

笼形低聚倍半硅氧烷在轿车轮胎胎面胶中的应用

徐文龙, 孙 鲁, 于海洋, 孙世悦, 徐 旗

[浦林成山(青岛)工业研究设计有限公司, 山东 青岛 266000]

摘要:研究笼形低聚倍半硅氧烷在轿车轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在白炭黑配方体系中加入3份笼形低聚倍半硅氧烷,可改善胶料的混炼和加工性能;硫化胶的硬度降低,有利于降低轮胎噪声,100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度基本不变,拉伸伸长率和耐磨性能明显提高;轮胎的抗湿滑性能提高27%,冬季牵引性能和滚动阻力性能略有提高,干地牵引性能基本不变。

关键词:笼形低聚倍半硅氧烷;轿车轮胎;胎面胶;耐磨性能;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1⁺1

文章编号:1006-8171(2019)07-0421-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.07.0421

2009年欧盟颁布了EC661《欧盟一般安全法规》和EC1222《有关燃油效率及其他基本参数的轮胎标签》,主要对轮胎滚动阻力、湿路面抓着性能及道路通过噪声进行等级划分。此法规的实施极大地促进了轮胎滚动阻力和噪声降低及抓着性能提升,有利于降低油耗、减少排放、保障安全^[1]。有消息透露^[2],欧盟或将在2020年6月开始正式启用新标签法,未来将会对轮胎的抗湿滑性能、滚动阻力和噪声等级的要求更严苛。

通常,轮胎配方设计者需要对抗湿滑性能、磨损、滚动阻力三者之间进行折中,即轮胎配方设计中不可避免的“魔鬼三角”。改变这个“顽固”三角参数以达到预期设计性能,对于配方设计者一直是一个挑战,调整一个参数不可避免地导致另一个或两个参数的相关变化。因此,能够有选择地改变轮胎的魔鬼三角中任何一个特性而不影响其他特性将是一个很大的突破。

轮胎胎面胶配方中炭黑和白炭黑是常用的两种填料。炭黑配方胶料补强性能优良,耐磨性好,抗湿滑性能稍差,滞后损失大,轮胎滚动阻力高。白炭黑配方胶料抗湿滑性能优异、滞后损失小^[3-4],轮胎滚动阻力低,耐磨性较差,增大白炭黑用量可

以提高轮胎的抗湿滑性能,但滚动阻力相应增大,也不利于耐磨性。最困难的是高白炭黑用量胶料混炼难度增大,对密炼机要求高,胶料加工性能差,不利于挤出、成型工艺。

基于白炭黑-硅烷偶联剂的反应结合特性,考虑引入有机硅作为补强填料。有机硅材料是由Si—O键构成主链,侧链则是各种有机基团;有机硅材料的结构中既含有“有机基团”,又含有“无机骨架”^[5]。由键距长、键角大和键能高的Si—O键组成的硅氧链非常柔软;加上Si—O间的 $d\pi p\pi$ 键的相互补偿和Si—O偶极间的相互补偿,使硅氧链形成封闭或半封闭结构^[6]。这种特殊的组成和分子结构使其具有耐高低温、耐候、电气绝缘、疏水、难燃、无毒无腐蚀及生理惰性等诸多优异性能,有的还具有耐油、耐溶剂、耐辐照性能。

在有机硅材料中较为特殊的一类是聚倍半硅氧烷,其分子通式为 $(RSiO_{1.5})_n$,有梯形、树枝形和笼形等结构,与高分子聚合物具有良好的结合性和相容性。聚倍半硅氧烷/聚合物纳米材料的优异性能使其成为近年来聚合物的研究热点。目前,研究重点多集中于涂料、塑料和树脂等领域^[7-10],未见在橡胶领域应用,尤其是轮胎行业。

本工作试验研究笼形低聚倍半硅氧烷在轿车轮胎胎面胶中的应用,以期在不增大白炭黑用量的前提下,提高胶料的抗湿滑性能,同时保持滚动阻力和耐磨性能不变。

作者简介:徐文龙(1989—),男,山东青岛人,浦林成山(青岛)工业研究设计有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方开发设计工作。

E-mail:wlxu89@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号SOL6270M,充油量为37.5份,韩国锦湖石化有限公司产品;钕系顺丁橡胶(BR),牌号CB24,阿朗新科高性能弹性体有限公司产品;白炭黑,牌号Zeosil 1165MP,索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品;炭黑N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;笼形低聚倍半硅氧烷,牌号AM7C81.02,美国Hybrid Plastic公司产品。

1.2 主要设备和仪器

GK1.5N型密炼机,德国克虏伯公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;DKD-K-16801型自动硬度计,德国Bareiss公司产品;CMT-4503型电子拉力试验机,深圳新三思材料有限公司产品;GT-7012-D型磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;5109型弹性试验仪,德国Zwick公司产品;Eplexor500N型动态粘弹谱分析仪,德国GABO公司产品。

1.3 配方

以轿车轮胎常用白炭黑配方体系作为参比配方C,其他2个配方在配方C的基础上分别加入1和3份笼形低聚倍半硅氧烷,并命名为S-A1和S-A3。配方C为SSBR 96.25, BR 30, 白炭黑 80, 炭黑N330 6, 偶联剂Si75 6.4, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 环保芳烃油 12, 防老剂 1.5, 微晶蜡 1, 硫黄 2, 促进剂DPG 2, 促进剂CBS 1.8。

1.4 试样制备

胶料混炼分三段进行。

一段、二段混炼在密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶(30 s)→1/2白炭黑、炭黑、偶联剂、硬脂酸和环保芳烃油(60 s)→剩余1/2白炭黑、防老剂、微晶蜡(120 s)→调整转子转速升温至 $155\sim 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ (90 s)→排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距4 mm)45 s,下片,停放24 h。

二段混炼转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、氧化锌、笼形低聚倍半硅氧烷(120 s)→调整转子转速保持温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (180 s)→排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距4 mm)45 s,下

片,停放24 h。

三段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄和促进剂→混炼均匀→下片。

1.5 性能测试

胶料性能按照相关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

胶料加工性能评估为车间生产的可实现性提供依据,试验胶料的加工性能和硫化特性如表1所示。

表1 混炼胶的加工性能和硫化特性

项 目	配方编号		
	S-A1	S-A3	C
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	54	52	56
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	43.2	40.8	45.4
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)			
F_L /(dN·m)	1.39	1.31	1.45
$F_{\max}$ /(dN·m)	12.23	11.83	13.10
t_{10} /min	3.23	3.12	3.39
t_{25} /min	4.10	4.01	4.27
t_{30} /min	4.22	4.15	4.42
t_{60} /min	5.05	4.95	5.26
t_{90} /min	7.89	7.43	8.01

从表1可以看出:加入笼形低聚倍半硅氧烷会降低胶料的门尼粘度,门尼粘度通常用来评估胶料挤出的难易程度,低门尼粘度有利于挤出,也预示胶料更易混炼,可降低对密炼设备的要求;门尼焦烧时间略缩短,相应会降低胶料的加工安全性;硫化速度略偏快,原因可能为笼形低聚倍半硅氧烷混炼过程中与白炭黑结合,其含有长支链,包覆在白炭黑表面,降低对促进剂的吸附作用,此变化幅度不大,在生产上是可接受的。

2.2 硫化胶物理性能

硫化胶热氧老化前后的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:加入笼形低聚倍半硅氧烷会造成硫化胶硬度降低,这与硫化仪测试的 $F_{\max}$ — F_L 变化趋势一致,说明笼形低聚倍半硅氧烷的加入造成硫化胶低应变模量的降低;硫化胶的拉伸伸长率和耐磨性能均有所提升;老化后硫化胶的物理性能相当,说明笼形低聚倍半硅氧烷不会对胶料老化有不利影响;硫化胶的回弹性也基本相

表2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	S-A1	S-A3	C
密度/(Mg·m ⁻³)	1.173	1.174	1.173
邵尔A型硬度/度	63	61	64
100%定伸应力/MPa	2.0	1.9	2.1
300%定伸应力/MPa	10.3	9.7	10.8
拉伸强度/MPa	16.0	16.2	15.8
拉断伸长率/%	412	429	395
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	52	53
DIN磨耗指数	115	120	113
阿克隆磨耗指数	210.7	215.5	201.5
100℃回弹值/%	72	72	71
100℃×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	71	69	72
100%定伸应力/MPa	2.45	2.40	2.63
300%定伸应力/MPa	13.5	13.6	13.7
拉伸强度/MPa	15.8	16.3	15.4
拉断伸长率/%	367	379	359

注:硫化条件为151℃×30 min。

同,预示不会对硫化胶的滞后性有不利影响。

2.3 硫化胶动态性能及轮胎性能预测

轮胎整车性能测试如抗湿滑、干地刹车、磨损和雪地性能,通常耗时长,花费高,可重现性一般。轮胎行业常用硫化胶动态力学性能来预测轮胎的装车表现,动态粘弹谱分析仪测试结果如表3所示。

胎面胶-20℃时的储能模量(E')可用来预测轮胎的冬季牵引力,数值越低越好;-10℃时损耗因子($\tan\delta$)用来预测轮胎的冰面牵引力,数值越大越好;0℃时 $\tan\delta$ 作为轮胎的抗湿滑因能,数值越大越好;25℃时 $\tan\delta$ 用来预测轮胎的干地牵引性能,数值越大越好;60℃时 $\tan\delta$ 用来预测轮胎的滚动阻力,数值越小越好。从表3可以看出,加入笼形低聚倍半硅氧烷可提升轮胎的冬季牵引性能、冰面牵引性能、抗湿滑性能(S-A3试验胶料提升27%),干地牵引性能相当,滚动阻力性能稍有提升。

表3 硫化胶动态性能测试结果

项 目	配方编号		
	S-A1	S-A3	C
-20℃时 E' /MPa	109	105	112
$\tan\delta$			
-10℃	0.58	0.61	0.55
0℃	0.45	0.52	0.41
25℃	0.23	0.23	0.22
60℃	0.112	0.103	0.113

同时试验胶料的硬度降低,对降低轮胎的噪声是有利的。

3 结论

综合分析,在白炭黑胎面胶配方体系中加入笼形低聚倍半硅氧烷可起到如下作用。

(1)降低胶料的门尼粘度,改善胶料的混炼和加工性能。

(2)降低硫化胶的硬度,对降低轮胎噪声是有利的。硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度相当,拉断伸长率和耐磨性能提升明显。

(3)轮胎的抗湿滑性能提升27%,冬季牵引性能和滚动阻力性能稍有提升,干地牵引性能基本相同。

参考文献:

[1] 闫平,王伟,闫双城,等. 高分散性白炭黑在绿色半钢子午线轮胎胎冠胶中的应用[J]. 橡胶科技市场,2012,10(1):23-27.

[2] 杨宏辉. 欧盟或将在2020年启用新轮胎标签法[J]. 中国橡胶,2018,34(7):6-9.

[3] 陶燕春,孙钲,吴友平. 白炭黑增强四种不同高乙烯基溶聚丁苯橡胶的性能比较[J]. 橡胶工业,2018,65(1):20-24.

[4] 付文,苏绍昌,王丽. 改性白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(1):1-9.

[5] 陈雨燕,牛德闯,屠志强,等. 多面体低聚倍半硅氧烷基多孔材料的研究进展[J]. 有机硅材料,2018,32(S1):88-91.

[6] 沈新春,王大喜,栗秀刚,等. 聚倍半硅氧烷的研究现状与发展趋势[J]. 有机硅材料,2004,18(1):22-26.

[7] Blanco I, Abate L, Bottino F A, et al. Thermal Behaviour of a Series of Novel Aliphatic Bridged Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSSs)/Polystyrene (PS) Nanocomposites: The Influence of the Bridge Length on the Resistance to Thermal Degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102(1):132-137.

[8] Hu E, Sun E, Zeng F, et al. Nanoindentation Simulation of PE/POSS under Different Shapes of Indenters[J]. Acta Mechanica Sinica, 2011, 24(4):365-372.

[9] Yu C Y, Wan H, Chen L, et al. Marvelous Abilities for Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane to Improve Tribological Properties of Polyamide-imide/Polytetrafluoroethylene Coatings[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(17):12616-12627.

[10] Romo-Urbe A. Viscoelasticity and Microstructure of POSS-Methyl Methacrylate Nanocomposites, Dynamics and Entanglement Dilution[J]. Polymer, 2018, 148(18):27-38.

收稿日期:2019-01-04

Application of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane in Tread Compound of Passenger Car Tire

XU Wenlong, SUN Lu, YU Haiyang, SUN Shiyue, XU Qi

[PrinxChengShan (Qingdao) Industrial Research and Design Co., Ltd, Qingdao 266000, China]

Abstract: The application of the polyhedral oligomeric silsesquioxane with cage type structure in the tread compound of the passenger car tire was experimentally investigated. The results showed that, with addition of 3 phr polyhedral oligomeric silsesquioxane in the silica reinforced compound, the mixing and processing properties of the compound were improved, the hardness of the vulcanizate was reduced which could result in lower tire noise, the modulus at 100% elongation, modulus at 300% elongation and tensile strength changed little, the elongation at break and abrasion resistance were improved, the wet skid resistance of the tire increased by 27%, the winter traction and rolling resistance performance were slightly improved, and the traction performance on dry road was basically unchanged.

Key words: polyhedral oligomeric silsesquioxane; passenger car tire; tread compound; abrasion resistance; wet skid resistance; rolling resistance

固特异2019年第1季度亏损

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年4月26日报道:

固特异公布截至2019年3月31日第1季度的净销售额为36亿美元,净亏损6 100万美元。相比之下,2018财年同期的净销售额为38亿美元,利润为7 500万美元。

该公司董事长、首席执行官兼总裁Richard Kramer说:“我们本季度在美国势头良好,消费替换胎和商业替换胎市场份额均增大,同时市场价值增长。此外,我们还采取措施提高长期竞争力。德国Hanau和Fulda生产厂现代化改造计划(投资约1.22亿美元)将改善在欧洲高性价比优质轮胎的供应,有助于实现以适当的成本在适当的地点和时间获得适当轮胎的目标。”

分部的营业收入下降了32%,从2018年第1季度的2.81亿美元降至2019年第1季度的1.9亿美元。轮胎出货量下降了2.5%,从3 900万条降至3 800万条。

美洲业务部门变化情况:轮胎出货量 2018年和2019年第1季度均为1 670万(无变化),销售额从19.3亿美元降至18.7亿美元(下降2.7%);分部营业收入从1.27亿美元降至8 900万美元(下降

30%),分部营业利润率从6.6%降至4.7%。

固特异表示,美洲业务部门2019年第1季度的销售额反映了外币折算和第三方化学品销售下降的负面影响,部分被价格/产品组合的改善所抵消。受整体消费替换胎出货量增长4%的驱动,替换胎出货量上升了3%。

2019年美国消费替换胎出货量较2018年增长了6%,431.8 mm(17英寸)及以上规格轮胎的增长高于平均水平。原配胎出货量下降了8%,消费原配胎出货量减小了10%,部分原因是受汽车制造商生产变化的影响。

固特异表示,美国业务部门营业收入的减少反映了原材料成本的增加、与轮胎相关的其他业务收入的减少以及不利的外币折算,部分被有利的价格/产品组合和改进的制造费用分配所抵消。

固特异董事会于2019年6月3日宣布,每季度向在册股东支付每股16美分的股息。固特异还宣布,已于2019年3月对其欧洲循环信贷进行再融资,将到期日延长至2024年。因此,该公司将可用信贷从5.5亿欧元增加到8亿欧元,将利率保证金降低25个基点,年信贷费用降低5个基点。

(赵敏摘译 吴秀兰校)