

轮胎气密层用低表面积炭黑

Robert R J *et al.* 著 许炳才编译 萧 仪校

无内胎轿车轮胎和载重轮胎的气密层已用来取代传统的内胎。因此,气密层必须起保持轮胎气压的作用,以使轮胎获得最佳的乘用性、操纵性、耐磨性、耐久性、滚动阻力以及能受充气压力影响的其它参数。而且,今后的趋势是朝着更高的充气压力发展,以降低滚动阻力,这样就使气密层的作用变得更为关键^[1]。

现在,气密层配方普遍采用全卤化 IIR 或卤化 IIR 与 NR 并用。在载重轮胎中主要采用全卤化 IIR。

过去为了获得低透气系数,某些生产者曾在气密层中大量填充热裂法炭黑。然而,由于热裂法炭黑的表面积(约 $10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和结构[DBP 吸收值约 $38\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$]都很低,因此它实际上没有补强作用。为了生产出与热裂法炭黑类似的产品,炭黑行业花了数十年的时间,尝试用油炉反应器生产表面积和 DBP 吸收值均比 SRF(半补强炉黑)低的产品,但没有获得成功。目前 SRF 的表面积约为 $32\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,DBP 吸收值为 $65\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$ 。

1 炭黑的作用

前文^[1]研究表明,即使采用透气率极低的 BIIR,气密层胶料的透气性也要随填充剂体积分数的增加而降低,至少是在填充剂体积分数高达 50% 时,橡胶相才能变成不连续相。采用目前市售炭黑,需要在填充剂用量与其它胶料重要性能之间进行折衷平衡,这就限制了能用在胶料中降低透气系数的炭黑用量。典型 SRF/GPF(通用炉黑)炭黑的用量为 50—60 份。

为了保证高用量的炭黑不破坏胶料的其它重要性能,必须使用具有较低表面积和结构的炭黑。热裂法炭黑就是这样一种炭黑,但是它没有补强作用,且价格较贵,供应量有限。当采用传统的油炉法工艺生产表面积、特别是结构明显低于 SRF 水平的炭黑时,那些对工艺的限制就突破了。

2 突破

卡博特最近已成功地采用一种改进的油炉法工艺生产出与热裂法炭黑水平接近的炭黑,新产品的表面积和结构都较低,且具有显著的补强作用。其形态性能介于热裂法炭黑 N990 和油炉法炭黑 N700 之间,且具有较宽的聚集体尺寸分布(见表 1)。

3 新产品

采用一个典型的 BIIR 气密层配方对代表这种新工艺的两个产品(商品名分别为 REGAL 80 和 REGAL 90)进行了评估。从图 1(略)可见,它们的分析性能介于半补强炭黑 N772 和热裂法炭黑 N990 之间。

4 透气性降低

图 2 示出了用来预测气密层胶料在不同炭黑用量下的透气性的理论计算式。所用方法是把一个参比胶料(见表 2)作为两个组分(即炭黑和“所有其它组分”)来处理,然后以胶料的透气系数为“100”,炭黑的透气性为“0”来计算“所有其它组分”的透气性。运算根据体积百分比进行。

含有较高填充量的这种新炭黑的 BIIR 胶料透气性的理论计算值和实测值示于图

表 1 轮胎气密层用低表面积炭黑的分析性能

	NS-1 N772	V N660	热裂法 N990	REGAL 80 [®]	REGAL 90 [®]
形态					
D-mode, μm	170	172	386	236	200
D-strokes, μm	213	211	442	300	241
$\Delta\text{D50}, \mu\text{m}$	175	169	360	283	216
D50/D-mode 比率	1.03	0.98	0.93	1.20	1.08
四分点比率	1.80	1.79	1.65	1.89	1.82
着色强度, %ITRB	56	57	18	35	46
CTAB 法表面积, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	32	37	10	20	28
吸碘值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	29	36	7	16	24
DBP 吸收值, $\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$	64	90	38	36	31
24M4DBPA, $\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$	58	69	38	35	31
倾倒密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	496	430	622	650	648
甲苯溶解度, %T	92	99	34	94	98
甲苯抽出, %	0.06	0.01	0.11	0.05	0.03
325 目筛余物, 1×10^{-6}	78	14	7	178	104

理论透气性

- 体积分数的加权平均值;
- 以炭黑透气性为零;
- 以下计算中纯胶胶料用量为 55 份。

炭黑的体积分数(O) + 非炭黑组分的体积分数(Y) = 100%

$$\frac{(30.5)}{(155.1 \cdot *)} (O) + \frac{(124.6)}{(155.1)} (Y) = 100\%$$

$$Y = 124.5\% (\text{纯胶胶料})$$

以炭黑透气性为“0”，纯胶为 124.5 来计算其它填充组分的透气性。

注：* 155.1 为在一个典型的气密层胶料中含 55 份炭黑、10 份增塑剂和其它材料的 BIIR 配方总量。

图 2 用来预测气密层胶料透气性的理论计算式

表 2 配方

组分	份	组分	份
BIIR × 2	100.00	硬脂酸	1.50
炭黑	变量	促进剂 DM	1.00
环烷油	10.00	促进剂 TMTD	0.25
氧化锌	4.00	硫黄	1.70
Struktrol 40 MS	2.00		

3. 从图 3 可见,透气性的实际降低值超过了理论计算值,表明新炭黑对透气性的贡献比预计的低约 6%。因此,为了降低透气性,同时以较低的成本保证胶料质量,最好是有一种能大量填充于气密层胶料中的低表面积炭黑。

	理论值	实测值
60 份 N660	100	100
90 份(平均)REGAL	90.4	83.8
100 份(平均)REGAL	87.7	82.8

实测值比理论值低约 6%

图 3 BIIR 胶料透气性的理论计算值和实测值

5 炭黑表面积和透气性

为了查明所观察到的“额外的”透气性降低的原因,对一系列只是所用炭黑表面积不同的胶料进行了透气性试验。图 4(略)数据表明,炭黑在用量水平相同情况下表面积与胶料的透气性之间呈线性关系。此外,图 4 还表明,用两种新炭黑取代 N772/N660 炭黑,

降低表面积的“额外”好处约为 6%，这与实测数据较吻合。

6 在橡胶中的性能

了解了透气性之后,有必要就新产品的高填充量对胶料混炼、加工性能和物理性能的影响进行评估。下面将讨论新炭黑填充的BIIR 气密层胶料(配方见表 2)的几项参数,并与 SRF,GPF 和热裂法炭黑填充胶料进行对比。

7 混炼性能

图 5 示出了填充 55 份 N660 炭黑的参比胶料与在相同和较高填充量下的 REGAL 80 和 REGAL 90 炭黑胶料的混入时间和最大分散度对比结果。由图可见,两种新炭黑填充量为 115 份时的混入时间甚至比填充量为 55 份的 N660 炭黑的混入时间还短,其最大分散度也极好。

8 加工性能

图 6 示出了新炭黑填充量较高时胶料的

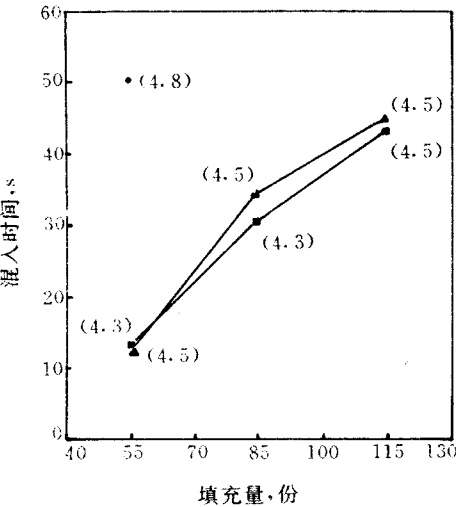


图 5 BIIR 气密层胶料中两种新炭黑的混入时间与分散性
(直观分散度等级, 5.0 为极好)
▲—REGAL 80; ■—REGAL 90; ●—N660

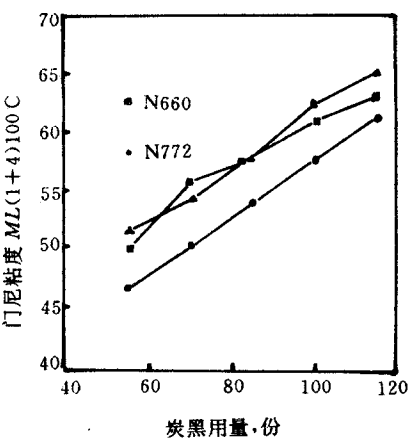


图 6 门尼粘度
▲—REGAL 80; ■—REGAL 90;
●—N990(图 7—13 注同图 6)

门尼粘度及与 N772/N660 炭黑和热裂法炭黑 N990 参比胶料门尼粘度的对比试验结果。由图可见,当炭黑用量为 90—100 份时,新炭黑填充胶料的门尼粘度与 N772/N660 炭黑填充胶料相近。

图 7 示出了新炭黑填充量较高时未硫化胶及与 N772/N660 炭黑和热裂法炭黑 N990 未硫化胶的拉伸强度的对比试验结果。由图可见,当炭黑用量为 90—115 份时,新炭黑填充胶料的拉伸强度与 N772/N660 炭黑填充胶料相近。

9 物理性能

填充各种炭黑胶料的拉伸强度见图 8。

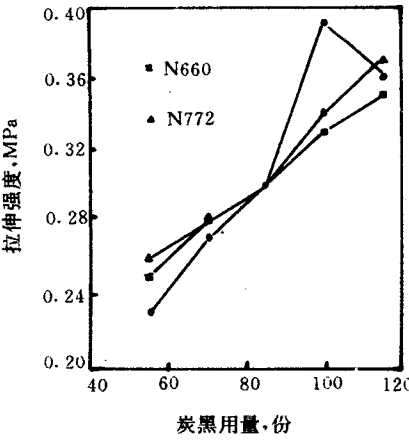


图 7 生胶拉伸强度

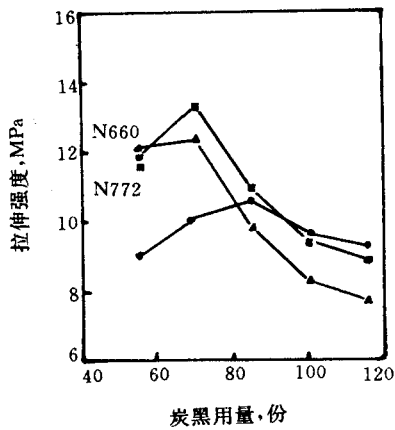


图 8 拉伸强度

当用量从 90 份增至 115 份时,拉伸强度下降了 10%—30%。胶料老化后拉伸强度的变化见图 9。由图可见,当炭黑从 90 份增至 115 份时,老化后的拉伸强度下降了 20%。试验表明,新炭黑填充胶料老化后的拉伸强度大大高于热裂法炭黑填充胶料。而且,这些拉伸强度值与图 12 的撕裂强度值有些矛盾。

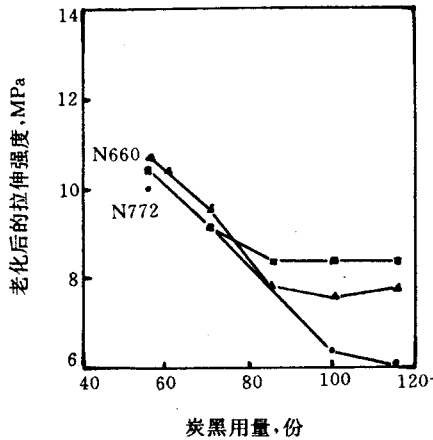


图 9 100℃×70h 老化后胶料的拉伸强度

300%定伸应力对比如图 10 所示。由图可见,当炭黑用量为 90—100 份时,新炭黑填充胶料的 300%定伸应力与 N772/N660 炭黑对比胶料相近,但高于热裂法炭黑 N990 填充胶料。

当炭黑用量为 85—100 份时,新炭黑填充胶料的硬度与 N772/N660 炭黑对比胶料相近(见图 11)。

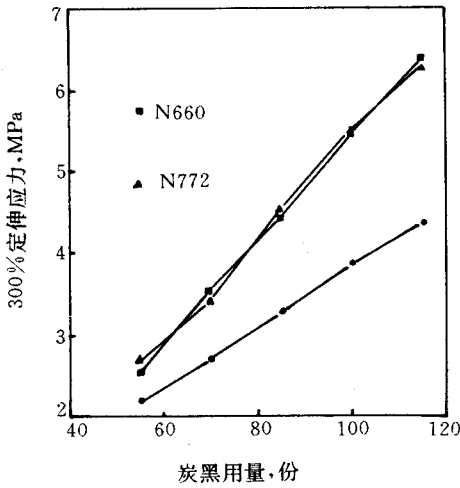


图 10 300%定伸应力

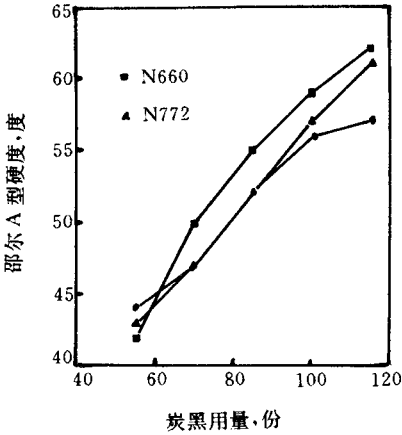


图 11 邵尔 A 型硬度

当炭黑用量为 85—115 份时,新炭黑填充胶料老化后的 C 型裁刀撕裂强度与 N772/N660 炭黑对比胶料相近(见图 12)。

最后一项性能(见图 13)是回弹值。新炭黑填充胶料的回弹值比热裂法炭黑 N990 的低,而且当炭黑用量在理想的 90—115 份范围内时,新炭黑填充胶料的回弹值也比 N772/N660 炭黑对比胶料的低。炭黑用量为 85—100 份时,回弹值约低 0.5 到 3 个百分点。

10 厚度/气密性的协调

等高图(见图 14)说明,通过使用新炭黑

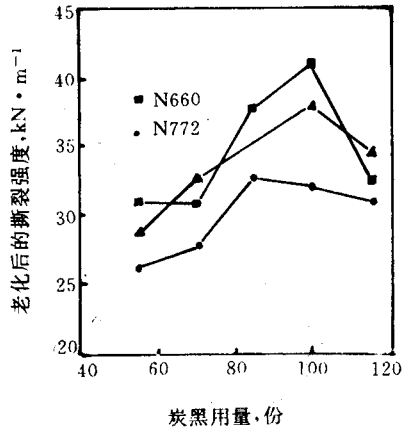


图 12 100 °C × 70h 老化后胶料的 C 型裁刀撕裂强度

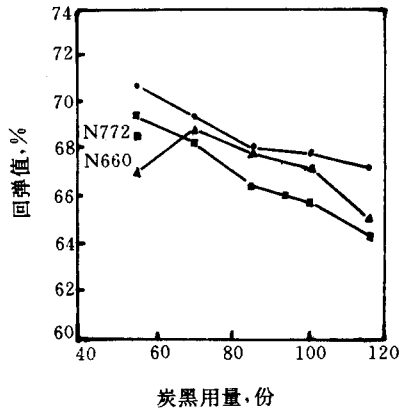


图 13 100 °C 时的回弹值

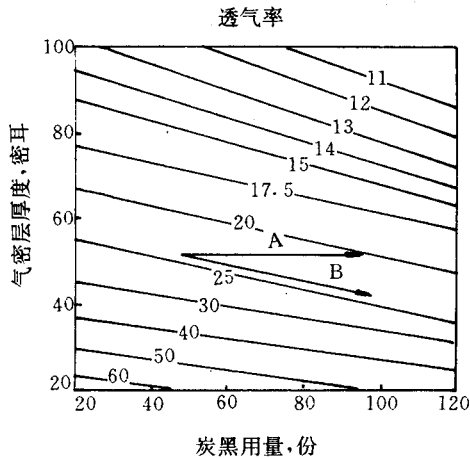


图 14 BIIR 气密层厚度及炭黑用量对透气率的影响

降低透气性为轮胎设计者提供了新的机会。“X”轴表示炭黑填充量，“Y”轴表示气密层厚度(密耳, 1 密耳=0.0254mm, 译者注)。等高线表示(计算的)轮胎气密层的相等的透气率, 它是用示出的气密层厚度除以给定炭黑用量下的透气系数得到的。例如, 在厚度为 1.27mm(50 密耳)、炭黑(N772/N660)用量为 50 份的起点, 既可沿“A”线移动, 通过使用卡博特一种新品种炭黑来提高炭黑填充量, 使质量得到改善(即降低透气率), 也可沿“B”线移动, 在相同透气率条件下使气密层厚度减小。

卡博特公司的成本核算表明, 采用新炭黑并使气密层厚度仅减小 10%, 1 条轿车轮胎即可节约成本约 10 美分, 1 条载重轮胎则可节约成本 50 美分。

11 增加炭黑/油用量

以上研究考察了在操作油用量恒定、REGAL 80 和 REGAL 90 用量低于 115 份时的效果。下面进行的实验室评估则是考察在相同的 BIIR 气密层胶料中, REGAL 90/油用量分别为 130/15 份和 145/20 份时的效果。

表 3 示出了炭黑/油用量增加时胶料的优性能。总的来说, REGAL 90 在炭黑/油用量较高时试验结果基本相近。此外, 在多数情况下其性能实测值与 N660 炭黑/油用量为 55/10 时的对比胶料相近。

由表可见, 高填充量的新炭黑胶料的 300% 定伸应力、老化后的定伸应力及 C 型裁刀直角撕裂强度与 N660 炭黑对比胶料较为接近; 而老化后的拉伸强度却比 N660 炭黑对比胶料稍低(约低 2MPa); 德墨西亚屈挠疲劳寿命明显高于 N660 炭黑对比胶料。

只测试了高填充量的 REGAL 90 炭黑胶料的透气性。测试数据表明, 填充过量的新炭黑足以弥补胶料中添加较大量油所带来的负效应。实际上当炭黑/油用量达到最大时透

表 3 BIIR 气密层胶料中 REGAL 90 用量不同时胶料的性能

	N660/油用量,份		REGAL 90/油用量,份		
	55/10	55/10	115/10	130/15	145/20
加工性能					
挤出收缩率,%	58.0	60.3	60.4	60.5	61.7
门尼粘度 $ML(1+4)_{100^{\circ}C}$	67.3	59.4	74.9	65.1	57.9
物理性能(150℃硫化)					
拉伸强度,MPa	12.1	10.7	9.7	9.7	8.8
300%定伸应力,MPa	4.8	2.1	5.5	5.7	5.4
扯断伸长率,%	784	848	578	574	596
C 型裁刀直角撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	40.3	37.3	39.6	42.4	40.6
邵尔 A 型硬度,度	49	40	55	53	55
透气系数	—	—	1.21	0.97	0.78
老化后性能					
拉伸强度,MPa	11.0	13.9	9.7	9.9	9.0
300%定伸应力,MPa	6.9	3.3	8.0	8.2	7.7
扯断伸长率,%	609	847	417	430	408
C 型裁刀直角撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	40.1	41.5	44.7	45.5	49.6
德墨西亚疲劳次数					
(100℃下老化 70h,100℃下测试)	5400	6300	38600	29600	27350

气性仍有降低。

12 结语

卡博特公司开发出一种高度改进的油炉法炭黑生产工艺,并于最近申请了专利。利用这种新工艺可生产出表面积和结构均比目前油炉法炭黑低得多的产品。

这两种名为 REGAL 80 和 REGAL 90 的新炭黑,其用量水平可高出 N772/N660 炭黑 60%—140%,而胶料的透气系数可降低 12%—18%,胶料混炼性、加工性和硫化胶物性则与填充 50—60 份的 N772/N660 胶料非常接近。

这可给配方设计者提供如下 3 种有意义的选择:①气密性提高了 12%—18%,因而在保持充气压力的条件下改善轮胎胎体耐久性和滚动阻力等性能;②气密层厚度减小了 12%—18%(理论计算仅为 10%),因而可

在保持轮胎/气密层总气密性的同时节约轮胎生产成本,其中每条轿车轮胎和载重轮胎成本可分别降低 10 和 50 美分;③可用气密性较差的橡胶(如 NR 等)少量(约 5 份)取代价格昂贵的 BIIR,这样可改善加工性能,并稍稍降低原材料成本。

13 其它用途

在后来的研究中已显示了 REGAL 90 在轮胎硫化胶囊中有很好的应用效果。

填充 100 份 REGAL 90 炭黑的 IIR 胶囊胶料与 N330 和 N472 炭黑胶料相比,具有更优异的抗热老化割口增长性和更高的热传导性。

参考文献(略)

译自英国“Tire Technology International 1995”,P56—62