

溶聚丁苯橡胶2564S在冬季轿车子午线轮胎胎面胶中的应用研究

张俊伟,熊国华,李 冬,王廷华,刘晓庆,戴明利

(四川海大橡胶集团有限公司,四川 简阳 641402)

摘要:试验研究溶聚丁苯橡胶(SSBR)2564S在冬季轿车子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在冬季轿车子午线轮胎胎面胶中采用SSBR2564S替代乳聚丁苯橡胶(ESBR)1723,并调整炭黑/白炭黑并用比例,胶料的邵尔A型硬度较低,300%定伸应力和拉伸强度略有降低,低温下(0℃)邵尔A型硬度变化较小,湿地抓着力性能较好,滚动阻力较低;工艺性能良好;试制的185/60R14轿车子午线轮胎的强度性能、耐久性能和高速性能良好,且实际应用中轮胎在冰雪路面上操控性能优良。

关键词:溶聚丁苯橡胶;冬季轿车子午线轮胎;低温性能;抗冰滑性能;滚动阻力

中图分类号:U463.341⁺.4/.6;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)10-0592-04

当前,在寒冷的冬天使用冬季轮胎已经成为趋势,北欧多个国家明文要求汽车在冬季必须装配冬季轮胎以保障行车安全。轮胎对地面的抓着力主要由胎面提供,因此冬季轮胎胎面胶必须具有极高的抗湿滑和抗冰滑性能。在胎面胶中使用溶聚丁苯橡胶(SSBR)能够提高其抗湿滑性能。中石油独山子石化公司开发的SSBR2564S具有抗湿滑性能优异、滞后损耗小的优点,且其采用环烷油作为填充油,符合欧盟REACH法规要求。

本工作试验研究SSBR2564S代替乳聚丁苯橡胶(ESBR)1723在冬季轿车子午线轮胎胎面胶中应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号2564S,中石油独山子石化公司产品;ESBR,牌号1723,南通中华化学工业有限公司产品;白炭黑,牌号Ultrasil7000 GR,赢创嘉联白炭黑(南平)有限公司产品;炭黑N234,曲靖众一煤化工有限公司产品。

作者简介:张俊伟(1968—),男,四川简阳人,四川海大橡胶集团有限公司高级工程师,硕士,主要从事半钢子午线轮胎结构设计及工艺管理工作。

1.2 配方

生产配方:天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR) 70,ESBR1723 41.3,炭黑N234 33,白炭黑 30,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,硅烷偶联剂 5,防老剂 3.5,促进剂/硫黄 4.2,其他 27.5。

1[#]试验配方:SSBR2564S等量替代ESBR1723,其余组分同生产配方。

2[#]试验配方:NR/BR 70,SSBR2564S 41.3,炭黑N234 18,白炭黑 40,氧化锌 2.5,硬脂酸 1,硅烷偶联剂 7.5,防老剂 3.2,促进剂/硫黄 4.4,其他 35.4。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;GK400N型和GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;0.5 MN平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;UT-2060型电子拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;Y3000E型压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;Y401A型热老化试验箱,江苏天源试验设备有限公司产品;DMA/SDTA861e型动态热力学分析(DMA)仪,瑞士Mettler-Toledo公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验在XK-160型开炼机上进行,采用两段混炼工艺,前后辊筒转速比为1:1.1。一段混炼加料顺序为:NR→合成橡胶→氧化锌、硬脂酸、硅烷偶联剂和防老剂等→炭黑和白炭黑→下片。一段混炼胶停放4 h后进行二段混炼,加料顺序为:一段混炼胶→促进剂和硫黄→打三角包→薄通下片。混炼胶停放至少8 h后在平板硫化机上硫化。

大配合试验采用时间、温度联合控制的自动混炼工艺,分为三段混炼。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶、硬脂酸、氧化锌、防老剂和硅烷偶联剂等→白炭黑、2/3炭黑→橡胶油,排胶温度为 $(150\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}$;二段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼胶→1/3炭黑,排胶温度为 $(145\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}$;三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:二段混炼胶→促进剂和硫黄,排胶温度为 $(100\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。各段混炼胶停放时间不短于4 h,胶料在常温下存放。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按相应国家标准或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SSBR2564S理化分析

SSBR2564S的理化分析结果见表1。从表1可见,SSBR2564S的各项性能指标均符合企业标准要求。

表1 SSBR2564S理化分析结果

项 目	检测结果	企业标准
颜色	黄色	黄色或深黄色
挥发分质量分数	0.003	$\leq 0.007\ 5$
灰分质量分数	0.000 9	$\leq 0.002\ 0$
结合苯乙烯质量分数	0.261	$0.23\sim 0.27$
乙烯基质量分数	0.638	$0.60\sim 0.68$
油质量分数	0.265	0.273 ± 0.020
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	48	50 ± 5

2.2 小配合试验

由于SSBR2564S与白炭黑结合能力较强,有利于改善白炭黑的分散和加工工艺性能,因此在

2[#]试验配方中加大白炭黑用量,减小炭黑用量,降低胶料硬度,以利于提高胶料冰雪路面上的抓着力。小配合试验结果如表2所示。

从表2可以看出,与生产配方相比,1[#]试验配方胶料的邵尔A型硬度较低,300%定伸应力较大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较低,这是由于SSBR的微观结构决定的。由于SSBR相对分子质量分布窄,与白炭黑结合能力强,因此试验配方的耐磨性能优于生产配方,此外,试验配方胶料0 $^{\circ}\text{C}$ 下的损耗因子($\tan\delta$)较大,60 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 较小,表明其抗湿滑性较好,滚动阻力较低;其他性能相差不多。

从表2还可以看出,2[#]试验配方由于增大了白炭黑用量,减小了炭黑用量,胶料的邵尔A型硬度明显降低;300%定伸应力和拉伸强度等各项物理性能明显低于生产配方和1[#]试验配方。

从低温性能和动态力学性能测试结果看,生产配方和1[#]试验配方胶料的邵尔A型硬度较高,且在0 $^{\circ}\text{C}$ 下的邵尔A型硬度增大5~6度,2[#]试验配方邵尔A型硬度最低,且在0 $^{\circ}\text{C}$ 下的邵尔A型硬度只增大了2度,这与DMA测试中2[#]试验配方玻璃化温度最低相吻合,即胶料的耐低温性能较好,有利于提高轮胎在冰雪路面上的抓着力。此外,2[#]试验配方胶料0 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 最大,60 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 最小,表明胶料的抗湿滑性能较好,滚动阻力较低,符合冬季轮胎胎面胶的要求。

综合比较1[#]和2[#]试验配方胶料的性能,选择2[#]试验配方进行大配合试验。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表3所示。从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验比较吻合。

2.4 工艺性能

在密炼机混炼过程中,2[#]试验配方混炼功率较低,说明白炭黑混入较好;终炼胶表面光滑平整,表明填料分散均匀。挤出胎面断面致密,几何尺寸稳定,工艺性能良好。

2.5 成品性能

用大配合试验胶料生产的胎面试制185/60R14 88H冬季轿车子午线轮胎,按照相应国家标准进行室内性能测试,试验结果见表4。从表4可见,试验轮胎的强度性能、耐久性能和高速性

表2 小配合试验结果

项 目	试验配方						生产配方		
	1 [#]			2 [#]					
门尼粘度[ML(1+4)100℃]		48			55			45	
门尼焦烧时间(127℃)									
t_5/min		19.5			21.7			25.2	
t_{35}/min		24.1			25.4			28.3	
硫化仪数据(160℃)									
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$		1.4			1.1			1.3	
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$		14.2			13.3			15.6	
t_{10}/min		3.2			2.4			2.9	
t_{50}/min		5.7			4.5			5.1	
t_{90}/min		9.8			8.2			8.9	
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$		6.6			5.8			6.0	
硫化时间(160℃)/min	15	20	25	15	20	25	15	20	25
密度/(Mg·m ⁻³)		1.15			1.14			1.15	
邵尔A型硬度/度									
0℃		68			57			68	
23℃	61	62	61	54	55	55	62	63	63
300%定伸应力/MPa	8.9	9.3	9.2	5.2	5.9	5.7	8.5	8.8	8.8
拉伸强度/MPa	17.8	18.6	18.5	17.2	17.5	17.6	19.2	19.9	19.1
拉断伸长率/%	514	494	481	682	654	639	585	534	541
拉断永久变形/%	14	14	11	19	15	17	16	11	12
回弹值(23℃)/%		39			45			41	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		56			43			62	
DIN磨耗量/cm ³		0.120			0.141			0.129	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃		27.6			25.1			30.8	
DMA参数									
玻璃化温度/℃		—30			—36			—32	
tanδ									
0℃		0.412			0.425			0.386	
60℃		0.209			0.156			0.235	
100℃×48h热老化后									
300%定伸应力/MPa		12.1			7.2			11.6	
拉伸强度/MPa		16.5			15.1			17.1	
拉断伸长率/%		428			524			452	
拉断永久变形/%		7			11			9	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		35			33			40	

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.00 MPa,温度 55℃,频率 30 Hz。

表3 大配合试验结果

项 目	2 [#] 试验配方	生产配方	项 目	2 [#] 试验配方				生产配方	
				659	697	681	562	523	539
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	60	64	拉断伸长率/%	18	19	14	14	12	14
门尼焦烧时间(127℃)			拉断永久变形/%	49				43	
t_5/min	19.4	21.6	回弹值(23℃)/%	46				60	
t_{35}/min	23.1	28.3	撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	0.113				0.124	
硫化仪数据(160℃)			DIN磨耗量/ cm^3	27.1				29.3	
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.5	2.1	压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃						
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.1	16.2	DMA参数						
t_{10}/min	2.3	2.6	玻璃化温度/℃	-35.4				-31.3	
t_{50}/min	4.2	4.5	$\tan\delta$						
t_{90}/min	7.8	8.5	0℃	0.428				0.401	
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	5.1	5.9	60℃	0.145				0.225	

续表3													
项 目		2 [#] 试验配方			生产配方			项 目		2 [#] 试验配方		生产配方	
硫化时间(160 ℃)/min		15	20	25	15	20	25	100 ℃×48 h热老化后					
密度/(Mg·m ⁻³)		1.14			1.15			300%定伸应力/MPa		8.9		12.0	
邵尔A型硬度/度								拉伸强度/MPa		15.5		16.8	
0 ℃		58			71			拉断伸长率/%		554		425	
23 ℃		55	55	56	63	65	65	拉断永久变形/%		7		6	
300%定伸应力/MPa		6.1	6.3	6.7	9.4	9.9	9.6	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		36		48	
拉伸强度/MPa		16.5	17.4	17.1	19.0	18.7	18.4						

注:同表2。

表4 185/60R14 88H成品轮胎室内性能试验结果

项 目		试验轮胎	生产轮胎	项 目		试验轮胎	生产轮胎
强度试验				损坏情况		完好	完好
压头速度/(mm·min ⁻¹)		50	50	高速性能试验			
试验结束点破坏能/J		638	643	最高行驶速度/(km·h ⁻¹)		210	210
耐久性试验				行驶时间/min		10	10
转鼓速度/(km·h ⁻¹)		120	120	损坏情况		完好	完好
累计行驶时间/h		34	34				

能良好。

和耐低温性能较好,有利于改善冬季轮胎的行驶安全性能。

3 结语

在冬季轿车子午线轮胎胎面胶中应用SSBR2564S,胶料的物理性能有一定下降,但是可以充分发挥SSBR与白炭黑结合能力强的特点,调整炭黑/白炭黑的并用比例,使胶料的抗冰滑性能

利用该胶料生产的成品轮胎投放中国东北和北美地区后,用户普遍反映产品在冰雪地面上的操控性能优良,制动性能极佳,提高了我公司冬季轮胎产品的市场竞争力。

收稿日期:2016-04-18

Application Research of SSBR2564S in Tread Compound of Winter Passenger Car Radial Tire

ZHANG Junwei,XIONG Guohua,LI Dong,WANG Tinghua,LIU Xiaoqing,DAI Mingli
(Sichuan Haida Rubber Group Co.,Ltd,Jianyang 641402,China)

Abstract: The application of solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR) 2564S in the tread compound of winter passenger car radial tire was experimentally investigated. The results showed that, by using SSBR2564S instead of emulsion polymerized butadiene styrene rubber (ESBR) 1723, and adjusting the proportion of black carbon/silica incorporation in the tread compound, the hardness of tread compound was lowered,the modulus at 300% elongation and tensile strength decreased slightly,the change of hardness at low temperature (0 ℃) was small,and the tread compound possessed good wet skid resistance and low rolling resistance, and the processing property was good. The trial 185/60R14 passenger car radial tire possessed good high speed performance,endurance performance and strength performance,and had excellent control performance on the snow ground in practical application.

Key words: solution polymerized styrene-butadiene rubber; winter passenger car radial tire; low temperature performance;ice-skid-resistance;rolling resistance