

改善载重汽车/公共汽车子午线 轮胎胎面性能的炭黑

R. A. Swor 著 朱延平编译 曾泽新校

摘要 为载重汽车/公共汽车轮胎而开发的新型胎面炭黑(CD-2041),已证明改善了胎面磨损,降低了滚动阻力和生热,提高了抗撕裂性能。这种炭黑也可应用于越野轮胎和高性能轿车轮胎。

新的载重汽车子午线轮胎技术出现的重要意义及其对全球经济的冲击,几乎不被人们所认识。迄今依靠载重汽车全球运输稳定地增长。近年来,载重子午线轮胎的许多性能已得到改善,但在轮胎设计和配方原材料开发方面仍需进一步作工作,以提高轮胎在苛刻条件下使用时的耐早期损坏和快速磨损性能。

从原材料配方看,需要改善胎面胶的抗损坏及其它一些性能,包括改善胎面磨损,提高抗撕裂性能,降低生热和滚动阻力^[1-3]。

本文讨论了一种新开发的胎面炭黑(命名为 CD-2041),它改善了载重汽车/公共汽车钢丝子午线轮胎(以下简称 TBS/RT)胎面胶料的性能。这种改进的胎面炭黑叫做 ITB,即图表中显示的 CD-2041。

1 TBS/RT 的定义

中、重型载重汽车子午线轮胎拥有一定的市场,按用途可分全路面载重汽车、公共汽车、建筑/农业、公路/越野两用、市区使用和特别省油的经济型等类。本文将根据公路型或公路/越野型的应用来讨论这些 TBS/RT。

目前,N100 和 N200 系列胎面炭黑(按 ASTM D 1765 规定)用于 TBS/RT 及其翻胎胶料。这些胎面炭黑可以概括为具有高比表面积和高结构(见表 1)的特征。轮胎配方设计者从这些品级中选择胎面炭黑,以达到轮胎特定用途要求的综合性能^[2]。

2 公路运输用 TBS/RT 胎面炭黑

公路运输用轮胎在较平坦的路面上高负荷和高速行驶。欧洲和北美在该应用条件下,

表 1 炭黑的胶体性能

	CD-2041	N110	N115	N121	N234 ^③	N220
着色强度, %	124	120	123	121	123	115
DBPA 吸收值, $\text{cm}^3 \cdot (100\text{g})^{-1}$	107	113	111	132	125	115
24M4, $\text{cm}^3 \cdot (100\text{g})^{-1}$	97	100	98	109	103	106
吸碘值, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	120	145	152	120	121	122
CTAB 法表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	126	128	128	118	121	109
NSA 法表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1\text{①}}$	125	131	147	123	122	118
STSA 法表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1\text{②}}$	122	117	126	118	113	109
NSA-STSA 法表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	3	14	21	5	9	9

注:①总面积的多点测量值(包括微孔空间);②统计厚度表面积(外表面积);③欧洲的 N234 具有较高的着色强度和较大的表面积。

主要使用 N121, N110 和 N234 炭黑。这种轮胎的主要特点是使用寿命较长和胎面磨损面较光滑。但涉及全球范围,滚动阻力正成为极重要的性能^[3]。在 TBS/RT 中,胎面在支配滚动阻力方面起着最重要的作用^[1,3]。

上述 3 种胎面炭黑都具有较高的滞后特性(相对于较粗粒子的 N200 和 N300 系列,生热高,滚动阻力大),其中 N110 滞后损失最大,随后是 N121 和 N234^[4,6]。N121 的耐磨性最好(相对于 N220),N234 次之,N110 最差。这些胎面炭黑可应用于新胎面和翻胎胶料。N220 不包括在公路运输方面的应用,近几年在欧洲和北美的用量已逐步下降。

3 公路/越野两用 TBS/RT 胎面炭黑

当公路/越野两用轮胎在越野路面上行驶时,一般要在高负荷下以低速度适应比公路更粗糙的路面和更急速的转弯,而当它们返回公路上行驶时,又要经受和公路轮胎同样高的速度和温度条件。

欧洲和北美在上述路面下所使用的轮胎胎面炭黑为 N110, N115 和 N220(见表 1)。轮胎使用性能与胎面使用寿命的关系比与胎面磨损的关系更为密切。轮胎使用条件越苛刻,抗损坏就变得越重要,特别是胎面胶料^[6]。与 N121 或 N234 相比,这些品级炭黑的定伸应力低,而撕裂强度高,N110 和 N115 与 N220(或 N121 和 N234)相比,生热、滚动阻力及抗撕裂性能都较高。

然而欧洲则把 N110 和 N115 用于公路/越野两用轮胎胎面,而北美则不用 N115。这两种胎面炭黑的主要差别在于,N115 比 N110 具有更高的着色强度、吸碘值和氮吸附比表面积。尽管如此,这两种炭黑在橡胶中的性能却很相似。

4 TBS/RT 的原材料发展趋势(聚合物体系)

Rodgers 和 Mezynski 报道,载重汽车轮

胎的聚合物体系基本上是以 NR 或 NR 与 SR(E-SBR, BR)并用为基础的,NR 体系一般能改善撕裂强度,其成型粘性也超过 SR。由于 NR 对变形显示出较低的内聚能损失,故滞后损失较小。此外,BR 与 NR 并用能提高抗割口增长、抗疲劳损坏及耐磨性^[1]。并用 SBR 主要是改善抗湿滑牵引性能。

在使用条件不太苛刻的情况下,NR 的抗胎面磨损性能优于 NR/BR 并用胶,但在较为苛刻的公路行驶条件下,NR/BR 并用胶具有较好的抗胎面磨损性能,特别是 BR 含量高的胎面。NR 也还有较低的滞后,因而使载重轮胎滚动阻力降低。

5 炭黑补强

Dunn 和 Jone 及其它作者^[8]总结了 TBS/RT 需要改善的各种性能,其中包括改善胎面磨损和降低胎面滞后损失。这里强调的是在使用期间减少胎面损坏,特别是由于滞后损失导致的胎面磨损和撕裂强度。为满足这些要求,研制的轮胎各部件必须具有较高的撕裂强度和拉伸强度及较低的生热。为此,Rodgers 和 Mezynski 提出载重汽车轮胎胎面胶料要求使用补强更高和滞后较低的 N100 系列胎面炭黑^[1]。

虽然炭黑细度的增加(粒径减小)能提高拉伸强度、耐磨性和撕裂强度,但是这些性能的改善通常会被增加的滞后损失所抵消。

6 胎面炭黑性能对橡胶性能的影响

以通用炭黑为基础的 ITB 胶体和电子显微镜(EM)形态的性质列于表 1 和 2。ITB 可以分为以结构(DBPA 和 24M4)和不同比表面积水平为基础的中高结构 N100 系列。EM 粒子形态学分析证实,这种 N100 系列是就平均粒径和比表面积水平而言分类的。

ITB 的粒子尺寸分布特性与通用胎面炭黑相近似。这种尺寸分布测量值在表 2 中用多相性指数表示,即用平均粒径除以重量平

表 2 EM 形态的性质 (ASTM D3849)

	CD- 2041	N110	N115	N121	N234	N220
粒子分析(涂 CAB 的薄片分散)						
平均粒径,nm	17.4	17.3	17.5	18.5	19.5	20.6
重量平均粒径,nm	26.8	27.6	28.1	28.8	30.8	31.2
多相性指数	1.54	1.60	1.60	1.56	1.58	1.51
EM 比表面积,m ² ·g ⁻¹	141	138	136	131	124	123

均粒径(较高的值表明粒子分布较宽)。

表 1 中 N110 的 DBP 吸收值、24M4 和着色水平与 N115 相近似,说明这些胎面炭黑在平均聚集体大小及其分布方面是极为接近的。这些聚集体尺寸也比 N234 或 N220 小。这些聚集体的尺寸特性使之具有良好的抗撕裂性能^[4]。此外,一种低结构 N100 系列胎面炭黑,当其在最佳填充水平时,抗撕裂性能好于 N200。

由于 ITB 的粒子细,所以预期滞后性与 N110/N115 相似。但由于它的表面孔隙度较低,所以 ITB 的实际滞后性比 N110 低。炭黑的这种特性是通过统计厚度表面积(STSA)来识别的(见表 1),它是炭黑外表面积的一种量度。如同定量(NSA-STSA)指出的,ITB 的 BET 氮吸附比表面积(NSA)的多点测量值^[9]和微孔面积比 N110 或 N115 小得多。这个较小的微孔面积有助于改善胎面磨损,降低生热和滚动阻力^[10]。

由于 ITB 的 DBPA 和 24M4 结构水平较低,预计它的定伸应力低于 N121 和 N234,但高于 N220,N110 或 N115。在一般负载水平下,这种较低定伸应力的发展趋势比 N121 和 N234 更有助于提高抗撕裂性能。

7 实验

7.1 一般叙述

为了证明 TBS/RT 胎面胶料中 ITB 的性能比普通品种优异,进行了两项研究。一项是使用普通的混炼工艺,包括有 ITB 炭黑与 N121,N115 与 N110 炭黑相比较的 NR 载重

汽车轮胎胎面配方(表 3),胎面炭黑填充水平固定在 50 份,这种胎面胶料不充油。

表 3 研究 1——NR 胎面配方

组 分	用 量
NR ¹⁾	100
炭黑	50
氧化锌	4
硬脂酸	1.5
微晶蜡	1
防降解剂 ²⁾	2
防老剂 ³⁾	1
促进剂 ⁴⁾	1.6
硫黄	1.2
合计	162.3

注:1)SMR-CV60;2)防老剂 DMBPPD;3)辛基化二苯胺;4)促进剂 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

另一项是以 NR/BR (65/35)胎面配方(表 4)为基础。配方中每种胎面炭黑的聚合物相分布如前所述^[4],分别由 NR 和 BR 炭黑母胶掺合控制。在这项研究中,胎面炭黑(ITB,N110,N115,N121 和 N234)在 NR 相中具有较高的填充量,其在以前的研究^[4,5,11]中,抗撕裂、抗疲劳、生热和滞后性均达到最佳平衡。胎面炭黑和油的用量分别为 60 和 25 份。

表 4 研究 2——NR/BR 胎面配方

组 分	用 量
NR ¹⁾	65
BR1207	35
炭黑	60
芳烃油 ²⁾	25
氧化锌	3.75
硬脂酸	2.5
防降解剂 ³⁾	2
促进剂 ⁴⁾	1.2
硫黄	2.5
合计	196.95

注:1)SMR-CV60;2)ASTM 102;3)N-苯基-N-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺;4)2(吗啡啉基硫代)苯并三唑。

7.2 胶料制备

研究 1 和 2 中所有 NR 和 NR/BR 胶料都是在本伯里密炼机 (Farrell) 中用以前描述^[4,5]的程序制成母炼胶。在研究 2 中, NR 和 BR 母炼胶冷却过夜前在密炼机中掺和。研究 1 中母炼胶冷却过夜后在开炼机上加入硫化剂; 研究 2 中两个母炼胶直接进行掺和, 所有胶料的分散指数均大于 95%。

研究 2 中 NR 母炼胶含 76.2 份胎面炭黑, 而 BR 母炼胶只含 30 份。母炼胶的制备限制了掺和过程中胎面炭黑的转移, 从而减少了胎面炭黑相间的迁移。两种母炼胶在加硫化剂前与适量的硬脂酸和防降解剂一起混炼, 以达到 NR/BR 以 65/35 并用。在最终并用胶中胎面炭黑的分布为: NR 中 49.5 份 (占 82.5%), BR 中 10.5 份 (占 17.5%)。

7.3 预测动态性能试验

为预测研究 1 和 2 中胎面胶料的滚动阻力和牵引性能, 必要的动态性能如前述 (表 5)^[13]采用 Instron 1332 型非谐振动态试验仪测定。预测的滚动阻力是在 50℃ 下压缩, 以 $\text{tg}\delta$ 测量值为基础, 相对于 N220 和 N110 而言的。预测的相对湿、干牵引性能则是分别以损耗模量 (E'') 和损耗柔量 (D'') 测量值为基础, 在 0℃ 下压缩, 相对于 N110 而言的。

表 5 预测轮胎性能的动态条件

	预测轮胎滚动阻力条件	预测轮胎牵引性条件
频率, Hz	10	1
温度, °C	50	0
应变幅度, DSA, %	7.5	25
相关性	$\text{tg}\delta$	损耗柔量 (D'')—干牵引性 损耗模量 (E'')—湿牵引性

7.4 胎面磨耗试验

胎面磨耗试验仅使用研究 1 的 NR 胎面胶料, 且在得克萨斯州试验场以 N110 为对比胶料进行。单胎胎面翻新胶贴于新的子午线轿车轮胎胎体 (P195-R75-14)^[13], 总的磨

耗约为 $7600 \text{ km} \cdot \text{mm}^{-1}$ (测定轮胎行驶 1.45 万 km)。尽管不必反映载重汽车使用的实际额定值, 但这些胎面磨耗测量值提供了这些胎面胶料性能的相对等级。

7.5 撕裂试验

使用一种改进的裤形撕裂试验来测定由 Rivlin 和 Thomas^[14]给予定义的撕裂能。在 100°C , $8.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下对每种样品的 8 个试样进行测定。

测定两类抗撕裂: 撕裂强度和双节撕裂指数 (不连续曲折撕裂)。撕裂强度被定义为中间负荷除以试样厚度所得值, 双节撕裂指数是指中间撕裂负荷和沿预定路线撕裂进展停止的中间负荷之差^[15]。

7.6 疲劳/割口增长试验

这两项试验都采用孟山都疲劳-损坏试验仪在恒应变周期下进行。疲劳试验为每个胎面胶料 (中间不切割口) 使用 8 个哑铃状试样在 0—90% 应变下完成。以借助 Welbell 分布函数测定的^[4]试样损坏 63.2% 的次数 (kc) (特征疲劳寿命) 作为疲劳数据。割口增长试验是每个胎面胶料使用 8 个疲劳哑铃状试样, 每个试样中央有 0.5mm (0.2 英寸) 的割口。采用一凸轮提供 0—68% 的应变。以 8 个试样至损坏的平均数 (kc) 来评价性能。

8 结果与讨论

8.1 研究 1——NR 胎面

图 1—5 示出了 NR 胎面中 ITB 相对于 3 种通用胎面炭黑在胶料和轮胎中预测性能的对比。就 N110, N115 而论, ITB 提供了预期的补强作用 (相同的静态和弹性模量、拉伸强度和硬度)。从中还可看出, ITB 比 N110, N115 具有稍高的回弹性和较低的滚动阻力, 说明 ITB 具有滞后性能较低的优点。

Kainradl 和 Kaufman 首先把载重子午线轮胎胎面的生热和它们的 E'' 联系起来。在此基础上, ITB 的生热应与 N110 和 N121 相近似, 而大大低于 N115 (见图 3)。这些补强和

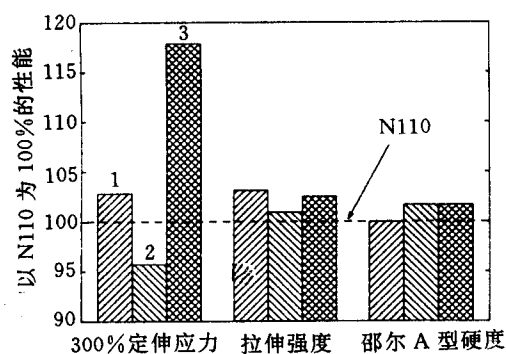


图1 NR胎面的补强性能

1—CD-241; 2—N115; 3—N121

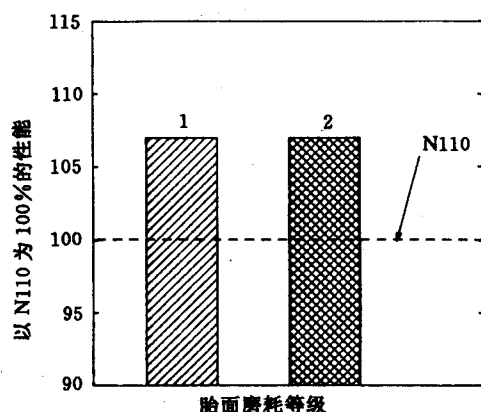


图4 NR胎面改进的裤形撕裂性能

1—CD-241; 2—N121

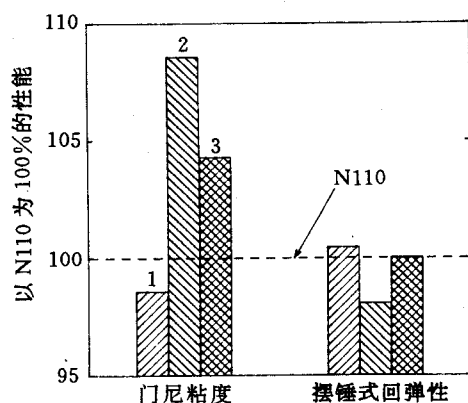


图2 NR胎面胶料的粘度和回弹性

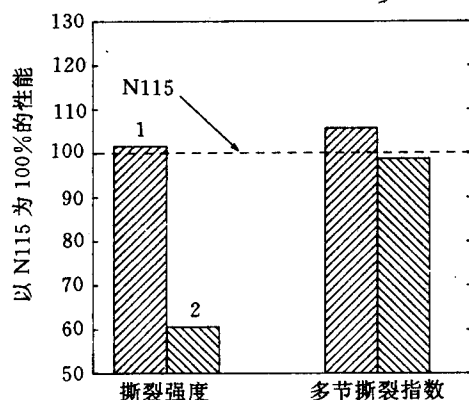


图5 NR胎面的耐磨性

相同)。它们在 165℃ 时的流变仪硫化速率 (t_{90}) 也都相同。

ITB 胶料的门尼粘度最低 (69 个单位), 这种较低的响应意味着胎面胶料加工性能将不会因一般级别炭黑被这种新的胎面炭黑取代而受到不利影响。

ITB 比 N121 具有较低的模量 (静态模量和弹性模量) 和硬度, 相匹敌的拉伸强度和稍高的滞后损失。ITB 胎面胶料的撕裂强度和耐磨性能提高。由图 4 可见, ITB 的撕裂强度等于 N115, 而比 N121 大得多。就多节撕裂指数来说, 它们又都相同。

由图 5 可见, ITB 的耐磨性能与 N121 相同, 而大大高于 N110。众所周知, N115 的耐磨性与 N110 相同。

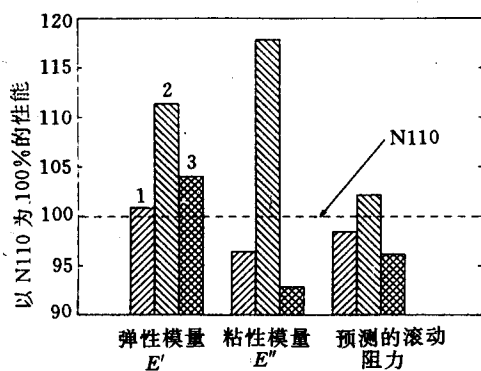


图3 NR胎面的动态性能

滞后响应也与前面讨论过的结构-微孔关系相一致。

这些胎面炭黑胶料的扯断伸长率都在 560%—607% 之间 (ITB 为 591%, 与 N110

根据上面讨论证明,CD-2041 预测的性能超过 TBS/RT 使用的一般胎面炭黑,表现在它具有较好的撕裂性能和胎面耐磨性,较低的生热和滚动阻力。

8.2 研究 2——NR/BR 胎面

图 6—11 示出了在 NR/BR 胎面中,CD-2041 与 N110, N115, N121 和 N234 在胶料中和轮胎中预测性能的对比。补强性能和回弹性见图 6 和 7。由图可见,ITB 的性能与研究 1 中 NR 配方讨论的趋势一致。正如所预测的那样,与 N234 相比,ITB 具有较低的定伸应力和回弹值,相同的硬度和较高的拉伸强度。

这些炭黑胎面胶料的扯断伸长率都在 519%—634% 之间,ITB 为 580%,低于

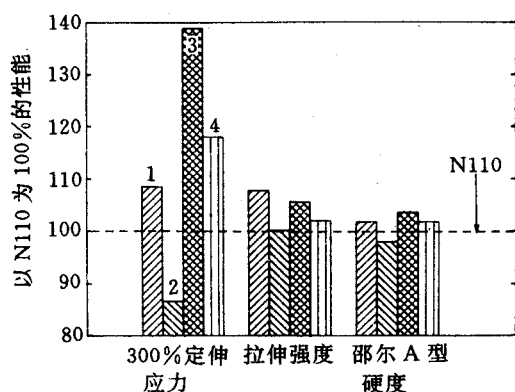


图 6 NR/BR 胎面的补强性能

1—CD-2041; 2—N115; 3—N121; 4—N234

(图 7—11 注同)

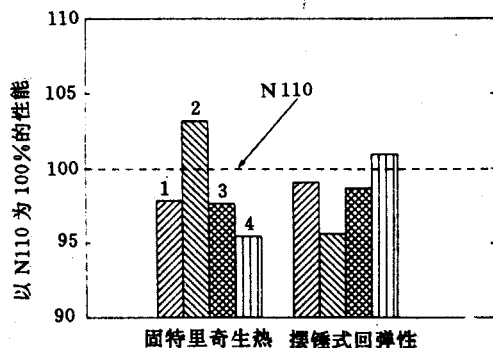


图 7 NR/BR 胎面的生热和回弹性

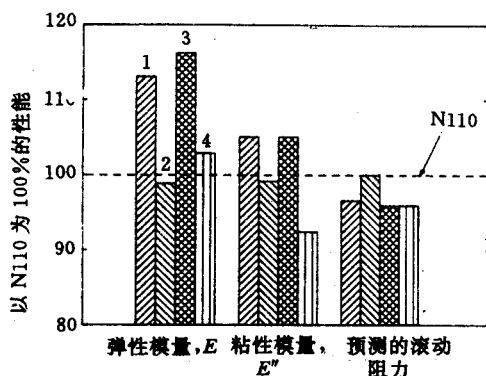


图 8 NR/BR 胎面的动态性能

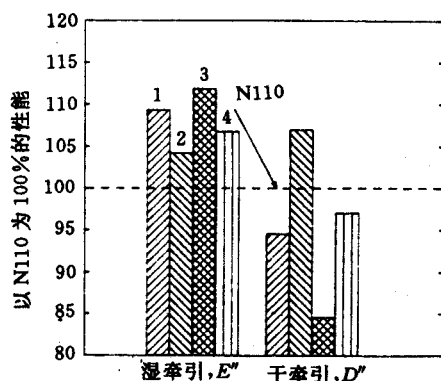


图 9 NR/BR 胎面的预测牵引性能

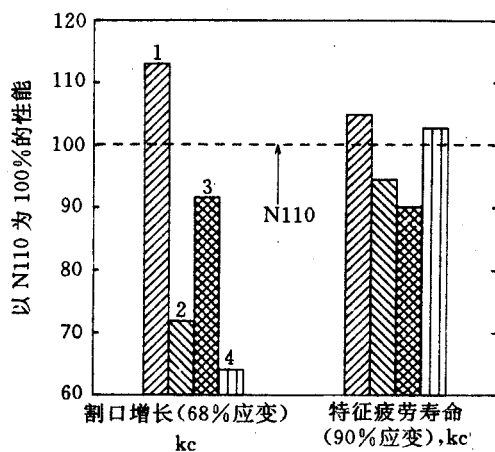


图 10 NR/BR 胎面的割口增长和疲劳性能

N110(590%)和 N115(634%)。而它们的流变仪硫化速率相近似。

相对滞后损失性能见图 7 和 8。由图可见,ITB 的生热和预测的滚动阻力均低于 N110 和 N115,与 N121 相同。而与 N234 相

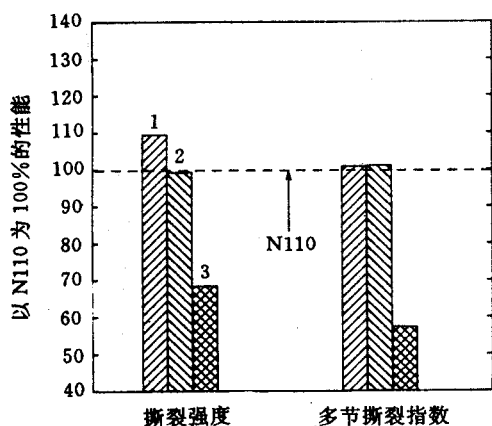


图 11 NR/BR 胎面的裤形撕裂性能

比, ITB 的生热稍高, 预测的滚动阻力几乎相同。

本配方的 ITB 与 N110 相比, 其弹性模量高于研究 1 中 NR 胎面配方的弹性模量, 与 N121 接近。N234 的 E' 与 N110 与 N115 接近。这些胎面炭黑在本配方中的粘性模量与在 NR 配方中的较近似。ITB 的 E'' 比 N110, N115 和 N234 稍高, 而与 N121 相近。

预测的 ITB 牵引性能见图 9。其湿牵引性能与 N121 相近, 稍高于 N110, N115 和 N234; 其干牵引性能的预测值低于 N110, N234 和 N115, 而高于 N121。

在研究 2 中, 使用孟山都疲劳至损坏测试仪进行疲劳和割口增长测量(见图 10), 疲劳寿命与胎面炭黑的滞后性不相关。ITB 的特征疲劳寿命与 N110 和 N234 相近, 高于 N115 和 N121。由图可见, ITB 的抗割口增长优于所有胎面炭黑。

在裤形撕裂性能方面, ITB 的撕裂强度稍高于 N110 和 N115, 而大大高于 N121(见图 11)。多节撕裂指数也有同样的趋向。

9 结论

为满足改善载重汽车/公共汽车用钢丝帘线子午线轮胎胎面磨损、降低滚动阻力和

生热、提高撕裂强度的特殊需要, 开发了一种新的胎面炭黑 CD-2041。它具有 N100 的细粒子水平, 较低的微孔区, 结构可与 N110 和 N115 相匹敌。

CD-2041 在 NR 和 NR/BR(65/35) 两种载重轮胎胎面胶料中相当于一般的 N100 和 N200 系列; 在非充油 NR 配方中, 填充 50 份 CD-2041 炭黑的胶料相当于同样填充量的 N110, N115 和 N121 的胶料; 在充油 25 份的 NR/BR 胶料中, 填充 60 份 CD-2041 的胶料相当于同样填充量的 N110, N115, N121 和 N234 的胶料。然而, 在弹性体并用中, NR 相大于 49.5% 的胎面炭黑更可取。这种分布通过单独制备两种母炼胶然后再将它们共混而获得。

对两种胎面配方的研究证明, CD-2041 (相对于 N110, N115 和 N121) 能够提高撕裂强度, 降低滚动阻力、生热和门尼粘度, 保持合格的应力-应变和硬度水平。

在 NR 胎面配方中, CD-2041 的胎面磨损等级比 N110 好, 与 N121 相当; 在 NR/BR 胎面配方中, CD-2041 的抗疲劳和抗割口增长优于 N110, N115, N121 和 N234。不管怎样, 在 NR/BR 配方中, CD-2041 胶料的湿牵引性能优于 N110, 与 N115 和 N234 相当, 与 N121 接近。预测的干牵引性能优于 N121, 与 N234 相当, 而低于 N110 和 N115。

虽然本文讨论了 NR 和 NR/BR 的胎面胶料, 在其它 SR 中使用 CD-2041, 也会取得同样的性能改进。但就 N110, N115 和 N121 而言, 建议 CD-2041 的独特性能应用于载重汽车轮胎胎面, 以及高性能轿车轮胎、赛车轮胎和载重汽车轮胎翻新胶料。

参考文献(略)

译自英国 "Tire Technology International 1995", P48—53