

轮胎用超高补强沉淀法白炭黑

L. R. Evans *et al.* 著 曾泽新编译 涂学忠校

摘要 一种高表面积、均匀小孔径沉淀法白炭黑填充的轿车轮胎胎面胶的性能表明,这种白炭黑非常独特。该胶与其它白炭黑或炭黑胶相比较,在 0 时 $\text{tg}\delta$ 值较高,意味着牵引力将得到改善;在 60 时 $\text{tg}\delta$ 值较低,意味着滚动阻力较低。根据已公布的公式计算,预计使用这种独特白炭黑的胎面胶,不用加偶联剂,其转向系数便大大高于使用炭黑 N110 或普通白炭黑的胎面胶。胎面胶中使用白炭黑一般有下列优点:滚动阻力降低、在冰上的牵引力提高。使用硅烷偶联剂降低了最小转矩,缩短了硫化时间,扯断伸长率和抗割口增长性下降,胶料硬度和 300 % 定伸应力增高,而 $\text{tg}\delta$ 值不受影响。预计轮胎在湿滑和冰上的牵引力通常要降低,然而滚动阻力与填充白炭黑的胶料相比,没有受到很大影响。

沉淀法白炭黑已和炭黑一起用于进一步提高胎面胶的性能。根据牵引车和装载机使用的翻新 NR 越野轮胎现场试验,在不使用偶联剂的情况下,调节胶料的硫化剂用量,可使轮胎胎面性能达到最佳化^[1]。在 NR 载重轮胎胎面胶中,白炭黑和炭黑并用(50/50)可以提高抗割口和抗崩花能力。使用双官能团有机硅烷偶联剂有可能使用较大量白炭黑而对生热和胎面磨损无重大影响^[2]。在填充剂总用量为 72 份时,添加 36 份白炭黑和一种硅烷偶联剂(用量为白炭黑的 10 %),测得 SBR/BR(60/40)轿车轮胎胎面的滚动阻力降低了约 25 %,而湿和干牵引性能基本上没有损失(分别变化 - 4 % 和 + 5 %)^[3]。

白炭黑已用作轿车轮胎胎面胶的主要补强填充剂。含有机硅烷偶联剂、填充 60 份白炭黑的 SBR 轿车轮胎胎面胶,轮胎的道路磨损指数与填充炭黑者相当^[4]。用高乙烯基溶聚丁苯橡胶和 BR 并用(75/25),制造全天候轿车轮胎,胎面填充 80 份白炭黑和一种硅烷偶联剂(用量为白炭黑的 8 %),提高了湿牵引力和雪地牵引力,降低了滚动阻力,磨损寿命与填充炭黑的胎面相当。轮胎性能的改善与白炭黑填充量有直接关系^[5]。

已经确定,白炭黑的表面积是预测用白炭黑替代炭黑后胶料性能的白炭黑主要物理

性能指标。这些胶料包括越野轮胎胎面胶、钢丝覆胶和 V 带胶。通过 DBP 吸收值和 BET 或汞微孔容积及孔径测定白炭黑的结构,对确定胶料的性能也起辅助作用。例如使用具有相同比表面积但汞微孔容积较小的白炭黑降低了越野轮胎胎面胶的割口增长速度。同样,填充白炭黑的鞋大底胶^[7],白炭黑的结构也对胶料物理性能起辅助作用。

本研究的胶料是一种典型的填充沉淀法白炭黑的轿车轮胎胎面胶,这种白炭黑具有高表面积和均匀的小孔径^[8,9]。这种白炭黑赋予胶料的动态性能比预期的还要高^[10]。用商品沉淀法白炭黑分别在加或不加硅烷偶联剂的情况下与炭黑 N110 进行了对比。

1 试验

白炭黑 1[#] 为 Hi-Sil 2000,2[#] 为 Hi-Sil 233。测定白炭黑性能进行的试验列于表 1。通过将白炭黑混入 BR(BR 1207)和典型的填充白炭黑轿车轮胎胎面胶后的显微镜检验测定其分散性^[9]。白炭黑表面的原子力显微照片在数字测量仪器上用毫微秒示波器多波型 AFM 以多次拍摄方式拍得。

典型的胎面配方列于表 2,胶料物理性能测试方法见表 3。胶料是在实验室密炼机里用二段程序混炼的,按所示顺序加入配合

表 1 白炭黑物理性能测量方法

试 验	方 法	测定的性能
BET 氮吸附	ASTM D 3037—92	表面积
CTAB 吸附	NF T 45—007(1987)	表面积
pH 值	ASTM D 1512—90	
DBP 吸收	ASTM D 2412—92	
汞多孔性	ASTM D 4284—83	总的孔表面积 孔径 中位数 平均孔容积
透射电子显微 镜	ASTM D 3849—80 (改进型 ^[11])	聚集体的平均投影 面积

表 2 胶料配方 份

配合剂 组 分	胶 料		
	炭黑	白炭黑 1 [#]	白炭黑 2 [#]
BR 1207	25	25	25
溶聚 SBR 1215	75	75	75
沉淀法白炭黑	0	65	65
炭黑 N110	65	0	0
炭黑 N330 ¹⁾	6.5	6.5 ¹⁾ ;0 ²⁾	6.5 ¹⁾ ;0 ²⁾
偶联剂 X50S ²⁾	0	0 ¹⁾ ;13 ²⁾	0 ¹⁾ ;13 ²⁾
加工油 Sundex 8125	25	25	25
硬脂酸	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5
石蜡 Sunolite 240	1.5	1.5	1.5
防老剂 Wingstay 100	2	2	2
硫黄	1.4	1.4	1.4
促进剂 Santocure NS	1.7	1.7	1.7
促进剂 DPG	2	2	2

注:1) 在填充白炭黑胶料中使用 6.5 份炭黑 N330;2) 在填充偶联剂-白炭黑胶料中使用含 6.5 份炭黑 N330 的 13 份 X50S,不另加炭黑 N330。

表 3 胶料物理性能测试方法

试验	方法	所测性能
硫化	ASTM D 2084—92	M_L, M_H, t_{90}
拉伸	ASTM D 412—87	扯断伸长率、拉伸强度 定伸应力
撕裂	ASTM D 2262—83 (改进型)	试样沟底撕裂强度
疲劳	ASTM D 813—87	割口增长
动态	ASTM D 2231—87	$G', G'', \tan \delta$

剂。2[#] 胶料的标准混炼周期是通过试验制定的,它可以保证在第二段混炼后白炭黑的宏观分散良好。胶料测试试样在 160 下硫化至 t_{90} 再加适当的模型滞后时间。除裤形撕裂性能测试不用织物衬底外,均使用

ASTM 和 ISO 标准试验方法测定胶料物理性能。动态性能使用 Rheometrics RDA 力谱仪测量。试样采用平行板几何形状,在 2 %应变下获得 0 ~ 70 的温度扫描曲线,该曲线与 - 40 ~ 10 间获得的曲线一样,但是后者采用的试样为矩形扭转试样。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑性能

研究的沉淀法白炭黑物理性能列于表 4。1[#] 白炭黑^[8,9]是为使通用橡胶具有较高补强性能而设计的,其总的特点是具有高表面积和均匀的微孔径(用汞微孔计测量),见图 1。从透射电子显微照片上可看到其在 BR 中的聚集体结构分散情况,分别见图 2 和 3。在甲醇/水溶液中用超声波处理可以获得类似粒径的聚集体结构^[9]。1[#] 白炭黑的聚集体粒径较小,约为 250nm,它含有粒径较小的初级粒子比 2[#] 白炭黑多,2[#] 白炭黑聚集体粒径约为 400nm。这些结果与测得的聚集体平均投影面积^[11](表 4)和用原子力显微镜观测的结果一致^[9]。图 4 和 5 示出了白炭黑聚集体表面(亮区)之间的聚集体间的容积(暗区)。

表 4 白炭黑的物理性能

性 能	1 [#]	2 [#]
表面积, $m^2 \cdot g^{-1}$		
BET N ₂ 法(1 点)	244	152
CTAB 法	238	146
DBP 吸收值, $mL \cdot (100g)^{-1}$	212	205
加热减量(105), %	4.4	5.5
pH 值(5 %溶液)	7.3	6.9
汞孔率计		
表面积, $m^2 \cdot g^{-1}$	258	147
孔径, Å	142	322
孔容积, $cm^3 \cdot g^{-1}$	1.90	2.71
聚集体平均投影面积, nm^2	3969	9459

1[#] 白炭黑在填充白炭黑胶料中分散性的测量结果表明,光学显微照片上看到粒径约大于 1 μm 的聚集体的面积约有 1 %。而含

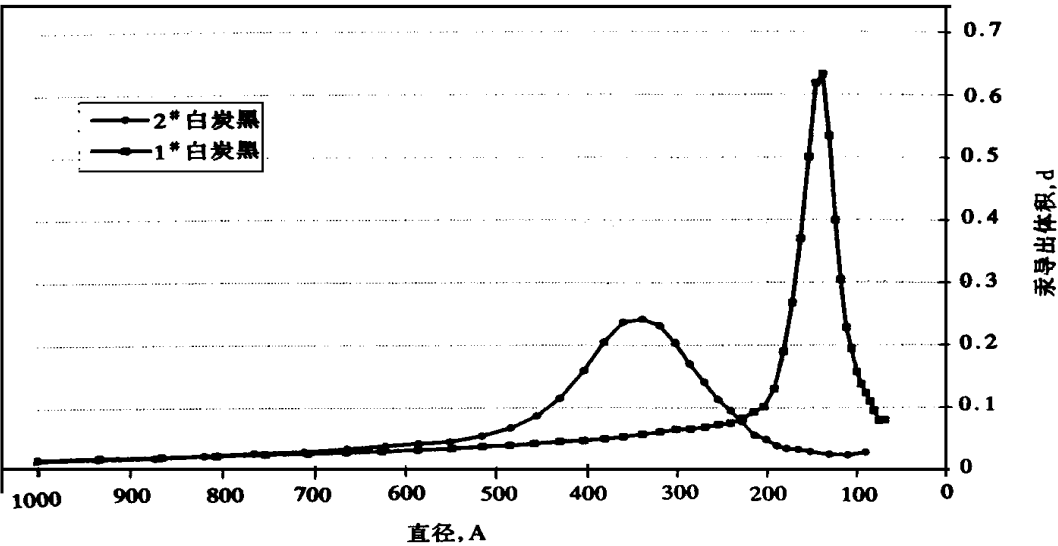


图 1 1# 和 2# 白炭黑汞导出体积与孔径关系曲线



图 2 1# 白炭黑在 BR 中分散的透射电子显微照片(1.125 μm $\times$ 0.7875 μm)

2# 白炭黑的胶料中,聚集体粒径大于 1 μm 的面积约为 6 %^[9],见图 6 和 7。添加硅烷偶联剂时获得了类似的结果,即 1# 白炭黑胶料中聚集体粒径大于 1 μm 的面积约为 1 %,见图 8。使用白炭黑作为主要填充剂的商品轮胎胎面胶分析表明,胶料中白炭黑聚集体粒径大于 1 μm 的面积约为 1 % ~ 1.5 %,见图 9。



图 3 2# 白炭黑在 BR 中分散的透射电子显微照片

因此,1# 白炭黑在橡胶中有分散度高的特征^[12,13]。此外,对这种易分散的白炭黑,添加硅烷偶联剂不能进一步明显提高其在橡胶中的分散性。

2.2 填充白炭黑胶料的性能

所作评价是用填充白炭黑的典型轿车轮胎胎面胶进行的。不添加偶联剂,以便测定

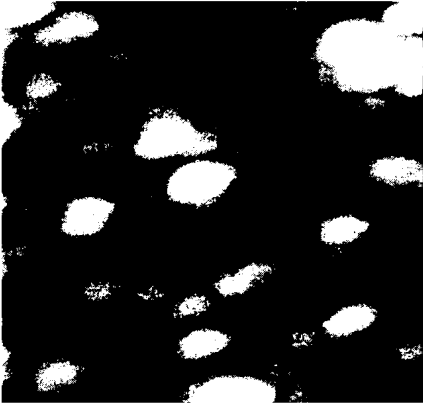


图 4 1# 白炭黑的原子力显微照片



图 7 2# 白炭黑在填充白炭黑胶料中分散性的光学显微照片^[9]



图 5 2# 白炭黑的原子力显微照片

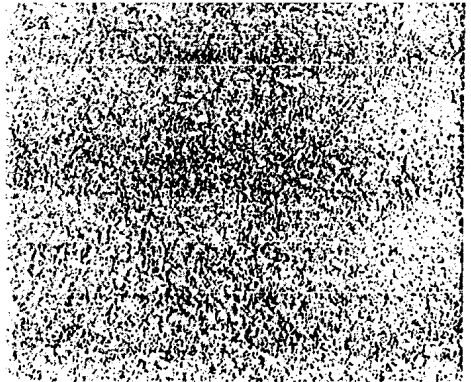


图 8 1# 白炭黑在偶联剂-白炭黑胶料中分散性的光学显微照片

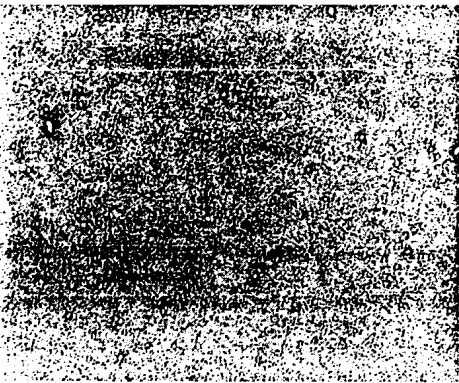


图 6 1# 白炭黑在填充白炭黑胶料中分散性的光学显微照片(340 μm $\times$ 240 μm)^[9]

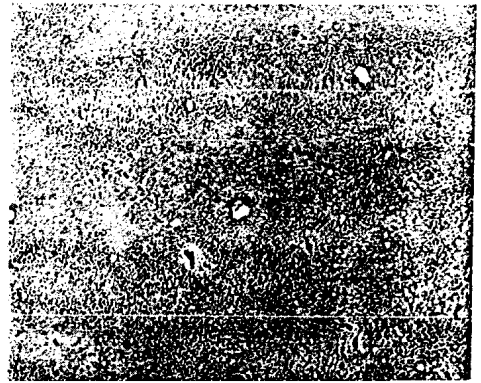


图 9 填充白炭黑的商品轿车轮胎胎面光学显微照片

采用高表面积、均匀小孔径白炭黑在胎面应用中潜在的优点。添加 6.5 份炭黑 N330,以便保持与使用 X50S 偶联剂制备的胶料同等

的总填充剂用量。选定炭黑 N110 作对比填充剂,因为 N110 的初始粒径和 1# 白炭黑类似。

表 5 示出的结果表明,1[#] 白炭黑是非常好的补强剂,1[#] 胶料的硬度、扯断伸长率、抗割口增长性均大大高于炭黑 N110 对比胶料的对应值。分别在 0 和 60下用 tgδ 值预测了轮胎的牵引性能和滚动阻力^[14],在这两种情况下,对用沉淀法白炭黑改善的胶料性能与用炭黑的进行了比较,使用 1[#] 白炭黑的获得了最大的改善。图 10 以下列胶料的 tgδ 对温度作曲线: 一种普通硅烷偶联白炭黑与炭黑并用的胎面胶^[15]; 用 65 份炭黑 N110 制备的胶料; 用 65 份炭黑 N339 制备的胶料; 1[#] 胶料,它是含高表面积、均匀小孔径的 1[#] 白炭黑的典型填充白炭黑胎面胶。使用 1[#] 白炭黑的胎面,在 0 时的 tgδ 比优化的填充白炭黑/ 炭黑或填充炭黑 N339 的对比胶料高 10 %^[15],而在 60 时的 tgδ 比优化的填充白炭黑/ 炭黑胶料低 10 %。

2.3 偶联白炭黑胶料的性能

对在典型的填充白炭黑的轿车轮胎胎面中使用双官能团的有机硅烷偶联剂也进行了评价。试验结果见表 5。添加硅烷偶联剂通常会降低胶料的最小转矩,缩短 t₉₀ 硫化时间,降低扯断伸长率和耐割口增长性,但通常会提高胶料硬度和定伸应力。试验数据再次表明,1[#] 白炭黑是极好的,因为添加硅烷偶联剂不会产生像使用普通 2[#] 白炭黑那么大的不良影响,例如含 1[#] 白炭黑的 1[#] 胶料的硬度、扯断伸长率和 300 %定伸应力不因添加硅烷而产生大的变化。

添加硅烷偶联剂的胶料一般地会提高在 - 30,0 和 60下的损耗模量和贮存模量,这样,tgδ 值不会受到明显的影响。只有一个例外,那就是 1[#] 白炭黑添加硅烷偶联剂导致 0下的tgδ值下降程度比在60下的tgδ

表 5 填充白炭黑胶料的物理性能

项 目	炭黑	未处理的		偶联的	
		1 [#] 白炭黑	2 [#] 白炭黑	1 [#] 白炭黑	2 [#] 白炭黑
M _L ,N ·m	0. 414	1. 703	0. 816	0. 861	0. 365
M _H ,N ·m	2. 550	3. 087	2. 753	2. 833	2. 550
t ₉₀ ,min	4. 98	30. 51	24. 61	27. 31	4. 98
邵尔 A 型硬度(23),度	72	82	66	79	72
回弹值(100),%	66. 6	61. 8	63. 2	64. 2	66. 6
拉伸强度,MPa	22. 8	21. 5	19. 3	24. 9	21. 3
扯断伸长率, %	502	739	831	571	449
20 %定伸应力,MPa	1. 05	1. 29	0. 86	1. 35	1. 09
100 %定伸应力,MPa	2. 69	2. 08	1. 27	3. 27	2. 91
300 %定伸应力,MPa	12. 78	6. 63	3. 70	10. 93	12. 65
割口增长(36kc),mm	破坏	12. 7	5. 7	15. 9	15. 8
G',MPa					
- 30	54. 98	58. 65	52. 38	62. 10	54. 15
0	7. 16	10. 83	9. 34	12. 31	10. 18
60	3. 66	2. 27	2. 51	3. 84	3. 05
G'',MPa					
- 30	26. 45	29. 47	28. 31	31. 13	29. 49
0	2. 63	4. 34	3. 62	4. 72	3. 89
60	1. 33	0. 65	0. 74	1. 00	0. 90
tgδ					
- 30	0. 481	0. 502	0. 512	0. 501	0. 544
0	0. 367	0. 401	0. 387	0. 341	0. 382
60	0. 363	0. 288	0. 297	0. 259	0. 295

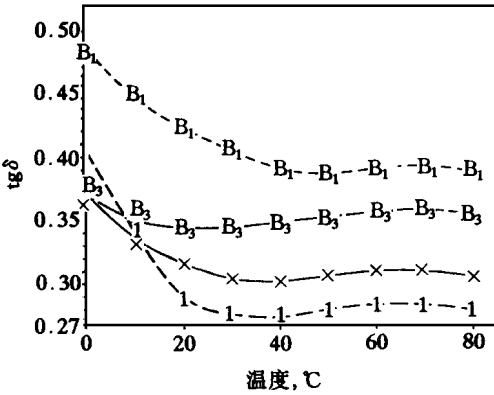


图 10 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

×—含炭黑的普通硅烷偶联白炭黑胎面胶料^[15];B₁—含 65 份炭黑 N110 的胶料;B₃—含 65 份炭黑 N339(替代 N110)的胶料;1—含 1[#]白炭黑的 1[#]胶料^[10]

值要大得多,见图 11 和表 5。据报道,添加硅烷偶联剂提高了耐磨性^[16,17],但本研究未对此进行实测。

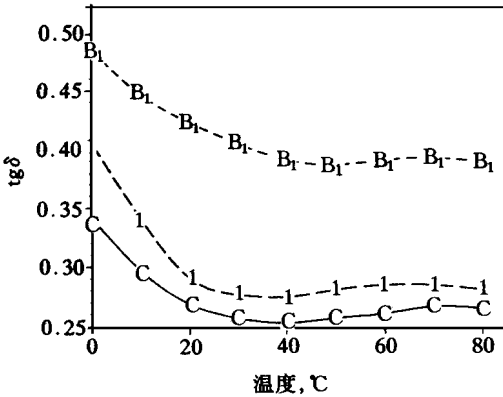


图 11 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

B₁—含 65 份炭黑 N110 的胶料;1—含 1[#]白炭黑的白炭黑胶料(表 5)^[10];C—含 1[#]白炭黑的偶联白炭黑胶料

2.4 轮胎胎面性能预测

为了根据从实验室测定的胶料的动态粘弹性获得的能量损耗函数预测轮胎性能特征,利用表 6 示出的公式进一步分析了动态数据^[18,19]。表 5 中不含偶联剂的填充炭黑胶料的数据分析结果表明^[10],使用沉淀白炭黑的胶料与对比炭黑胶料相比,在以变形指数值 0.8 作为 G^* 指数时,预测的滚动阻力大

表 6 预测轮胎性能的公式

特 性	动态性能	温度,
湿牵引性	$G''(G^*)^0$	0
干牵引性	$G''(G^*)^{1.8}$	0
冰上牵引性	$1/G^*$	- 30
转向系数	G^*	60
滚动阻力	$G''(G^*)^{0.5 \sim 1.1}$	60

幅度下降。之所以使用 0.8 这个值,是因为它提供了轿车轮胎在正常气压和负荷下最大的相关系数(0.99)^[19]。图 12 示出了炭黑 N110 胶料和 1[#]及 2[#]白炭黑胶料在确定的可能指数范围(0.5~1.1)内预测滚动阻力值的曲线图,注意 1[#]白炭黑胶料的结果示出的不同行为,因为这些值不是简单地居于炭黑和 2[#]白炭黑之中间,而是超出了低气压、高变形($n = 0.5$)的炭黑胶料的预测滚动阻力值,低于高气压、低变形($n = 1.1$)的 2[#]白炭黑胶料的值。预测在冰上的牵引能力将大幅度提高,同时可保持干牵引能力。填充白炭黑胶料与炭黑 N110 对比胶料相比,预测湿牵引力获得改善。使用 1[#]白炭黑的胶料预测湿牵引力提高,轮胎转向系数明显提高。

分析结果表明,使用硅烷偶联剂的胶料与其它填充白炭黑的胶料相比,预测的干牵引力进一步降低,见表 7。图 13 示出了炭黑

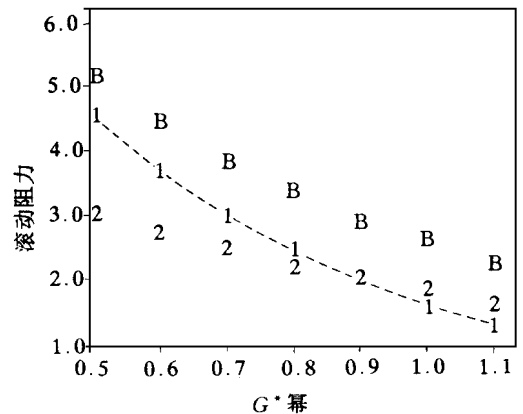


图 12 预测滚动阻力与表 5 配方轮胎变形(G^* 幂)的关系^[10]

B—含炭黑 N110 的胶料;1—含 1[#]白炭黑的胶料;2—含 2[#]白炭黑的胶料

(上接第 90 页)

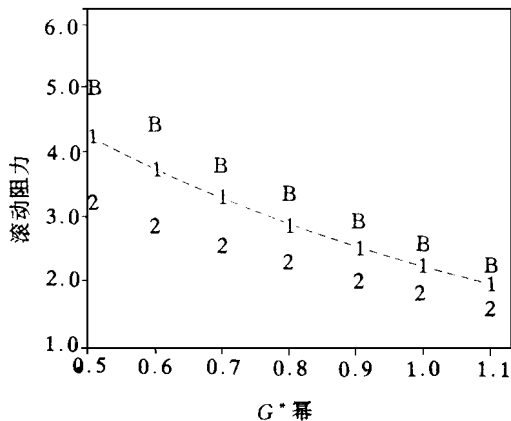


图 13 预测滚动阻力与表 5 胶料轮胎
变形(G^* 幂)的关系

B—含炭黑 N110 的胶料;1—含 1[#] 白炭黑的 1[#] 胶料;
2—含 2[#] 白炭黑的 2[#] 胶料

表 7 填充白炭黑胶料的预测轮胎性能

特 性	炭黑	未处理的		偶联的	
		1 [#] 白	2 [#] 白	1 [#] 白	2 [#] 白
		炭黑	炭黑	炭黑	炭黑
湿牵引性($\times 10^5$) ¹⁾	2.14	3.40	2.87	3.65	3.06
干牵引性($\times 10^{-7}$)	6.70	5.22	5.71	4.54	5.28
冰上牵引性($\times 10^{-8}$)	1.63	1.55	1.52	1.44	1.62
转向系数($\times 10^6$)	3.89	4.36	2.61	3.99	3.18
滚动阻力 ²⁾	4.48	3.27	3.43	3.32	3.57

注:1)用 $G'/(G^*)^{0.1}$ 计算;2)用 $G'/(G^*)^{0.8}$ 计算。

对比胶料和偶联白炭黑的 1[#] 和 2[#] 胶料在确定的整个可能指数范围内的预测滚动阻力曲线。与填充白炭黑的胶料相比,滚动阻力没有受到很大影响。

参考文献(略)

译自德国“Kautschuk Gummi Kunststoffe”,
48[10], 718 ~ 723(1995)