

白炭黑在典型胎侧胶料中的应用

——炭黑和聚合物种类及填料用量的影响

Larry R. Evans *et al.* 著 黄家明摘译 涂学忠校

本文的研究目的是用沉淀法白炭黑延长含不同炭黑和并用聚合物的胎侧胶料使用寿命和降低其滞后损失。做了一系列试验以确定沉淀法白炭黑对含不同炭黑的 NR/BR 典型黑胎侧胶料的作用,并测试了这些胶料的物理性能和抗臭氧性能。结果表明,使用高达 16 份的氮吸附值为 $145\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的沉淀法白炭黑制备的黑胎侧胶料,撕裂强度提高,抗割口增长性改善。胶料的滞后性能与配方中所用的总量直接相关。对含有补强和高补强炭黑的胶料,用沉淀法白炭黑部分代替炭黑能降低其滞后损失。进行了为研究沉淀法白炭黑在典型 EPDM/NR/BR 胎侧胶料中应用而设计的试验。指出,使用白炭黑后胶料的物理性能,特别是撕裂强度和抗割口增长性改善。

1 实验

胶料在实验室密炼机中用二段法混炼,加料顺序如表 1 所示。混炼胶料在二辊开炼机上下片,硫化特性用动模流变仪测试,除另有特别规定外,样品一般在 150°C 下用平板硫化机硫化,硫化时间为 $(t_{90} + 5)\text{min}$ + 适当的模具滞后时间。用来测试胶料物理性能的方法和仪器见表 2,臭氧老化后的试样用一套 1—10 级的标准照片来评价,其中 0 级表示无龟裂,10 级表示试样完全断裂前的龟裂。

试验数据用统计分析(SAS)、广义拉格朗日算子(GLM)、回归分析(REG)和方差分析(ANOVA)方法^[23]分析,以确定显著变化和响应并模拟响应表面。

表 1 胎侧胶料配方

组 分	用量,份
NR(CV60)	50
BR1220	50
炭黑	36—50
白炭黑	0—16
环烷加工油	10
硬脂酸	2
石蜡	1
6-ppd 抗臭氧剂	3
二芳基-ppd 抗臭氧剂	1
水合-三甲基喹啉	2
氧化锌	3
硫黄	1.8
促进剂 MOR	1

表 2 胶料性能的测试方法和仪器

胶料性能	测试方法	仪器
硫化特性	ASTM D2084—92	孟山都 MDR200
屈挠疲劳	ASTM D813—87	德墨西亚
回弹性	ISO 4662—1986	Zwick 5109
硬度	ASTM D2240—91	Zwick 5109
应力-应变	ASTM D412—87	Instron 4204
磨耗	ASTM D2228—83	皮克磨耗试验机
撕裂强度	PPG CD—25—43	Instron 4204
耐臭氧性	ASTM D3395—91	OREC 0900-664
	修改成包括开/关 周期 ^[6]	
动态性能	ASTM D2231—87	RDALL 流变仪 采用旋转同心剪切

用表 1 所示的 PPG(释注:原文如此,应

为 PPD)典型胎侧胶料配方^[14]来评价沉淀法白炭黑对各种不同炭黑胶料的影响,填料的总用量为 36 份。为确定各种填料对胶料物理性能的影响,炭黑、白炭黑或两种填料逐渐增量加入胶料中^[24]。

EPDM 试验胶料同表 3 所示的 R. T. Vanderbilt 橡胶手册^[25]上的典型轮胎胎侧胶料进行比较。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑对含不同炭黑胶料的影响

将表 4 所示的炭黑用于典型胎侧胶料(表 1)中,研究用沉淀法白炭黑代替不同炭黑对胶料物理性能的影响。白炭黑用 BET(1 点)法测试的氮吸附表面积(N_2SA)为 $147m^2 \cdot g^{-1}$,DBP 值为 $197mL \cdot (100g)^{-1}$ 。为保持试验胶料相同的体积,1 份炭黑约需 1.1 份白炭黑代替。50 份炭黑胶料的物理性能见表 5,含 42 份炭黑和 9 份白炭黑胶料的物理性能见表 6。比较表 5 和 6 的数据可以得出,9 份白炭黑代替 8 份炭黑可使胶料的扯断伸长率提高 13%—17%,撕裂强度提高 15%—83%,抗割口增长性提高 71%,耐臭氧龟裂性提高 24%,滞后损失(30℃下的 G'')降低

27%,而胶料的硬度、拉伸强度和 300%定伸应力均降低。为便于比较,所有数据均以 $\alpha=0.05, \beta=0.10$ 进行分析。

表 3 Vanderbilt 橡胶手册中的对比胎侧胶料配方

组 分	用量,份
NR(CV60)	50
BR1220	50
N330 炭黑	50
环烷加工油	10
磺酸加工助剂	2
硬脂酸	2
石蜡	3
6-ppd 抗臭氧剂	2
水合-三甲基喹啉	2
氧化锌	3
硫黄	1.75
促进剂 NOBS	1
合计	176.75

表 4 炭黑品种及性能

炭黑品种	DBP 值, $mL \cdot (100g)^{-1}$	$N_2SA(BET), m^2 \cdot g^{-1}$
N-220	112	121
N-330	102	80
N-351	120	73
N-550	117	41
N-660	91	34

表 5 含 50 份炭黑的胎侧胶料物理性能

性 能	N-220	N-330	N-351	N-550	N-660
$M_L, dN \cdot m$	3.2	2.4	2.7	2.3	1.8
$M_H, dN \cdot m$	20.2	18.5	19.4	17.5	16.2
t_{s2}, min	7.9	6.2	7.2	6.5	5.6
t_{90}, min	14.4	13.1	13.2	12.9	10.7
拉伸强度,MPa	25.7	25.0	25.7	21.4	19.7
扯断伸长率,%	633	580	567	601	573
20%定伸应力,MPa	0.7	0.7	0.7	0.6	0.5
300%定伸应力,MPa	8.4	7.6	11.0	7.5	7.3
硬度(23℃)	58	57	58	55	53
回弹值(23℃),%	54.2	56.2	57.0	60.1	67.6
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	11.9	8.7	9.6	16.0	9.2
割口增长(54000 次),mm	18.6	16.7	17.5	10.2	6.9
G' (2%,30℃),MPa	2.62	2.15	2.20	1.84	1.18
G'' (2%,30℃),MPa	0.42	0.27	0.22	0.22	0.10
耐臭氧等级(10d)	10	9.1	9.3	7.5	6.1

表 6 42 份炭黑和 9 份白炭黑并用的胎侧胶料物理性能

性 能	N-220	N-330	N-351	N-550	N-660
$M_L, dN \cdot m$	3.6	3.2	3.1	2.3	2.2
$M_H, dN \cdot m$	18.1	17.2	17.4	17.5	15.3
t_{e2}, min	7.0	6.6	6.8	6.5	5.9
t_{90}, min	14.5	13.9	13.6	12.9	12.7
拉伸强度, MPa	24.6	25.2	24.0	20.1	19.0
扯断伸长率, %	719	684	659	699	671
20%定伸应力, MPa	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5
300%定伸应力, MPa	6.1	6.8	7.6	6.0	5.4
硬度(23℃)	54	53	53	51	49
回弹值(23℃), %	53.0	54.6	55.0	62.3	65.0
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	15.8	11.2	11.2	18.4	16.9
割口增长(54000 次), mm	17.2	12.4	20.0	6.2	2.0
$G'(2\%, 30^\circ C), MPa$	2.36	1.70	1.60	1.41	1.01
$G''(2\%, 30^\circ C), MPa$	0.30	0.20	0.19	0.21	0.10
耐臭氧等级(10d)	8.5	7.9	8.2	7.9	5.6

表 7(略)概括了沉淀法白炭黑与炭黑加入到典型胎侧胶料中统计学上的不同响应。白炭黑和/或炭黑加入到炭黑的基本用量为 36 份的胶料中,胶料的撕裂强度、抗割口增长性、耐臭氧性和 G'' 分别见图 1—4。这些数据表明,沉淀法白炭黑在黑胎侧胶料中的应用提高了所有炭黑胶料的撕裂强度和抗割口增长性,改善了含补强 N-220, N-330 和 N-351 炭黑胶料的耐臭氧龟裂性。另外,沉淀法

白炭黑的使用也降低了胶料的滞后损失(由 2%应变的 G'' 测试)。虽然不存在预测降低滞后损失对轮胎性能影响的具体公式,例如 Futumara^[26,27] 报道的胎面胶料滞后损失对滚动阻力的影响,但是降低黑胎侧胶料滞后损失会节约燃料油,使用高补强炭黑的大型轮胎尤为如此。

2.2 白炭黑对 EPDM 并用胶料的影响

进行了确定添加沉淀法白炭黑对

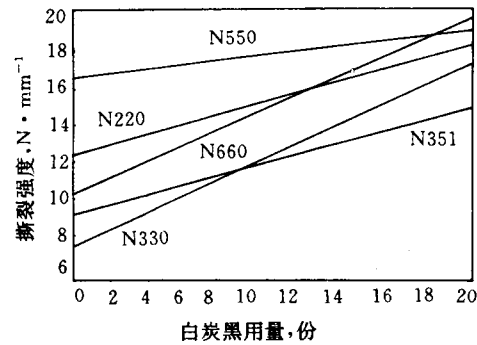


图 1 含炭黑胎侧胶料白炭黑用量与撕裂强度的关系

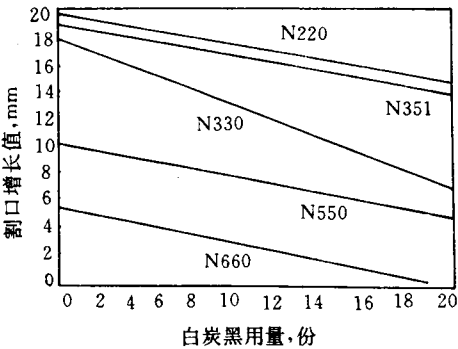


图 2 含炭黑胎侧胶料白炭黑用量与割口增长值的关系

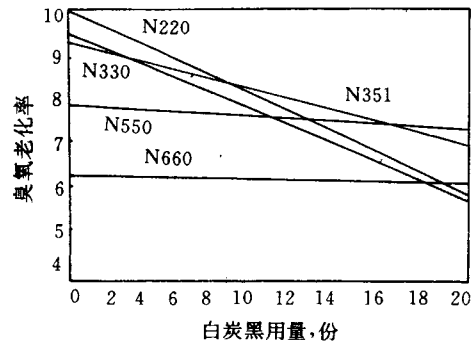


图 3 含炭黑胎侧胶料白炭黑用量与臭氧老化速率的关系

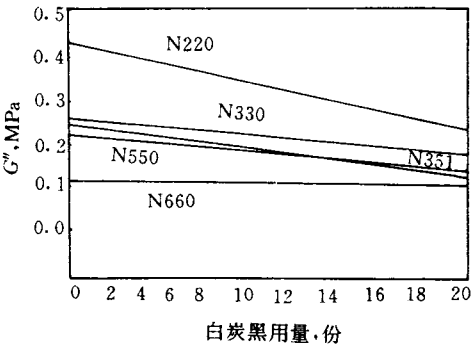


图 4 含炭黑胎侧胶料白炭黑用量与 G'' 的关系

EPDM/NR/BR 并用黑胎侧胶料影响的试验。用表 8 所示的 NR/BR/EPDM 配方来评价 4 种 EPDM, 为保证与二烯类聚合物适当的共硫化, 这 4 种 EPDM 的亚乙基降冰片烯 (ENB) 含量较高, 所有胶料均在 160℃ 下硫化。EPDM 有各种分子量分布、门尼粘度指数、乙烯含量和充油量。为了根据适合于黑胎侧胶料的硬度和定伸应力, 以及 Hellens^[28] 详述的最高 (拉伸强度×扯断伸长率) 乘积进行进一步研究, 选择了充 100 份石蜡油, 乙烯含量 59% 和亚乙基降冰片烯含量 7.5% 的 EPDM。

用 3 种硫化体系硫化了一系列胶料: 过氧化物硫化体系、过氧化物/硫黄混合硫化体系和硫黄硫化体系。为适应过氧化物硫化体系, 所有的胶料均在 165℃ 下硫化。试验胶料

性能与二烯类橡胶对比胶料(表 3)性能的比较见表 9。黑胎侧胶料的最佳硫化体系是硫黄硫化体系, 它与抗割口增长性非常低的过氧化物硫化体系和混合硫化体系相比是明显不同的。

表 8 EPDM 的选择

项 目	A	B	C	D
EPDM 特性				
ENB 含量(重量百分数), %	7.5	10.5	8.0	8.0
乙烯含量(重量百分数), %	59	49	52	52
油含量, 份	100	15	0	0
重均分子量分布	M	B	M	N
配方及性能				
NR(CV60)	45	45	45	45
BR1203	15	15	15	15
EPDM	40	40	40	40
增量油	40	7.5	0	0
环烷加工油	0	2.5	10	10
磺酸加工助剂	2	2	2	2
Vanfre AP2	1	1	1	2
硬脂酸	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3
过氧化二异丙苯	2.6	2.6	2.6	2.6
拉伸强度×扯断伸长率	3879	3069	3006	3146
100%定伸应力, MPa	1.8	4.0	4.0	3.9
硬度(23℃)	56	68	68	68

用表 10 所示 EPDM/NR/BR 黑胎侧配方^[28]进行了一系列试验, 以确定白炭黑用量对胎侧胶料的影响和白炭黑应加入的聚合物相 (EPDM, NR/BR, EPDM/NR/BR)。从表 11 可以看出, 沉淀法白炭黑加入 EPDM 相中与加入 NR/BR 相中相比, 胶料的定伸应力提高 (39%)、硬度上升、硫化时间缩短 (12%)、回弹值下降, 同时, 沉淀法白炭黑加入 EPDM 相中, 胶料撕裂强度提高 50%、抗割口增长性提高 66%, 而且耐臭氧老化性也有所改善。

表 9 EPDM 胶料硫化体系的选择

性 能	过氧化物 硫化体系	混合硫 化体系	硫黄硫 化体系	对比样
促进剂 CBS	0	0.5	1	1
过氧化二异丙苯	2.6	1.3	0	0
硫黄	0	0.9	1.8	1.75
拉伸强度×扯断伸长率	1104	2166	7873	15561
100%定伸应力,MPa	2.7	2.3	1.5	1.6
硬度(23℃)	57	56	47	51
割口增长值(54000 次),mm	破坏*	破坏*	18.4	18.4

注：* 试验完成前裂纹扩展至整个试样宽(24.5mm)。

表 10 白炭黑加入 EPDM 相或 NR/BR 相的胎侧胶料配方

组 分	用量,份
EPDM A	100
白炭黑	0—18
NR(SMR5, CV60)	40
白炭黑	0—18
炭黑 N330	36—50
磺酸加工助剂	2
Vanfre AP2	1
硬脂酸	2
氧化锌	3
硫黄	1.75
促进剂 CBS	1

图 5(不清,略)是在臭氧浓度为 50×10^{-8} 的臭氧老化箱中动态屈挠 8d 后取出的胶料试样,表 3 所示 Vanderbilt 对比胶料试样表面龟裂的扩展和表面变成棕色是很明显的。含有 15 份沉淀法白炭黑的 EPDM/NR/BR 胎侧胶料样品在整个臭氧老化试验期间保持了光泽的表面。当白炭黑加入 EPDM 相中,表面龟裂不明显,而当白炭黑加入 NR/BR 相中,表面龟裂会发展到严重的地步。用表 10 所示配方对 18 份沉淀法白炭黑加入①NR/BR 相中;②EPDM 相中及③NR/BR 相和 EPDM 相共混后的胶料物理性能响应做

了详细分析(见表 11)。在 95%置信度下,白炭黑加入 NR/BR 相中或加入 NR/BR/EPDM 并用胶中没有显著差异。沉淀法白炭黑加入 EPDM 相中与 NR/BR 相中在统计学上有意义的差异列于表 12。白炭黑加入 EPDM 相中,胶料的耐臭氧和抗割口增长性提高,尽管硬度和定伸应力也提高了,但与加入二烯类橡胶相中相比,白炭黑加入 EPDM 相中硫化时间稍有缩短、撕裂强度显著提高。

表 11 EPDM/NR/BR 胎侧胶料物理性能

性 能	白炭黑加入的聚合物相	
	EPDM	NR/BR
$M_L, dN \cdot m$	1.8	1.5
$M_H, dN \cdot m$	18.0	16.5
t_{s2}, min	3.4	4.1
t_{90}, min	7.2	8.2
拉伸强度,MPa	14.7	11.3
扯断伸长率,%	391	536
20%定伸应力,MPa	0.6	0.5
300%定伸应力,MPa	8.2	5.9
硬度(23℃)	54	48
回弹值(23℃),%	57.6	62.0
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	9.1	6.0
割口增长值(54000 次),mm	6.2	18.4
臭氧老化等级(10d)	4	5

表 12 白炭黑加入不同橡胶相
中的物理性能变化

性 能	变化值*
$M_H, \text{dN} \cdot \text{m}$	+0.02
t_{s2}, min	-0.06
t_{90}, min	-0.03
拉伸强度, MPa	+0.04
扯断伸长率, %	-7.07
300%定伸应力, MPa	+0.12
硬度(23℃)	+0.04
撕裂强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	+0.32
割口增长值(54000 次)	-0.32
臭氧老化等级(10d)	-0.1

注: * 白炭黑加入 EPDM 相与加入 NR/BR 相的性能变化计算结果。

3 结语

沉淀法白炭黑的使用提高了含不同炭黑

轮胎胎侧胶料的耐用性能和使用性能。统计设计的白炭黑品种和用量对胶料性能影响的研究表明,白炭黑能提高胶料的物理性能。使用沉淀法白炭黑可提高胶料的撕裂强度 15%—83%、抗割口增长性 71%、耐臭氧老化性 24%,而降低滞后损失 27%。曲线图表明,改变炭黑的品种和用量能显著提高黑胎侧的耐久性能。

采用不同 EPDM 和在添加炭黑前把白炭黑加入不同聚合物或并用聚合物中的分段混炼表明,把沉淀法白炭黑加入 EPDM 的分段混炼能缩短硫化时间 12%、提高 300% 定伸应力 39%、提高撕裂强度 50%和抗割口增长性 66%,并改善耐臭氧性能。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”,
212[3], 21—25(1995)

国内消息 10 家企业首获汽车轮胎产品质量认证

1996 年 5 月 30 日下午,中国轮胎产品认证委员会在北京召开了首批获得汽车轮胎产品质量认证的企业新闻发布会。共有 7 家公司所属的 10 家生产企业获得了产品质量认证证书,它们是:桦林集团有限责任公司(桦林橡胶厂),贵州轮胎股份有限公司(贵州轮胎厂),青岛第二橡胶厂,上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司所属大中华橡胶厂、正泰橡胶厂、载重轮胎厂、乘用轮胎厂,广州珠江轮胎有限公司,广州宝力轮胎有限公司和杭州中策橡胶(股份)有限公司。包括新华社、人民日报社在内的首都 10 余家新闻单位应邀出席了这次发布会。中国轮胎产品认证委员会主任,化工部副部长谭竹洲到会并作了重要讲话。他指出:这次获得首批认证的企业都是汽车轮胎生产行业的骨干企业,其产量占全国重点轮胎生产企业总产量的 1/4 左右,产值超过 1/3,其中技术含量高、产品质量优的

子午线轮胎占一半以上。国家技术监督局总工程师兼认证办主任丁其东也在会上作了即席讲话。他强调指出了产品质量认证对企业生存发展的重要作用。

开展轮胎产品认证是贯彻有关认证制度的一项重要工作,世界各国对轮胎产品质量都十分重视,美国、西欧和日本等发达国家都对轮胎产品实施了强制性的认证制度。我国政府对轮胎产品质量也非常重视,经国家技术监督局批准,1994 年成立了中国轮胎产品认证委员会,并正式开展了汽车轮胎产品认证工作。这次获得认证证书的企业,通过认证工作,强化了企业领导和职工的质量意识,有力地推动了企业的质量管理工作,促进了企业产品质量的提高。

中国轮胎产品认证委员会举办此次新闻发布会旨在借助新闻媒介,宣传并推动认证工作的开展,扩大认证工作的影响。

(中国轮胎产品认证委员会秘书处
王邠立供稿)