

热裂解炭黑 N990 在轮胎胶料中的应用研究

周伊云 王名东

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 以轮胎胶料进行以热裂解炭黑 N990 与其它补强型、半补强型炭黑的并用试验,论述了热裂解炭黑的特点和应用规律,指出在轮胎部件中使用热裂解炭黑改善某些性能和降低生产成本是可行的。

关键词 热裂解炭黑,并用,补强剂

轮胎对炭黑的补强性能要求较高,炭黑的品种要视轮胎规格、用途及其部件而异,但原则上是以补强型为主,通常使用超耐磨、中超耐磨、高耐磨、快压出、通用和半补强炭黑(包括各系列的高、低结构炭黑),而且目前广泛应用了新工艺炭黑。迄今为止,在我国轮胎工业中,有关热裂解炭黑的应用研究较少,尤其是在大生产中的应用尚未见报道。

以 N990 为代表的热裂解炭黑属于非补强型炭黑,其粒径最大,比表面积最小,结构最低^[1]。加入胶料中,不能提高硫化胶的强度和刚度,但能提高其弹性、降低生热和压缩变形,能够赋予硫化胶很好的耐热性和耐化学稳定性,很低的透气性,很好的加工性能,而且胶料的流动性和尺寸稳定性好,加之其高填充性,因而在非轮胎制品中得到了广泛应用。

本文是从轮胎配方的角度出发,通过 N990 在 NR/CIIR 和 NR/BR 并用胶中与其它炭黑的并用试验,研究热裂解炭黑 N990 的应用规律。

考虑到 N990 为非补强性炭黑^[2,3],具有易混入、填充量大,容易和其它炭黑并用的特点,本试验采用并用方式,研究在不降低原配方硫化胶力学性能的前提下,提高炭黑填充量,达到降低成本并赋予胶料特殊优异性能(如优良加工性能、较低生热等)的目的。

1 实验

1.1 原材料

NR, 3# 烟胶片,马来西亚产;CIIR,牌号为 HT1066,加拿大 Polysar 公司产;BR,牌号为 DJ9000,燕山石化产;N330, N550 和 N660 均为天津炭黑厂产;N990,加拿大 Can-carb 公司提供。

1.2 试验方法

试验方法按照国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 炭黑基本性能对比试验

炭黑的基本性能对比试验结果见表 1。

由表 1 可以看出:①N990 炭黑填充胶料的拉伸强度和邵尔 A 型硬度都低于其它炭黑,尤其是 300%定伸应力大大低于补强型炭黑(N375, N326 和 N550),只相当于它们的一半或 1/3;邵尔 A 型硬度要低 10—20 度。②N990 炭黑填充的胶料具有较低的门尼粘度和生热、较高的弹性,而且门尼焦烧时间较长。③N990 炭黑填充胶料的力学性能与 N770 的较为接近,但比 N660 的差。

2.2 NR/CIIR 并用体系试验

N990 在 NR/CIIR 并用胶中与其它炭黑的并用试验结果见表 2。

从表 2 可以看出:

(1)用 30 份 N990 替代 15 份 N660,亦

表 1 含不同炭黑胶料的性能对比结果

性 能	炭黑品种											
	N375			N326			N550			N990		
(1)炭黑用量 50 份												
门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}C$	52			48			51			34		
门尼焦烧时间($120^{\circ}C$)												
t_5, min	13			14			11			22		
$\Delta t_{30}, min$	3			4			4			5		
硫化仪数据(LH- I 型, $143^{\circ}C$)												
$M_H, N \cdot m$	5.25			5.10			5.02			3.85		
$M_L, N \cdot m$	0.88			0.80			0.67			0.47		
t_{10}, min	4.6			5.0			4.4			6.4		
t_{90}, min	23.8			22.6			19.6			20.4		
硫化时间($143^{\circ}C$), min	20	30	45	20	30	45	20	30	45	20	30	45
邵尔 A 型硬度, 度	70	72	73	67	70	70	67	68	69	50	52	52
扯断伸长率, %	472	432	396	551	515	503	412	382	375	629	604	578
拉伸强度, MPa	24.1	24.8	22.3	25.7	26.0	26.0	21.4	21.7	20.0	21.8	20.7	20.0
300%定伸应力, MPa	14.4	15.6	16.5	11.4	12.4	13.1	15.7	16.2	16.4	5.6	6.4	7.0
扯断永久变形, %	27	28	27	35	35	32	21	21	18	28	29	25
回弹值, %	41			43			51			61		
固特里奇试验(1MPa, 4.45mm, $55^{\circ}C$)												
终动压缩率, %	16.8			18.8			13.5			21.5		
永久变形, %	6.2			6.8			3.3			1.9		
生热, C	34.5			32.5			27.0			13.5		
性 能	炭黑品种											
	N990			N770			N660			N550		
(2)炭黑用量 40 份												
门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}C$	38			41			47			54		
门尼焦烧时间($120^{\circ}C$)												
t_5, min	34			36			26			20		
$\Delta t_{30}, min$	6			4			6			7		
硫化仪数据(LH- II , $143^{\circ}C$)												
$M_H, N \cdot m$	3.63			3.78			4.15			4.50		
$M_L, N \cdot m$	0.45			0.43			0.55			0.41		
t_{10}, min	10.6			10.0			8.2			7.4		
t_{90}, min	30.3			29.4			28.2			30.8		
硫化时间($143^{\circ}C$), min	20	30	45	20	30	45	20	30	45	20	30	45
邵尔 A 型硬度, 度	47	49	50	49	51	51	55	57	57	61	62	63
扯断伸长率, %	653	604	607	652	621	606	607	585	549	531	539	501
拉伸强度, MPa	23.4	21.8	22.1	23.7	23.2	21.4	25.5	25.3	24.6	24.6	25.0	22.2
300%定伸应力, MPa	4.1	5.1	5.4	5.1	6.3	6.0	7.8	8.3	9.7	10.5	11.5	11.5
扯断永久变形, %	27	28	28	26	25	25	26	26	26	25	25	24

表 2 NR/CIIR 并用胶中并用 N990 试验结果

性 能	配方特征(N660/N990/N330)											
	55/0/0				40/30/0				50/30/0			
门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}C$	51				47				52			
门尼焦烧时间 $(120^{\circ}C)t_5, min$	14				13				11			
硫化仪数据(LH-Ⅱ型, $158^{\circ}C$)												
$M_H, N \cdot m$	2.69				2.68				3.01			
$M_L, N \cdot m$	0.6				0.54				0.62			
t_{10}, min	3.8				3.8				3.6			
t_{90}, min	20.6				19.8				20.6			
硫化时间 $(158^{\circ}C), min$	20	30	40	60	20	30	40	60	20	30	40	60
邵尔 A 型硬度, 度	54	53	52	53	53	53	54	53	58	60	58	58
扯断伸长率, %	597	537	557	498	576	525	494	490	483	462	472	418
拉伸强度, MPa	13.0	13.2	13.5	13.0	10.9	11.5	11.8	12.1	10.7	11.0	11.4	12.4
300%定伸应力, MPa	6.0	6.5	6.6	7.3	5.9	6.8	7.5	7.6	7.5	7.7	8.2	9.4
扯断永久变形, %	12	11	11	8	16	13	10	9	12	8	8	5
回弹值, %	8				8				7			
透气系数 $(\times 10^{-9})$	1.5				1.65				1.46			
生热, $^{\circ}C$	66.5				62.0				61.5*			
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	39.0				34.5				36.4			
100 $^{\circ}C \times 48h$ 老化后												
扯断伸长率, %	474				433				383			
拉伸强度, MPa	12.8				10.9				10.0			
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	36.5				33.5				33.2			
扯断伸长率变化率, %	-12				-18				-17			
拉伸强度变化率, %	-3				-5				-9			
含胶率下降率, %	0				-4.6				-7.2			
配方特征(N660/N990/N330)												
	0/0/50				0/40/30				0/60/20			
门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}C$	58				52				48			
门尼焦烧时间 $(120^{\circ}C)t_5, min$	10				12				12			
硫化仪数据(LH-Ⅱ型, $158^{\circ}C$)												
$M_H, N \cdot m$	2.84				3.00				2.75			
$M_L, N \cdot m$	0.81				0.77				0.60			
t_{10}, min	3.8				3.6				3.4			
t_{90}, min	19.8				26.2				24.0			
硫化时间 $(158^{\circ}C), min$	20	30	60	20	30	40	60	90	30	40	60	90
邵尔 A 型硬度, 度	58	58	58	55	55	55	55	55	54	54	54	54
扯断伸长率, %	594	568	576	570	491	486	457	454	524	484	462	414
拉伸强度, MPa	14.7	16.8	17.4	11.5	11.5	11.9	12.6	13.1	10.4	11.3	11.3	11.3
300%定伸应力, MPa	7.1	8.3	8.5	6.5	7.7	7.6	8.5	8.4	6.5	8.1	7.8	8.3
扯断永久变形, %	18	17	15	14	10	8	8	7	11	10	8	6
回弹值, %	7				8				9			
透气系数 $(\times 10^{-9})$	1.76				3.12*				1.27			
生热, $^{\circ}C$	60.0				58.0				58.5			
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	41.6				36.4				34.2			
100 $^{\circ}C \times 48h$ 老化后												
扯断伸长率, %	451				452				443			
拉伸强度, MPa	11.1				12.7				10.4			
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	37.5				32.4				30.9			
扯断伸长率变化率, %	-34				-8				-15			
拉伸强度变化率, %	-21				+10.4				0			
含胶率下降率, %	0				-6.3				-8.9			

注: * 试验可能有误。

即炭黑填充量由 55 份增加到 70 份,胶料的生热、门尼粘度和含胶率均有所下降,而硫化胶的物理性能除了拉伸强度低 2MPa 外,其余指标接近(如邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、扯断伸长率、弹性和透气性几乎相当)。

(2)用 30 份 N990 替代 5 份 N660,亦即炭黑填充量高达 80 份时,邵尔 A 型硬度增加,300%定伸应力提高,而弹性、拉伸强度、扯断伸长率和生热则下降,但保持了优良的耐透气性和几乎相当的门尼粘度。含胶率降低了 7.2%,门尼焦烧时间略有缩短。

(3)用 N990 替代 20—30 份 N330,并将替代量扩大 2 倍,亦即炭黑用量达到 70—80 份时,其门尼粘度下降 6—10,这表明加工性提高。300%定伸应力与单用 N330 相近,但

邵尔 A 型硬度、拉伸强度下降较大,老化性能较好,生热低并保持良好的耐透气性。含胶率下降了 6.3%—8.9%。

(4)40 份 N990 与 30 份 N330 并用的硫化胶,其拉伸强度与单用 55 份 N660 相近,而生热降低,邵尔 A 型硬度增加,300%定伸应力提高。

2.3 NR/BR 并用体系试验

2.3.1 N990 替代 N660 试验

N990 替代 N660 试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出:

(1)用 N990 替代 5—15 份 N660,并以 2—4 倍的量填充,炭黑总量由 50 份增加到 60—65 份,硫化胶的门尼粘度下降 3—19,替代量越多,下降值越大,而门尼焦烧时间、硫

表 3 NR/BR 并用胶中 N990 替代 N660 试验结果

	配方特征(N660/N990)													
	50/0		45/15		45/20		40/20		40/25		35/25		35/30	
含胶率下降率,%	0		3.0		4.4		3.0		4.4		3.0		4.4	
门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}C$	50		47		36		41		34		34		31	
门尼焦烧时间(120℃) t_5 ,min	63		61		58		65		61		59		62	
流变仪数据(孟山都 100S 型,148℃)														
$M_H,N \cdot m$	3.763		3.842		3.819		3.763		3.966		3.661		3.706	
$M_L,N \cdot m$	0.802		0.768		0.599		0.678		0.599		0.576		0.576	
t_{10} ,min	10.20		9.17		9.30		9.28		9.22		10.07		9.43	
t_{90} ,min	22.68		21.82		21.20		21.43		21.28		22.88		21.67	
硫化条件*	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
邵尔 A 型硬度,度	61	53	62	54	63	55	61	52	63	54	60	53	60	52
扯断伸长率,%	534	552	524	561	520	488	523	536	490	524	532	575	510	573
拉伸强度,MPa	23.0	16.2	23.2	16.3	21.7	15.2	23.1	16.1	21.0	16.3	21.9	16.3	21.1	16.5
300%定伸应力,MPa	11.0	6.5	12.2	6.8	11.7	8.1	11.7	7.6	12.7	7.6	11.0	6.4	11.3	6.7
扯断永久变形,%	20	13	18	14	21	11	21	13	20	12	22	12	20	14
回弹值,%	50	46	49	42	48	42	50	45	48	42	50	44	50	46
屈挠,万转/型														
出现裂口	1.5/010		4.5/010		4.5/111		4.5/110		4.5/110		1.5/030		6.0/211	
3 级以上裂口	6.0/344		9.0/333		7.5/333		9.0/333		9.0/444		10.5/443		9.0/544	
100℃×48h 老化后														
扯断伸长率,%	292		331		312		390		290		365		348	
拉伸强度,MPa	13.4		14.6		15.4		14.7		12.6		13.6		13.9	
扯断伸长率变化率,%	-47		-41		-36		-27		-45		-37		-39	
拉伸强度变化率,%	-17		-10		+1.3		-8.7		-23		-17		-16	

注: * A—148℃×30min;B—180℃×10min。

化速度、300%定伸应力和邵尔 A 型硬度几乎相当。

(2)替代量为 5—10 份,炭黑总量为 60 份时,148℃时硫化胶的拉伸强度相当,而填充量达 65 份时拉伸强度下降 2MPa;替代量为 15 份时,炭黑总量无论是 60 份还是 65 份,拉伸强度均下降 2MPa。

(3)并用 N990 的所有配方,其 180℃高温硫化的硫化胶的拉伸强度、300%定伸应力和邵尔 A 型硬度都与原配方基本相近,并具

有更好的耐热老化性能。

(4)替代 N660 量大时,即使炭黑填充量增加,仍然能保持较高的弹性;替代量少时(如 5 份),弹性会略有下降。

(5)用 N990 替代 N660,可改善胶料的耐屈挠性能,出现裂口的屈挠次数明显增加。

2.3.2 N990 替代 N550 试验

N990 替代 N550 试验结果如表 4、图 1 和 2 所示。

表 4 NR/BR 并用胶中 N990 替代 N550 试验结果

	配方特征(N550/N990)				
	50/0		45/15		40/38
含胶率下降率, %	0		3.3		8.3
门尼粘度 $ML(1+4)_{100^{\circ}\text{C}}$	50		52		56
门尼焦烧时间(120℃) t_5, min	39		43		45
流变仪数据(孟山都 100S 型, 148℃)					
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	3.480		3.469		3.503
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	0.949		0.893		0.859
t_{10}, min	7.78		7.57		8.57
t_{90}, min	22.77		23.65		23.63
硫化条件*	A	B	A	B	A
邵尔 A 型硬度, 度	57	52	56	52	61
扯断伸长率, %	583	599	552	585	496
拉伸强度, MPa	18.5	15.9	18.1	15.2	14.0
300%定伸应力, MPa	8.7	6.3	9.0	6.4	8.8
扯断永久变形, %	12	15	11	13	10
回弹值, %	45	43	46	45	44
100℃×48h 老化后					
扯断伸长率, %	413	344	320	353	353
拉伸强度, MPa	16.2	11.8	13.8	11.9	13.3

注: * A—148℃×30min; B—180℃×5min。

从表 4、图 1 和 2 可以看出:①由于 N990 为非补强炭黑,替代 N550 量不宜超过 10 份, N990 量可以为 N550 的 2—3 倍,否则拉伸强度损失太大。替代量为 5 份, N990 以 3 倍量加入时,得到硫化胶的物理性能与原配方几

乎相当,而含胶率可下降 3.2%。②一般硫化胶随着炭黑用量的增加,抗硫化返原性能下降,而 N990 的加入,则有利于改善抗硫化返原性能。③并用 N990 能显著改善胶料的耐屈挠龟裂,尤其是抗裂口增长性能大大改善。

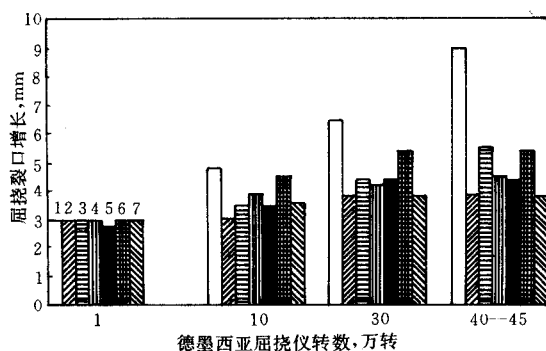


图 1 并用 N990 对硫化胶屈挠裂口增长的影响

N550/N990: 1—55/0; 2—40/45; 3—40/38;
4—35/60; 5—35/50; 6—30/70; 7—30/60

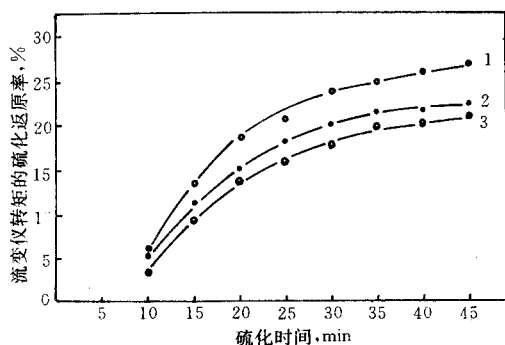


图 2 并用 N990 对混炼胶流变仪(孟山都 100S 型)168℃时转矩硫化返原率的影响

N550/N990: 1—55/0; 2—35/60; 3—30/63

3 结论

(1) 含 N990 的胶料具有易混、弹性高、生

热低、填充量大的特点,在轮胎配方中,可用高配合量 N990 替代部分补强型、半补强型炭黑,获得理想的综合性能。

(2) N990 为非补强型炭黑,为确保硫化胶具有足够的拉伸强度,替代的炭黑量和 N990 的用量不宜过高。

(3) 用补强性能高于原配方的炭黑与高配合量的 N990 并用,可获得与原配方几乎相近的拉伸强度和更优的综合性能,而且含胶率进一步降低。

(4) 在含 CIIR 的配方中,用 N990 替代部分 N660,可获得较好的力学性能和优异的耐透气性。

(5) N990 炭黑能改善硫化胶的耐屈挠龟裂和抗裂口增长性能。

(6) N990 填充量大,加工性能好,在保持力学特性的条件下降低含胶率,从而降低生产成本。

参考文献

- 1 Gorman D W. 热裂法炭黑技术的最新发展. 1986 年国际橡胶年会论文译文集, 橡胶译丛编辑部, 1988: 137
- 2 Babbit R Ed. The vanderbilt rubber handbook. 12th Edition. Norwalk CT. 1978: 408—428
- 3 Tbermax technical manual, Cancarb Co. Ltd. 来华技术交流资料. 1994, 9

收稿日期 1995-05-25

国外动态

应用沉淀白炭黑改善镀黄铜 钢丝与胶料的粘合性能

美国《橡胶化学和工艺》1995 年 68 卷 4 期 691 页报道:

研究了在含有有机钴粘合增进剂的典型填充炭黑 NR 胶料中使用沉淀法白炭黑的影响。5 变量统计学法设计的配方研究结果表明,撕裂强度和轮胎中帘线粘合抽出力随白炭黑用量增加而提高。由于撕裂强度和轮胎

帘线粘合抽出力之间没有相关性,所以白炭黑改善钢丝与胶料之间粘合力的机理不是提高撕裂强度的简单物理效应。调节了胶料的定伸应力,计算了粘能,粘能随白炭黑用量线性增长表明,使用白炭黑对界面层的形成有作用。

研究了白炭黑性能对钢丝与胶料粘合性能以及复合物性能的影响。

(美国化学学会橡胶分会 147 次会议论文摘要)

(萧 仪译)