

高苯乙烯溶聚丁苯橡胶/高分散性白炭黑复合材料在电动汽车轮胎胎面胶中的应用对比

付友健, 徐 旗, 于海洋, 董建云, 李崇兵

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要:对比研究4种高苯乙烯溶聚丁苯橡胶(SSBR)/高分散性白炭黑复合材料在电动汽车轮胎胎面胶中的应用。结果表明:SSBR KC3737T/白炭黑9100GR复合材料的填料分散性最好;SSBR F3438K/白炭黑9100GR复合材料的耐磨和抗湿滑性能最好,滚动阻力最低,以此复合材料生产的轮胎的高速和耐久性能均满足国家标准要求,滚动阻力系数、通过噪声和抗湿滑指数分别达到了ECE R117法规的B、II和B级。

关键词:溶聚丁苯橡胶;高分散性白炭黑;电动汽车轮胎;胎面胶;耐磨性能;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38⁺3;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)08-0471-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.08.0471



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自国务院发布《节能与新能源汽车产业发展规划(2012—2020年)》并实施以来,我国坚持纯电驱动战略取向,预计到2025年新能源汽车新车销量占比将达到25%左右^[1-2]。新能源汽车轮胎需具备超低滚动阻力、高耐磨和高抓着等性能,这对轮胎制造企业的原材料选择提出了新的挑战和更高的要求^[3]。轮胎胎面胶的滚动阻力、抓着性能和耐磨性能都是由能量耗散决定的,只不过是作用频率不同,其中滚动阻力的作用频率为10~100 Hz,抓着性能的作用频率为102~106 Hz^[4]。

选用溶聚丁苯橡胶(SSBR)可以获得低频低滞后、高频高滞后的性能,白炭黑作为一种可以很好地平衡轮胎的耐磨性能、滚动阻力和抗湿滑性能的填料,已经成为轿车轮胎的主要填料^[5-10]。SSBR和高比表面积白炭黑在电动汽车轮胎胎面胶中的应用显得尤为重要。本工作对比研究4种高苯乙烯SSBR/高分散性白炭黑复合材料在电动汽车轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号F2743和F3438K,韩国LG化学有

作者简介:付友健(1988—),男,山东潍坊人,浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师,硕士,主要从事材料评价工作。

E-mail:983320035@qq.com

限公司产品;牌号KC3737T,意大利Eni Versalis公司产品。顺丁橡胶(BR),牌号9000,浙江传化合成材料有限公司产品。白炭黑,牌号1165MP,索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品;牌号9100GR,赢创特种化学(上海)有限公司产品;牌号CSHD200GR,江苏麒祥高新材料有限公司产品。硅烷偶联剂Si75,南京曙光硅烷化工有限公司产品。炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

1.2 配方

生产配方(用量/份):SSBR F2743 63,SSBR KC3737T 55,白炭黑1165MP 70,硅烷偶联剂Si75 7,炭黑N234 5,氧化锌 3,其他 29.8。

试验配方见表1。

表1 试验配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
SSBR F3438K	0	0	62	62
SSBR KC3737T	62	62	0	0
白炭黑9100GR	35	0	35	0
白炭黑CSHD200GR	0	35	0	35

注:配方其余组分及用量为SSBR F2743 37,BR 20,白炭黑1165MP 33,硅烷偶联剂Si75 6.1,炭黑N234 10,氧化锌 3,其他 45.4。

1.3 主要设备和仪器

XK(S)-160型开炼机、X(S)M-1.5型密炼

机和XLB-400-2(D)型电热平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK400型和GK270型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;UM2050型门尼粘度仪,青岛优肯仪器有限公司产品;MDR3000型无转子硫化仪、RPA2000橡胶加工分析仪、HT3000型邵尔A型硬度计和RB3000型冲击弹性试验机,德国Montech公司产品;GT-AI-7000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7130型动态力学分析(DMA)仪,日本上岛公司产品;DSC-1型差示扫描量热(DSC)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;Nicolet iS20型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国赛默飞世尔科技公司产品;1525-2414型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国沃特世公司产品;TriStar II 3020型全自动比表面积(BET)仪,美国麦克仪器公司产品。

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X(S)M-1.5型密炼机中进行。

一段混炼加料顺序为:生胶(转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→2/3白炭黑、2/3硅烷偶联剂、炭黑等(转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→白炭黑分散剂、硬脂酸、树脂、防护蜡、环保油(转子转速保持不变)→ $(150\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 保持150 s(转子转速为 $75\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→排胶(150°C)。

二段混炼加料顺序为:一段混炼胶(转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→剩余白炭黑和硅烷偶联剂、氧化锌、防老剂4020等(转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→排胶(150°C)。

三段混炼转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:二段混炼胶→硫黄、促进剂→排胶(100°C)。

1.4.2 大配合试验

胶料采用4段混炼工艺,一段至三段混炼均在GK400型密炼机中进行,四段混炼在GK270型密炼机中进行。

一段混炼初始转子转速为 $55\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,上压砣压力为 0.4 MPa 。混炼工艺为:加入生胶、白炭黑分散剂、硬脂酸、硅烷偶联剂→压压砣30 s→加入白炭黑,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →压压砣20 s→注入环保油,转子转速为 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →压压砣15

s→提压砣→压压砣混炼至 145°C ,转子转速为 $14\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →恒温混炼200 s→排胶(145°C)。

二段混炼初始转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,上压砣压力为 0.4 MPa 。混炼工艺为:加入一段混炼胶、炭黑、氧化锌、防老剂→压压砣20 s→提压砣,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →压压砣20 s→提压砣→压压砣混炼至 140°C →提压砣保持10 s→压压砣→排胶(155°C)。

三段混炼初始转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,上压砣压力为 0.4 MPa 。混炼工艺为:加入二段混炼胶→压压砣15 s→提压砣,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →压压砣15 s→提压砣→压压砣混炼至 140°C →提压砣保持10 s→压压砣→排胶(155°C)。

四段混炼转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,上压砣压力为 0.4 MPa 。混炼工艺为:加入三段混炼胶、硫黄、促进剂和防焦剂→压压砣40 s→提压砣保持5 s→压压砣40 s→提压砣保持5 s→压压砣→排胶(100°C)。

1.5 测试分析

(1)热性能。采用DSC仪测试生胶的玻璃化温度(T_g)。

(2)微观结构。采用FTIR仪测试生胶的苯乙烯和乙烯基含量。

(3)相对分子质量及其分布。采用GPC仪测试生胶的相对分子质量及其分布。

(4)比表面积。采用BET仪测试白炭黑的比表面积。

(5)动态力学性能。采用DMA仪在双悬臂模式下进行温度扫描,测试条件为:频率 10 Hz ,温度范围 $-60\sim 80^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(6)其他性能均按照相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

SSBR的理化性能见表2, M_w 为重均相对分子质量, M_n 为数均相对分子质量。

从表2可以看出,与SSBR F3438K相比,SSBR KC3737T的苯乙烯质量分数略大,相对分子质量较小,分布较宽,但末端未改性。

高分散性白炭黑的理化性能见表3。

从表3可以看出,与白炭黑CSHD200GR相比,白炭黑9100GR的比表面积较大,其他性能相当。

表2 SSBR的理化性能

项 目	SSBR牌号		
	F2743	KC3737T	F3438K
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	58	78	73
苯乙烯质量分数/%	26.5	37.0	34.1
1,2-乙烯基质量分数/%	43.4	23.9	25.6
$T_g/^\circ\text{C}$	-20.32	-31.09	-24.34
$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	70.8	145.5	183.6
$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	38.9	37.4	71.5
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	1.8	3.9	2.6
油质量分数/%	4.6	27.6	27.4
灰分质量分数/%	0.12	0.15	0.18
末端是否改性	改性	未改性	改性

表3 高分散性白炭黑的理化性能

项 目	白炭黑牌号		
	1165MP	9100GR	CSHD200GR
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	152.1	213.7	188.0
二氧化硅质量分数/%	90.2	94.5	95.0
加热减量[(105±2) ℃]/%	7.1	4.9	5.0
灼烧减量[(1 000±25) ℃]/%	5.8	3.7	3.6

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性见表4。

表4 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	70	70	77	75
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	42.28	44.72	41.58	42.42
硫化仪数据(161 ℃)				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.43	2.49	2.80	2.65
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.64	14.44	13.48	13.44
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.21	11.95	10.68	10.79
t_{10}/min	3.86	3.72	3.38	3.59
t_{90}/min	10.53	10.30	10.43	10.43
$t_{90} - t_{10}/\text{min}$	6.67	6.58	7.05	6.84

从表4可以看出:3[#]和4[#]配方胶料的门尼粘度较大,其中SSBR F3438K胶料的加工性能比SSBR KC3737T胶料略差;4种配方胶料的 t_5 、 $F_{\max} - F_L$ 和硫化速度相当,表明各胶料均具有较好的加工安全性,且交联密度相当。

2.2.2 胶料的分散性

小配合试验胶料的分散性见表5, G' 为储能模量, $\Delta G'$ 为应变1%与应变100%的 G' 之差。

从表5可以看出:2[#]和4[#]配方胶料的挤出膨胀比略大,这是因为加入了白炭黑CSHD200GR;4种

表5 小配合试验胶料的分散性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
挤出膨胀比	0.537	0.614	0.512	0.567
炭黑分散度	0.804	0.794	0.814	0.831
$\Delta G'/\text{kPa}$	447.4	511.2	507.9	490.1

配方胶料的炭黑分散度相当,1[#]配方胶料的Payne效应最弱,表明其填料分散性最好。

2.2.3 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表6。

表6 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.187	1.187	1.189	1.187
邵尔A型硬度/度	61	63	59	60
100%定伸应力/MPa	2.2	2.3	2.0	2.1
300%定伸应力/MPa	10.8	11.7	11.7	11.4
拉伸强度/MPa	19.8	20.8	18.4	19.7
拉断伸长率/%	457	474	401	438
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	37	36	33	36
回弹值/%	31.1	31.5	28.4	29.4
DIN磨耗量/ mm^3	107	99	96	102
DIN磨耗指数/%	140	151	155	147
100 ℃×72 h老化后				
邵尔A型硬度/度	66	68	64	66
100%定伸应力/MPa	4.6	5.0	4.5	4.7
拉伸强度/MPa	14.6	15.8	14.5	14.4
拉断伸长率/%	238	249	223	224
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	15	16	15	14
回弹值/%	35.8	35.3	32.5	33.3

注:硫化条件为160 ℃×20 min。

从表6可以看出,4种配方硫化胶的物理性能相当,3[#]配方硫化胶的耐磨性能最好。

2.2.4 动态力学性能

小配合试验硫化胶的动态力学性能见表7, $\tan\delta$ 为损耗因子, E' 为弹性模量。

从表7可以看出:3[#]配方胶料0 ℃时的 $\tan\delta$ 最

表7 小配合试验硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$T_g/^\circ\text{C}$	-13.9	-13.9	-10.9	-10.8
$\tan\delta$ 最大值	0.696	0.680	0.776	0.745
$\tan\delta$				
0 ℃	0.422	0.411	0.549	0.512
25 ℃	0.183	0.186	0.185	0.189
60 ℃	0.123	0.125	0.108	0.115
25 ℃时的 E'	12.610	15.195	9.543	11.616

大, 60 ℃时的 $\tan\delta$ 最小, 4[#]配方胶料次之, 表明SSBR F3438K/白炭黑9100GR复合材料的抗湿滑性能最好, 滚动阻力最低; 各胶料25 ℃时的 E' 和 $\tan\delta$ 相当, 表明各胶料的干地操控性能相当。

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性和物理性能

优选3[#]配方进行大配合试验, 并与生产配方进行对比, 试验结果见表8。

表8 大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	3 [#] 配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	74	70
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	38.74	28.75
硫化仪数据(161 ℃)		
F_L /(dN·m)	2.28	2.24
F_{max} /(dN·m)	12.15	15.83
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	9.87	13.59
t_{10} /min	2.68	3.32
t_{90} /min	8.79	11.57
$t_{90}-t_{10}$ /min	6.11	8.25
硫化胶性能(160 ℃×20 min)		
邵尔A型硬度/度	61	64
100%定伸应力/MPa	2.6	2.5
300%定伸应力/MPa	12.6	14.4
拉伸强度/MPa	19.4	17.8
拉断伸长率/%	435	353
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	36
回弹值%	29.4	14.2
DIN磨耗量/mm ³	93	123
DIN磨耗指数/%	159	121
100 ℃×72 h老化后		
邵尔A型硬度/度	63	66
100%定伸应力/MPa	4.8	4.1
拉伸强度/MPa	15.3	18.9
拉断伸长率/%	245	282

从表8可以看出: 3[#]配方胶料的大配合试验结果与小配合试验结果基本一致; 与生产配方胶料相比, 3[#]配方胶料的硬度略低, 拉伸性能和耐磨性能较优, 即SSBR F3438K/白炭黑9100GR复合材料的物理性能略优于生产配方胶料。

2.3.2 动态力学性能

大配合试验硫化胶的动态力学性能见表9。

从表9可以看出: 与生产配方胶料相比, 3[#]配方胶料60 ℃时的 $\tan\delta$ 减小, 表明SSBR F3438K/白炭黑9100GR复合材料的滚动阻力降低; 25 ℃时的 $\tan\delta$ 和 E' 减小, 表明胶料的干地操控性能略有下降。

表9 大配合试验硫化胶的动态力学性能

项 目	3 [#] 配方	生产配方
T_g /℃	-10.9	-7.9
$\tan\delta$ 最大值	0.772	0.770
$\tan\delta$		
0 ℃	0.545	0.583
25 ℃	0.182	0.237
60 ℃	0.106	0.154
25 ℃时的 E'	9.543	25.092

2.4 成品轮胎性能

2.4.1 室内性能

采用3[#]配方胶料生产195/50 R16 88H电动汽车轮胎, 并按照GB/T 4502—2016《轿车轮胎性能室内试验方法》进行室内性能测试。

高速性能试验结果表明, 轮胎通过了250 km·h⁻¹×7 min和270 km·h⁻¹×2 min阶段, 满足国家标准要求(通过210 km·h⁻¹×10 min阶段)。耐久性试验结果表明, 轮胎累计行驶38.5 h未损坏, 满足国家标准要求(≥34 h)。

2.4.2 轮胎标签等级

采用3[#]配方胶料生产195/50 R16 88H电动汽车轮胎, 并按照ECE R117法规进行轮胎标签等级测定, 结果见表10。

表10 轮胎标签等级测定结果

项 目	实测值	ECE标签等级
滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	7.1	B
通过噪声/dB	70	II
抗湿滑指数	1.48	B

从表10可以看出, 采用3[#]配方胶料生产的轮胎的滚动阻力系数、通过噪声和抗湿滑指数分别达到了ECE R117法规的B, II和B级。可见SSBR F3438K/白炭黑9100GR复合材料具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力, 可应用于电动汽车轮胎胎面胶中。

3 结论

(1) 比表面积较大的高分散性白炭黑9100GR有利于提高轮胎的抗湿滑性能, 降低轮胎的滚动阻力。

(2) SSBR F3438K/白炭黑9100GR复合材料的耐磨和抗湿滑性能最好, 滚动阻力最低, 以其生产的轮胎的高速和耐久性能均满足国家标准要

求,滚动阻力、通过噪声和抗湿滑指数分别达到了ECE R117法规的B, II 和B级。

参考文献:

- [1] 郭敏,张昊,陈茜芝. 我国新能源汽车技术创新态势研究——基于国内1988—2018年专利数据的分析[J]. 河南科学, 2020, 38(1): 128-137.
- [2] 曾季, 阙元元, 蔡尚脉, 等. 电动汽车轮胎的发展现状与设计思路[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 883-894.
- [3] 宋二华, 张宁, 蒋延华, 等. 应对新能源汽车发展规划轮胎胎面配方应用新材料[J]. 橡塑技术与装备(橡胶), 2020, 46(19): 12-17.
- [4] SHAO H Q, WEI H, HE J H. Dynamic properties and tire performances of composites filled with carbon nanotube[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2018, 91(3): 609-620.
- [5] 苏忠魁, 肖雨, 李雷雷, 等. 我国溶聚丁苯橡胶生产现状及发展趋势[J]. 轮胎工业, 2022, 42(1): 10-12.
- [6] QIAO H, CHAO M Y, DAVID H. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent[J]. Composites Part B, 2017, 114: 356-364.
- [7] 邵红琪, 贺灵皓, 尉行. 橡胶-填料相互作用对溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合材料力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(10): 90-95, 101.
- [8] HENSEL M, 盖雪峰, 魏希文. 绿色轮胎助剂在溶聚丁苯橡胶-白炭黑轿车轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2000, 20(5): 289-291.
- [9] 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.
- [10] 唐瀚澄, 王丽丽. 白炭黑结构对胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(7): 490-498.

收稿日期: 2023-03-22

Application of Highly Dispersible Silica Filled High Styrene SSBR Composite in Tread Compound of Electric Vehicle Tire

FU Youjian, XU Qi, YU Haiyang, DONG Jianyun, LI Chongbing

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The application of four high styrene solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) / highly dispersible silica composites in the tread compound of electric vehicle tires was comparatively studied. The results showed that the filler dispersion of SSBR KC3737T/silica 9100GR composite was the best. The wear resistance and wet slip resistance of SSBR F3438K/silica 9100GR composite were the best, and its rolling resistance was the lowest. The high speed performance and durability of the tire produced with the SSBR F3438K/silica 9100GR composite met the requirements of national standards, and the rolling resistance coefficient, passing noise and wet slip resistance index reached the B, II and B levels of ECE R117 regulations, respectively.

Key words: SSBR; highly dispersible silica; electric vehicle tire; tread compound; wear resistance; dynamic mechanical property

一种低生热轮胎的胎面胶、制备方法、应用和低生热载重子午轮胎

由中策橡胶集团股份有限公司申请的专利(公布号 CN 115678122A, 公布日期 2023-02-03)“一种低生热轮胎的胎面胶、制备方法、应用和低生热载重子午轮胎”, 涉及一种低生热轮胎胎面胶、制备方法、应用和低生热载重子午线轮胎。轮胎胎面胶中天然橡胶占比(质量分数) 36%~66%; 合成橡胶占比0%~15%; 炭黑占比15%~35%; 白炭黑占比0%~15%, 白炭黑与

硅烷偶联剂质量比为(10:1)~(10:3); 硫化剂占比1%~4%, 硫化剂中硫黄/促进剂质量比为(1:1)~(1:3); 液体橡胶占比2%~15%。硫化后的交联网络结构如下: 单硫键占比5%~15%, 双硫键占比15%~30%, 多硫键占比60%~75%; 总交联密度为 $15 \times 10^{-5} \sim 22 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。该胎面胶通过控制胶料的组合物体系、硫化体系和硫化条件, 从微观结构上设计交联网络结构密度及其键型分布, 在保证耐磨性能的基础上降低生热。

(本刊编辑部 马 晓)