,因此

表4 硫化胶物理性能

项 目	A1	A2
软化剂	SS-140	TDAE
硫化胶性能 (150 °C × 20 min)		
邵尔A型硬度/度	62	59
300%定伸应力/MPa	11.2	11.2
拉伸强度/MPa	26.2	26.9
拉断伸长率/%	578	581
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	75	65
回弹值/%	56	60
100 °C × 24 h热老化后		
拉伸强度/MPa	25.8	26.8
拉伸强度变化率/%	-1.5	-0.4
拉断伸长率/%	525	531
拉断伸长率变化率/%	-9	-9

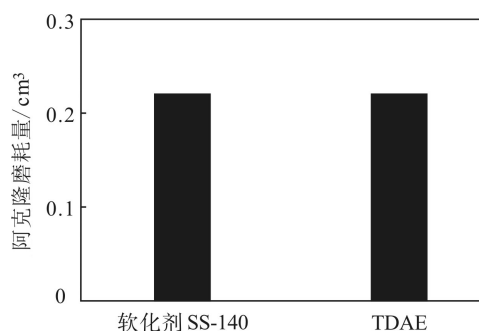


图1 硫化胶耐磨性能

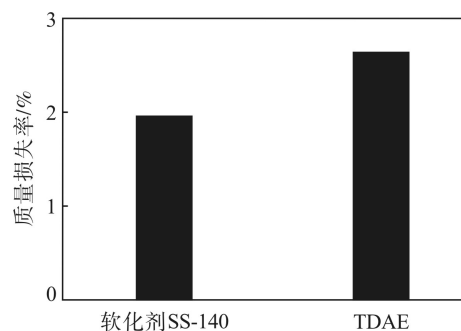


图2 硫化胶抗切割性能

需要对配方中硫化体系进行适当调整。优化配方硫化胶性能见表5。从表5可以看出,适当增大硫黄用量,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、耐磨性能和撕裂性能均显著提高,最佳硫黄用量为2.2份。这

主要是由于硫黄用量增大,胶料的交联密度提高,交联网络趋于完善,硫化胶性能有效提升。但硫黄用量不宜过大,硫黄用量进一步增大,尽管有利于提高硫化胶的拉伸强度,但会降低硫化胶的抗撕裂性能和耐磨性能。

表5 硫化体系优化试验结果

项 目	A1	A3	A4
硫黄用量/份	2.0	2.2	2.5
硫化胶性能 (150 °C × 20 min)			
邵尔A型硬度/度	62	62	64
300%定伸应力/MPa	11.2	11.0	11.4
拉伸强度/MPa	26.2	27.3	28.3
拉断伸长率/%	578	603	597
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	75	104	93
阿克隆磨耗量/cm³	0.221	0.217	0.235

注:配方其它组分为NR, 100;白炭黑, 15;炭黑, 40;促进剂, 1.4;软化剂SS-140, 6;其它, 15.5。

3 结论

(1) 软化剂SS-140的环保性能符合欧盟2005/69/EC指令要求,软化点高,剂型为颗粒。软化剂SS-140在工业化生产中使用方便。

(2) 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入软化剂SS-140,胶料的门尼粘度和门尼松弛面积增大,这有利于提高轮胎胎面胶的粘性和半成品挺性。采用适当的硫化体系,硫化胶具有良好的物理性能,尤其具有优异的抗撕裂性能和抗切割性能。

(3) 软化剂SS-140完全可以替代TDAE用于全钢载重子午线轮胎胎面胶。

参考文献:

- [1] 付玉娥,孙元碧,陈宏. 充国产环保油SBR的性能研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(9): 542-546.
- [2] 孙元碧,陈宏,胡浩. 环保芳烃油的研究现状及发展前景[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8(15): 4-8.
- [3] 付玉娥,孙元碧,陈宏. 国产环保橡胶油在胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2010, 57(4): 230-234.

Application of New Environmentally-friendly Softener SS-140 in the Tread Compound of TBR Tire

Chen Hong¹, Li Yanchen², Luo Zhixiang¹, Liu Xuemin¹, Liu Dong³, Wu Zhonghua⁴

[1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. China Chemical Rubber Co., Ltd.,

Beijing 100080, China; 3. China University of Petroleum (East China), Dongying 257061, China;

4. Guangrao Conservation New Material Co., Ltd., Guangrao 257000, China]

Abstract: The new environmentally-friendly softener SS-140 was applied in the tread compound of TBR tire. SS-140 was in the form of granule and easy to use. It had a high softening point and met the requirements of European regulation 2005/69/EC. The experimental testing results showed that when SS-140 was used to replace aromatic oils (TDAE) in the tread compound and the amount of sulfur was appropriately increased, the physical properties of the vulcanized rubber were good, particularly, the tear strength and cut resistance. As a result, the performance of TBR tire was improved.

Keywords: softener; environmentally-friendly; oxidized bitumen with high softening temperature; TBR tire; tread compound; tear resistance; cut resistance

信息·资讯

2019年世界轮胎销售量将达6.67亿条

美国市场研究与咨询机构Research and Markets公司预测,到2019年世界汽车轮胎销售量将达到6.67亿条。

包括中国、印度和日本等在内的亚太地区汽车市场快速发展,生产成本较低、产能增长以及对轻型和重型车辆需求日益增长拉动轮胎市场。预计2014—2019年,亚太地区轮胎市场将以6.16%的复合年增长率发展。

受欧元危机冲击,2008—2013年欧洲汽车行业出现负增长。但从2013年以来,欧洲汽车工业快速恢复性增长,这会拉动轮胎需求增

长。预计2014—2019年,欧洲汽车轮胎市场的复合年增长率将达到5.33%。

包括美国、加拿大和墨西哥等在内的北美地区汽车市场发展成熟。由于墨西哥的劳动力和生产成本较低,各大汽车厂商纷纷进入该国建厂,导致墨西哥汽车产量大幅增长,势必推动该国轮胎市场的发展。美国汽车保有量和车辆平均寿命日益增长,无疑会促进替换轮胎市场增长。预计2014—2019年,北美地区轮胎市场将以6.39%的复合年增长率发展。

清 风