

低滚阻改性剂DS01M在轿车轮胎胎面胶中的应用

陈亚婷,王 君,董 康,刘文国,王鹭飞,赵晓东,许婧婧

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究低滚阻改性剂DS01M在轿车轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入低滚阻改性剂DS01M,胶料的门尼粘度增大,硫化速度减慢,白炭黑分散性提高;硫化胶的定伸应力变化不大,回弹值增大;胶料的滞后损失减小;除外观差外无其他工艺问题;成品轮胎的滚动阻力降低。

关键词:低滚阻改性剂;轿车轮胎;胎面胶;白炭黑;分散性;滞后损失;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.4

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)04-0226-06

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.04.0226



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着国家大力倡导环保,电动汽车迅速发展,对轮胎性能也提出了新的要求,轮胎不仅要具有较好的抗湿滑性能,还要有较低的滚动阻力。为此,轿车轮胎胎面胶配方的设计逐渐偏向于白炭黑的使用,而白炭黑用量不断增大,其分散性不良导致胶料的滞后损失增大,轮胎滚动阻力提高。降低胶料滞后损失的常用方法有使用更有效的硅烷偶联剂,生胶采用改性溶聚丁苯橡胶(SSBR),以提高白炭黑分散性,但这些方法对胶料滞后损失的改善效果有限,而且定伸应力明显增大。因此,需要添加新的助剂来进一步降低胶料的滞后损失,且对其他性能无影响或影响较小^[1-8]。

低滚阻改性剂DS01M(以下简称DS01M)是由1,6-二羟基四嗪环与异戊橡胶复配而得,其有效成分通过与二烯烃类橡胶的双键反应及与白炭黑的亲和而起到橡胶与白炭黑之间的架桥作用,从而降低胶料的滞后损失^[9]。本工作主要研究DS01M在轿车轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

改性SSBR1,韩国LG化学公司产品;改性SSBR2,盛禧奥欧洲有限责任公司产品;高分散

性白炭黑,牌号165MP,山东联科科技股份有限公司产品;液体硅烷偶联剂Si75,景德镇宏柏化学科技有限公司产品;DS01M,有效成分质量分数为20%,大冢材料科技(上海)有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 小配合试验

B1配方(用量/份):改性SSBR1 60,改性SSBR2 40,炭黑N375 4,白炭黑 100,硅烷偶联剂Si75 8,重质环烷油 35,抗湿滑树脂 5,防老剂4020 2.5,防老剂TMQ 1,微晶蜡 1.5,其他 12.5。

B2配方中加入4份DS01M,其余组分及用量均同B1配方。

1.2.2 大配合试验

C1配方中重质环烷油用量为31份,其余组分及用量均同B1配方。

C2配方中加入4份DS01M,其余组分及用量均同C1配方。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;BB-1600IM型密炼机,日本神钢株式会社产品;HF320型串联密炼机,德国HF公司产品;GK255型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪、PREMIER MDR型无转子硫化仪和

作者简介:陈亚婷(1989—),女,山东郓城人,青岛双星轮胎工业有限公司高级工程师,硕士,主要从事轮胎橡胶材料的研究与配方设计工作。

E-mail:ytchen0920@163.com

RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Precisa XB220A型自动比重计和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;WAH17A型邵尔A硬度计,英国Wallace仪器公司产品;Instron 5965型万能材料试验机,美国Instron公司产品;Digi test II型回弹试验机,德国博锐仪器公司产品;EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器公司产品;滚动阻力试验机,德国Steinbichler公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料采用3段混炼工艺,均在BB-1600IM型密炼机中进行。

一段混炼转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,循环温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:加入SSBR、DS01M和除氧化锌、白炭黑分散剂外其他小料→压压砣 60 s →提压砣,加入70份白炭黑、5.6份硅烷偶联剂和重质环烷油→压压砣至 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣,清扫→压压砣至 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始恒温混炼(自动调整转速)→ 150 s 排胶→开炼机下片冷却。二段混炼转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,循环温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:加入一段混炼胶和氧化锌、白炭黑分散剂→压压砣 60 s →加入剩余白炭黑和硅烷偶联剂→压压砣至 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣,清扫→压压砣至 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始恒温混炼(自动调整转速)→ 120 s 排胶,开炼机下片冷却。三段混炼转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,循环温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:加入二段混炼胶→压压砣 20 s →加入硫磺和促进剂→压压砣 90 s 或达 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ →排胶,开炼机打卷、打三角包后下片冷却。

1.4.2 大配合试验

胶料采用3段混炼工艺,一段和二段混炼均在HF320型串联密炼机中进行,三段混炼在GK255型密炼机中进行。

一段混炼工艺为:加入SSBR、DS01M和除氧化锌、白炭黑分散剂外其他小料(转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣 60 s →加入70份白炭黑和5.6份硅烷偶联剂(转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ →加入重质环烷油(转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣(转子转速为 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣, 138

$^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼(自动调整转速) 120 s 排胶至下密炼机→ $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼 90 s →排胶,下片冷却。二段混炼工艺为:加入一段混炼胶、剩余白炭黑、剩余小料(转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣(转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣(转子转速为 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣, $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼(自动调整转速) 90 s 排胶至下密炼机→ $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温混炼 60 s →排胶,下片冷却。三段混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫磺、促进剂(转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣 30 s →提压砣→压压砣 30 s →提压砣→压压砣至 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ →排胶,下片冷却。

1.5 性能测试

(1)RPA。应变扫描条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0.05^{\circ}\sim 3.0^{\circ}$ 。

(2)DMA。温度扫描采用拉伸模式,温度范围 $-40\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,静态应变 7% ,动态应变 0.25% ;应变扫描采用双剪切模式,应变范围 $0.07\%\sim 50\%$,温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz 。

(3)滚动阻力按照ISO 28580—2018测试。

(4)其他性能均按照相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 DS01M的作用机理

DS01M有效成分的化学结构如图1所示,其一部分可以与二烯烃类橡胶的双键发生Diels-Alder反应,从而接枝到橡胶分子主链上,实现对橡胶主链的改性;另一部分为白炭黑的亲和基团,可以与白炭黑表面的羟基发生反应,大幅改善白炭黑的分散性^[10]。通过这两方面的作用,达到了降低胶料滞后损失的效果。

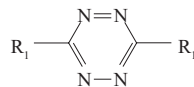


图1 DS01M有效成分的化学结构

DS01M的改性效果受橡胶结构、反应温度、白炭黑的用量和BET比表面积等因素的影响,随着反应温度的升高,DS01M与橡胶的反应速度加快。白炭黑和氧化锌的加入顺序也会对DS01M的改性效果产生一定影响,白炭黑的高吸附性会影响

DS01M与橡胶的反应,为了达到更好的改性效果,白炭黑最好延迟加入,氧化锌在白炭黑后高温加入有利于与DS01M的官能团形成络合,从而增强与白炭黑羟基的亲合作用,也有利于白炭黑的分散。因此,DS01M的改性效果与胶料配方和混炼工艺密切相关。

2.2 小配合试验

2.2.1 胶料外观

母炼胶的外观如图2所示。



(a) B1配方



(b) B2配方

图2 母炼胶的外观

从图2可以看出,B2配方胶料的外观较B1配方胶料差,有轻微麻面现象,这是DS01M与橡胶发生了反应所致。考虑到生胶体系采用两种改性SSBR,本身加工比较困难,如果采用其他易加工配方体系,外观可能会有所改善。

2.2.2 RPA

为表征白炭黑在胶料中的分散性,对小配合试验胶料进行RPA应变扫描,结果如图3所示, G' 为储能模量。

从图3可以得出,B1和B2配方胶料的 $\Delta G'$ 分别为1 229和1 007 kPa,B2配方胶料的 G' 下降幅度小,说明DS01M的加入可以改善白炭黑的分散性。

2.2.3 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表1所示。

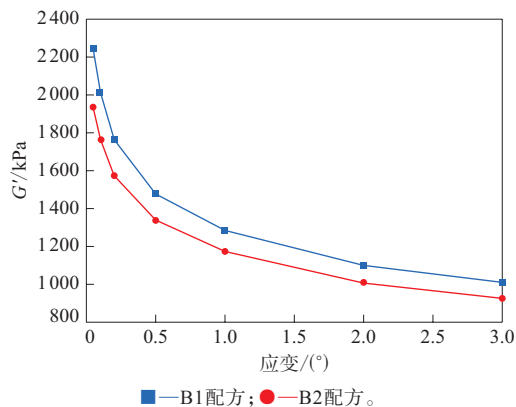


图3 小配合试验胶料的RPA应变扫描曲线

表1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号	
	B1	B2
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	100	107
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	59.5	48.6
硫化仪数据(161 ℃)		
F_L /(dN·m)	4.0	3.6
F_{max} /(dN·m)	18.5	16.8
$F_{max} - F_L$ /(dN·m)	14.5	13.2
t_{s2} /min	5.2	5.2
t_{40} /min	7.0	6.3
t_{90} /min	13.3	16.0

从表1可以看出:与B1配方胶料相比,B2配方胶料的门尼粘度增大,加工稍困难, t_5 和 t_{40} 缩短,这可能是由于在混炼过程中DS01M对橡胶的改性不充分,导致门尼粘度上升较快;B2配方胶料的 F_{max} 减小,这是由于DS01M的加入改善了白炭黑的分散性,减少了白炭黑的团聚;B2配方胶料的 t_{90} 延长,这可能是由于DS01M与橡胶的双键发生了反应,影响了 α -H的数量。

2.2.4 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:与B1配方硫化胶相比,B2配方硫化胶的硬度减小,这与胶料的 F_{max} 减小有很好的相关性;B2配方硫化胶的回弹值增大,DIN磨耗指数减小;其余性能均相近。

一般情况下,白炭黑分散性越好,填料与橡胶之间的网络强度越大,300%定伸应力也会增大。而加入DS01M硫化胶的300%定伸应力变化不大,这可能有两个原因:一是DS01M消耗了橡胶的双键,从而导致活性交联点减少;二是DS01M的基团与白炭黑之间的吸附属于物理反应,不能形成稳

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号	
	B1	B2
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.216	1.212
邵尔A型硬度/度	67	65
100%定伸应力/MPa	2.5	2.5
300%定伸应力/MPa	9.7	9.9
拉伸强度/MPa	20.9	21.5
拉断伸长率/%	555	575
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	45
回弹值/%	30.1	32.5
DIN磨耗指数/%	180	171

注:硫化条件为 $161\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ 。

定的化学键。

2.2.5 DMA

小配合试验硫化胶的DMA温度扫描曲线和数据分别如图4和表3所示, $\tan\delta$ 为损耗因子, E' 为弹性模量, T_g 为玻璃化温度, $\tan\delta_{\max}$ 为 $\tan\delta$ 最大值。

从图4和表3可以看出,加入DS01M硫化胶的 T_g 变化不大, $\tan\delta_{\max}$ 增大,常温和高温区域的滞后损失减小,模量降低,这是白炭黑分散性改善的典

表3 小配合试验硫化胶的DMA温度扫描数据

项 目	配方编号	
	B1	B2
$T_g/^{\circ}\text{C}$	-15	-14
E'/MPa		
-20 $^{\circ}\text{C}$	226	213
0 $^{\circ}\text{C}$	23.5	20.2
25 $^{\circ}\text{C}$	11.5	10.0
70 $^{\circ}\text{C}$	7.8	6.7
$\tan\delta$		
-20 $^{\circ}\text{C}$	0.731	0.746
0 $^{\circ}\text{C}$	0.497	0.499
25 $^{\circ}\text{C}$	0.230	0.213
70 $^{\circ}\text{C}$	0.128	0.123
$\tan\delta_{\max}$	0.822	0.853

型表现。

为进一步研究DS01M对胶料滞后损失的影响,又进行了DMA应变扫描。B1和B2配方胶料25 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta_{\max}$ 分别为0.308和0.259。一般认为,25 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta_{\max}$ 越大,轮胎滚动阻力越大。B2配方胶料的 $\tan\delta_{\max}$ 降幅达16%,这也验证了DS01M可明显降低胶料的滞后损失,从而降低轮胎滚动阻力。

2.3 大配合试验

2.3.1 胶料外观

加入DS01M的胶料外观有麻面现象,与小配合试验结果一致,在此不再赘述。

2.3.2 RPA

大配合试验胶料的RPA应变扫描曲线如图5所示。

从图5可以得出,C1和C2配方胶料的 $\Delta G'$ 分别为1 054和765 kPa,C2配方胶料的 $\Delta G'$ 比C1配方胶料减小约27%,这比小配合试验胶料降幅更为明

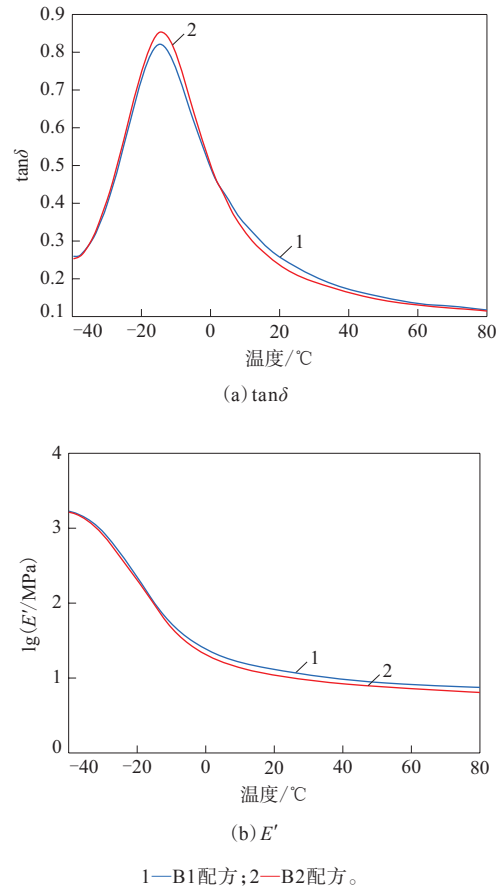


图4 小配合试验硫化胶的DMA温度扫描曲线

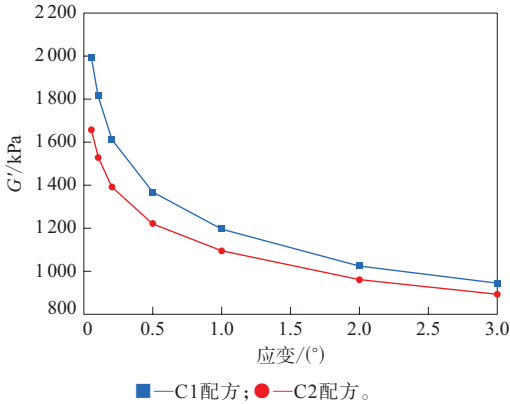


图5 大配合试验胶料的RPA应变扫描曲线

显。说明在实际生产中,DS01M可以发挥比小配合试验胶料更好的效果,这与混炼工艺有关。大配合试验胶料采用啮合型串联密炼机混炼,混炼过程中温升快,实际温度比小配合试验胶料高,恒温混炼时间长,更有利于发挥DS01M的作用,但也会导致加工困难。

2.3.3 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

项 目	配方编号	
	C1	C2
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	88	101
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	41.8	41.0
硫化仪数据(161 ℃)		
F_L /(dN·m)	3.3	3.3
F_{max} /(dN·m)	17.2	15.5
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	13.9	12.2
t_{s2} /min	5.2	5.6
t_{40} /min	6.4	6.4
t_{90} /min	12.3	14.2

从表4可以得出:与C1配方胶料相比,C2配方胶料的门尼粘度明显增大, F_{max} 减小,与小配合试验结果一致,这也说明DS01M在实际生产中的作用效果显著;C2配方胶料的 t_{90} 延长。大配合试验胶料的 t_{s2} 和 t_{40} 的变化趋势与小配合试验结果不同,这可能是由于混炼工艺差异而导致DS01M的改性效果和白炭黑分散性不同。

2.3.4 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出:与C1配方硫化胶相比,C2配方硫化胶的密度和硬度减小,100%定伸应力和撕裂强度相同,300%定伸应力变化不大,回弹值增

项 目	配方编号	
	C1	C2
密度/(Mg·m ⁻³)	1.218	1.214
邵尔A型硬度/度	65	64
100%定伸应力/MPa	2.3	2.3
300%定伸应力/MPa	10.4	10.3
拉伸强度/MPa	19.2	17.4
拉断伸长率/%	477	450
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	44
回弹值/%	30.6	37.2
DIN磨耗指数/%	171	155

注:同表2。

大,DIN磨耗指数减小;与小配合试验结果不同,加入DS01M硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率减小,这可能是由于DS01M的改性效果对混炼工艺的依赖性较大。

2.3.5 DMA

大配合试验硫化胶的DMA温度扫描曲线和数据分别如图6和表6所示。

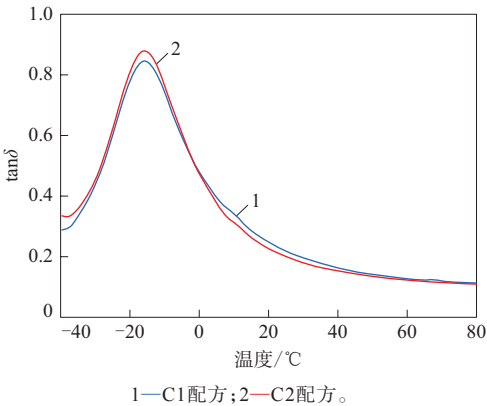


图6 大配合试验硫化胶的DMA温度扫描曲线

项 目	配方编号	
	C1	C2
T_g /℃	-16	-16
E' /MPa		
-20 ℃	198	173
0 ℃	23.0	19.5
25 ℃	11.7	10.2
70 ℃	7.7	6.8
$\tan\delta$		
-20 ℃	0.780	0.809
0 ℃	0.480	0.473
25 ℃	0.219	0.200
70 ℃	0.119	0.115
$\tan\delta_{max}$	0.846	0.880

从图6和表6可以看出,大配合试验硫化胶的动态力学性能与小配合试验结果一致,加入DS01M后白炭黑的分散性得到改善,胶料常温和高温下的 $\tan\delta$ 明显减小,这也进一步验证了DS01M的改性效果。

对大配合试验胶料进行DMA应变扫描,C1和C2配方胶料25 ℃下的 $\tan\delta_{max}$ 分别为0.272和0.228,与小配合试验结果一致。

2.4 工艺性能

C2配方胶料在混炼过程中除母胶和终炼胶均

有麻面现象外,其他与C1配方胶料无差异;虽然胶料的门尼粘度较高,但可正常挤出胎面,通过调整线速度等挤出工艺保证半成品的尺寸;半成品也有麻面现象,操作过程中无焦烧现象,水冷却后胎面表面无积水情况;成型时与C1配方胶料无差异;硫化后外观正常,无麻面、缺胶情况。

2.5 成品轮胎性能

采用C1和C2配方胶料试制205/55R16轿车轮胎,除胎面胶不同外,其余各部件的胶料和结构均相同。成品轮胎的滚动阻力如表7所示。

表7 成品轮胎的滚动阻力

项 目	配方编号	
	C1	C2
轮胎质量/kg	8.9	8.9
滚动阻力系数/($\text{N} \cdot \text{kN}^{-1}$)	7.75	7.25
滚动阻力指数/%	100	106 ¹⁾

注:1)以C1的滚动阻力系数为基准,C2的滚动阻力指数为 $100 - (7.25 - 7.75) / 7.75 \times 100$,其值越大表明滚动阻力越小,滚动阻力性能越好。

从表7可以看出,在轮胎质量相同的情况下,采用DS01M胶料生产的轮胎滚动阻力系数减小了 $0.5 \text{ N} \cdot \text{kN}^{-1}$,滚动阻力指数增大了6%,说明加入DS01M有利于降低轮胎滚动阻力。

3 结论

在轿车轮胎胎面胶中加入DS01M,胶料的门

尼粘度增大,硫化速度减慢,白炭黑分散性提高,硫化胶的定伸应力变化不大,回弹值增大,胶料的滞后损失减小,除外观差外无其他工艺问题,可降低轮胎的滚动阻力。

参考文献:

- [1] 胡保利,吕万树,王雪,等. 充环烷油溶聚丁苯橡胶的实用配合研究[J]. 橡胶工业,2021,68(5):323-331.
- [2] 黄晓敏. 偶联剂改性多壁碳纳米管/溶聚丁苯橡胶复合材料性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.
- [3] 方传杰,樊云峰,赵燕超. 硅烷偶联剂在橡胶中的应用研究进展[J]. 橡胶科技,2019,17(3):125-131.
- [4] 毋伟,贾梦秋,陈建峰,等. 硅烷偶联剂对溶胶凝胶法纳米二氧化硅复合材料制备及应用的影响[J]. 复合材料学报,2004,21(2):70-75.
- [5] 崔凌霄,熊玉竹,李鑫,等. 改性白炭黑在天然橡胶中的分散性及防老作用[J]. 高分子材料科学与工程,2017,33(11):125-131.
- [6] 谢遂志,刘登祥,周鸣峦. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [7] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [8] 杨玉琼. 溶聚丁苯橡胶的结构、性能、加工及应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2019.
- [9] 丛明辉,吕丹丹,王婷婷,等. 低滚阻剂DS01在全丁苯橡胶矿用载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2022,42(2):99-102.
- [10] WANG D Z. 3, 6-substitution-1, 2, 4, 5-tetraazine: Adjusted reaction rate for phased labeling applications[J]. Organic & Biomolecular Chemistry,2014,12(23):3950-3955.

收稿日期:2022-11-22

Application of Low Rolling Resistance Modifier DS01M in Tread Compound of Passenger Car Tire

CHEN Yating, WANG Jun, DONG Kang, LIU Wenguo, WANG Lufei, ZHAO Xiaodong, XU Jingjing
(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of low rolling resistance modifier DS01M in the tread compound of passenger car tire was studied. The results showed that by adding low rolling resistance modifier DS01M in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound increased, the curing speed was slowed down, the dispersion of silica was improved, the modulus of the vulcanizate changed little and the rebound value increased. Besides, the hysteresis loss of the compound decreased. There was no other problems in the processing except poor appearance, and the rolling resistance of the finished tire decreased.

Key words: low rolling resistance modifier; passenger car tire; tread compound; silica; dispersion; hysteresis loss; rolling resistance