

改性剂OCST在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

李 键, 李 群, 邱艳舞, 王志远

(万力轮胎股份有限公司, 广东 广州 510425)

摘要:研究改性剂OCST在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:随着改性剂OCST用量的增大,胶料的门尼粘度增大,硫化速度变化不大,硫化胶的定伸应力呈增大趋势,回弹值逐渐增大,60℃时的损耗因子逐渐减小,压缩生热降低,耐磨性能下降;当改性剂OCST用量为0.2份时,胶料的综合性能较优,成品轮胎的滚动阻力降低。

关键词:改性剂;溶聚丁苯橡胶;半钢子午线轮胎;胎面胶;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.6

文章编号:1006-8171(2019)03-0157-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.03.0157

节能环保是未来汽车产业的发展方向,其中轮胎能耗约占汽车总能耗的20%,减小轮胎能耗可有效降低汽车油耗,减小二氧化碳和尾气中细颗粒物PM_{2.5}的排放量。为了满足相关市场法律、法规以及汽车主机厂对轮胎滚动阻力性能的要求,各轮胎生产企业都致力于开发低滚动阻力、高抓着力、环境友好型绿色轮胎^[1]。作为企业经营者,希望在降低轮胎滚动阻力的同时,确保不增加生产成本,这无疑给配方设计者提出了更高要求。

当前低滚动阻力绿色轮胎的主要设计思路就是以大量白炭黑替代炭黑。为解决白炭黑在橡胶中分散差的问题,合成橡胶生产企业在橡胶聚合时在分子链末端引入能与白炭黑或炭黑有相互作用的改性基团,这些基团在胶料混炼过程中能与填料产生较强的作用力,使填料在橡胶中的分散性得到改善。橡胶性能的优化必然带来成本的上升,同时改性技术壁垒也会使合成橡胶企业大幅提升橡胶价格。为应对这一局面,本工作将橡胶的改性引入胶料混炼中,研究改性剂OCST在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号20R,泰国产品;溶聚丁

苯橡胶(SSBR),牌号SOL RC2557-A,中国石油独山子石化公司产品;改性剂OCST,日本大冢化学公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方(正常配方):NR 30,SSBR 96.3,炭黑 30,白炭黑 50,防老剂 3.5,其他 22.6。

2[#]—4[#]试验配方中分别加入0.2,0.6和1份改性剂OCST,其余均同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

LRMR-S-150/W型开炼机,泰国Labtech Engineering公司产品;1.5 L密炼机,英国卡特公司产品;GE320啮合型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;M2000型门尼粘度计和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;橡胶应力-应变拉伸试验机,美国英斯特朗公司产品;动态力学分析(DMA)仪,美国TA公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在1.5 L密炼机中进行,加料顺序为:生胶→小料→白炭黑、炭黑→油→排胶;二段混炼在开炼机上进行,加硫黄和促进剂。

大配合试验胶料采用低温一次法混炼,一段混炼在串联密炼机中进行,加生胶、小料和炭黑等;二段混炼在开炼机上进行,加硫黄和促进剂。

1.5 性能测试

(1) RPA分析。采用RPA仪对硫化胶进行温度

作者简介:李键(1986—),男,河南信阳人,万力轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail:5526866lj@163.com

扫描,测试条件为:频率 1.7 Hz,应变 7%,温度范围 60~90 ℃,升温速率 1 ℃·s⁻¹。

(2)DMA分析。采用DMA仪对硫化胶进行温度扫描,测试条件为:频率 10 Hz,应变 0.25%,温度范围 -40~80 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

(3)压缩生热。测试条件为:冲程 4.45 mm,负荷 2.5 MPa,温度 55 ℃。

(4)轮胎滚动阻力试验按ISO标准执行。
其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 门尼粘度和硫化特性

小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性如表1所示。

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	69	72	73	76
硫化仪数据(150 ℃)				
$F_L/(dN \cdot m)$	2.92	3.83	3.37	3.78
$F_{max}/(dN \cdot m)$	21.33	20.96	22.60	22.28
t_{10}/min	3.07	3.09	3.10	2.91
t_{25}/min	4.35	4.26	4.25	3.58
t_{50}/min	5.39	5.24	5.26	4.51
t_{90}/min	14.31	14.34	14.52	13.74

从表1可以看出,与正常配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度明显增大,硫化速度变化不大。分析认为,橡胶分子链引入改性剂后,一方面分子间的相互作用增强,另一方面橡胶分子与白炭黑之间的作用点增加,因此胶料的门尼粘度明显增大,且随着改性剂用量的增大而增大。

2.1.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,随着改性剂OCST用量的增大,硫化胶的硬度呈减小趋势,定伸应力呈增大趋势,回弹值逐渐增大。分析认为:由于白炭黑的分散性改善,填料的网络化作用降低,小应变下的模量降低,因此硬度总体减小;由于改性剂OCST接入橡胶分子链后,分子链上的活性点增多,橡胶分子与分子之间及橡胶分子与白炭黑之间的交联点增多,表现为交联密度增大,定伸应力总体增大;

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度(25 ℃)/度	68	67	66	66
100%定伸应力/MPa	3.3	3.3	3.5	3.6
200%定伸应力/MPa	7.5	7.7	8.2	8.3
300%定伸应力/MPa	12.3	12.6	13.1	13.7
拉伸强度/MPa	18.0	18.2	17.4	17.7
拉伸伸长率/%	442	454	411	406
拉伸永久变形/%	28	24	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	43	48	44
球形回弹值(25 ℃)/%	25.3	29.5	31.2	33.4

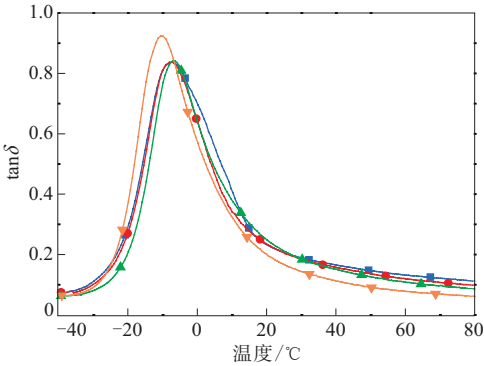
注:硫化条件为150 ℃×30 min。

回弹值的增大从侧面说明填料的分散性较好,胶料的内耗较低。

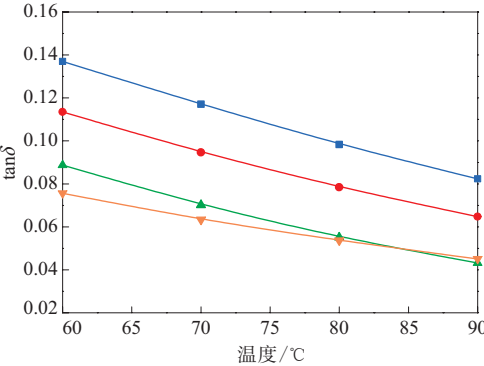
2.1.3 动态力学性能

硫化胶的温度扫描曲线如图1所示,其中tanδ为损耗因子。

从图1可以看出,随着改性剂OCST用量的增大,胶料60 ℃附近的tanδ逐渐减小,两种测试方法下的温度扫描结果趋势一致,只是变化绝对值稍



(a) DMA扫描



(b) RPA扫描

配方编号: ■—1[#]; ●—2[#]; ▲—3[#]; ▼—4[#]。

图1 小配合试验硫化胶的温度扫描曲线

有差异,这表明胶料的滚动阻力降低^[2-3]。

2.1.4 压缩生热和耐磨性能

1[#]—4[#]配方硫化胶的压缩温升分别为32.9, 31.7, 29.2和28.4 ℃。可以看出,随着改性剂OCST用量的增大,胶料的压缩温升降低,当改性剂OCST用量达到1份时,压缩温升降低了4 ℃,这与DMA分析结果相符。

1[#]—4[#]配方硫化胶的兰伯恩磨耗量分别为260,266,294和326 mm³。可以看出,改性剂OCST的加入会造成胶料耐磨性能降低,这可能是由于交联密度增大,导致胶料的疲劳磨耗变差,还需要后续再研究。

2.2 大配合试验

考虑到加入0.2份改性剂OCST的胶料综合性能较好,对耐磨性能的影响不大,因此选取2[#]配方进行大配合试验。

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性如表3所示。

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	72	75
硫化仪数据(150 ℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	3.43	3.10
$F_{max}/(dN \cdot m)$	18.07	17.96
t_{10}/min	3.37	3.77
t_{25}/min	4.71	5.14
t_{50}/min	5.82	6.43
t_{90}/min	13.23	14.08

从表3可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的门尼粘度增大,这与改性后胶料的交联点增多有关,但硫化速度变化不大。

2.2.2 应变扫描

混炼胶的应变扫描曲线如图2所示,其中G'为储能模量,ε为应变。

从图2可以看出,加入改性剂OCST的胶料的Payne效应明显降低,说明填料的网络化程度降低,填料分散得更好^[4],因此小应变下的模量更低,这也从侧面解释了试验配方胶料硬度降低的原因。

2.2.3 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表4所示。

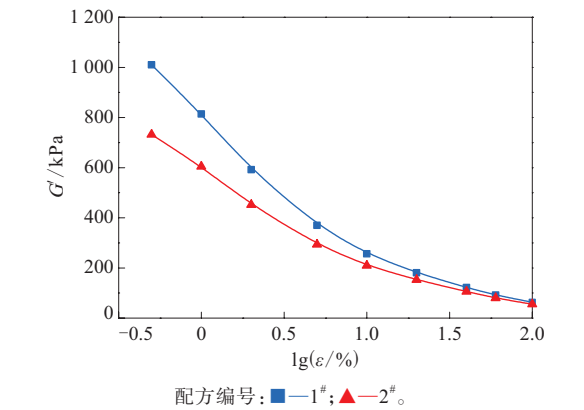


图2 混炼胶的应变扫描曲线

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
邵尔A型硬度(25 ℃)/度	68	67
100%定伸应力/MPa	2.8	2.9
200%定伸应力/MPa	6.7	6.9
300%定伸应力/MPa	11.1	11.3
拉伸强度/MPa	18.1	18.0
拉断伸长率/%	471	476
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	32	31
球性回弹值(25 ℃)/%	26.2	30.5

注:同表2。
从表4可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的硬度减小,定伸应力和回弹值增大。总体来说,在胎面胶中加入改性剂OCST,胶料仍能保持较好的物理性能。

2.2.4 动态力学性能

硫化胶的温度扫描曲线如图3所示。
从图3可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶60 ℃时的tanδ减小了约9%,说明胶料的滚

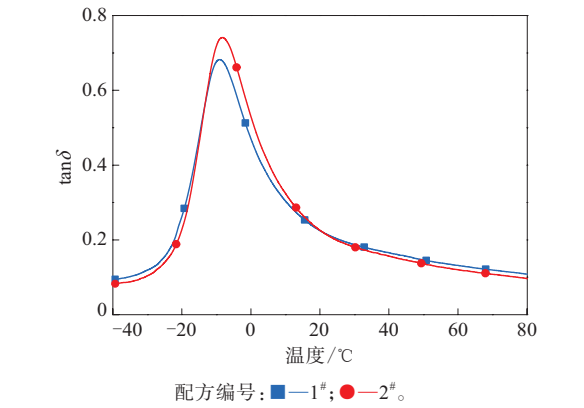


图3 大配合试验硫化胶的温度扫描曲线

动阻力降低。

2.3 成品试验

分别采用1[#]和2[#]配方胶料生产205/55R16 91V半钢子午线轮胎,并进行滚动阻力测试,结果如表5所示。

从表5可以看出,2[#]配方轮胎的2 m滚动阻力系数较1[#]配方轮胎减小了4.5%,说明试验轮胎的滚动阻力降低。

3 结论

采用改性剂OCST改性SSBR2557,胶料的门尼粘度增大,硫化速度变化不大,填料分散性提高,硫化胶的硬度减小,定伸应力和回弹值增大,但耐磨性能略有下降。当改性剂OCST用量为0.2份时,胶料的综合性能较好,成品轮胎的滚动阻力

表5 成品轮胎的滚动阻力测试结果

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
行驶速度/(km·h ⁻¹)	80	80
1.7 m滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	8.78	8.37
2 m滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	8.60	8.21

降低。

参考文献:

- [1] 王梦蛟.绿色轮胎的发展及其推广应用[J].橡胶工业,2018,65(1):105-112.
- [2] Bond R, Morton C F, Karl L H. A Tailor-made Polymer for Tire Applications[J]. Polymer, 1984, 25(1):132-134.
- [3] 艾军伟,刘芳,曾宗强,等.气膜包覆法制备Si69改性淀粉/天然橡胶复合材料的性能[J].合成橡胶工业,2011,34(6):291-295.
- [4] 李花婷,颜晋均,陈宏,等.轮胎滚动阻力测试方法研究[J].轮胎工业,2007,27(3):180-183.

收稿日期:2018-09-19

Application of Modifier OCST in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

LI Jian, LI Qun, QIU Yanwu, WANG Zhiyuan

(Wanli Tire Co., Ltd, Guangzhou 510425, China)

Abstract: The application of the modifier OCST in the tread compound of steel-belted radial tire was investigated. The results showed that, as the addition level of modifier OCST increased, the Mooney viscosity of the compound increased, the curing rate changed little, the modulus of the vulcanizate tended to increase, the rebound value increased gradually, the loss factor at 60 °C decreased gradually, the compression heat build-up and wear resistance decreased. When the addition level of modifier OCST was 0.2 phr, the comprehensive properties of the compound were better, and the rolling resistance of the finished tire decreased.

Key words: modifier; SSBR; steel-belted radial tire; tread compound; rolling resistance

国内外简讯3则

△大陆轮胎美洲公司由于潜在快/慢漏气召回1 990条11R22.5规格Hybrid HS3 H负荷级轮胎。召回轮胎生产于2018年2月25日至4月7日, DOT编码为A33T KWUY 0818—1318。

MTD(www.moderntiredealer.com), 2018-10-01

△普利司通美洲轮胎业务公司和普利司通加拿大公司将于2019年2月1日提高费尔斯通品牌载重子午线轮胎的价格。普利司通称,在美国和加拿大出售的费尔斯通品牌载重子午线轮胎的提价

幅度为4%。

MTD(www.moderntiredealer.com), 2019-01-02

△优科豪马轮胎公司正在召回529条295/75R22.5 Yokohama RY023载重轮胎(14层级、G负荷等级),其DOT编码为2318。

美国国家公路交通安全管理局(NHTSA)称,该轮胎召回是由于其胶料“或许使用不当,可能导致胎面与胎体脱层”。因此,这些轮胎达不到美国联邦机动车安全标准(FMVSS) 119的要求。

MTD(www.moderntiredealer.com), 2018-12-04