

冬季轮胎胎面胶配方的研究

聂万江, 韩 慧, 李文东

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究高寒和普通冬季轮胎胎面胶的配方与性能。结果表明:天然橡胶和顺丁橡胶适用于高寒地区冬季低速轮胎, 溶聚丁苯橡胶适用于普通地区冬季高速轮胎。冬季轮胎胎面胶配方中加入硫酸镁后, 对其抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能造成不利影响; 以抗湿滑助剂部分等量替代白炭黑后, 胎面胶的损耗因子增大、低温条件下的储能模量下降, 其抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能提高; 亚甲基受体和给体的加入也会提高胎面胶的抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能。

关键词:冬季轮胎; 胎面胶配方; 抗湿滑性能; 冰雪路面行驶性能; 硫酸镁; 抗湿滑助剂

中图分类号: TQ336.1; TQ332; TQ333.1/.2 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2013)12-0729-05

冬季轮胎的特点主要是在低温、冰雪路面上具有较高抓着力和牵引力, 同时在松软雪地上具有较好的横向操控性及行驶稳定性。世界上约 30% 的地区每年需使用冬季轮胎, 目前, 德国和芬兰已将“在冬季强制国民使用冬季轮胎”列入立法。在北美和欧洲, 冬天换用冬季专用轮胎已经被人们普遍接受, 并且成为冬季道路安全的重要保障。而我国的普遍现象还是一种轮胎度四季, 人们对冬季轮胎的认识和使用才刚起步, 故开发冬季轮胎具有广阔的市场前景。

冬季轮胎配方不同于普通轿车轮胎。为了提高胎面的抓着力性能、抗湿滑性能, 在配方中大量使用性能优异的白炭黑、溶聚丁苯橡胶(SSBR)、钴系顺丁橡胶(钴系 BR)、异戊橡胶、环保油等, 胎面胶的硬度也比普通轿车轮胎低。

资料显示, 为了提高冬季轮胎的牵引力和刹车性能, 一般采用下述方法: 在轮胎上安装防滑钉; 将硬质粉末如玻璃粉加入到胎面胶中; 使用低温下具有韧性的聚合物, 或在胎面胶中加入交联橡胶粉, 或在泡沫橡胶中形成分散的气泡。但是由于轮胎上设有防滑钉或者轮胎中包含硬质粉末, 因而使轮胎具有胎面易损坏和破坏道路而造成灰尘污染的缺点。另外, 低温下韧性聚合物或交联橡胶粉使轮胎在冰面上的刹车性能不佳、控

制稳定性下降和耐磨性能降低。此外是在低温下通过软化剂而使橡胶中含有分散水泡, 这种泡沫橡胶所组成的轮胎具有很大的缺陷, 不容易排水, 因为气泡在胎面上形成了凹陷而不是凸出。这类轮胎的加工技术非常复杂, 而且加工费用也很高。

有关雪地防滑轮胎专利中提到在胎面胶中加入水溶性晶体盐, 如氯化钠、硫酸镁和硫酸钾等, 或者加入一些抗湿滑助剂等功能材料, 以提高防滑性能和在冰面或积雪路面上的牵引力和刹车能力, 改善行驶中的排水性, 这是因为其中所含的水溶性晶体盐从轮胎中析出或溶解在水中, 而使其原来所占据的部分形成槽, 这些槽的功能与用泡沫橡胶制备的轮胎中的发泡槽类似。

本工作跟踪国内外冬季轮胎配方技术的最新进展, 根据冬季轮胎在不同区域范围的不同使用要求, 设计高寒地区冬季轮胎和普通冬季轮胎两类配方, 以期对冬季轮胎配方设计提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; SS-BR, 牌号 Buna® VSL 5025-2, 充油(环保芳烃油 TDAE)质量分数为 0.273, 德国朗盛公司产品; 钴系 BR, 中石化股份有限公司齐鲁分公司产品; 炭黑 N234, 青岛德固萨炭黑有限公司产品; 白炭黑, 牌号 1115GR, 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司

产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

1.3 主要设备和仪器

C2000E 型硫化仪、T2000E 型拉力机和 Y3000E型压缩生热试验机,北京市友深电子仪

表 1 试验配方

份

项 目	配方编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
NR	60	60	60	60	0	0	0	0
SSBR	0	0	0	0	96.25	96.25	96.25	96.25
钴系 BR	40	40	40	40	30	30	30	30
白炭黑	80	60	80	80	55	35	55	55
炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5
抗湿滑助剂	0	20	0	0	0	20	0	0
亚甲基受体 SP6701	0	0	0	6	0	0	0	6
液体偶联剂 Si69	6.4	4.8	6.4	6.4	4.4	2.8	4.4	4.4
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2
硫酸镁	0	0	20	20	0	0	20	20
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 6PPD	2	2	2	2	2	2	2	2
白炭黑分散剂(PEG4000)	3	3	3	3	3	3	3	3
TDAE 油	60	60	60	60	15	15	15	15
亚甲基给体 HMT80	0	0	0	2.5	0	0	0	2.5
硫黄	2	2	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CZ	1.7	1.7	1.7	1.7	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 D	1.6	1.2	1.6	1.6	1.1	0.7	1.1	1.1

器有限公司产品;本伯里1.57 L密炼机,英国法雷尔公司产品;DMTAV型粘弹谱仪,美国Rheometric Scientific 公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用三段混炼工艺在密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为 100 r·min⁻¹,温度为 80℃,压砣压力为 50 N,混炼工艺为:生胶^{1 min}→白炭黑、偶联剂 Si69、白炭黑分散剂^{2.5 min}→炭黑、硬脂酸、石蜡等^{3.5 min}→操作油^{4.5 min}→清扫^{6.5 min}→排胶(155~160℃)。一段混炼胶停放 8 h 后进行二段混炼,转子转速为 90 r·min⁻¹,温度为 80℃,压砣压力为 50 N,混炼工艺为:一段母炼胶^{1 min}→氧化锌^{3.5 min}→清扫^{5 min}→排胶(150~160℃)。二段混炼胶停放 8 h 后进行三段混炼,转子转速为 80 r·min⁻¹,温度为 60℃,压砣压力为 35 N,混炼工艺为:1/2 的二段混炼胶→硫黄、促进剂→剩余二段混炼胶^{1 min}→排胶→

压片。

1.5 性能测试

硫化胶的动态力学性能在动态粘弹谱仪中进行,试验条件为:温度 -70~+100℃,升温速率 2℃·min⁻¹,频率 10 Hz,应变 0.2%。

其他各项性能均按相应的国家标准或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NR/BR 并用

2.1.1 硫化特性

NR/BR 并用胶的硫化特性如表 2 所示。

从表 2 可以看出:与 1# 配方相比,2# 配方(抗湿滑助剂部分等量替代白炭黑)并用胶的硫化速率增大;添加硫酸镁(3# 和 4# 配方)会延迟硫化;亚甲基受体和给体的加入(4# 配方)也会延迟硫化。

2.1.2 物理性能

NR/BR 并用胶的物理性能如表 3 所示。

从表3可以看出:与1# 配方相比,2# 配方并

表 2 NR/BR 并用胶的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间(125 ℃)/min				
t_5	15.15	12.93	14.62	14.58
t_{35}	21.87	18.12	20.00	18.45
Δt_{30}	6.72	5.18	5.38	3.87
硫化仪数据(160 ℃×60 min)				
$M_L/(N \cdot m)$	0.56	0.47	1.20	0.65
$M_H/(N \cdot m)$	1.48	1.24	2.32	1.44
$M_H-M_L/(N \cdot m)$	0.92	0.77	1.12	0.79
t_{10}/min	1.68	1.63	1.60	1.50
t_{50}/min	2.37	2.17	2.25	2.10
t_{90}/min	3.45	2.90	3.93	3.38
$t_{90}-t_{10}/min$	1.77	1.27	2.33	1.88

表 3 NR/BR 并用胶的物理性能(160 ℃×10 min)

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度	56	52	62	58
100%定伸应力/MPa	2.3	2.0	2.5	2.1
300%定伸应力/MPa	8.5	7.1	9.0	7.0
500%定伸应力/MPa	15.4	13.2	—	—
拉伸强度/MPa	16.2	13.9	11.8	11.6
拉断伸长率/%	534	526	386	479
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68	53	54	60
回弹值/%	59	64	56	52
压缩疲劳试验 ¹⁾				
终动压缩率/%	16.5	17.5	15.0	19.0
温升/℃	18.9	16.3	20.8	23.0
永久变形/%	4	3	4	7

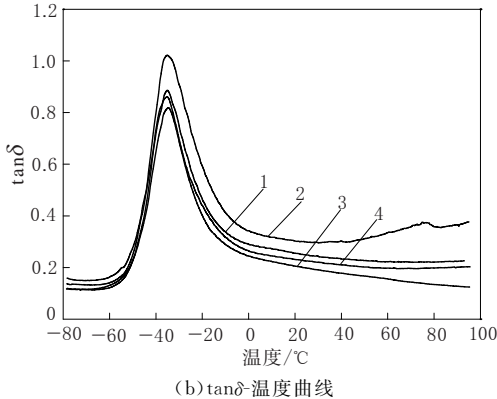
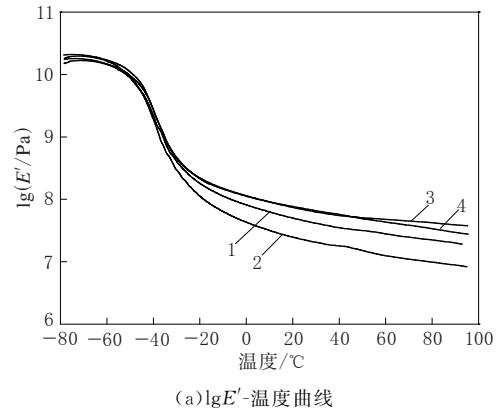
注:1)试验条件为模腔温度 55 ℃,负荷 1.01 MPa,冲程 4.45 mm,预热时间 30 min,试验时间 25 min,压缩频率 30 Hz。

用胶的邵尔 A 型硬度和压缩疲劳生热较小;与 2[#] 配方相比,3[#] 和 4[#] 配方并用胶的硬度、100%定伸应力和压缩疲劳生热较大,但拉伸强度和拉断伸长率较小;与 3[#] 配方相比,特别是添加了亚甲基受体和给体的 4[#] 配方并用胶的硬度和 100%定伸应力略有减小,拉断伸长率增大。

2.1.3 动态力学性能

图 1 所示为 NR/BR 并用胶的储能模量(E')-温度和损耗因子($\tan\delta$)-温度关系曲线,动态力学性能数据如表 4 所示。

从图 1 和表 4 可以看出:NR 和 BR 胶料的玻璃化温度较低,低温条件下的 E' 较小,在冰雪路面等极端寒冷条件下具有较好的安全性能,适用于高寒地区冬季低速轮胎;以抗湿滑助剂部分等



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#]。

图 1 NR/BR 并用胶的动态力学性能曲线

表 4 NR/BR 并用胶的动态力学性能数据

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$\tan\delta$				
-25 ℃	0.577 08	0.739 79	0.515 88	0.537 76
-20 ℃	0.460 99	0.597 75	0.404 18	0.443 11
0 ℃	0.290 77	0.342 10	0.245 11	0.264 04
60 ℃	0.222 29	0.335 30	0.156 19	0.197 50
E'/MPa				
-25 ℃	289	216	330	329
-20 ℃	197	133	233	223
玻璃化温度/℃	-35.06	-35.08	-34.66	-35.17

量替代白炭黑后,2[#] 配方并用胶的 $\tan\delta$ 增大、低温条件下的 E' 减小,有利于提高胶料的抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能;3[#] 和 4[#] 配方并用胶的 $\tan\delta$ 减小,对并用胶的抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能造成不利影响,因此添加硫酸镁时需考虑调整填料的用量,此外,添加亚甲基受体和给体的 4[#] 配方并用胶的抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能提高。

2.1.4 耐老化性能

NR/BR 并用胶的老化后性能(100 ℃×24 h)如表 5 所示。

表 5 NR/BR 并用胶的老化后性能

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
拉伸强度/MPa	15.7	13.5	11.1	11.0
变化率/%	-3	-3	-6	-5
拉断伸长率/%	478	490	325	401
变化率/%	-10	-7	-16	-16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	73	49	39	43
变化率/%	+7	-8	-28	-28

从表 5 可以看出,2# 配方并用胶老化前后的性能变化不大,加入硫酸镁和亚甲基受体和给体的 3# 和 4# 配方并用胶的耐老化性能稍差。

2.2 SSBR/BR 并用

2.2.1 硫化特性

SSBR/BR 并用胶的硫化特性如表 6 所示。

表 6 SSBR/BR 并用胶的硫化特性

项 目	配方编号			
	5#	6#	7#	8#
门尼焦烧时间(125 ℃)/min				
<i>t</i> ₅	18.98	16.7	22.6	20.05
<i>t</i> ₃₅	26.58	23.77	31.85	26.47
Δ <i>t</i> ₃₀	7.60	7.07	9.25	6.42
硫化仪数据(160 ℃×60 min)				
<i>M</i> _L /(N·m)	0.83	0.44	0.81	0.75
<i>M</i> _H /(N·m)	1.39	1.02	1.71	1.30
<i>M</i> _H - <i>M</i> _L /(N·m)	0.56	0.58	0.90	0.55
<i>t</i> ₁₀ /min	2.47	2.33	2.57	2.08
<i>t</i> ₅₀ /min	3.40	3.23	4.02	2.18
<i>t</i> ₉₀ /min	7.18	5.35	13.25	8.23
<i>t</i> ₉₀ - <i>t</i> ₁₀ /min	4.72	3.02	10.68	6.15

从表 6 可以看出:与 5# 配方相比,6# 配方并用胶以抗湿滑助剂等量替代白炭黑后,硫化速率增大;7# 和 8# 配方并用胶硫化速率减小,这是因为硫酸镁会延迟硫化;与 7# 配方相比,添加亚甲基给体和受体的 8# 配方并用胶硫化速率较大。

2.2.2 物理性能

SSBR/BR 并用胶的物理性能如表 7 所示。

从表 7 可以看出:与 5# 配方并用胶相比,6# 配方以抗湿滑助剂部分等量替代白炭黑后,并用胶的硬度、100%定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率增大;7# 配方中添加硫酸镁后,并用胶的

表 7 SSBR/BR 并用胶的物理性能(160 ℃×15 min)

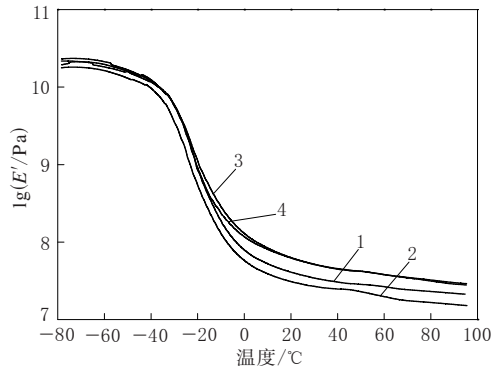
项 目	配方编号			
	5#	6#	7#	8#
邵尔 A 型硬度/度	49	46	56	53
100%定伸应力/MPa	1.8	1.3	2.2	1.7
300%定伸应力/MPa	8.3	4.6	8.3	6.4
500%定伸应力/MPa	—	9.6	—	—
拉伸强度/MPa	13.4	9.9	10.4	11.6
拉断伸长率/%	418	519	346	469
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	36	36	37
回弹值/%	57	59	51	47
压缩疲劳试验 ¹⁾				
终动压缩率/%	20.2	23.2	16.0	22.0
温升值/℃	21.3	22.0	22.1	28.8
永久变形/%	3	3	3	6

注:1)同表 3。

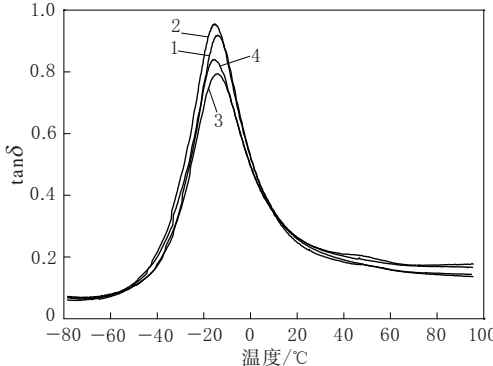
硬度和 100%定伸应力增大,拉伸强度和拉断伸长率减小;而 8# 配方并用胶的硬度和 100%定伸应力较 7# 配方略有减小,拉断伸长率增大。

2.2.3 动态力学性能

图 2 所示为 SSBR/BR 并用胶的 *E'*-温度和 tanδ-温度关系曲线,具体数据如表 8 所示。



(a)lg*E'*-温度曲线



(b)tanδ-温度曲线

配方编号:1—5#;2—6#;3—7#;4—8#。

图 2 SSBR/BR 并用胶的动态力学性能曲线

表 8 SSBR/BR 并用胶的动态力学性能数据

项 目	配方编号			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
tanδ				
-25 ℃	0.560 38	0.624 34	0.517 94	0.532 98
-20 ℃	0.759 99	0.843 45	0.681 42	0.749 87
0 ℃	0.522 66	0.521 25	0.495 89	0.492 60
60 ℃	0.159 52	0.183 14	0.158 78	0.178 24
E'/MPa				
-25 ℃	2 860	1 780	3 160	3 100
-20 ℃	1 060	728	1 390	1 120
玻璃化温度/℃	-14.11	-15.36	-14.15	-15.51

从图 2 和表 8 可以看出:SSBR 的玻璃化温度较高,在 0 ℃附近的 tanδ 较大,具有较好的抗湿滑性能,但在低温条件下的 E' 较大,在冰雪路面的安全性能较差,适用于普通地区冬季高速轮胎;加入硫酸镁后,SSBR/BR 并用胶的 tanδ 和 E' 增大,不利于轮胎抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能,在添加硫酸镁时需要考虑调整其用量。与 5[#] 配方相比,6[#] 配方并用胶的 tanδ 增大,E' 减小,有利于提高轮胎抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能;亚甲基受体和给体的加入也会提高轮胎的抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能。

2.2.4 耐老化性能

SSBR/BR 并用胶的老化后性能(100 ℃×24 h)如表 9 所示。

从表 9 可以看出,6[#] 配方并用胶的拉断伸长率减小幅度比 5[#] 配方小,耐老化性能较好。7[#]

表 9 SSBR/BR 并用胶的老化后性能

项 目	配方编号			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	9 [#]
拉伸强度/MPa	13.1	9.9	10.7	11.4
变化率/%	-2	0	+3	-2
拉断伸长率/%	366	472	348	428
变化率/%	-12	-9	+1	-9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	37	35	39
变化率/%	+23	+3	-3	+5

和 8[#] 配方并用胶的耐老化性能也比 5[#] 配方有所提高。

3 结论

(1)NR 和 BR 生胶的玻璃化温度较低,低温条件下的储能模量较小,在冰雪路面等极端寒冷条件下有较好的安全性能,适用于高寒地区冬季低速轮胎。SSBR 的玻璃化温度较高,在 0 ℃附近的损耗因子较大,具有较好的抗湿滑性能,适用于普通地区冬季高速轮胎。

(2)冬季轮胎胎面胶配方中加入硫酸镁后,其损耗因子和储能模量下降,对抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能造成不利影响;当抗湿滑助剂部分等量替代白炭黑后,其损耗因子增大、低温下的储能模量下降,有利于提高抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能;加入亚甲基受体和给体也会提高抗湿滑性能和冰雪路面行驶性能。

收稿日期:2013-06-23

Study on the Tread Formula of Winter Tire

NIE Wan-jiang, HAN Hui, LI Wen-dong

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The tread formula and property of winter tires for general region and extremely cold region were investigated. The results showed that, natural rubber and butadiene-rubber were applicable for low-speed winter tire for extremely cold region, and solution styrene butadiene rubber was suitable for high-speed winter tire in general region. When magnesium sulfate was added to winter tire formula, it caused negative impacts on the wet skid resistance and performance on icy pavement. By using wet resistance additive to replace part of silica, the loss factor of the tread compound increased, and the storage modulus at low temperature decreased, which was beneficial to the wet skid resistance and performance on icy pavement. Addition of methylene receptor and donor could also improve the wet skid resistance and performance on icy pavement.

Key words: winter tire; tread formula; wet skid resistance; performance on icy pavement; magnesium sulfate; wet resistance additive