

不同材料对补气保用轮胎支撑胶性能的影响

张静, 王君, 黄义钢, 王巧平, 李治韬

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究高顺式聚丁二烯复合橡胶(VCR)、炭黑、补强树脂、硫黄和促进剂对补气保用轮胎支撑胶性能的影响。结果表明: VCR、炭黑、补强树脂、促进剂和硫黄用量的增大均可提高硫化胶的硬度和定伸应力, 在一定范围内, 炭黑用量的增大可提高硫化胶的拉伸强度和抗破坏能力, 硫黄用量的增大则导致硫化胶的拉伸强度下降; VCR、炭黑及补强树脂用量增大在提高硫化胶硬度的同时均导致生热增大, 但提高相同硬度时, VCR和炭黑胶料的生热明显低于补强树脂胶料且具有更小的终动压缩率, 促进剂和硫黄用量增大在提高硫化胶硬度的同时可降低生热, 减小终动压缩率; 在一定范围内增大VCR或炭黑用量不会对硫化胶的耐屈挠疲劳性能产生不利影响, 增大补强树脂用量可提高硫化胶的耐屈挠疲劳性能, 但增大促进剂或硫黄用量会降低硫化胶的耐屈挠疲劳性能。

关键词: VCR; 炭黑; 补强树脂; 硫黄; 促进剂; 补气保用轮胎; 支撑胶

中图分类号: TQ330.38; TQ332; TQ333.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)09-0539-06

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.09.0539



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自体支撑型补气保用轮胎是用于正常充气状态下行驶, 且在补气状态下无需其他任何附属配件, 仍能以一定速度行驶一定距离的充气轮胎^[1-5], 是目前市场上补气保用轮胎的主流类型。自体支撑型补气保用轮胎主要是在轮胎原本较软的胎侧内侧加入高硬度的支撑胶, 从而减小轮胎失压后的变形, 以维持一定的行驶能力。补气保用轮胎失压后, 车辆大部分负荷被支撑胶所承担, 这就要求支撑胶不仅要有较高的硬度, 还要有较低的滞后损失和生热, 从而降低高负荷下的动态温升, 同时应具有应对较大变形的耐屈挠等性能^[6-9]。

近年来, 为满足汽车行业节能减排、安全环保的发展需求, 汽车生产企业开始采用补气保用轮胎取代T型轮胎(备胎)开发高端乘用车。因此, 许多轮胎企业纷纷开展了对补气保用轮胎支撑胶性能的研究。倪海超等^[10]研究了高顺式聚丁二烯复合橡胶(VCR)对支撑胶性能的影响, 结果表明VCR替代稀土顺丁橡胶具有较好的补强增硬效果, 支撑胶的硬度和100%定伸应力增大, 生热相近。冯友林等^[11]研究了补强树脂SP6701对支撑胶性能

的影响, 结果发现采用6份补强树脂SP6701替代10份炭黑N375, 支撑胶的硬度和拉伸强度增大, 100%定伸应力相近, 压缩疲劳温升降低。任福君等^[12]研究发现, 采用炭黑改性低顺式聚丁二烯橡胶替代顺丁橡胶, 支撑胶的定伸应力增大, 生热明显降低, 试验轮胎的零气压耐久性能提高。上述文献虽然研究了不同材料对支撑胶硬度、生热等性能的影响, 但并未对比研究支撑胶硬度相同时, 不同材料对硫化胶物理性能和动态力学性能的影响^[13-14]。

本工作对比研究VCR、炭黑、补强树脂、硫黄和促进剂对支撑胶性能的影响, 以为补气保用轮胎支撑胶配方的设计和研发提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 钕系高顺式聚丁二烯橡胶(NdBR), 牌号CB24, 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品; VCR, 牌号617, 日本宇部兴产株式会社产品; 炭黑N660, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 环烷油, 牌号Nytex4700, 瑞典尼纳斯公司产品; 补强树脂, 牌号SL2101, 彤程新材料集团有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

作者简介: 张静(1990—), 女, 山东临沂人, 青岛双星轮胎工业有限公司工程师, 硕士, 主要从事半钢子午线轮胎配方设计与开发工作。

E-mail: zhangjingqd123@163.com

表1 试验配方

份

组 分	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
NR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
NdBR	30	40	20	30	30	30	30	30	30	30	30
VCR	40	30	50	40	40	40	40	40	40	40	40
炭黑N660	40	40	40	50	60	40	40	40	40	40	40
环烷油	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
补强树脂	5	5	5	5	5	10	15	10	10	5	5
不溶性硫黄	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	5
促进剂HEXA-80 ¹⁾	1	1	1	1	1	1.5	2	1	2	1	1

注:1)促进剂HEXA-80是由80%的HMT与20%的弹性体、分散剂复合而成,简称促进剂H-80。配方其余组分及用量为防老剂 3,活性剂 5,促进剂TBBS 1。

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;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型门尼粘度仪和PREMIER MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;INSTRON 5965型万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A硬度计,英国Wallace仪器公司产品;Precisa XB220A型自动比重计和GT-7011-DHD型高低温德墨西亚屈挠试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Digi test II型回弹试验机,德国博锐仪器公司产品;GABOMETER 4000型动态压缩生热试验机和EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,在密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,循环水温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$,加料顺序为:生胶→炭黑、补强树脂、活性剂、防老剂等小料→环烷油→排胶($155 \text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,循环水温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$,混

炼工艺为:一段混炼胶、硫化剂→排胶($105 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

试样硫化温度为 $161 \text{ }^{\circ}\text{C}$,2 mm试片硫化时间为20 min,其他试样硫化时间为30 min。

1.5 性能测试

(1)DMA。温度扫描测试条件为:温度范围 $-60 \sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,应变 $7\% \pm 0.25\%$ 。

(2)压缩疲劳性能。测试条件为:预应力 2 MPa,冲程 4.45 mm,压缩频率 30 Hz,恒温箱温度 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,测试时间 60 min。

(3)其他性能均按照相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同材料对胶料硫化特性的影响见表2。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,4[#]和5[#]配方胶料的门尼粘度明显增大,说明随着炭黑用量的增大,胶料的加工流动性变差,这与炭黑用量增大,结合胶和包容胶数量增加有关,其他材料的用量变化对胶料门尼粘度的影响不大;5[#]—7[#]配方胶料的门尼焦烧时间缩短,说明炭黑和补强树脂用

表2 不同材料对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	47	47	47	52	60	48	49	48	48	47	48
门尼焦烧时间 $t_5(127 \text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	27	26	26	26	23	24	20	24	22	27	25
硫化仪数据(161 $^{\circ}\text{C}$)											
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.6	1.5	1.6	1.8	2.2	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.0	19.6	20.8	23.3	25.9	20.6	22.1	19.7	21.3	22.2	24.5
$F_{\text{max}} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.4	18.1	19.2	21.5	23.7	19.1	20.6	18.2	19.7	20.6	23.0
t_{10}/min	3.1	3.2	3.1	3.0	2.8	2.5	2.2	2.7	2.4	3.2	2.5
t_{90}/min	6.6	6.6	6.7	6.6	6.0	6.2	6.1	6.3	5.8	6.3	6.0

量的增大会对胶料的加工安全性产生不利影响, 实际应用时可适当调整防焦剂用量; 4[#]和5[#]配方胶料的交联密度 ($F_{max} - F_L$) 明显增大, 这主要是因为随着炭黑用量的增大, 橡胶-填料及填料-填料间的网络效应逐渐增强, 11[#]配方胶料的交联密度也

明显增大, 这是由于其硫黄用量较大; 胶料 F_L 和 t_{10} 的变化趋势与胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的变化趋势基本一致。

2.2 物理性能

不同材料对硫化胶物理性能的影响见表3。

表3 不同材料对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.079	1.078	1.080	1.105	1.128	1.081	1.084	1.080	1.082	1.082	1.086
邵尔A型硬度/度	62	61	64	66	70	64	67	64	66	65	67
50%定伸应力/MPa	1.6	1.5	1.7	1.9	2.2	1.7	2.0	1.7	1.8	1.9	2.0
100%定伸应力/MPa	2.8	2.4	2.9	3.4	4.1	2.8	3.2	2.7	3.1	3.2	3.5
拉伸强度/MPa	7.3	6.4	7.2	8.2	9.6	7.3	7.9	7.3	7.1	6.7	6.3
拉伸伸长率/%	245	247	236	231	225	259	260	263	229	203	171
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25	25	25	28	29	27	27	27	26	24	21

从表3可以看出: 与1[#]配方硫化胶相比, 3[#]—7[#], 10[#]和11[#]配方硫化胶的硬度和定伸应力均有所增大; 与8[#]配方硫化胶相比, 9[#]配方硫化胶的硬度和定伸应力也有所增大, 说明VCR、炭黑、补强树脂、硫黄及促进剂H-80用量的增大均能提高硫化胶抵抗变形的能力, 有利于提高胶料的支撑性; 与1[#]配方硫化胶相比, 4[#]和5[#]配方硫化胶的拉伸强度增大, 10[#]和11[#]配方硫化胶的拉伸强度减小, 说明在一定范围内, 炭黑用量的增大有利于提高胶料抗破坏的能力, 但硫黄用量增大导致的较高交联密度阻碍了分子链的定向排列, 妨碍了分子链结晶, 从而导致硫化胶的拉伸强度减小, 其他材料对

硫化胶拉伸强度的影响不大。

2.3 动态性能

不同材料对硫化胶动态性能的影响见表4, E' 为弹性模量, E'' 为损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

采用DMA测试70 °C时的 $\tan\delta$ 及压缩疲劳温升来表征硫化胶的动态生热^[15]。从表4可以看出: 与1[#]配方胶料相比, 3[#]—7[#]配方胶料70 °C时的 $\tan\delta$ 和压缩疲劳温升呈增大趋势, 说明VCR、炭黑及补强树脂在提高胶料硬度的同时均会导致胶料的生热增大; 与8[#]配方胶料相比, 6[#]和9[#]配方胶料70 °C时的 $\tan\delta$ 和压缩疲劳温升呈下降趋势; 与1[#]配方胶料相比, 10[#]和11[#]配方胶料的生热也呈下降趋势, 说

表4 不同材料对硫化胶动态性能的影响

项 目	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
$E'^{1)}$ /MPa	6.8	5.9	7.1	8.0	9.8	7.1	9.0	6.8	7.3	6.7	7.3
$E''^{1)}$ /MPa	0.4	0.3	0.4	0.5	0.7	0.4	0.7	0.5	0.4	0.3	0.3
$\tan\delta^{1)}$	0.055	0.049	0.057	0.063	0.071	0.063	0.074	0.067	0.060	0.045	0.041
回弹值/%	67	69	66	65	63	65	62	64	66	69	70
压缩疲劳试验											
温升/°C	20.3	17.0	17.6	25.2	31.0	28.0	34.2	33.2	23.9	17.1	13.6
终动压缩率/%	35	34	33	35	33	39	42	42	37	34	31
屈挠疲劳试样完全											
断裂次数×10 ⁻⁴	3.5	0.75	7.0	3.5	5.0	10.0	10.0	9.0	2.5	4.0	1.0
						(9 mm裂口)	(3 mm裂口)	(无针点)			
	6.0	3.0	9.0	8.0	6.0	10.0	10.0	14.0	3.5	6.0	2.5
						(12 mm裂口)	(6 mm裂口)	(无针点)			
	10.0	6.0	18.0	14.0	20.0	10.0	10.0	18.0	14.0	14.0	3.0
						(15 mm裂口)	(7 mm裂口)	(2 mm裂口)			

注: 1) 温度为70 °C。

明促进剂H-80和硫黄在提高胶料硬度的同时可兼顾较低的滞后损失和生热。

不同材料对硫化胶硬度和70℃时 $\tan\delta$ 的影响如图1所示。通过对比分析5种材料在提高硫化胶硬度的同时对其生热的影响,并对试验数据进行线性拟合,得到回归方程曲线,相关因数(R^2)在0.9左右,具有一定的参考性。

从图1可以看出,在提高相同硬度下,VCR和

炭黑N660具有相近的回归因数($b \approx 0.0023$),但补强树脂的回归因数则明显较大($b \approx 0.0037$),说明VCR和炭黑在提高胶料硬度的同时可兼顾较低的滞后损失和生热,而补强树脂的生热较高;促进剂H-80及硫黄的回归因数相近($b \approx -0.0031$),说明这两种材料在降低胶料生热方面具有相近的作用,压缩疲劳温升表现出相似的变化规律。

不同材料对硫化胶硬度和终动压缩率的影响

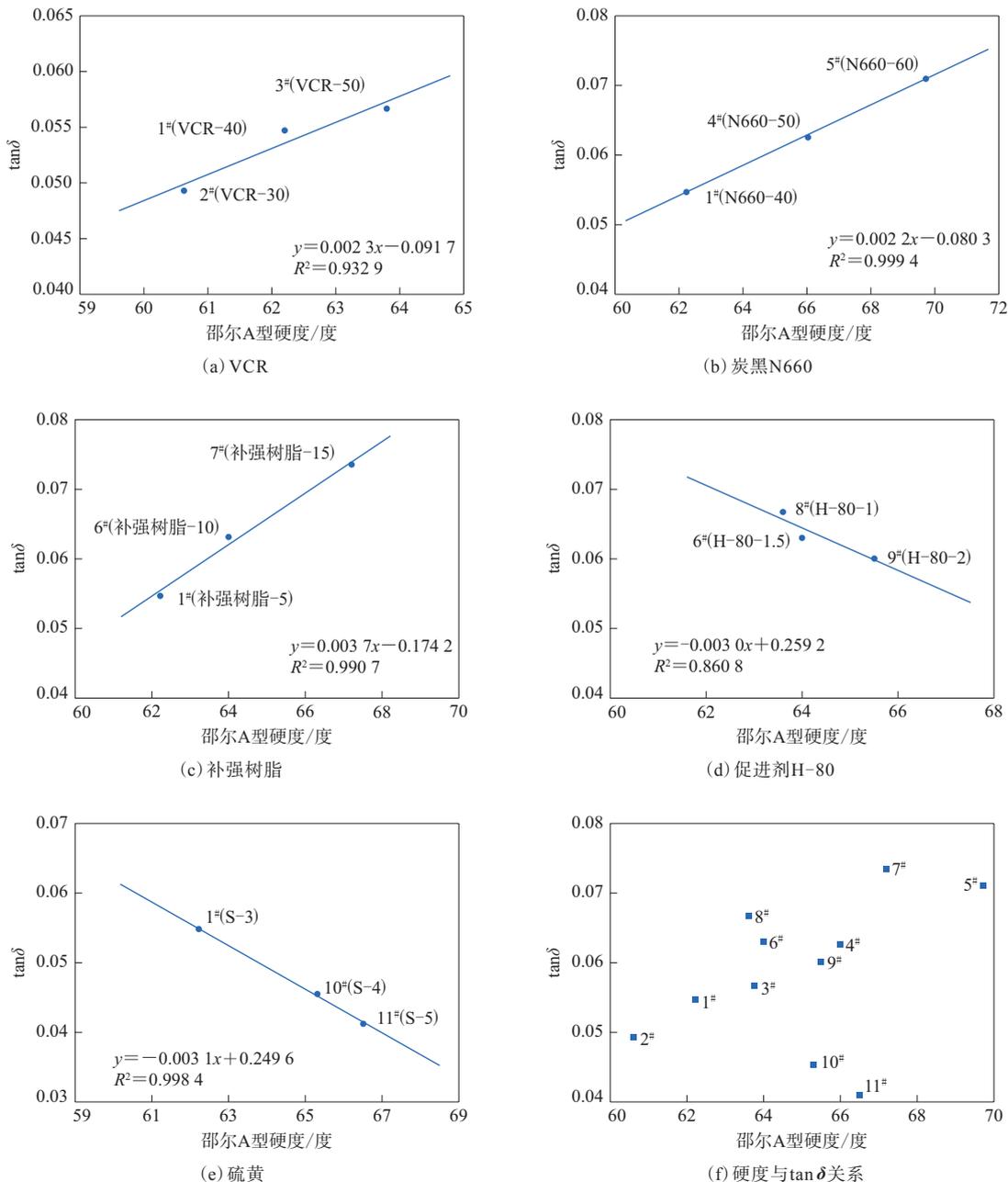


图1 不同材料对硫化胶硬度和70℃时 $\tan\delta$ 的影响

如图2所示。

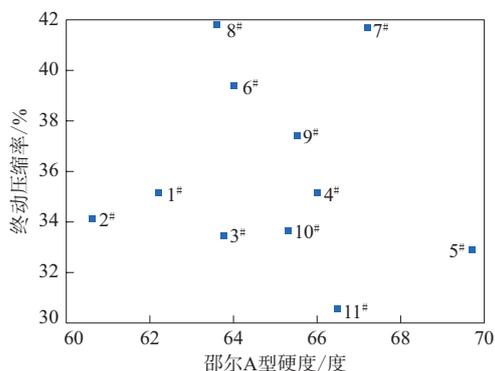


图2 不同材料对硫化胶硬度和终动压缩率的影响

终动压缩率是指压缩疲劳试验中试样终动压缩变形量与试样原高度的百分比,可表征试样在周期性载荷作用下抵抗变形的能力。从图2可以看出,随着硫黄或促进剂H-80用量的增大,胶料的终动压缩率呈明显减小趋势,说明硫黄和促进剂用量的增大有利于提高胶料在动态载荷下抵抗变形的能力,提高胶料的支撑性。高用量VCR(3#配方)或炭黑N660(5#配方)的使用同样有利于减小胶料的终动压缩率,提高胶料的支撑性。随着补强树脂用量的增大,胶料的终动压缩率呈显著增大趋势,在相同硬度下,补强树脂胶料的终动压缩率明显大于VCR或炭黑胶料,这可能与周期性压缩疲劳变形作用下补强树脂网络结构发生破坏有关。

结合表4还可以看出:与2#配方胶料相比,1#和3#配方胶料的耐屈挠疲劳性能提高;与1#配方胶料相比,4#和5#配方胶料的屈挠断裂次数相近,6#和7#配方胶料的耐屈挠疲劳性能提高,10#和11#配方胶料的耐屈挠疲劳性能下降;与8#配方胶料相比,6#和9#配方胶料的耐屈挠疲劳性能下降。上述结果表明,在一定硬度范围内,增大VCR和炭黑的用量不会对胶料的耐屈挠疲劳性能产生不利影响,增大补强树脂用量可以提高胶料的耐屈挠疲劳性能,但增大促进剂H-80和硫黄的用量则会对胶料的耐屈挠疲劳性能产生不利影响。

3 结论

(1) 在支撑胶配方中增大炭黑用量,胶料的门尼粘度和交联密度增大,加工流动性变差;增大硫

黄用量,胶料的交联密度增大,其他材料的用量变化对胶料加工性能的影响不大。

(2) VCR、炭黑、补强树脂、促进剂和硫黄用量的增大均可提高硫化胶的硬度和定伸应力;在一定范围内,炭黑用量的增大提高了硫化胶的拉伸强度和抗破坏能力,但硫黄用量的增大则对硫化胶的拉伸强度产生不利影响。

(3) VCR、炭黑及补强树脂用量增大在提高硫化胶硬度的同时均导致生热增大,但在提高相同硬度时,VCR和炭黑胶料的生热明显低于补强树脂胶料,且具有更小的终动压缩率;促进剂和硫黄用量增大在提高硬度的同时可降低生热,减小终动压缩率。

(4) 在一定的硬度范围内,增大VCR、炭黑用量不会对硫化胶的耐屈挠疲劳性能产生不利影响,增大补强树脂用量可提高硫化胶的耐屈挠疲劳性能,但增大促进剂和硫黄用量则会对硫化胶的耐屈挠疲劳性能产生不利影响。

参考文献:

- [1] 全国轮胎轮辋标准化技术委员会. 自体支撑型补气保用轮胎:GB/T 30196—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013:1-12.
- [2] WANG X Y, ZANG L G, WANG Z, et al. Study on the stability control of vehicle tire blowout based on run-flat tire[J]. World Electric Vehicle Journal,2021, 12(3): 128.
- [3] ZANG L G, CAI Y Z, WANG B S, et al. Optimization design of heat dissipation structure of inserts supporting run-flat tire[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 2019, 233(14): 3746-3757.
- [4] KIM H J, LEE J H, KIM S R, et al. A study on the method for the temperature analysis of side wall for the durability of run-flat tires[J]. Journal of the Korean Society for Precision Engineering, 2018, 35(7): 689-694.
- [5] 薛梓晨,贺建芸,丁玉梅,等. 跑气保用轮胎在静负荷和稳态侧偏工况下力学性能的研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(6): 335-340.
- [6] 王浩,王日国,葛怀涛,等. 天然橡胶/稀土顺丁橡胶/反式丁戊橡胶并用高性能补气保用轮胎胎侧支撑胶的结构与性能[J]. 高分子通报, 2021(1): 54-60.
- [7] 李亚东,冯希金,田健. 补气保用轮胎结构设计有限元仿真[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(12): 21-25.
- [8] 杨欣. 零压续跑轮胎内支撑虚拟设计与性能分析[D]. 长春:吉林大学, 2007.
- [9] 李红伟,张成,张洁,等. 生物基纳米颗粒SL6096在跑气保用轮胎胎侧支撑胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2017, 15(9): 30-33.

- [10] 倪海超,陈建军,薛彬彬,等.高顺式聚丁二烯复合橡胶VCR617在缺气保用轮胎胎侧支撑胶中的应用[J].轮胎工业,2021,41(5):299-302.
- [11] 冯友林,董继学,刘晓庆.补强树脂SP6701在跑气保用轮胎胎侧支撑胶中的应用[J].轮胎工业,2014,34(7):420-422.
- [12] 任福君,承齐明,王丹灵,等.炭黑改性低顺式聚丁二烯橡胶在缺气保用轮胎支撑胶中的应用[J].轮胎工业,2018,38(10):601-603.
- [13] 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.
- [14] 孔美,刘志鹏,李培军.炭黑N660/裂解炭黑并用在轮胎气密层胶中的应用研究[J].橡胶工业,2020,67(4):282-286.
- [15] 孙鲁,张宏杨,徐文龙,等.动态热机械分析仪测试条件对轮胎胎面胶动态力学性能分析的影响[J].橡胶科技,2019,17(11):645-648.

收稿日期:2023-04-22

Effect of Different Materials on Properties of Support Compound for Run-flat Tire

ZHANG Jing, WANG Jun, HUANG Yigang, WANG Qiaoping, LI Zhitao

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The effect of the amount of high cis-polybutadiene rubber (VCR), carbon black, reinforcing resin, sulfur and accelerator on the properties of the support compound for run-flat tires was studied. The results showed that, the hardness and modulus of the vulcanizates increased with the increase of the amount of VCR, carbon black, reinforcing resin, accelerator and sulfur, and the tensile strength and damage resistance were improved within a certain range with the increase of the amount of carbon black, while the tensile strength decreased with the increase of the amount of sulfur. In addition, the heat build-up of the vulcanizates increased with the increase of the amount of VCR, carbon black and reinforcing resin, while the heat generation of the vulcanizates with increased amount of VCR or carbon black was significantly lower than that of the vulcanizates with increased amount of reinforcing resin when their hardness increase was the same, and the final dynamic compression ratio of the vulcanizates with more VCR or carbon black was smaller. On the contrary, the heat build-up and final dynamic compression ratio of the vulcanizates were reduced with the increase of the amount of accelerator and sulfur. Moreover, it was found that the flexural fatigue resistance of the vulcanizates was not adversely affected by increasing the amount of VCR or carbon black within a certain range, and it could be improved by increasing the amount of reinforcing resin, but it would be reduced with the increase of the amount of accelerant or sulfur.

Key words: VCR; carbon black; reinforcing resin; sulfur; accelerator; run-flat tire; support compound

一种矿山型全钢载重子午线轮胎胎面花纹结构

由双钱集团(新疆)昆仑轮胎有限公司申请的专利(公布号 CN 115008948A, 公布日期 2022-09-06)“一种矿山型全钢载重子午线轮胎胎面花纹结构”,涉及一种矿山型全钢载重子午线轮胎胎面花纹结构,胎面由九等份活络模构成,沿胎面周向的中心线至两侧方向,分别均匀分布方向相反的横向花纹沟,一直延伸至胎肩部位,

并在肩下处设有花纹沟,横向花纹沟以多层台阶式方式逐级下移,并在沟底均匀排布连续凸出的凸块。本发明新型花纹结构轮胎具有较高的排水性和排泥性,可有效防止沟底裂,加深的方形花纹沟和加宽的行驶面设计确保轮胎承载力均匀分布,提高了轮胎的耐磨性能和牵引力,延长了轮胎的使用寿命,并能有效防止双胎并装时胎侧互相磨损。

(本刊编辑部 马 晓)