

白炭黑在轿车轮胎胎面胶中的应用

L. R. Evans *et al.* 著 曾泽新编译 涂学忠校

沉淀法白炭黑与炭黑并用已用于改善轿车和载重车轮胎胎面胶的性能。例如在 NR 载重轮胎胎面中,使用等量的白炭黑和炭黑提高了抗割口和崩花掉块性能。使用双官能有机硅烷偶联剂时,可以填充较高用量的白炭黑而不严重损害生热和胎面磨损性能^[1]。ESBR/BR 并用的轿车轮胎胎面,使用硅烷偶联的白炭黑直接替代 50 % 的炭黑时,滚动阻力下降约 25 %,而保持了湿、干路面上的牵引性^[2]。用偶联的白炭黑替代高达 60 % 的炭黑时,改善了轮胎在冰路面上的牵引性,降低滚动阻力 18 %,同时保持了相当于 OENR/BR 轿车轮胎的湿牵引性能和胎面磨损性能^[3]。

轿车轮胎胎面已使用白炭黑作为主要补强填充剂。一种填充 60 份白炭黑的 ESBR 胶料,当使用有机硅烷偶联剂时,其实验室磨损和轮胎道路磨损指数与填充炭黑的胎面相当^[4,5]。增加硅烷偶联剂用量,道路磨损指数提高。添加硅烷对填充炭黑胎面的道路磨损指数没有影响^[4]。用溶聚高乙烯基 SBR/BR 并用,填充 80 份白炭黑和添加相当于白炭黑用量 8 % 的硅烷偶联剂制备的全天候、高性能轿车轮胎胎面,与填充炭黑的胎面相比较,提高了湿牵引、雪地牵引性能,降低了滚动阻力,同时保持了磨损里程^[6]。轮胎性能的改善与白炭黑用量有直接关系,不使用炭黑获得的结果最好。

本研究考察了在模拟全天候轿车轮胎胎面^[6]的使用中与市售产品具有同样表面积的可分散沉淀法白炭黑的情况^[7]。与以前制备轮胎胎面^[2,4]使用的商品沉淀法白炭黑以及与这两种沉淀法白炭黑具有类似初始粒

径的炭黑进行了对比。研究了用与不用硅烷偶联剂制备的胶料的性能。

1 实验

白炭黑 1 和 2 分别是 PPG 工业公司生产的无粉尘块状商品沉淀法白炭黑 Hi-Si 243 LD 和 Hi-Si 1 EZ,见图 1。测定白炭黑性能采用的试验方法列于表 1。在用不同方法处理后,通过显微镜检测测定白炭黑的

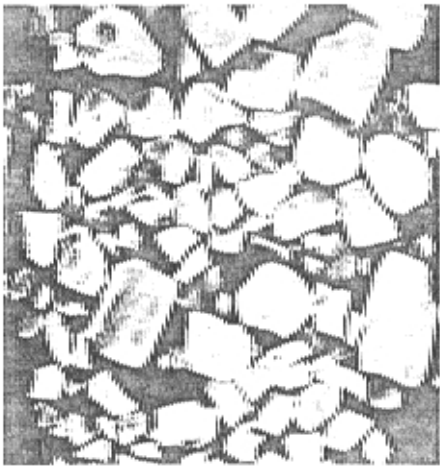


图 1 颗粒沉淀法白炭黑

表 1 白炭黑物理性能测试方法

试验	方法	分析的性能
BET 氮吸收 (单点)	ASTM D3037 -92(改进型)	表面积
CTAB 吸收	NFT 45 -007(1987)	表面积
pH 值	ASTM D1512 -90	
DBP 吸收	ASTM D2414 -92	
汞孔隙度	ASTM D4284 -83	总孔隙表面积 中间孔径 平均孔容积
透射电子显微镜	ASTM D3849 -80 (改进型)	聚集体平均投影面积

分散性。处理方法如下:在甲醇/水(50/50)溶液中用超声波处理 1 % 的白炭黑,混入加与不加硅烷偶联剂的典型白炭黑填充的轿车轮胎胎面胶料中^[7,9],用计数仪放出型毫微秒(超高频)示波器 MultiMode AFM 拍摄了白炭黑表面的原子力显微镜照片。

典型的胎面胶料配方列于表 2,其胶料混炼采用实验室密炼机用两段法进行,加料顺序如表 2 所示。标准的混炼周期是经实验制定出来的,以保证在二段混炼后,所有类型白炭黑分散良好。胶料试样在 160℃下硫化至 t_{90} 加适当的模型滞后时间。除了对裤形撕裂进行了改进以便不用织物衬背外,其余试验均采用 ASTM 和 ISO 标准试验方法进行。测定了胶料的物理性能,见表 3^[10,11]。用 RDAII 力学频谱仪测定动态性能。使用平行板几何形状试样在 2 %应变下获得 0~70℃的温度扫描曲线;对于 -40~10℃的曲线,使用矩形几何形状的扭转试样。

表 2 胶料配方						份
组 分	胶料 B	1 ¹⁾	1C ²⁾	2 ²⁾	2C ²⁾	
BR 1207	25	25	25	25	25	
SBR 1215	75	75	75	75	75	
沉淀法白炭黑	0	65	65	65	65	
炭黑 N339	71.5	0	0	0	0	
炭黑 N330 ³⁾	0	6.5	0	6.5	0	
偶联剂 X50S ⁴⁾	0	0	13	0	13	
加工油 Sundex 8125	25	25	25	25	25	
硬脂酸	2	2	2	2	2	
石蜡 Sunolite 240	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
抗氧剂 Wingstay 100	2	2	2	2	2	
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
促进剂 Santocure NS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
促进剂 DPG	2	2	2	2	2	

注:1)白炭黑 1:BET 氮吸附表面积为 152m²·g⁻¹,汞孔隙直径为 32.4nm;2)白炭黑 2:BET 氮吸附表面积为 167m²·g⁻¹,汞孔隙直径为 26.6nm;3)在不加偶联剂的白炭黑填充的胶料中加入 6.5 份炭黑 N330;4)在偶联的白炭黑胶料中加入 13 份偶联剂 X50S,不加炭黑 N330。

2 白炭黑的性能

表 4 列出了研究的两种沉淀法白炭黑的

表 3 测量胶料性能的测试方法和设备		
胶料性能	测试方法	设 备
混炼能	功率积分	Brabender 2105
硫化特性	ASTM D2084 —92	孟山都 MDR 2000
屈挠疲劳	ASTM D813 —87	德墨西亚
回弹值	ISO 4662 —1986	Zwick 5109
硬度	ASTM D2240 —91	Zwick 5109
应力应变	ASTM D412 —87	Instron 4204
磨损	ASTM D2228 —88	皮克磨耗机
撕裂强度	PPG CD-25 —43	Instron 420

物理性能。白炭黑 2 易于在通用非极性烃橡胶中分散,与目前在补强轮胎胶料中使用的商品沉淀法白炭黑具有同样的表面积。其特点是用汞孔率计测量时^[12],孔径比白炭黑 1 的稍小,分布较均匀(见图 2)。

为了打破附聚体结构,用超声波处理白炭黑 1 和白炭黑 2 的甲醇/水(50/50)溶液,获得了沉淀法白炭黑的聚集体结构。图 3 表明,白炭黑 1 聚集体的初级粒子比白炭黑 2 聚集体的初级粒子稍大(图 3 和 4)。白炭黑 1 聚集体结构的粒径范围约为 400nm,而白炭黑 2 的则较小。通过聚集体投影面积的测定,证实了这些观测结果,见表 4。白炭黑 1 聚集体的投影面积比白炭黑 2 的约大 50 %。这些结果也与用原子显微镜测量的结果相一致^[7],见图 5 和 6(图不清楚,略)。

在填充白炭黑的典型胎面胶胶料中,白炭黑 1 和 2 的分散测量值(见图 7 和 8)表明,胎面胶断面放大 487 倍记录到的光学显

表 4 白炭黑的物理性能		
性 能	白炭黑 1	白炭黑 2
表面积/ m ² ·g ⁻¹		
BET 法(单点)	152	167
CTAB 法	146	153
DBP 吸油值/ mL·(100g) ⁻¹	205	182
105℃加热减量/ %	5.5	5.4
pH 值(5 %溶液)	6.9	6.7
汞孔隙度		
表面积/ m ² ·g ⁻¹	147	176
孔径/ nm	32.1	26.6
孔容积/ cm ³ ·g ⁻¹	2.71	1.67
平均聚集体投影面积/ nm ²	9 500	3 500

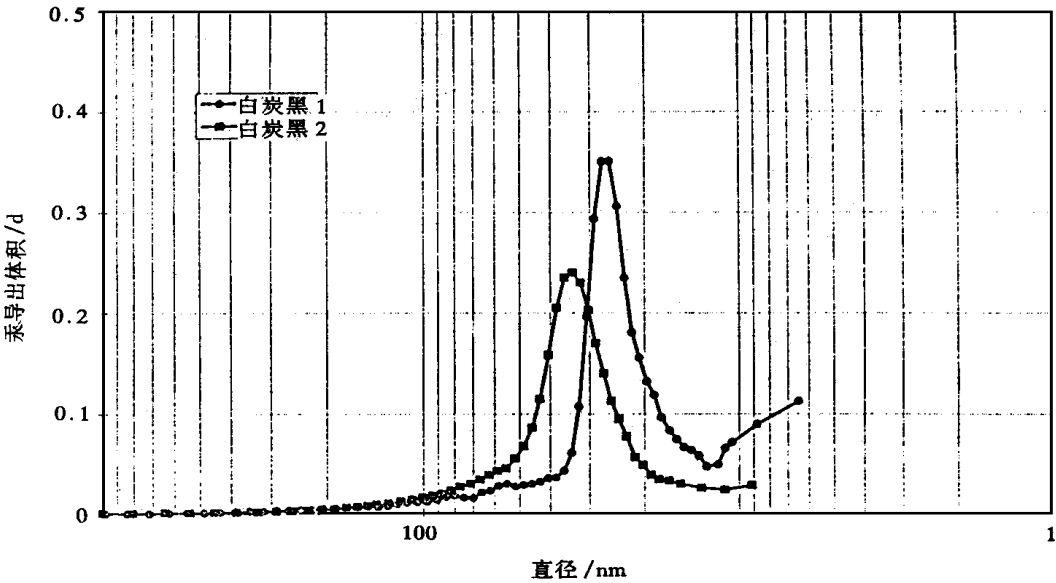


图 2 白炭黑 1 和 2 汞导出体积与白炭黑孔径的关系

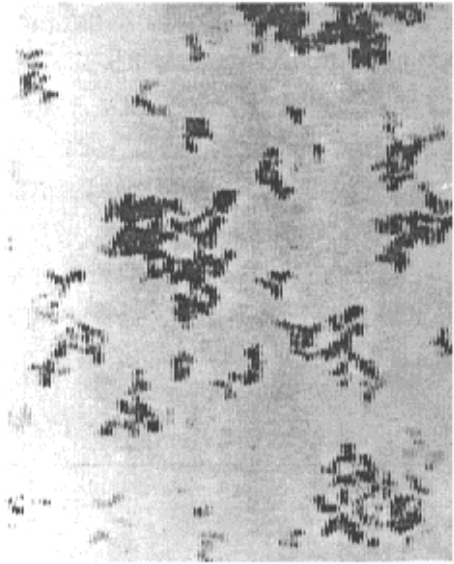


图 3 在甲醇/水溶液中分散的白炭黑 1 的透射电子显微镜照片

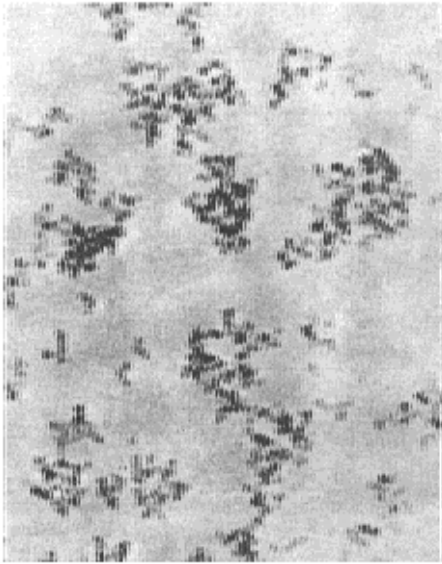


图 4 在甲醇/水溶液中分散的白炭黑 2 的透射电子显微镜照片

微照片中,聚集体的粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的分别占约 6 %和 1 %。对较易分散的白炭黑 2,在胶料中使用硅烷偶联剂不会提高分散性。对使用白炭黑作为主要填充剂的商品轮胎胎面进行同样的分析表明,白炭黑附聚体直径大于

$1\mu\text{m}$ ^[8]的约占 1.5 %。因此,白炭黑 2 具有高分散的特点^[13,14]。

3 物理性能

为了单独评估胶料中使用易分散白炭黑

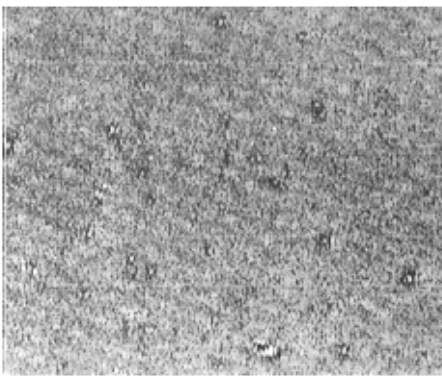
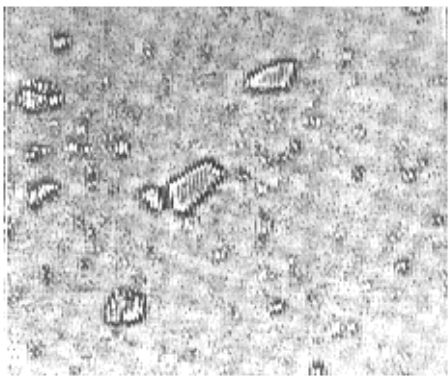


图 7 在填充白炭黑胶料中分散的白炭黑 1 的光学显微镜照片

图 8 在填充白炭黑胶料中分散的白炭黑 2 的光学显微镜照片

2 的潜在优点和使用偶联剂的影响,对加与不加硅烷偶联剂 X50S 的填充白炭黑的典型轿车轮胎胎面胶进行了评价。为了维持与使用 X50S 偶联剂制备胶料时,相同的总填充剂用量,加入了 6.5 份炭黑 N330。为了对比,选用炭黑 N339 作为对比填充剂,因为 N339 的粒子大小与白炭黑 1 和 2 的相近似。

使用不加硅烷偶联剂的白炭黑替代炭黑 N339,对胶料的焦烧安全性、扯断伸长率和

抗割口增长非常有利,但是对胶料的 M_L , t_{50} 和 t_{90} 不利。与炭黑对比胶料相比,胶料的 M_H , 23 和 100 °C 下的硬度和 20 % 定伸应力增大,而 100 % 定伸及更大定伸下的应力下降,见表 5^[8,9]。表 5 示出的结果还表明,与白炭黑 1 相比,白炭黑 2 具有下列几大潜在的优点: t_{50} 和 t_{90} 缩短,在 100 °C 下的硬度、拉伸强度和 300 % 定伸应力增大。

在填充白炭黑的胶料中,采用硅烷偶联

表 5 胶料的物理性能					
性 能	对比 B	填充白炭黑		偶联的白炭黑	
		1 ¹⁾	2 ²⁾	1C ¹⁾	2C ²⁾
M_L / dN · m	3.35	8.16	9.61	3.65	3.85
M_H / dN · m	18.55	27.53	28.43	25.50	27.19
t_{50} / min	1.37	2.85	2.31	1.96	2.90
t_{50} / min	2.16	6.21	4.00	3.29	8.10
t_{90} / min	3.00	24.61	19.46	4.98	12.93
硬度					
23 °C	62	66	66	72	69
100 °C	58	70	74	73	71
回弹值/ %					
23 °C	45.8	43.2	43.6	44.2	44.0
100 °C	65.2	63.2	64.3	66.6	65.8
拉伸强度/ MPa	19.4	19.3	22.7	21.3	24.0
扯断伸长率/ %	437	831	861	449	499
20 % 定伸应力/ MPa	0.76	0.86	0.81	1.09	0.94
100 % 定伸应力/ MPa	2.68	1.27	1.11	2.91	2.16
300 % 定伸应力/ MPa	13.16	3.70	4.32	12.65	11.63
$R_{300/100}$	4.91	2.91	3.89	4.35	5.38
割口增长 (36kc)/ mm	损坏	5.7	6.0	15.8	19.5

注:1) 白炭黑 1: BET 氮吸附表面积为 152m² · g⁻¹, 汞孔隙直径为 32.4nm; 2) 白炭黑 2: BET 氮吸附表面积为 167m² · g⁻¹, 汞孔隙直径为 26.6nm。

剂有利于降低用动模流变仪 ML 值量度的加工粘度,缩短 t_{50} ,提高在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的硬度和所有定伸下的应力。然而使用硅烷偶联剂使得因使用白炭黑而大幅度改善的扯断伸长率和抗割口增长性明显下降。胶料的 M_H , 23 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的硬度、 20% 定伸应力和抗割口增长值比填充炭黑的对比胶料高,见表 5。

4 动态性能

表 6 列出了胎面胶的动态力学性能。用来预测轮胎在冰面上牵引性能、湿路面上牵

引性能和滚动阻力的 -30 和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\text{tg}\delta$ 值表明,使用沉淀法白炭黑替代炭黑 N339,在冰面和湿路面上的牵引性能都获得重大改善。含白炭黑的胎面胶滚动阻力较高,但是它在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的滞后损失值 G'' 大大低于填充炭黑 N339 的对比胎面胶。图 9 是 5 种胎面胶 $\text{tg}\delta$ 值与温度关系的曲线图,这 5 种胎面胶分别是:①用 71.5 份炭黑 N339 制备的胎面胶 B;②胎面胶 1,填充白炭黑 1 的典型填充白炭黑胎面胶;③胎面胶 1C,填充硅烷偶联白炭黑 1 的典型胎面胶;④胎面胶 2,填充

表 6 胶料动态性能

性 能	对比 B	填充白炭黑		偶联的白炭黑	
		1 ¹⁾	2 ²⁾	1C ¹⁾	2C ²⁾
G' / MPa					
- 30 $^{\circ}\text{C}$	68. 12	52. 38	57. 21	54. 15	64. 13
0 $^{\circ}\text{C}$	36. 10	9. 34	10. 02	10. 18	11. 14
60 $^{\circ}\text{C}$	20. 85	2. 51	2. 62	3. 05	2. 83
G'' / MPa					
- 30 $^{\circ}\text{C}$	20. 80	28. 31	25. 22	29. 49	27. 06
0 $^{\circ}\text{C}$	7. 29	3. 62	3. 91	3. 89	4. 49
60 $^{\circ}\text{C}$	2. 95	0. 74	0. 82	0. 90	0. 98
$\text{tg}\delta$					
- 30 $^{\circ}\text{C}$	0. 305	0. 512	0. 440	0. 544	0. 586
0 $^{\circ}\text{C}$	0. 202	0. 387	0. 390	0. 382	0. 403
60 $^{\circ}\text{C}$	0. 142	0. 297	0. 313	0. 295	0. 307

注:同表 2。

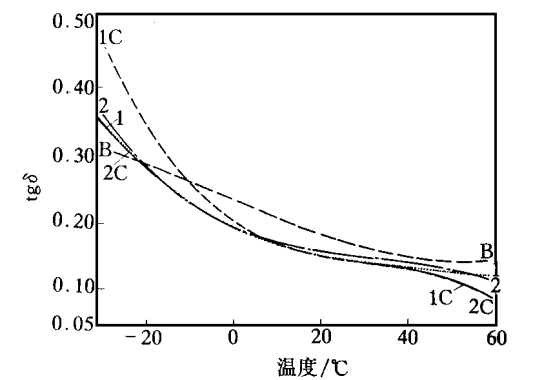


图 9 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

—含 65(原文如此,应为 71.5 —编者)份炭黑 N339 的胎面胶;1—含白炭黑 1 的填充白炭黑胎面胶;2—含白炭黑 2 的白炭黑填充胎面胶;1C—含白炭黑 1 填充白炭黑加硅烷胎面胶;2C—含白炭黑 2 填充白炭黑加硅烷胎面胶

易分散的白炭黑 2 的典型填充白炭黑胎面胶;⑤胎面胶 2C,填充易分散的白炭黑 2 的典型硅烷偶联填充白炭黑胎面胶。

5 轮胎胎面性能

为了根据实验室胶料试验获得的有关动态粘弹性测定的能量损失函数预测轮胎性能特点,利用表 7 公式进一步分析了动态数据^[6,7]。表 8 中不含偶联剂的填充白炭黑胶料的结果表明,与炭黑对比胶料相比,使用沉淀法白炭黑明显提高了预测的轮胎湿牵引性,同时还降低了预测的轮胎滚动阻力。采用变形指数值 0.8 为 G^* 指数,因为这个值可以对在标准充气压力和负荷下的轿车轮胎

表 7 预测轮胎性能公式

特征性能	动态性能	温度/ °C
湿牵引性	$G'' (G^*)^0$	0
干牵引性	$G'' (G^*)^{1.8}$	0
冰面牵引性	$1/ G^*$	- 30
转向系数	G^*	60
滚动阻力	$G'' (G^*)^{0.5\sim 1.1}$	60

提供最大相关系数(0.99)^[17]。使用白炭黑得到的轮胎干牵引性和转向系数确定比较低。

表 8 预测填充白炭黑胶料的轮胎性能

特征性能	对比 B	填充白炭黑		偶联的白炭黑	
		1 ¹⁾	2 ²⁾	1C ¹⁾	2C ²⁾
湿牵引性(×10 ⁵)	1. 27	4. 57	4. 31	3. 74	3. 61
干牵引性(×10 ⁻⁷)	1. 75	0. 89	0. 88	1. 03	1. 16
冰面牵引性(×10 ⁻⁸)	1. 40	1. 53	1. 40	1. 26	1. 44
转向系数(×10 ⁶)	2. 10	0. 51	0. 49	0. 58	0. 89
滚动阻力 ³⁾	4. 09	2. 25	2. 02	2. 08	2. 05

注:1) ,2)同表 2;3)使用 $G'' (G^*)^{0.8}$ 计算。

6 结语

对填充易分散的、孔径较小且均匀的沉淀法白炭黑和普通沉淀法白炭黑的典型轿车轮胎胎面胶的物理和动态性能进行了测定,结果表明不管使用偶联剂与否其补强效果相当。与含炭黑 N339 的胶料相比,不管使用硅烷偶联剂与否,含白炭黑胎面胶在 0 °C下的 tgδ值较高,预示其湿牵引性获得改善。根据已公布的可使用实验室结果预测胎面胶

结果表明,使用硅烷偶联剂与它们各自填充白炭黑的胶料相比,预测的轮胎湿牵引性能稍有降低,对预测的滚动阻力没有明显影响。一个有意义的结果是,白炭黑 2 使用硅烷偶联剂,与偶联的白炭黑 1 相比,大大提高了预测的轮胎转向系数。Chakravarty 等^[1]证实,使用硅烷可以填充较高用量的白炭黑,而对载重轮胎的生热和胎面磨损性能无明显损害。

的公式,当白炭黑与硅烷偶联剂一起使用时,预测的转向系数高于仅含普通白炭黑的胎面胶。胎面中使用沉淀法白炭黑,不管使用偶联剂与否都可降低滚动阻力,提高预测的湿牵引性能。

参考文献(略)

译自美国“Rubber & Plastics News 1995 Technical Yearbook”,P62~67

子午线轮胎技术

美国《橡胶世界产品新闻》1996 年 214 卷 7 期 21 页报道:

Tire Technologies 公司能够提供整套子午线轮胎技术服务,其中包括新厂房设计、新品种轮胎设计、胶料配方研制、轮胎结构设计、生产工艺制定、质量控制及产品检测等。

该公司的业务主要面向轮胎市场和销售行业,为批发商和零售商提供他们所需要的世界范围内的轮胎品种、质量和价格行情。

该公司了解亚洲(如中国)和拉美等地区轮胎厂生产的产品品种,他们还掌握各生产厂家的轮胎型号、质量和生产能力等有关资料。这些资料可供顾客确定具备与定货需求相适应的国外生产厂家。当生产厂家的产品种类和质量不符合销售商的定货要求时,该公司向生产厂家提供必要的产品或生产技术,以确保销售商的要求得到满足。

(储 民译 涂学忠校)