

# 新型耐寒助剂的研究及其在轮胎胶料中的应用

常晓军<sup>1,2</sup>, 吴治礼<sup>1,2</sup>

(1. 洛阳烯望新能源科技有限公司, 河南 洛阳 471000; 2. 安徽维德橡塑科技有限公司, 安徽 阜阳 236141)

**摘要:**对分子链端具有较高反应活性的低相对分子质量的二烯类聚合物耐寒助剂进行研究,并考察其在轮胎胶料中的应用。结果表明:耐寒助剂与天然橡胶和通用合成橡胶相容性好,可在胶料密炼或开炼时加入,分散效果好;添加耐寒助剂对胶料的物理性能和耐疲劳性能基本没有影响;耐寒助剂能够降低胶料的玻璃化温度,有利于提高胶料的耐寒性能,适用于冬季轮胎胶料。

**关键词:**耐寒助剂;轮胎胶料;玻璃化温度;耐寒性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7;U463.341

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2019)10-0758-04

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2019.10.0758

航空航天、高速铁路、核电、风能和军工的快速发展,对橡胶制品的耐高低温、耐磨、耐热空气老化性能提出了更高的要求。与国外同类产品相比,国产轮胎、桥梁/隧道伸缩橡胶缝、减震/缓冲橡胶件、液压/气动密封橡胶件、高铁轴承橡胶件和航天发动机柔性接头等橡胶制品的耐低温性能仍有一定的差距<sup>[1-3]</sup>。特别是轮胎在极寒的储存和使用条件下经常会出现表面胶层发脆、裂口现象,而在冰雪路面上轮胎表面胶层变硬更是会影响轮胎的抓着性能,影响行驶安全。

橡胶制品的耐低温性能除了与胶种、硫化体系、补强体系、增塑体系等有关以外,主要取决于聚合物的分子结构。要求橡胶材料既具有良好的分子链柔顺性[玻璃化温度( $T_g$ )低],又能在低温条件下保持无定形特征<sup>[4]</sup>。

本工作在剖析国外耐寒橡胶制品的基础上,采用一种分子链端具有较高反应活性的低相对分子质量的二烯类聚合物作耐寒助剂,以期在不影响胶料混炼性能和动静态物理性能的前提下,以橡胶加工过程中产生的自由基为媒介,在橡胶大分子链上接入结构相近的耐寒助剂分子链,从而改变橡胶分子结构的规整性,延缓低温下通用橡胶材料的结晶进程,提高胶料的耐寒性能。

**作者简介:**常晓军(1964—),男,河南洛阳人,洛阳烯望新能源科技有限公司高级工程师,学士,主要从事轮胎用新型材料的开发与应用研究。

**E-mail:**changxiaojun8898@sina.com

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品。丁苯橡胶(SBR),牌号1502;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石油化工有限公司产品。耐寒助剂,安徽维德橡塑科技有限公司产品。

### 1.2 基本试验配方

由于SBR和BR等通用合成橡胶在混炼过程中机械断链作用较小,因此本工作采用纯NR和NR/BR/SBR并用胶作基本试验配方的主体材料。基本试验配方见表1。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司

表1 基本试验配方

组 分	NJ01配方	NJ02配方	SJ01配方	SJ02配方
NR	100	100	30	30
SBR	0	0	40	40
BR	0	0	30	30
氧化锌	5	5	4	4
硬脂酸	2	2	3	3
炭黑	50	50	50	50
芳烃油	0	0	5	5
古马隆树脂	0	0	5	0
耐寒助剂	0	5	0	5
硫黄	2.5	2.5	2	2
促进剂	0.8	0.8	1.2	1.2
其他	0	0	2	2
合计	160.3	165.3	172.2	172.2

公司产品; XSM-1/10~120型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)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; 3365型万能电子拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品; DMA 242C型动态热力学分析(DMA)仪, 德国耐驰仪器公司产品; Q20型差式扫描量热(DSC)仪, 美国TA公司产品; 低温试验箱(最低温度为-40℃, 电压为220V), 上海路韵仪器设备有限公司产品; 扎钉器(钉径为4.5mm), 自制。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行, 二段混炼在开炼机上进行。一段混炼加料顺序为: 生胶→氧化锌和硬脂酸→炭黑→耐寒助剂、芳烃油和古马隆树脂→排胶(温度<170℃)。二段混炼加料顺序为: 一段混炼胶→硫化体系→

薄通→下片。

混炼胶在平板硫化机上硫化。NJ01和NJ02配方胶料硫化条件为143℃×20min, SJ01和SJ02配方胶料硫化条件为143℃×40min。

1.5 性能测试

(1) 动态力学性能。考察低温下混炼胶储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )随温度的变化, 通过 $\tan\delta$ 峰值测定 $T_g$ 。

(2) 低温拉伸回缩性能。测试胶料在拉伸冷冻后随温度升高回缩10%, 30%, 50%, 70%时的温度( $T_{10}, T_{30}, T_{50}, T_{70}$ ), 评价胶料的耐寒性能。

(3) 胶料其他性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 动态力学性能

4种配方胶料的DMA曲线见图1—4。

由图1—4可以看出: 与NJ01和SJ01配方胶料

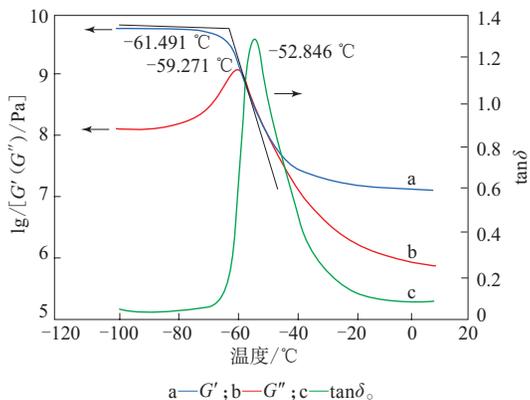


图1 NJ01配方胶料的DMA曲线

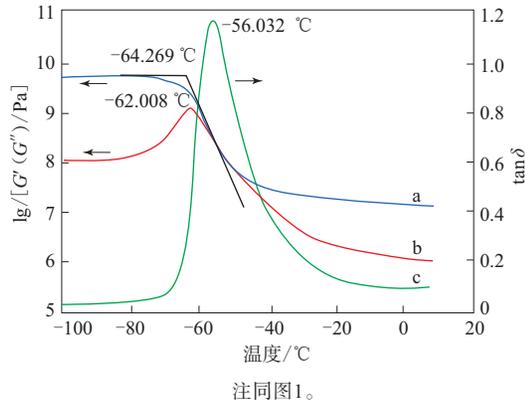


图2 NJ02配方胶料的DMA曲线

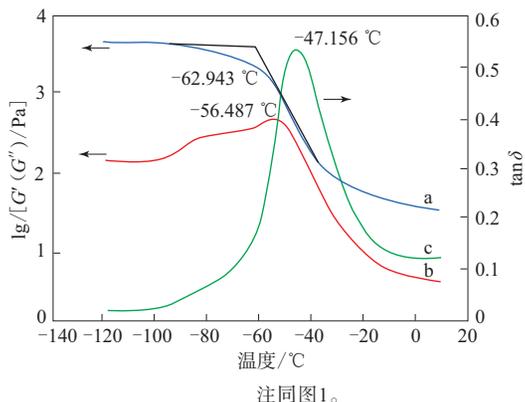


图3 SJ01配方胶料的DMA曲线

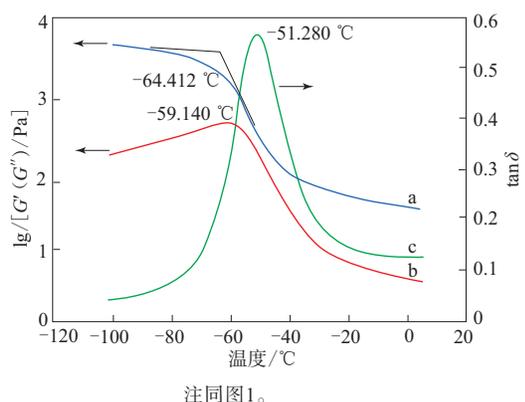


图4 SJ02配方胶料的DMA曲线

相比,添加5份耐寒助剂的NJ02和SJ02配方胶料的 $T_g$ 分别降低3.2和4.1℃。

## 2.2 低温拉伸回缩性能

SJ01和SJ02配方胶料的低温拉伸回缩试验结果见图5和表2。由图5和表2可知,与SJ01配方胶料相比,添加5份耐寒助剂的SJ02配方胶料的低温拉伸回缩温度降低4.9~9.2℃。

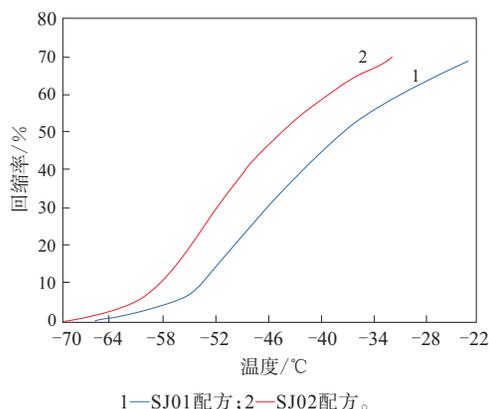


图5 SJ01和SJ02配方胶料的低温拉伸回缩试验曲线

表2 SJ01和SJ02配方胶料的低温拉伸回缩温度/℃

项 目	SJ01配方	SJ02配方
$T_{10}$	-53.9	-58.8
$T_{30}$	-46.4	-52.3
$T_{50}$	-38.0	-45.4
$T_{70}$	-23.8	-33.0

## 2.3 耐疲劳性能

采用我国某轮胎企业的代表性工程机械轮胎胎冠胶配方,考察耐寒助剂的耐疲劳性能,结果见表3。

表3 耐寒助剂胶料的耐疲劳性能

项 目	试验配方		生产配方	
屈挠10万次后				
拉伸强度/MPa	23.3		24.9	
拉伸伸长率/%	501		498	
屈挠后裂口增长/mm				
0.5万次	6.6	5.6	6.0	7.1
1.0万次	10.1	9.0	10.0	10.5
1.5万次	12.0	11.5	11.6	12.7
2.5万次	13.8	13.9	13.3	15.1
3.5万次	14.5	14.9	14.3	15.9
5.0万次	15.0	15.3	14.8	16.5

注:生产配方为NR 70,SBR1502 30,活性剂 7,补强剂 52,增塑剂 6,促进剂 3.2,其他 7.5;试验配方是在生产配方基础上加入5份耐寒助剂。胶料硫化条件为143℃×60 min。

由表3可以看出,与生产配方胶料相比,添加5份耐寒助剂的试验配方胶料的耐疲劳性能基本相当。

## 2.4 在轮胎中的应用

### 2.4.1 工程机械轮胎

将耐寒助剂用于工程机械轮胎胎面胶中,冷冻前后胎面胶的物理性能见表4。

表4 工程机械轮胎胎面胶的性能

项 目	1 <sup>#</sup> 配方 <sup>1)</sup>		2 <sup>#</sup> 配方 <sup>2)</sup>		3 <sup>#</sup> 配方 <sup>2)</sup>	
	室温	冷冻 <sup>3)</sup>	室温	冷冻 <sup>3)</sup>	室温	冷冻 <sup>3)</sup>
邵尔A型硬度/度	60	62	61	62	61	62
300%定伸应力/MPa	8.4	8.6	8.9	9.0	8.9	8.8
拉伸强度/MPa	22.1	21.2	21.6	20.7	20.8	21.2
拉断伸长率/%	580	541	564	539	567	552

注:1)1<sup>#</sup>配方为NR 60,SBR 25,BR 15,炭黑N220 55,增塑剂 10,其他 15.2;2)2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方是在1<sup>#</sup>配方的基础上分别添加3份和5份耐寒助剂;3)冷冻温度为-20~-15℃,冷冻时间为24 h。

采用DSC仪测试胎面胶的 $T_g$ 分别为:1<sup>#</sup>配方 -58.34℃,2<sup>#</sup>配方 -58.95℃,3<sup>#</sup>配方 -60.07℃。结合表4可以看出,耐寒助剂用量越大,胶料的耐寒性能越好, $T_g$ 越低。

### 2.4.2 安全轮胎

将耐寒助剂用于195/60R15 88V喷涂自封式防扎安全轮胎的喷涂胶料中,安全轮胎喷涂胶料的耐寒性能见表5。

表5 安全轮胎喷涂胶料的耐寒性能

项 目	不添加耐寒助剂	添加5份耐寒助剂
低温抗刺扎性能		
-25℃×4 h	扎钉30次不漏气	扎钉30次不漏气
-30℃×4 h	扎钉10次5处漏气	扎钉30次不漏气
-35℃×4 h		扎钉21次5处漏气
耐寒温度/℃	-25	-30

从表5可以看出,与不添加耐寒助剂的胶料相比,添加5份耐寒助剂胶料的低温抗刺扎性能提高,耐寒温度降低。另外,添加5份耐寒助剂的胶料柔软、粘性好。目前耐寒助剂已用于雪地轮胎和其他品种轮胎胶料中。

## 3 结论

(1)耐寒助剂为低相对分子质量的二烯类聚合物,与NR和通用合成橡胶相容性好。耐寒助剂可在胶料密炼或开炼时加入,能达到理想的分散

效果。因有高温裂解倾向,添加耐寒助剂混炼胶的排胶温度应低于170 ℃。

(2) 添加耐寒助剂对胶料的物理性能、耐疲劳性能基本没有影响,胶料配方无需作大的调整,如有必要可对增塑体系进行微调。

(3) 耐寒助剂能够降低胶料的 $T_g$ 并提高低温下的弹性,有利于提高胶料的耐寒性能,适用于冬季轮胎胶料中。

**致谢:** 本工作得到北京橡胶工业研究设计院有限

公司陈志宏教授的大力支持,在此表示感谢!

#### 参考文献:

- [1] 李冠,邱俊明,邱祖民. 耐低温橡胶的研究进展[J]. 弹性体,2010,20(3):67-71.
- [2] 徐江,滑向前,张涛. 特种耐低温航空橡胶胶料的研制[J]. 特种橡胶制品,2007,28(1):33-36.
- [3] 黄艳华,薛磊,王永梅,等. 耐低温乙基硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(6):637-641.
- [4] 张殿荣. 现代橡胶配方设计[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

收稿日期:2019-08-16

## Study on New Cold-resistant Additive and Its Application in Tire Compound

CHANG Xiaojun<sup>1,2</sup>, WU Zhili<sup>1,2</sup>

(1. Luoyang Xiwang New Energy Technology Co., Ltd, Luoyang 471000, China; 2. Anhui Weide Rubber and Plastic Technology Co., Ltd, Fuyang 236141, China)

**Abstract:** The cold-resistant additives of low relative molecular weight diene polymer with high reaction activity at molecular chain end were studied, and their application in tire compound was investigated. The results showed that the cold-resistant additives had good compatibility with natural rubber and general synthetic rubber, and could be well dispersed using either inner mixing or open-mill mixing process. Addition of cold-resistant additives had little effect on the physical properties and fatigue resistance of the compound. The cold-resistant additives could lower the glass transition temperature of the compound and improve the cold-resistance, which was suitable for winter tire compound.

**Key words:** cold-resistant additive; tire compound; glass transition temperature; cold-resistance

### 柬埔寨2019年上半年生胶出口量增长24%

柬埔寨农林渔业部生胶总局统计数据显示,2019年上半年,柬埔寨生胶出口量总计为10.426 1万t,同比增长24%,出口收入为1.39亿美元。

2019年上半年柬埔寨每吨生胶平均出口价格为1 339美元,比1~3月的平均价格1 279美元有所上升,但是仍低于2018年同期的1 434美元。柬埔寨天然橡胶开发协会秘书长Men Sofik表示,出口量的扩大主要得益于生胶产量的增大。除了正规渠道的出口外,还有些农户为了逃避征税,通过其他途径出货,实际出口量可能更大。

由于受加工设施尚不完备等因素制约,柬埔寨生胶大部分出口越南和马来西亚。

目前,柬埔寨橡胶种植面积为43.63万hm<sup>2</sup>。由于面临劳动力不足和国际价格下跌等问题,过

去3年来柬埔寨橡胶种植面积几乎没有变化。

(摘自《中国化工报》,2019-08-12)

**一种耐磨改性氯丁橡胶电缆材料及其制备方法** 由四川力智久创知识产权运营有限公司申请的专利(公开号 CN 107674274A,公开日期2018-02-09)“一种耐磨改性氯丁橡胶电缆材料及其制备方法”,涉及的胶料配方为:氯丁橡胶 35~55,低聚合度聚乙烯 10~15,陶瓷颗粒 8~15,石墨烯 0.001~0.003,改性剂 3~6,偶联剂 0.3~0.8,交联剂 0.1~0.3。加入经过改性处理的陶瓷颗粒后,胶料的耐磨性能显著提高,且加工性能较好,用于制备电缆护套层能显著延长电缆在高磨损环境中的使用寿命。

(本刊编辑部 赵敏)