

# 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

张进生,陈亚婷,谢春邴,王鹭飞,韩丹,董康

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

**摘要:**研究国产功能性胎面树脂LUKATOTAC® CSR6009和进口功能性胎面树脂Sylvatraxx™ 4401对高性能半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响,并与环保芳烃油(TDAE)进行对比。结果表明:与添加TDAE的胎面胶相比,添加两种功能性胎面树脂的胎面胶强伸性能改善,耐磨性能提高,在保证低滚动阻力的前提下,轮胎的抗湿滑性能和操控性提高;添加两种胎面树脂的胎面胶各项性能相当。

**关键词:**功能性胎面树脂;胎面胶;半钢子午线轮胎;抗湿滑性能;滚动阻力

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>4;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)08-29-04

2009年欧盟颁布了两项新法规,这两项法规分别为EC 661/2009《欧盟汽车一般安全的型式认证要求》和EC 1222/2009《有关燃油效率及其他基本参数的轮胎标签》,主要对轮胎滚动阻力、抗湿滑性能及道路通过噪声提出了要求。这两项法规的实施,极大促进了低滚动阻力、低噪声和优良抓着性能轮胎的发展,目的是降低车辆油耗,减少排放,保障行驶安全<sup>[1]</sup>。

2012年11月1日欧盟标签法规的正式实施,对轮胎节能、安全等性能的要求进一步提高,如何在提高湿抓着力基础上降低滚动阻力已成为高性能半钢子午线轮胎设计的首要任务。而轮胎的湿抓着力和滚动阻力很难平衡,一些新的加工助剂(如功能性胎面树脂)为解决这一难题提供了可行性方案。

本工作研究国内外两种功能性胎面树脂对高性能半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响,并与环保芳烃油(TDAE)进行对比。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号2550,充油质量

**作者简介:**张进生(1982—),男,山东济宁人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,学士,主要从事半钢子午线轮胎配方设计及材料开发工作。

分数为0.273,韩国LG化学公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石油化工公司产品;国产功能性胎面树脂LUKATOTAC® CSR6009(以下简称树脂6009),国内Q公司产品;进口功能性胎面树脂Sylvatraxx™ 4401(以下简称树脂4401),国外A公司产品。

### 1.2 配方

SSBR2550 110, BR9000 20, 白炭黑 60, 炭黑 20, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 偶联剂Si69 4.8, 白炭黑分散剂 2, TDAE或功能性胎面树脂 6, 增粘树脂 2, 防老剂4020 2.5, 防老剂RD 1, 防护蜡 1, 硫黄 2, 促进剂 3.5。

### 1.3 主要设备和仪器

1.5 L密炼机,青岛高科橡塑机械有限公司产品;XKR-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;1.0 MN型平板硫化机,上海第一橡胶机械有限公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪、T2000型电子拉力机和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;回弹测试仪,意大利Gibitre公司产品;Gabometer4000型动态粘弹性试验机,德国GABO公司产品;401B型老化试验箱,上海实验仪器厂有限公司产品。

### 1.4 试样制备

为保证胶料混炼效果及白炭黑分散均匀,混炼均在1.5 L密炼机中进行,并采用3段混炼工艺

成,具体工艺如下。

一段混炼转子转速为 $75\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为生胶→压压砣(40 s)→提压砣→白炭黑和偶联剂→压压砣(40 s)→提压砣→炭黑、小料和TDAE或功能性胎面树脂→压压砣(50 s)→提压砣,清扫→压压砣(40 s)→提压砣,清扫→浮压砣(15 s)→清扫→压压砣(30 s)→排胶( $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。

二段混炼转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:一段混炼胶→加压保持150 s,压压砣与提压砣2次→排胶( $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。

三段混炼转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:二段混炼胶、促进剂和硫黄→加压保持120 s,压压砣与提压砣2次→排胶( $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。

混炼胶在开炼机上下片,经冷却、停放后在平板硫化仪上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。

### 1.5 分析测试

(1)混炼胶Panye效应和硫化胶动态力学性能分别采用RPA2000橡胶加工分析仪和动态粘弹性试验机进行分析。

(2)胶料各项性能均按相应的国家或行业标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性能

两种功能性胎面树脂均为改性甲基苯乙烯类树脂,其理化性能如表1所示,红外光谱如图1和2所示。从表1及图1和2可以看出:树脂6009与树脂4401的软化点相近;两种树脂具有相同的基团,分子结构相似度达95%以上,属于同类产品。

### 2.2 门尼粘度和硫化特性

混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表2所示。从表2可以看出:与添加TDAE的混炼胶相比,添加功能性胎面树脂的混炼胶门尼粘度略大,硫化速度略快;添加两种功能性胎面树脂的混炼胶加工性能相当。

表1 两种功能性胎面树脂理化性能

| 项 目                                                        | 树脂6009   | 树脂4401   |
|------------------------------------------------------------|----------|----------|
| 外观                                                         | 白色颗粒     | 白色颗粒     |
| 软化点/ $^{\circ}\text{C}$                                    | 70~89    | 85       |
| 加热减量( $105\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ min}$ )/% | $\leq 1$ | $\leq 1$ |

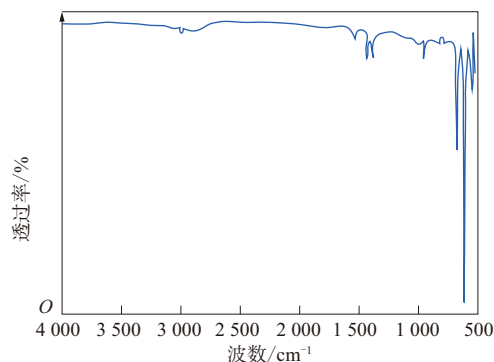


图1 树脂6009的红外光谱

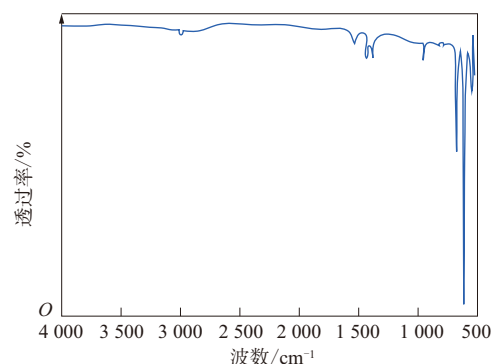


图2 树脂4401的红外光谱

表2 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

| 项 目                                                | TDAE  | 树脂6009 | 树脂4401 |
|----------------------------------------------------|-------|--------|--------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$ ]               | 62    | 65     | 65     |
| 门尼焦烧时间 $t_5$ ( $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ )/min | 16.42 | 15.39  | 15.55  |
| 硫化仪数据( $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ )             |       |        |        |
| $F_L$ /( $\text{dN}\cdot\text{m}$ )                | 2.20  | 2.90   | 2.50   |
| $F_{\max}$ /( $\text{dN}\cdot\text{m}$ )           | 21.32 | 21.63  | 21.59  |
| $t_{s1}$ /min                                      | 1.45  | 1.45   | 1.44   |
| $t_{s2}$ /min                                      | 2.40  | 2.35   | 2.36   |
| $t_5$ /min                                         | 1.41  | 1.43   | 1.47   |
| $t_{10}$ /min                                      | 2.40  | 2.41   | 2.44   |
| $t_{30}$ /min                                      | 3.54  | 3.43   | 3.32   |
| $t_{50}$ /min                                      | 4.19  | 4.21   | 4.17   |
| $t_{60}$ /min                                      | 4.47  | 4.41   | 4.38   |
| $t_{90}$ /min                                      | 12.43 | 12.15  | 11.71  |

### 2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。从表3可以看出,与添加TDAE的硫化胶相比,添加功能性胎面树脂的硫化胶邵尔A型硬度、拉断永久变形、回弹值和压缩疲劳温升变化不大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较大,耐磨性能提高。这主要是因为功能性胎面树脂的加入起到软化胶料、改善填料分

表3 硫化胶的物理性能

| 项 目                        | TDAE | 树脂6009 | 树脂4401 |
|----------------------------|------|--------|--------|
| 邵尔A型硬度/度                   | 67   | 68     | 67     |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.0  | 1.9    | 2.1    |
| 300%定伸应力/MPa               | 12.2 | 12.5   | 12.8   |
| 拉伸强度/MPa                   | 16.8 | 17.6   | 17.3   |
| 拉伸伸长率/%                    | 358  | 381    | 384    |
| 拉伸永久变形/%                   | 16   | 16     | 15     |
| 回弹值/%                      | 25   | 26     | 25     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 38   | 44     | 44     |
| DIN磨耗指数/%                  | 103  | 109    | 108    |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.14 | 0.12   | 0.12   |
| 压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /℃    | 22.9 | 22.5   | 22.2   |
| 100℃×48h老化后                |      |        |        |
| 邵尔A型硬度/度                   | 76   | 74     | 74     |
| 100%定伸应力/MPa               | 5.5  | 5.6    | 5.2    |
| 300%定伸应力/MPa               | 16.8 | 16.3   | 16.5   |
| 拉伸强度/MPa                   | 15.6 | 15.9   | 15.8   |
| 拉伸伸长率/%                    | 272  | 312    | 296    |
| 回弹值/%                      | 29   | 30     | 29     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 37   | 42     | 41     |
| DIN磨耗指数/%                  | 92   | 97     | 99     |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.17 | 0.12   | 0.14   |
| 压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /℃    | 24.5 | 23.5   | 23.4   |

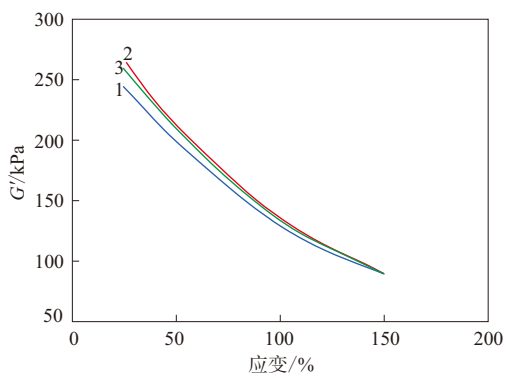
注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃。

散、弱化填料网络的作用<sup>[2]</sup>,因此其硫化胶的阿克隆磨耗量减小,回弹值和压缩疲劳温升基本不变。

从表3还可以看出,添加两种功能性胎面树脂硫化胶的物理性能相近。

#### 2.4 RPA2000橡胶加工分析仪分析

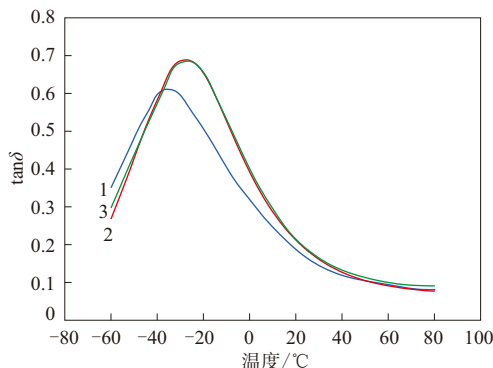
Panye效应原理表明,未硫化胶小应变条件下储存模量( $G'$ )与填料团簇附近弱物理键的破坏相关。在小应变条件下,填料之间作用力首先被破坏,这种作用力越大, $G'$ 越大,填料分散越差。混炼胶在温度为100℃和频率为1.67 Hz条件下进行应变扫描,结果如图3所示。从图3可以看出,添加两种功能性胎面树脂的混炼胶 $G'$ -应变曲线基本重合,与添加TDAE的混炼胶相比,其分散性稍差,但总体相差不大,说明三者的加工性能相当。分析认为,两种功能性胎面树脂为改性的甲基苯乙烯,其与橡胶基体中SSBR具有相似的分子结构,因此与橡胶基体有较好的相容性,能够渗透到橡胶大分子链之间,降低分子链之间作用力,进而使橡胶分子链的活动性增强,使橡胶与填料能更好接触,增强橡胶与填料之间相互作用,使填料能较好分散,因此添加两种功能性胎面树脂的混炼胶分散性虽

图3 混炼胶的 $G'$ -应变曲线

然略低于添加TDAE的混炼胶,但相差不大。

#### 2.5 动态力学性能

硫化胶在频率为8.33 Hz和应变为7%条件下进行温度扫描,结果如图4所示。从图4可以看出:3种配方硫化胶的损耗因子( $\tan\delta$ )-温度曲线均出现一个波峰,说明两种功能性胎面树脂和TDAE均与橡胶基体有较好的相容性;两种功能性胎面树脂为甲基苯乙烯类树脂,分子结构存在位阻效应,其硫化胶的曲线峰值较大;3条曲线出现峰值的温度不同,添加TDAE的硫化胶曲线出现峰值的位置温度低,添加两种功能性胎面树脂的硫化胶曲线出现峰值的位置温度高且几乎重合,这主要是因为两种功能性胎面树脂的分子结构相近且玻璃化温度高于TDAE。添加两种功能性胎面树脂的硫化胶玻璃化温度升高,使其0~30℃时的 $\tan\delta$ 值明显增大,这有利于提高高性能半钢子午线轮胎的抗湿滑性能和操控性能;添加两种功能性胎面树



注同图3。

图4 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

脂的硫化胶60~90℃时的 $\tan\delta$ 值变化不大,从而保证轮胎具有较低的滚动阻力和生热。

### 3 结论

对两种功能性胎面树脂在高性能半钢子午线轮胎中的应用研究得出:

(1) 与添加TDAE的胎面胶相比,添加两种功能性胎面树脂的胎面胶强伸性能较好,耐磨性能提高,在保证低滚动阻力的前提下,轮胎的抗湿滑

性能和操控性提高。

(2) 添加两种功能性胎面树脂的胎面胶各项性能相差不大,基本处于同一水平。

### 参考文献:

- [1] 刘力. 绿色轮胎研究的发展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 245.
- [2] 赵菲, 房师涛, 赵树高. 功能树脂在半钢子午胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2016, 36(11): 668-671.

收稿日期: 2017-03-10

## Application of Functional Tread Resin in Tread Compound of High Performance Steel-belted Radial Tire

ZHANG Jinsheng, CHEN Yating, XIE Chunyan, WANG Lufei, HAN Dan, DONG Kang

(Qingdao Double Star Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

**Abstract:** The effects of domestic functional tread resin LUKATOTAC<sup>®</sup> CSR6009 and imported functional tread resin Sylvatraxx<sup>™</sup> 4401 on the properties of tread compound of high performance steel-belted radial tire were studied and compared with environmentally friendly aromatic oil (TDAE). The results showed that the tensile strength, elongation at break, tear strength and wear resistance of tread compound with functional tread resin were improved compared with the tread compound with TDAE, and the wet skid resistance and drivability of the finished tire were improved under the premise of low rolling resistance. The properties of the compounds with these two tread resins were similar.

**Key words:** functional tread resin; tread compound; semi-steel radial tire; wet skid resistance; rolling resistance

### 北京化工大学和玲珑轮胎开发出 3D打印聚氨酯轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

北京化工大学和山东玲珑轮胎股份有限公司联合开发出3D打印165 70/R12聚氨酯轮胎,并对成品轮胎进行了测试,这是国内首次通过3D打印方式制备出标准规格轮胎(如图1所示)。该轮胎采用热塑性聚氨酯材料、通过熔融沉积法(FDM)完成3D打印,为免充气轮胎,内部为正六边形空心结构。在双方的前期研究中发现,由于聚氨酯材料具有低生热、高耐磨、抗撕裂等特性,因此具有相分离结构的聚氨酯胎面比传统橡胶胎面具有更低的生热和滚动阻力,聚氨酯材料有望成为新一代绿色轮胎的主打材料。该研究将聚氨酯材料

与3D打印技术结合,实现了轮胎一体成型;无需模具,就可以制备出具有各种花纹结构的低滚动阻力、高耐磨轮胎。



图1 3D打印聚氨酯轮胎及其测试照片

(本刊编辑部)