

国产溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面胶中的应用

时青云^{1,2}, 赵瑞青², 陈建军², 李卫国²

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 赛轮金宇集团股份有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:研究国产溶聚丁苯橡胶(SSBR)在绿色轮胎胎面胶中的应用,并与进口SSBR和乳聚丁苯橡胶(ESBR)进行对比。结果表明:与ESBR成品轮胎相比,SSBR成品轮胎高速性能、耐久性能和胎面强度相当,均满足标准要求,滚动阻力降低,湿抓着力性能提高,其中国产SSBR2557S湿抓着力性能增幅更大,且在应对标签法规方面意义重大。

关键词:溶聚丁苯橡胶;绿色轮胎;胎面胶

中图分类号:U463.341;TQ333.1;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)06-0335-05

2010年1月1日起,欧盟开始对轮胎、翻新轮胎及填充油中的多环芳烃含量进行限制,自此出口欧盟轮胎必须使用环保型胶料及油品。2012年11月1日欧盟《关于燃料效率及其他基本参数的轮胎标签的指令》正式生效,对轮胎节能、安全等性能的要求越来越高,2016年11月1日起,不符合阶段2的轮胎将不予认证。

溶聚丁苯橡胶(SSBR)最早由美国菲利普斯公司和费尔斯通公司于1964年相继实现工业化。经过40多年的发展,目前已有美国、日本、法国、德国和中国等十几个国家拥有SSBR生产装置。丁琳等^[1]研究了充油SSBR结构与性能的关系。村松凌等^[2]研究了可降低滚动阻力的材料,提到SSBR和白炭黑。姚文斌^[3]研究了欧盟轮胎燃料效率标签法规对我国出口轮胎的影响,以及我国应对标签法规的必要性和紧迫性。

本工作对国产SSBR在绿色轮胎胎面胶中的应用进行研究,并与乳聚丁苯橡胶(ESBR)及进口SSBR进行比较,以期生产出符合REACH法规要求的轮胎。

1 实验

1.1 主要原材料

国产SSBR,牌号2557S,环保型填充油为37.5份,结合苯乙烯质量分数为0.25,乙烯基质量分数

为0.57,中国石油独山子石化公司产品;ESBR,牌号1712,中国石化齐鲁石化公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化燕山石化公司产品;炭黑N339,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;白炭黑,牌号1165MP,无锡确成硅化学股份有限公司产品。

1.2 配方

胎面胶配方为:ESBR或SSBR(充30份油) 110,BR 20,白炭黑 60,偶联剂Si69 9.6,炭黑N339 20,氧化锌 2,硬脂酸 1.5,防老剂 3.5,硫黄 1.8,促进剂 2.6。

1.3 主要设备和仪器

GK320E型啮合型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XSM-1/10-120型橡胶试验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XKR-150型小型两辊开炼机,广东湛江机械厂产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪和DG+型炭黑分散度测定仪,美国阿尔法科技公司产品;XLB-D 100 t小型平板硫化机,湖州双力自动化科技装备有限公司产品;3365型拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;AB-150型阿克隆磨耗试验机,日本上岛公司产品;STDA861型动态力学分析(DMA)仪,梅特勒-托利多公司产品;1525型凝胶色谱分析仪,美国Waters公司产品;FTIR2000型傅里叶变换红外光谱分析仪,美国PE公司产品;高速、耐久试验机,青岛高校测控技术有限公司产品;强度试验机,汕头市浩大轮胎测试装备有限公司产品;滚动阻力试验机,德国TS公司

作者简介:时青云(1984—),女,山东菏泽人,赛轮金宇集团股份有限公司工程师,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事轮胎配方及新材料研究开发工作。

产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验胶料制备

小配合试验胶料按常规方式进行制备。

1.4.2 成品轮胎制备

(1) 大配合试验胶料混炼。采用一次法低温炼胶技术,在密炼机中加入生胶、小料、白炭黑→压压砣30 s→加入炭黑→压压砣60 s→清扫→升至155 ℃且保持至少120 s→排胶,混炼过程采用变压力、变速工艺,混炼总时间为350 s左右,排胶温度为155 ℃左右,在开炼机中加硫黄和促进剂等终炼小料的预分散母粒,混炼均匀后出片,打印胶料名称、生产日期、班组等标识,经过隔离剂池,冷却架挂片冷却,排片,打印卡片,存放。

(2) 胎面挤出。胎面分为冠部、基部、翼部3部分,使用三复合螺杆挤出机复合而成,打印色线、轮胎规格、花纹、生产时间、班组等,冷却、卷曲,存放,挤出过程使用相同工艺。

(3) 轮胎成型、硫化后制得成品轮胎,经外观检查和动平衡(UF)/均匀性(DB)测试后,入库,待检测。

1.5 性能测试

1.5.1 生胶性能

相对分子质量及其分布采用凝胶色谱分析仪进行测试,将试样溶解于四氢呋喃中一定时间后进行分析。

结合苯乙烯和乙烯基含量采用傅里叶变换红外光谱分析仪进行测试,将少量试样用三氯甲烷溶解后,用乙醇凝聚处理得到纯胶,将其溶解于二硫化碳,涂于溴化钾晶片,晾干后进行分析。

1.5.2 胶料性能

胶料各项性能均按照相应国家标准进行测试,其中门尼焦烧时间测试温度为125 ℃,硫化特性测试温度为160 ℃;炭黑分散度采用炭黑分散度测定仪按照ISO 11345—2006《橡胶、炭黑和炭黑/硅土分散性的评估 快速比较法》进行测试;动态力学性能采用DMA仪进行测试,剪切模式,升温速率为3 ℃·min⁻¹,频率为10 Hz。

1.5.3 成品轮胎性能

高速性能:轮胎按照国家标准行驶1 h后,停机25 min进行外观、气压、尺寸等检查,然后继续进行

试验,10 min内测试速度增大至规定行驶速度,保持10 min,然后每10 min速度增加10 km·h⁻¹,直至轮胎损坏,累计行驶时间为检测时间。

耐久性能:轮胎按照国家标准行驶36 h后,进入测试第3阶段,以120 km·h⁻¹的速度、负荷每4 h增大10%行驶至规定时间(60 h)或轮胎损坏,累计行驶时间为检测时间。

胎面强度性能按照相应国家标准进行测试,滚动阻力按照ISO 28580—2009《轮胎滚动阻力测试方法》进行测试,湿地性能委托荷兰车辆认证中心(RDW)按照ECE R117.02法规进行测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

SSBR和ESBR相对分子质量及其分布如表1所示。

表1 SSBR和ESBR相对分子质量及其分布

项 目	ESBR 1712	SSBR	
		2557S	进口
重均相对分子质量×10 ⁻⁴	44.9	52.8	51.7
数均相对分子质量×10 ⁻⁴	13.1	31.4	30.2
相对分子质量分布	3.43	1.82	1.71

从表1可以看出:相比ESBR,SSBR具有较高的数均相对分子质量和较小的相对分子质量分布;SSBR2557S与进口SSBR相对分子质量及其分布相当。

SSBR和ESBR微观结构如表2所示。

表2 SSBR和ESBR微观结构

项 目	ESBR 1712	SSBR	
		2557S	进口
结合苯乙烯质量分数	0.240	0.270	0.270
乙烯基质量分数	0.130	0.575	0.600

从表2可以看出:与ESBR相比,SSBR具有较高的乙烯基含量;SSBR2557S和进口SSBR结合苯乙烯和乙烯基含量相当。

2.2 胶料性能

2.2.1 小配合试验

小配合试验胶料各项性能如表3所示。

从表3可以看出:与ESBR胶料相比,SSBR胶料的 t_5 延长,即加工安全性提高; t_{90} 延长,即硫化速度减缓;邵尔A型硬度和拉伸强度相当,拉伸伸

表3 小配合试验胶料性能			
项 目	ESBR	SSBR	
	1712	2557S	进口
门尼焦烧时间 t_5 /min	24.6	32.0	35.2
硫化仪数据			
t_{30} /min	3.3	3.6	4.0
t_{90} /min	7.6	11.6	13.2
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.201	1.197	1.196
邵尔A型硬度/度	70	70	71
300%定伸应力/MPa	9.1	11.2	10.0
拉伸强度/MPa	20.5	20.9	19.8
拉伸伸长率/%	409	293	341
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	39	33	32
回弹值/%	28	17	16
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.327	0.312	0.312
炭黑分散度/级	6.4	7.0	6.7
损耗因子($\tan\delta$)			
0℃	0.260	0.514	0.467
60℃	0.170	0.159	0.160

注:硫化条件为168℃×10 min。

长率和撕裂强度较低,300%定伸应力较高,回弹值下降,这主要是由于SSBR含有较多的乙烯基侧链,减弱了高分子链的空间活动能力,导致其弹性较差。从表3还可以看出:SSBR胶料的阿克隆磨耗量较小,耐磨性能较好,这可能与其相对分子质量分布及聚合方法有关;炭黑分散性能也明显提高。此外,与ESBR胶料相比,SSBR胶料0℃下的 $\tan\delta$ 较高,分析认为是由于SSBR的乙烯基含量较高,导致其分子链柔顺性相对较差,使得其峰整体右移,从而提高了胶料的抗湿滑性能;60℃下的 $\tan\delta$ 较低,表明其又具有较低的滚动阻力,这主要是由于SSBR胶料的相对分子质量分布较窄,低相对分子质量部分减少,意味着端基减少,也就降低了滞后损失,从而降低了滚动阻力。国产SSBR2557S与进口SSBR相比性能基本相当或具一定优势。

2.2.2 大配合试验

大配合试验胶料性能如表4所示,炭黑分散度照片见图1。

从表4可以看出,大配合试验胶料性能与小配合试验胶料性能基本一致。与进口SSBR胶料相比,国产SSBR2557S胶料耐磨性能更优,其他性能相当。

大配合试验胶料的DMA曲线和DMA数据分别如图2和表5所示。

从图2和表5可以看出,相较于ESBR胶料,

表4 大配合试验胶料性能			
项 目	ESBR	SSBR	
	1712	2557S	进口
门尼焦烧时间 t_5 /min	23.4	20.9	22.2
硫化仪数据			
t_{30} /min	3.8	3.8	3.6
t_{90} /min	9.6	12.0	12.1
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.205	1.201	1.186
邵尔A型硬度/度	66	66	67
300%定伸应力/MPa	10.0	11.7	11.8
拉伸强度/MPa	19.3	19.9	18.9
拉伸伸长率/%	497	365	345
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	37	34
回弹值/%	30	17	17
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.389	0.318	0.348
炭黑分散度/级	4.8	6.4	6.5

注:同表3。

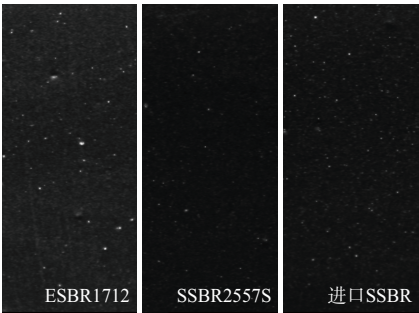
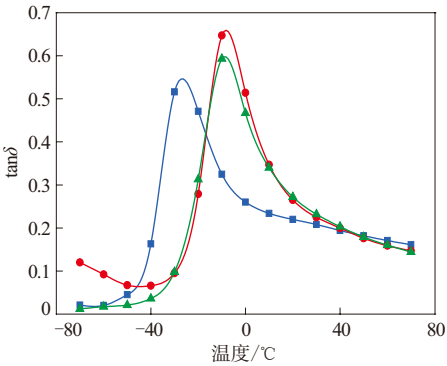


图1 炭黑分散度照片



■—ESBR1712; ●—SSBR2557S; ▲—进口SSBR。

图2 大配合试验胶料的DMA曲线

表5 大配合试验胶料的DMA数据			
$\tan\delta$	ESBR	SSBR	
	1712	2557S	进口
0℃	0.266	0.553	0.446
60℃	0.174	0.151	0.161

SSBR胶料0℃下的 $\tan\delta$ 较高,60℃下的 $\tan\delta$ 较低,分析原因与小配合试验胶料相同。

2.3 混炼工艺

SSBR大配合试验胶料混炼过程中出现了表面状态较差、排胶较松散的状况,如图3所示,这与SSBR胶料的相对分子质量分布较窄有关。

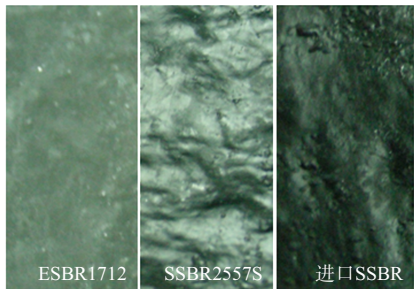


图3 混炼过程中胶料表面状态

SSBR胶料挤出胎面表面状态相对较粗糙,如图4所示,且挤出部件偏薄,口型膨胀较小,与国产SSBR2557S相比,进口SSBR略显优势,为了保证轮胎部件的稳定性,需对挤出口型进行调整。

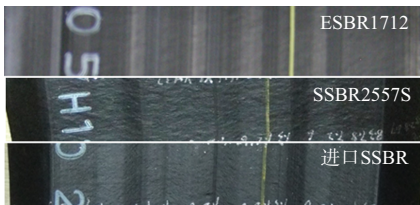


图4 挤出胎面表面状态

SSBR胶料挤出胎面在成型工序使用时接头粘性较差,压辊压实后仍有翘头现象出现,如图5所示。

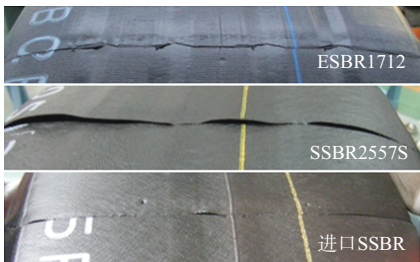


图5 胎面接头状态

2.4 成品轮胎性能

采用SSBR试制规格为205/55 R16V XL的轮胎。成品轮胎外观检测和UF/DB检测均符合出厂要求。胎面胶采用国产SSBR2557S的轮胎中欧盟REACH法规所列138种高风险关注物质含量均符合要求,REACH证书编号:RT-TSO-2013000616,

国产SSBR2557S与进口SSBR相比在应对标签法规方面具有明显优势。

成品轮胎性能测试结果如表6所示。

表6 成品轮胎性能

项 目	ESBR 1712	SSBR	
		2557S	进口
高速性能			
累计行驶时间/h	1.77	1.77	1.75
试验结束时轮胎损坏状态	胎体爆破	胎体爆破	胎体爆破
耐久性能			
累计行驶时间/h	54	56	55
试验结束时轮胎损坏状态	胎体爆破	胎体爆破	胎体爆破
胎面强度/J	589.8	589.2	590.0
滚动阻力/(N·kN ⁻¹)	9.609	8.469	8.635
湿抓着性能指数	1.37	1.47	1.43

从表6可以看出:ESBR和两种SSBR轮胎的高速性能、耐久性能和强度性能测试结果相当,均满足标准要求;采用SSBR轮胎的滚动阻力较低,湿抓着指数较大,与胶料性能测试结果相对应,其中国产SSBR2557S轮胎的湿抓着性能更优。

3 结论

(1)与ESBR胶料相比,SSBR胶料的定伸应力较高,拉断伸长率和撕裂强度稍低,回弹值降低,耐磨性能提高,0℃下的tanδ较高,60℃下的tanδ较低。

(2)通过调整改善工艺,采用SSBR替代ESBR制备的轮胎高速性能、耐久性能和胎面强度变化不大,且具有较高的湿抓着性能和较低的滚动阻力,且国产SSBR2557S轮胎的湿抓着性能更优。

(3)国产SSBR2557S与进口SSBR相比在应对标签法规方面具有明显优势。

参考文献:

[1] 丁琳,张萍,赵树高. 充油溶聚丁苯橡胶的结构与性能[J]. 橡胶工业,2011,58(8):471-477.
[2] 村松凌,李汉堂. 可降低轮胎滚动阻力的材料[J]. 轮胎研究与开发,2000(3):9-14.
[3] 姚文斌. 欧盟轮胎燃料效率标签法规对我国出口轮胎的影响与对策[J]. 轮胎工业,2010,30(6):323-324.

收稿日期:2015-12-20

Application of Domestic SSBR in Green Tire Tread Compound

SHI Qingyun^{1,2}, ZHAO Ruiqing², CHEN Jianjun², LI Weiguo²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Sailunjinyu Group Co., Ltd., Qingdao 266045, China)

Abstract: The application of domestic SSBR in green tire tread compound was studied and compared with imported SSBR and ESB. The results showed that, compared with the tire with ESB tread, the high-speed performance, endurance performance and tread strength of the tire with SSBR tread were similar, and met the requirements of corresponding standards. It was found that the rolling resistance of the tire with SSBR tread was lower and the wet grip performance was better. Especially, the wet grip performance of the tire with domestic SSBR2557S in tread compound was even better, which was very important in complying with the labeling act.

Key words: SSBR; green tire; tread compound

Uniroyal商用轮胎系列新增2个规格

中图分类号: U463.341⁺.3; TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年4月11日报道:

米其林轮胎北美有限公司Uniroyal品牌商用载重轮胎新增两个关键规格。

Uniroyal RS20轮胎(见图1)是一款通过SmartWay认证的短途全轮位轮胎, 系为短途取送业务车辆和拖车推出的规格为255/70R22.5的轮胎。Uniroyal HS50轮胎(见图2)系为公路/越野自卸卡车和混凝土搅拌机推出的规格为425/65R22.5的轮胎。

“Uniroyal扩大其商用载重轮胎系列是为了满足短途取送和建筑两类重要客户的需求,” Uniroyal商用载重轮胎业务经理Darlene Shepherd称, “新增规格为小车队和业主运营商带来了负担得起的



图1 Uniroyal RS20轮胎



图2 Uniroyal HS50轮胎

可靠解决方案。”

新增的两规格轮胎属Uniroyal轮胎系列, 该系列轮胎于2016年1月上市, 现有6款胎面花纹, 共28个规格。米其林称Uniroyal轮胎系列价位低廉, 可装配于任意商用载重汽车轮位, 在长途、短途、公路及越野条件下均可使用, 应用于包括干货运输、平板运输、建筑和短途取送领域。

公司称, DuraShield结构为每款Uniroyal轮胎的心脏, 提供了耐久性、可靠性和可翻新性。金字塔形钢丝带束层、带束层边缘隔离胶条和厚规格气密层3个特征共同作用, 缓解了轮胎压力, 提供了耐久性能并保护了胎体。

Uniroyal商用载重轮胎拥有4年制造商有限担保。特定的、用于长途和短途运输的轮胎还拥有1次翻胎有限担保。

(马 晓摘译 许炳才校)