

炭黑对轮胎胎侧胶黑度的影响

谢 斌

(双钱集团股份有限公司 载重轮胎分公司, 上海 200245)

摘要:研究炭黑品种和用量对轮胎胎侧胶黑度的影响。结果表明:在胎侧胶的常用炭黑中,当炭黑用量相同时,黑度大小顺序依次为:N375,N326,N330,N660;在全天然橡胶(NR)或 NR/顺丁橡胶(50/50)配方中,当炭黑用量为 46 份时,胎侧胶的黑度达到最大值;通过调整生产配方,在保证性能的同时可以提高胎侧胶的黑度。

关键词:炭黑;轮胎;胎侧胶;黑度

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)03-0169-06

轮胎是许多部件的组合物,每一个部件都有其独特的功能,然而所有功能又协同一致产生理想的轮胎整体性能。黑胎侧的主要功能是保护胎体部件免受物理和化学侵袭,同时它还是轮胎中最易引起视觉形象的部位,因此其外观质量十分重要。

目前,研究使胎侧保持黑色的方法主要有两种:一种是开发非污染型抗臭氧剂来替代对苯二胺类防老剂;另一种是开发和应用抗臭氧聚合物。

本工作则从另外一个方面着手,研究炭黑品种和用量对轮胎胎侧胶黑度的影响。

1 试验方法简介

在物理学中黑度是指物体的实际辐射力与同温度下绝对黑体的辐射力之比值。而在本文中黑度的含义类似于涂料中的黑度,是指肉眼对黑色程度的感觉。在涂料中对黑度的评价方法有目测和测色仪测定^[1]两种。目测比较是最简便的方法,即将遮盖力足够的待测样板和对比样板放在一起用肉眼在自然光或阳光下观察判别黑度和色相。据称,在阳光下更能辨别色相。但由于人的主观因素,每个人的感觉不一样,因此结果常有争议。

借鉴以上两种方法,为去除人工判断的不确定性,在本研究的初期,尝试使用炭黑着色度仪来

判断黑度的高低。但是发现有两个问题会造成测试结果波动很大,数据无法分析。①硫化后胶片黑度受模具表面处理情况影响极大。图1所示为用平板硫化模具得到的同一模腔的两片试样。左边为试样反面,右边为试样正面。试样正面的边缘和中间部位都可以明显地看到相同配方、相同硫化条件下得到的胶片黑度有很大差异。②炭黑着色度仪对试样要求极高,被测部位必须完全无缺陷,但硫化后胶片用肉眼就能发现各处色泽不一样,用炭黑着色度仪无法方便地得到各处黑度的平均值。



图1 模具表面处理对硫化胶黑度的影响

为解决以上两个问题,本工作进行了相应调整:①平板硫化时在胶片上贴一张涤纶纸同时硫化(如图2所示),当需要测试时再将涤纶纸撕下;②如图3和4所示,用扫描仪同时扫描几个试样后用photoshop中的色阶平均值来评价黑度的高低。

色阶是表示图像亮度强弱的指数标准,也就是色彩指数,在数字图像处理教程中,指的是灰度分辨率(又称灰度级分辨率或幅度分辨率)。图像

作者简介:谢斌(1983—),男,上海人,双钱集团股份有限公司载重轮胎分公司工程师,学士,从事橡胶与轮胎的研究开发工作。

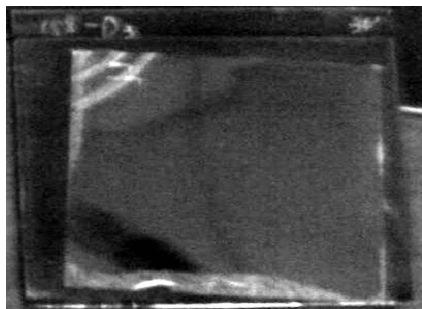


图2 平板硫化时在胶片上贴涤纶纸同时硫化

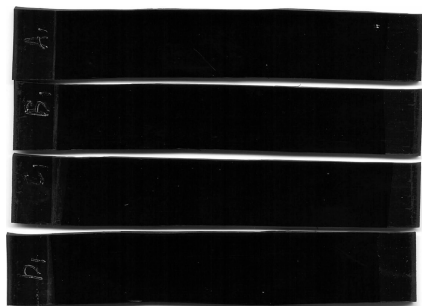


图3 扫描仪扫描后的试样实例

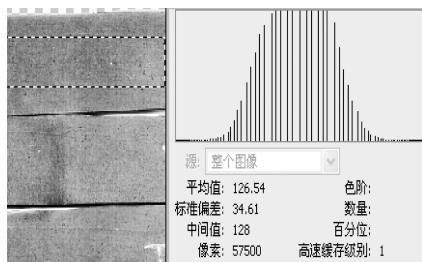


图4 photoshop 中的色阶平均值

的色彩丰满度和精细度是由色阶决定的。色阶指亮度,与颜色无关,但最亮的只有白色,最不亮的只有黑色。因此色阶越接近零,可近似认为黑度越高。

色阶图是一个直方图,用横坐标标注质量特性值,纵坐标标注频数或频率,各组的频数或频率大小用直方柱的高度来表示。可将各种类型的数据绘制成此图表。在数字图像中,色阶图是说明照片中像素色调分布的图表。软件中直接给出的色阶平均值可以方便地评价局部或整个试样的黑度。还可以通过调整色阶来拉大色阶的差距,并有意识地避开一些有明显缺陷的部位。在图像处理中,调整色阶实质就是通过调节直方图来调节不同像素值的大小,以改进图像的直观效果。比如原图像中差别很小,可以通过程序或软件将(12,12,12)与(13,13,13)的区别拉大成(2,2,2)

和(33,33,33),这样就能观察出图像中的细节了。

2 实验

2.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;顺丁橡胶(BR),中国石化集团上海分公司产品;炭黑 N326, N330, N375 和 N660,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,牌号 175Gr,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

2.2 配方

小配合试验配方:NR 100,氧化锌 3.5,处理芳烃油(TDAE) 9,硫黄 1.5,促进剂 NS 1,炭黑 变品种、变量。

大配合试验的生产配方:NR 50, BR 50, 炭黑 N330 50,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 4020 3,防护蜡 1.5,防老剂 RD 1.5, C₅ 树脂 2, TDAE 9,硫黄 1.85,促进剂 NS 1.05。

2.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;1.7 L 和 BB370 型密炼机、TSR450/TSR330 型辊筒式双螺杆挤出机,日本神户制钢公司产品;GK270 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;45 t 平板硫化机,上海虹口机器厂产品;HP Scanjet G2410 型扫描仪,中国惠普有限公司产品;Dispergrader 1000NT 型炭黑分散度仪,瑞典 Optigrade 公司产品;100S 型硫化仪和 T-10 型橡胶电子拉力试验机,美国孟山都公司产品;WPL-100 型橡胶疲劳龟裂试验机,江都市中艺试验机械厂产品;2MR-2RT 型臭氧老化试验箱,德国 Argentox 公司产品。

2.4 试样制备

2.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在 1.7 L 密炼机中进行,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、炭黑、氧化锌→压压砣 $\xrightarrow{120^\circ\text{C}}$ TDAE→压压砣 $\xrightarrow{135^\circ\text{C}}$ 提压砣,清扫→压压砣 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 排胶;二段混炼在 XK-160 型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通 4 次,下片。

2.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用两段混炼工艺进行混

炼。一段混炼在 BB370 型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砷压力为 0.6 MPa ,混炼工艺为:生胶、氧化锌、硬脂酸和防老剂等→压砷 $^{15\text{ s}}$ →提压砷→部分炭黑→压砷 $^{15\text{ s}}$ →提压砷→剩余炭黑→压砷 $^{20\text{ s}}$ →提压砷→TDAE→压砷 $^{30\text{ s}}$ →提压砷→排胶;二段混炼在 GK270 型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砷压力为 0.6 MPa ,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进

剂→压砷 $^{1\text{ min}}$ →提压砷→排胶。

2.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

3 结果与讨论

3.1 黑度试验

首先研究炭黑品种和用量对胎侧胶黑度的影响,在小配合试验配方的基础上对炭黑进行变量分析,炭黑变量配方及试验结果如表 1 所示。

表 1 炭黑变量配方及试验结果 I

项 目	配方编号															
	A1	B1	C1	D1	A2	B2	C2	D2	A3	B3	C3	D3	A4	B4	C4	D4
炭黑 N330 用量/份	20	30	40	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑 N326 用量/份	0	0	0	0	20	30	40	50	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑 N375 用量/份	0	0	0	0	0	0	0	0	20	30	40	50	0	0	0	0
炭黑 N660 用量/份	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	30	40	50
色阶	24.21	23.41	22.10	26.51	22.73	22.77	21.80	26.20	22.35	21.79	21.29	26.10	25.96	25.66	25.38	27.54
与 A1 配方相比																
色阶比例/%	100.0	96.7	91.3	109.5	93.9	94.1	90.1	108.2	92.3	90.0	87.9	107.8	107.2	106.0	104.8	113.8

从表 1 可以看出,在胎侧胶的常用炭黑中,黑度大小顺序依次为 N375,N326,N330,N660。而有趣的是,它与想像中炭黑填充量大黑度越大不同。当炭黑用量为 20~40 份时,确实是炭黑填充量越大,黑度越大,但当炭黑用量为 50 份时,黑度反而大幅下降。针对这一结果进行了简单的分析和研究。用肉眼观察发现,硫化后试样表面有一些细小的横纹,且炭黑用量越大,试样表面横纹越明显。用炭黑分散度仪对炭黑 N326 试样(如图 5 所示)的贴涤纶纸和未贴涤纶纸处进行 30 倍放大,结果如图 6 和 7 所示。

从图 6 可以看出,在贴涤纶纸处,当炭黑用量为 20~40 份时,炭黑的分散程度随炭黑用量的增

大而增大,但当炭黑用量为 50 份时炭黑的分散程度反而下降。在涂料中颜料分散程度不够或絮凝会造成黑度和着色力较低^[1]。在橡胶中也可能出现类似现象。从图 7 可以看出,在未贴涤纶纸处,随着炭黑用量的增大,硫化后胶片表面粗糙度受模具影响增大。这两种情况的叠加可能是炭黑用量与黑度之间的关系出现拐点的原因。

为验证炭黑用量与黑度之间的关系会在炭黑用量为 40~50 份时出现拐点,再进行一次小配合试验。炭黑变量配方及试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,在胎侧胶的常用炭黑中,黑度大小顺序依次为: N326, N330, N660/N326, N660。在全 NR 配方中约填充 46 份炭黑时,黑度达到最大值,继续填充炭黑,黑度反而有所下降。此次试验也说明如图 8 所示的原预想可能出现的大小粒径炭黑并用可以提高黑度的情况并不会出现。多种炭黑并用的胎侧胶黑度大约只是各种炭黑所能达到黑度的平均值。大小粒径炭黑并用在橡胶中的分散可能如图 9 所示。

分析其原因可能是靠机械剪切无法达到图 8 中的分散效果。炭黑粒子在胶料中的分散处于类似气体分子所占体积的状态。炭黑之间的距离与

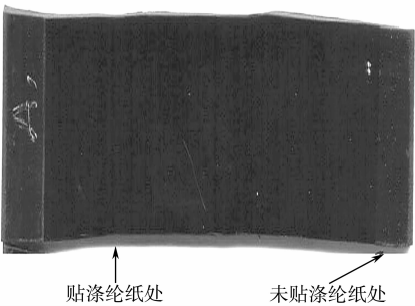
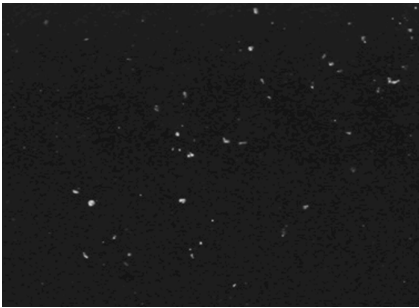
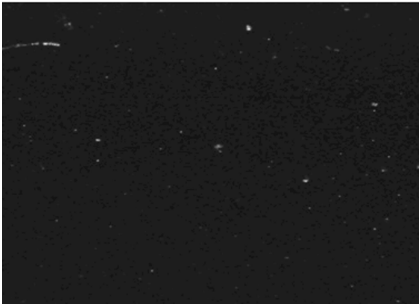


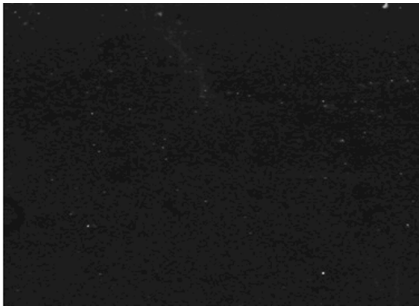
图 5 炭黑 N326 试样进行 30 倍放大处



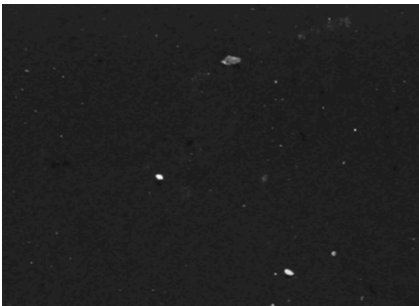
(a)20 份



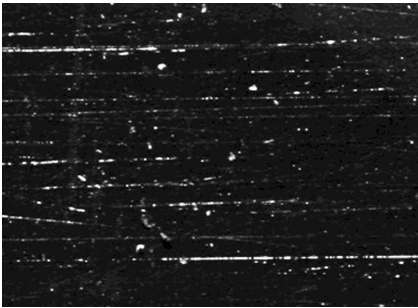
(b)30 份



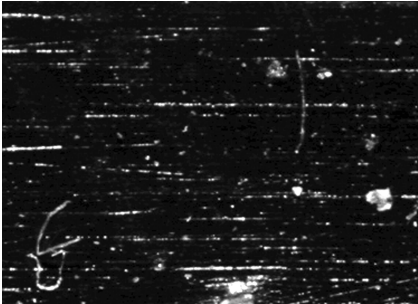
(c)40 份



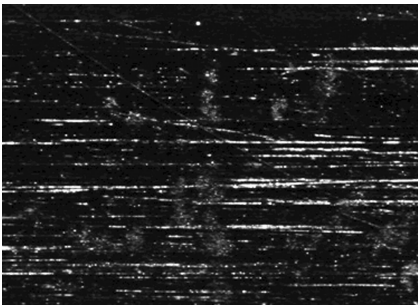
(d)50 份



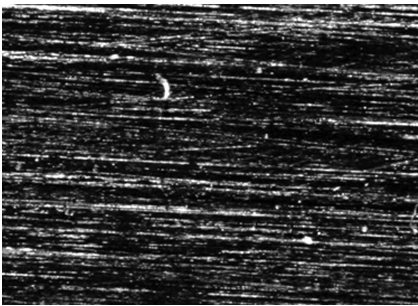
(a)20 份



(b)30 份



(c)40 份



(d)50 份

图 6 贴涤纶纸处炭黑 N326 试样放大 30 倍图像
炭黑粒子大小无关(如图 9 所示)。

考虑到有些胎侧胶配方会使用白炭黑,同样对白炭黑配方进行了试验。炭黑和白炭黑变量配方及试验结果如表 3 所示。

从表3可以看出:与未填充白炭黑相比,白炭

图 7 未贴涤纶纸处炭黑 N326 试样放大 30 倍图像
黑用量较大时,黑度略有减小;白炭黑用量较小时,黑度略有增大。这种差别几乎可以认为是试验误差所致,因此可以说使用白炭黑对黑度无太大影响。

前面的试验都是在全NR配方中进行的,最

表 2 炭黑变量配方及试验结果 II

项 目	配方编号															
	A1'	B1'	C1'	D1'	A2'	B2'	C2'	D2'	A3'	B3'	C3'	D3'	A4'	B4'	C4'	D4'
炭黑 N330 用量/份	42	44	46	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑 N326 用量/份	0	0	0	0	42	44	46	48	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑 N660 用量/份	0	0	0	0	0	0	0	0	42	44	46	48	0	0	0	0
炭黑 N660/N326 并用量/份	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21/21	22/22	23/23	24/24
色阶	24.32	22.69	22.64	22.87	23.32	22.74	22.52	23.18	27.17	26.84	27.49	27.26	24.82	24.43	24.36	24.53
与 A1' 配方相比																
色阶比例/%	100.0	93.3	93.1	94.0	95.9	93.5	92.6	95.3	111.7	110.4	113.0	112.1	102.1	100.5	100.2	100.9

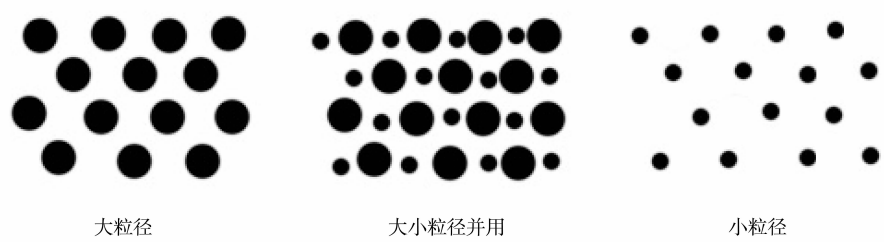


图 8 试验前猜想大小粒径炭黑并用的分散状态

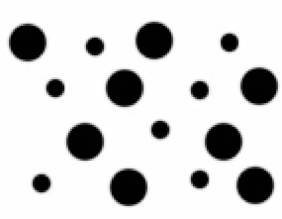


图 9 试验后猜想大小粒径炭黑并用的分散状态

后将小配合试验中的 100 份 NR 改为胎侧胶中常用的 50 份 NR 和 50 份 BR, 再进行一次炭黑 N375 和 N326 的变量试验。炭黑变量配方及试验结果如表 4 所示。

由于此次试验中每个试样的炭黑用量只相差 2 份, 且结果不单调, 不易分析, 因此按 4 阶多项式画出色阶与炭黑用量的关系曲线, 如图 10 所示。

从图10可以大致看出: 炭黑N375的黑度大

表 3 炭黑和白炭黑变量配方及试验结果

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
白炭黑用量/份	0	23	0	10
偶联剂 Si69 用量/份	0	2.3	0	1
炭黑 N326 用量/份	23	23	36	36
色阶	26.22	26.40	25.72	25.70
与 A 配方相比				
色阶比例/%	100.0	100.7	98.1	98.0

于炭黑 N326; 在 NR/BR(50/50)并用胶中, 炭黑填充量达到 46 份时, 仍会出现黑度最小值; 当炭黑填充量达到 52 份以上时, 黑度又开始有所减小。

3.2 大配合试验

综合以上试验结果, 对大配合试验的生产配方进行改进: 将 50 份炭黑 N330 改为 46 份炭黑 N375, 其他组分及用量不变。大配合试验结果如表 5 所示。

表 4 炭黑变量配方及试验结果 III

项 目	配方编号															
	A1"	B1"	C1"	D1"	E1	F1	G1	H1	A2"	B2"	C2"	D2"	E2	F2	G2	H2
炭黑 N375 用量/份	44	46	48	50	52	54	56	58	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑 N326 用量/份	0	0	0	0	0	0	0	0	44	46	48	50	52	54	56	58
色阶	79.99	75.11	77.27	74.56	76.42	76.13	74.71	75.66	81.08	80.21	79.16	80.20	81.79	79.73	81.24	81.15
与 A1" 配方相比																
色阶比例/%	100.0	93.9	96.6	93.2	95.5	95.2	93.4	94.6	101.4	100.3	99.0	100.3	102.3	99.7	101.6	101.5

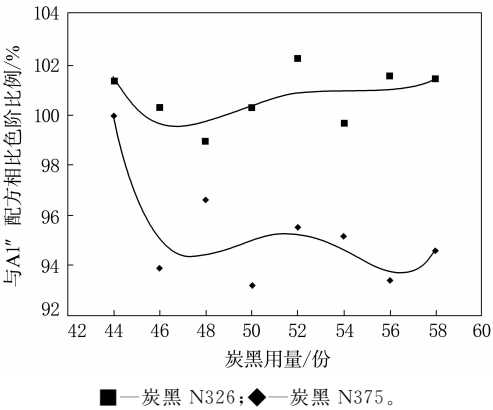


图 10 炭黑变量试验结果

从表 5 可以看出,试验配方胶料的各项物理性能均与生产配方胶料相当,且色阶降低(可近似认为黑度提高)7%左右。

4 结论

- (1)色阶越接近零,可近似认为黑度越大;用扫描仪扫描后在 photoshop 中的色阶平均值来评价黑度的大小,可以得到较好的效果。
- (2)在胎侧胶的常用炭黑中,当炭黑用量相同时,黑度大小顺序依次为: N375, N326, N330, N660。

表 5 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方	项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	61	55	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	55
门尼焦烧时间(125 ℃)/min			30 万次屈挠裂口	无	无
t ₅	20.22	17.38	压缩生热 ¹⁾ /℃		
t ₃₅	24.38	21.05	150 ℃×30 min	28.4	26.2
硫化仪数据(150 ℃)			150 ℃×45 min	28.5	27.1
M _L /(dN·m)	3.90	2.80	100 ℃×24 h 老化后		
M _H /(dN·m)	22.65	20.79	50%定伸应力/MPa	1.24	1.04
t ₁₀ /min	4.35	3.72	100%定伸应力/MPa	2.20	1.80
t ₅₀ /min	5.94	5.38	200%定伸应力/MPa	5.30	4.43
t ₉₀ /min	8.64	8.86	300%定伸应力/MPa	9.63	7.97
邵尔 A 型硬度/度	55	55	拉伸强度/MPa	11.63	10.93
50%定伸应力/MPa	1.17	1.03	拉断伸长率/%	343	385
100%定伸应力/MPa	2.00	1.70	拉断永久变形/%	5.00	5.67
200%定伸应力/MPa	4.80	4.23	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	33
300%定伸应力/MPa	9.10	8.00	30 万次屈挠裂口	无	无
拉伸强度/MPa	16.77	16.00	黑度		
拉断伸长率/%	459	489	色阶	22.2	23.9
拉断永久变形/%	8.33	7.67	色阶比例/%	92.9	100

注:1)冲程 (4.45±0.03) mm,试样承受预应力 (1.00±0.03) MPa,恒温室温度 (55±1) ℃;硫化条件为 150 ℃×30 min。

- (3)在全 NR 或 NR/BR(50/50)配方中约填充 46 份炭黑时,黑度达到最大值。
 - (4)多种炭黑并用时胎侧胶黑度约为各种炭黑所能达到黑度的平均值。
 - (5)使用白炭黑对胎侧胶的黑度无太大影响。
 - (6)通过调整生产配方中的炭黑品种及用量,
- 在保证性能的同时可以降低色阶(可近似认为提高黑度)7%左右。
- 参考文献:
[1] 徐宗器. 高黑度溶剂型黑漆的制备[J]. 上海涂料, 2008(11): 25-28.

收稿日期:2012-09-11

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》杂志

欢迎刊登广告