

功能型抗湿滑树脂对轿车子午线轮胎胎面胶“魔三角”性能的优化作用

张建军, 张 典, 任会明, 董兴旺

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究不同功能型树脂对轿车子午线轮胎胎面胶性能的影响。结果表明: 在胎面胶中加入抗湿滑树脂和 C_5 树脂, 胶料的拉伸强度和拉断伸长率增大, DCPD树脂胶料的抗撕裂性能最优; 抗湿滑树脂可以改善胶料的耐磨性能, 且动态性能具有良好的平衡性, C_5 树脂胶料0和60℃时的损耗因子($\tan\delta$)同时增大, DCPD树脂胶料60℃时的 $\tan\delta$ 增大; 以12份4401树脂替代8份环保油V700, 胶料的门尼焦烧时间延长, 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率增大, 耐磨性能和抗湿滑性能提高, 成品轮胎的抗干、湿滑性能提高, 滚动阻力相当。

关键词: 抗湿滑树脂; 轿车子午线轮胎; 胎面胶; 物理性能; 耐磨性能; 抗湿滑性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.3/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)05-0001-06

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.05.0001



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能是轮胎的3个主要性能, 也称为轮胎胎面胶的“魔三角”, 它们都与胎面胶的动态性能有很大的相关性^[1-2]。60℃时胶料的损耗因子($\tan\delta$)越小, 表明滚动阻力越低, 0℃时胶料的 $\tan\delta$ 越大, 表明抗湿滑性能越好^[3-4]。抗湿滑性能和滚动阻力是胎面胶的两个矛盾主体, 往往一项性能的提高会损失另一项性能。改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)、白炭黑和硅烷偶联剂等的的应用使这两项性能同时有较大提高^[5]。很多应用机理不同的新型材料也一直在研究开发中, 功能型树脂就是其中之一^[6-9]。

本工作主要研究不同功能型树脂对轿车子午线轮胎胎面胶动态性能等的影响, 验证功能型抗湿滑树脂对胎面胶“魔三角”性能的优化作用。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR1, 苯乙烯质量分数为0.33, 乙烯基质量分数为0.34, 充油量为37.5份, 日本旭化成公司产品; 非充油改性SSBR2, 苯乙烯质量分数为0.21,

乙烯基质量分数为0.66, 台橡股份有限公司产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石油独山子石化公司产品; 环保油, 牌号V700, 德国汉圣化工有限公司产品; 白炭黑, 牌号1165MP, 索尔维罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品; 脂肪族 C_5 石油增粘树脂, 上海金森石油树脂有限公司产品; 环脂二烯类抗撕裂树脂DCPD, 艾科普新材料有限公司产品。4个功能型抗湿滑树脂: 其中两个为芳香烃纯单体树脂, 也称AMS树脂, 牌号Sylvatraxx4401(简称4401), 亚利桑那化学有限公司产品; 牌号SL6085(简称6085), 华奇(张家港)化工有限公司产品; 萘烯酚树脂, 牌号Sylvatraxx4202(简称4202), 亚利桑那化学有限公司产品; 改性 C_5/C_9 共聚树脂, 牌号Oppera PR373(简称373), 埃克森美孚化学公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型1.8 L密炼机, 璧宏机械工业股份有限公司产品; F370型密炼机, 大连橡胶塑料机械股份有限公司产品; GK320-E550串联型密炼机, 德国HF股份有限公司产品; M200E型门尼粘度仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; VR-7120型动态热

作者简介: 张建军(1971—), 男, 黑龙江林口县人, 中策橡胶集团有限公司高级工程师, 在职硕士研究生, 主要从事半钢轮胎配方研究与开发工作。

E-mail: zjj86040925@126.com

表1 试验配方

组 分	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
环保油	8	0	0	0	0	0	0	0	0
抗湿滑树脂									
4401	0	8	12	16	0	0	0	0	0
4202	0	0	0	0	12	0	0	0	0
6085	0	0	0	0	0	12	0	0	0
373	0	0	0	0	0	0	12	0	0
C ₅ 增粘树脂	0	0	0	0	0	0	0	12	0
DCPD树脂	0	0	0	0	0	0	0	0	12

注:配方其余组分和用量为SSBR1 85.25,SSBR2 20,BR 18,炭黑N234 30,白炭黑 50,硅烷偶联剂Si75 5.5,SPA分散剂 1.9,硫黄 2,促进剂 2.8,其他 8.5。

机械分析(DMA)仪,日本上岛公司产品;TJR-RR-PC(Y)滚动阻力试验机,天津久荣工业技术有限公司产品。

1.4 试样制备

(1)小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在1.8 L密炼机中进行,转子转速为50 r·min⁻¹,生胶先预混30 s→加入炭黑、白炭黑和硅烷偶联剂等→加压升温到115 ℃→提压砑,清扫→再加压到150 ℃→改变转速,在150 ℃下恒温120 s→排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶热炼包辊→加入硫化剂→左右割刀3

次→打3个三角包,使硫黄和促进剂混合均匀→打卷通过5次后出片停放。

(2)大配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在GK320-E550串联型密炼机中进行,改变转速,恒温混炼,150 ℃恒温硅烷化180 s。二段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为25 r·min⁻¹,混炼工艺为:加入一段混炼胶和硫黄,加压30 s→提压砑,清扫→加压到105 ℃排胶→双螺杆挤出机出片。

(3)混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃×15 min。

1.5 性能测试

DMA分析:采用拉伸模式,测试条件:频率 20 Hz,预应变 7%,动应变 0.25%,温度范围 -40~80 ℃。

胶料各项性能均按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性见表2。

从表2可以看出:在以12份树脂替代8份环保

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	105	109	105	99	99	104	103	97	115
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	17.3	18.2	19.0	20.6	17.3	19.6	19.4	21.6	18.0
硫化仪数据(160 ℃)									
F_L /(dN·m)	2.42	2.50	2.42	2.18	2.23	2.48	2.39	1.94	2.15
F_{max} /(dN·m)	18.46	18.55	17.42	15.86	16.92	17.51	16.84	14.93	15.53
t_{10} /min	3.38	3.37	3.43	3.58	3.18	3.47	3.40	3.58	3.08
t_{90} /min	8.83	8.82	8.90	9.17	8.70	8.99	8.77	8.85	8.38

油中,DCPD树脂胶料的门尼粘度增大,其他树脂胶料的门尼粘度接近或减小;除4202树脂胶料的门尼焦烧时间相当外,其他树脂胶料的门尼焦烧时间略有延长;各树脂胶料的 F_{max} 都略有减小;除DCPD树脂胶料的硫化速度略快外,其他树脂胶料的硫化速度差异不大;随着4401树脂用量的增大,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间和 t_{90} 延长, F_{max} 减小。

2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出:在以12份树脂替代8份环保油中,C₅树脂胶料的硬度最小,其他树脂胶料的硬度相当;各树脂胶料的100%和300%定伸应力减小,特别是4个抗湿滑树脂,理论上较低的定伸应力有利于白炭黑胎面胶与路面的嵌合作用,从而利于提高轮胎的制动性能;各树脂胶料的拉断伸长率均增大,这有利于提高白炭黑胎面胶的抗崩花掉块性能;除DCPD树脂外,其他树脂胶料的拉伸强度均增大;除C₅树脂外,其他树脂胶料的耐磨性能均提高,其中4401树脂和6805树脂胶料的耐

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔A型硬度/度	66	68	66	65	65	65	66	64	66
100%定伸应力/MPa	3.1	3.1	2.9	2.6	3.0	2.8	2.9	2.5	2.6
300%定伸应力/MPa	14.4	14.8	13.7	13.1	14.1	13.2	13.6	13.0	11.7
拉伸强度/MPa	18.0	18.3	19.9	19.2	19.0	19.5	18.1	19.1	15.0
拉断伸长率/%	350	361	416	424	383	415	380	409	369
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	61	72	68	75	74	87	65	75
回弹值/%	33	29	28	26	28	28	28	29	24
阿克隆磨耗量/cm ³	0.125	0.120	0.114	0.118	0.122	0.113	0.117	0.135	0.118
100℃×48 h老化后									
邵尔A型硬度/度	73	74	74	73	73	74	72	70	72
100%定伸应力/MPa	4.6	4.2	4.5	3.7	4.1	4.4	4.2	3.9	4.3
300%定伸应力/MPa				14.3	17.6		18.6	17.8	
拉伸强度/MPa	15.6	17.0	16.7	17.2	19.2	17.0	19.3	18.2	15.7
拉断伸长率/%	238	255	277	293	318	285	311	307	265
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	70	71	76	80	82	76	78	68	81

磨性能较好;随着4401树脂用量的增大,胶料的硬度、定伸应力和回弹值减小,拉断伸长率增大。

2.1.3 RPA分析

炭黑或白炭黑补强硫化胶的弹性模量(G')随剪切应变增大而减小的现象称为Payne效应,可以反映填料在橡胶中的分散状态。Payne效应通常可用 $\Delta G'$ (大应变与小应变下的 G' 之差)表征, $\Delta G'$ 越小,说明填料的分散性越好,填料的应变剪切摩擦损耗越小。小配合试验胶料的 $\Delta G'$ 如图1所示,本研究 $\Delta G'$ 为应变42%与应变0.56%的 G' 之差。

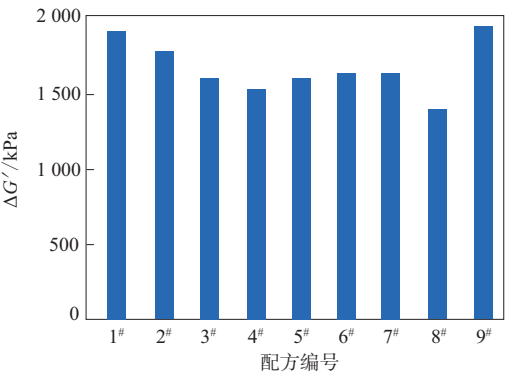


图1 小配合试验胶料的 $\Delta G'$

从图1可以看出:在以12份树脂替代8份环保油中,除DCPD树脂胶料的 $\Delta G'$ 略有增大外,其他树脂胶料的 $\Delta G'$ 均减小,说明树脂提高了填料的分散性并减小了填料之间的摩擦;随着4401树脂用量的增大,胶料的Payne效应明显减小。

N. VIEUGELS等^[10]认为树脂的结构和极性会对橡胶及其与填料之间的相容性产生影响,从而

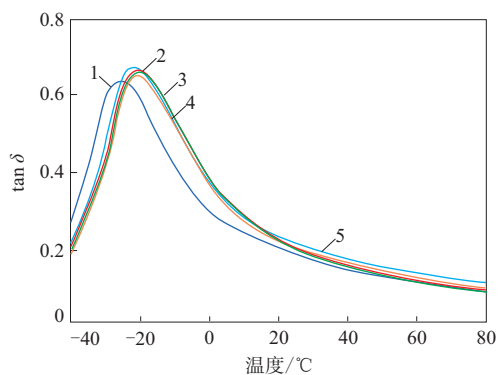
促进胶料的总体分散。

2.1.4 动态力学性能

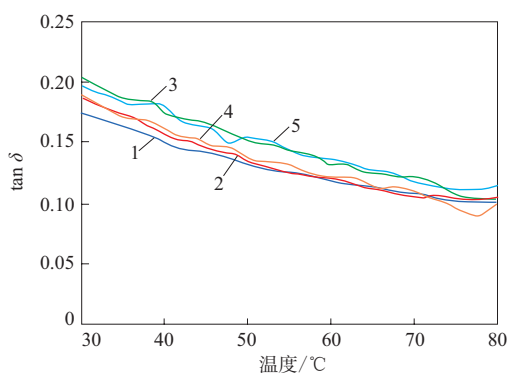
不同树脂胶料的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线如图2—4所示。从图2和3可以看出:与环保油胶料相比,4种抗湿滑树脂胶料在0℃时的 $\tan\delta$ 明显增大,而60℃时的 $\tan\delta$ 较为接近,表现出良好的抗湿滑性能与滚动阻力的平衡;抗湿滑树脂4401和6085胶料在60℃时的 $\tan\delta$ 相对更低,说明AMS树脂的平衡性更好; C_5 树脂胶料在0和60℃时的 $\tan\delta$ 同时明显增大,说明 C_5 树脂可以改善抗湿滑性能但会劣化滚动阻力性能;DCPD树脂胶料在60℃时的 $\tan\delta$ 明显增大,但0℃时 $\tan\delta$ 没有明显变化,因此该树脂没有改善抗湿滑性能,且劣化了滚动阻力性能,说明其更倾向于提高胶料的抗撕裂性能。

从图4可以看出,随着4401树脂用量的增大,胶料在0℃时的 $\tan\delta$ 增大,而60℃时的 $\tan\delta$ 基本不变。0℃时的 $\tan\delta$ 增大是由于抗湿滑树脂提高了胶料的玻璃化温度(T_g),这一点在胎面胶配方设计时需要平衡考虑, T_g 偏高不利于轮胎冬季性能。

抗湿滑树脂可以较好地平衡胶料的动态力学性能,分析认为AMS树脂含有甲基苯乙烯,4202树脂具有萘烯结构,373树脂含质量分数约为0.12的芳香烃,这些都与含苯乙烯的SSBR胶料有较好的相容性,这些树脂能够渗透到橡胶大分子链之间,降低了分子链之间的作用力,增大了橡胶分子链的活动能力。而 C_5 树脂是以脂肪族烷烃为主,与含苯乙烯的SSBR的相容性较差,DCPD树脂由于



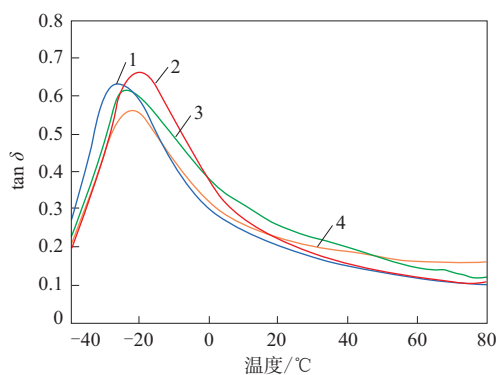
(a) 全图



(b) 局部放大

配方编号: 1—1[#]; 2—3[#]; 3—5[#]; 4—6[#]; 5—7[#]。

图2 环保油和抗湿滑树脂胶料的tan δ-温度曲线



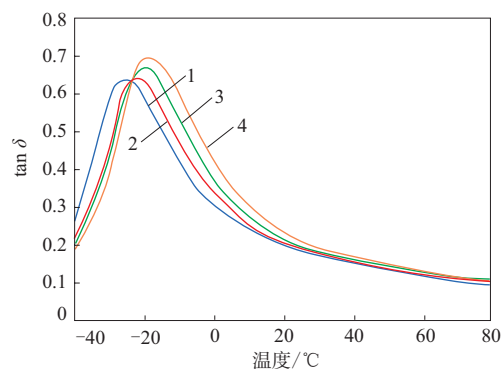
配方编号: 1—1[#]; 2—3[#]; 3—8[#]; 4—9[#]。

图3 环保油和3种功能型树脂胶料的tan δ-温度曲线

结构复杂且含较高环状立体结构,在SSBR中的分散性较差,影响了橡胶分子运动。树脂与橡胶的相容性好也可以提高胶料的拉伸性能,尤其是胶料的拉断伸长率。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,明确了抗湿滑树脂在动态力学性能上的优势,尤其以AMS树脂的平衡



配方编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]。

图4 环保油和不同用量抗湿滑树脂4401胶料的

tan δ-温度曲线

性最好,而C₅树脂和抗撕裂树脂DCPD在动态力学性能上不如环保油,因此大配合试验和成品试验均采用3[#]配方为试验配方,1[#]配方为生产配方。大配合试验结果见表4。

表4 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	84	85
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	19.13	16.48
硫化仪数据(160 °C)		
F_L /(dN·m)	2.81	2.71
F_{max} /(dN·m)	18.37	18.67
t_{10} /min	2.10	2.38
t_{90} /min	8.50	8.73
硫化胶性能		
邵尔A型硬度/度	66	67
100%定伸应力/MPa	2.3	2.6
300%定伸应力/MPa	10.1	11.5
拉伸强度/MPa	19.8	19.2
拉断伸长率/%	525	452
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58	58
回弹值/%	28	32
阿克隆磨耗量/cm ³	0.121 4	0.131 3
100 °C×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	70	71
100%定伸应力/MPa	3.3	3.7
300%定伸应力/MPa	14.4	15.8
拉伸强度/MPa	19.5	17.6
拉断伸长率/%	398	314
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58	55
动态力学性能		
tan δ		
0 °C	0.340	0.277
60 °C	0.125	0.126
峰值	0.619	0.593
T_g /°C	-18	-24

从表4可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间延长,硫化速度相当;硫化胶的硬度接近,100%和300%定伸应力略有减小,拉伸强度略有增大,而拉断伸长率明显增大,回弹值减小,耐磨性能提高, T_g 升高6℃。

大配合试验胶料的 G' -应变曲线如图5所示, $\tan\delta$ 和储能模量(E')与温度的关系曲线分别如图6和7所示。

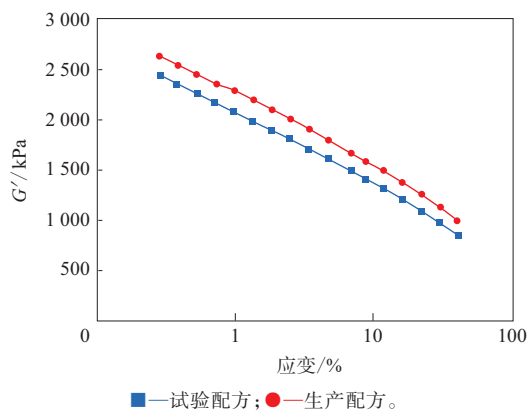


图5 大配合试验胶料的 G' -应变曲线

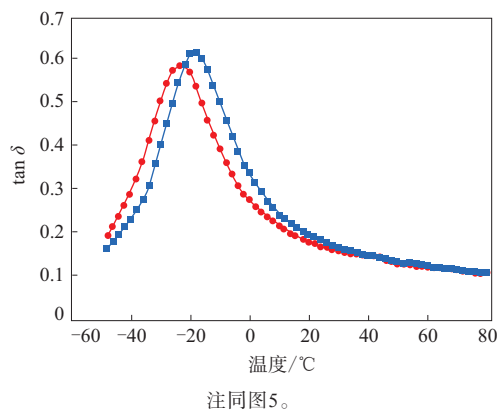


图6 大配合试验胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图5可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的Payne效应下降, G' 减小,这与定伸应力下降相吻合。

从图6可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 T_g 右移, $\tan\delta$ 峰值略有增大,可见抗湿滑树脂确实可以提高胶料的抗湿滑性能,60℃附近的 $\tan\delta$ 接近,说明胶料的滚动阻力相当。

从图7可以看出,随温度的降低,试验配方胶料的模量略先于生产配方胶料开始升高,即试验配方胶料更容易低温变硬,低温性能会变差。

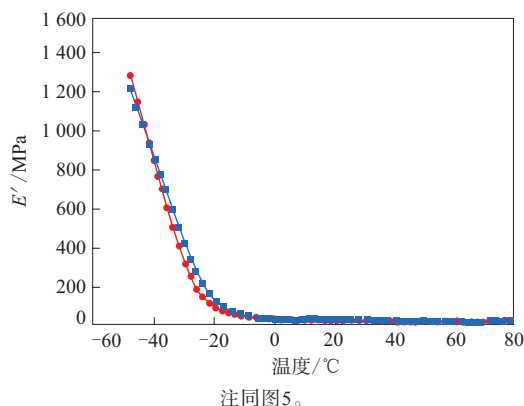


图7 大配合试验胶料的 E' -温度曲线

2.3 成品试验

采用试验配方胶料生产205/60R16 RP58轿车子午线轮胎,并进行成品试验。滚动阻力系数按照GB/T 29040—2012测试,抗湿滑性能在第三方实验室南德TUV按照ECE R117法规进行测试,制动速度从80 km·h⁻¹到20 km·h⁻¹;干地制动性能测试条件为:充气压力230 kPa,半载状态,制动速度从100 km·h⁻¹到0 km·h⁻¹。成品轮胎性能测试结果见表5。

表5 成品轮胎性能测试结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	7.96	7.91
湿地制动距离/m	28.8	29.7
湿地抓着指数	1.47	1.42
干地制动距离/m	38.7	40.1
干地制动指数	103.5	100.0

从表5可以看出,与生产轮胎相比,试验轮胎的滚动阻力系数相当,湿地制动距离缩短0.9 m,干地制动距离缩短1.4 m,湿地抓着指数和干地制动指数均增大了3.5%。

3 结论

(1) 功能型树脂的加入对胶料的硫化特性和物理性能都有影响,等硬度条件下抗湿滑树脂和C₅树脂都会提高胶料的拉伸强度和拉断伸长率,而定伸应力略有下降,DCPD树脂的抗撕裂性能最优。除DCPD树脂外其他树脂都降低了胶料的Payne效应,理论上可改善填料的分散性。抗湿滑树脂有利于改善胶料的耐磨性能。

(2) 与环保油胶料相比,抗湿滑树脂胶料的动

态性能具有良好的平衡性,即0℃时的 $\tan\delta$ 增大,而60℃时的 $\tan\delta$ 接近; C_5 树脂胶料0和60℃时的 $\tan\delta$ 同时增大,而DCPD树脂胶料0℃时的 $\tan\delta$ 没有增大,但60℃时的 $\tan\delta$ 增大。

(3)在轿车子午线轮胎胎面胶中以12份4401树脂替代8份环保油V700,胶料的门尼焦烧时间延长,硫化速度相当,硫化胶的硬度接近,拉伸强度略有增大,而拉伸伸长率明显增大,耐磨性能和抗湿滑性能提高,成品轮胎的抗干、湿滑性能明显提高,而滚动阻力相当。

(4)综合来看,抗湿滑树脂可以提供轮胎抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能的良好平衡,起到了优化轿车子午线轮胎胎面胶“魔三角”性能的作用。

参考文献:

- [1] 唐源,张春华,田庆丰,等.高性能轮胎材料“魔三角”平衡研究进展[J].橡胶工业,2019,66(5):388-394.

- [2] 宋聪雨,张晓艳,赵艳.提高轮胎“魔鬼三角”性能技术的专利分析[J].中国橡胶,2013,29(6):11-14.
- [3] 李华.白炭黑硅烷化程度对胶料性能及轮胎滚动阻力的影响[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
- [4] 张伟杰,邹华,刘娜.丁苯橡胶胶料损耗因子的影响因素研究[J].橡胶工业,2020,67(5):330-334.
- [5] 彭迁迁,丁乃秀.白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究[J].橡胶工业,2019,66(3):184-188.
- [6] 范汝良,徐立新.应用新型高活性间苯二酚-甲醛树脂的载重轮胎胎体帘布胶低生热性能研究[J].轮胎工业,2020,40(8):451-457.
- [7] 杜孟成,李庆朝,黄存影,等.新型树脂HT-TM01在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2020,40(6):354-356.
- [8] 张进生,陈雅婷,谢春鄢,等.功能性胎面树脂在高性能半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].橡胶科技,2017,15(8):29-32.
- [9] 徐文龙,宫亭亭,于海洋,等.抗湿滑树脂在不同填料体系中的应用研究[J].特种橡胶制品,2020,41(6):38-40.
- [10] VIEUGELS N, PILLE-WOLE W, DIERKES W K, et al. Understanding the influence of oligomeric resins on traction and rolling resistance of silica-reinforced tire treads[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2015, 88(1):65-79.

收稿日期:2020-09-21

Optimization of "Magic triangle" Property of Functional Anti-skid Resins in Tread Compound of Passenger Car Radial Tire

ZHANG Jianjun, ZHANG Dian, REN Huiming, DONG Xingwang

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effects of different functional resins on the tread compound of passenger car radial tire were investigated. The results showed that by adding anti-skid resin and C_5 resin in the tread compound, the tensile strength and elongation at break of the compound increased, and the tear resistance of the compound with DCPD resin was the best. The anti-skid resin could improve the wear resistance of the compound, and the dynamic properties had a good balance. The loss factor ($\tan\delta$) of the compound with C_5 resin at 0 and 60℃ increased simultaneously, while that of the compound with DCPD resin, at 60℃ increased. By using 12 phr 4401 resin instead of 8 phr environmental oil V700, the Mooney scorch time of the compound was prolonged, the tensile strength and elongation at break of the vulcanizate were increased, the wear resistance and wet skid resistance were improved, the dry and wet skid resistance of the finished tire were improved, and the rolling resistance was equivalent.

Key words: anti-skid resin; passenger car radial tire; tread compound; physical property; wear resistance; wet skid resistance; rolling resistance