

降低胶料透气性的炭黑

David Novakoski 等著 王 军 毛庆文摘译 涂学忠校

本篇论文是卡博特公司 1994 年国际轮胎展览研讨会 (ITEC) 论文的续篇。在那次会议上两种低表面积的炭黑(近似热裂解法炭黑)被首次正式介绍到轮胎工业中来。这些产品的优点在于具备“填充”胶料的能力而对胶料的混炼、加工和物理性能无不良影响。

尤为突出的是,炭黑的高填充量可显著降低胶料的透气性,提高热传导性。因此这些炭黑成为制造内胎、硫化胶囊,特别是气密层等采用价格昂贵的弹性体来获得低透气性产品的胶料配方中的首选材料。前篇论文表明填充量增加 1 倍透气率可降低约 20 %,这使轮胎设计者可进行下述 3 项有意义的选择:

(1) 通过保持正确的充气压力,在方便用户、滚动阻力、操纵性、乘坐舒适性、耐磨性和胎体耐久性等方面改善轮胎质量。

(2) 通过减小气密层厚度降低成本。气密层厚度减小 10 %,每条轿车轮胎成本可降低 10 美分,每条载重轮胎则可降低 50 美分。

(3) 替代更多的透气性较强的弹性体,如 NR 以改善加工性能。

1996 年 ITEC 论文中,作者将卡博特公司的主要发现修订如下:

(1) 由于通过叠加分析发现 Regal 80 和 Regal 90 两种炭黑胶料的特性差异很小,因此卡博特公司进行了合理化改进,目前这种级别的炭黑只提供 Regal 85 一个品牌。

(2) 本篇论文中,卡博特表明若额外加入几份操作油,气密层的填充量可提高近 3 倍,而且尽管额外加入了操作油,透气率仍随填充量的增大而进一步下降。初步数据表明透气率下降近 50 % 是可能的。

(3) Regal 85 在内胎和硫化胶囊配方中与相应的对比炭黑进行了比较,它在屈挠寿命和导热性方面的优势使它成为这类产品的理想选择。

(4) Regal 85 是一种工业化产品,目前卡博特已在 3 家工厂中生产。

在我们讨论现在所做的采用低表面积炭黑降低透气性和提高热传导性工作以前,先回顾一下 1994 年国际轮胎展览研讨会上提出的一些发现。

(1) 气密层的重要性。在无内胎载重轮胎和轿车轮胎中,气密层起保持轮胎正确的充气压力的作用。气压经常泄漏不仅给轮胎用户带来不便,而且会造成胎面的异常磨损,滚动阻力增大,操纵性、乘坐舒适性变差,并且在极端的情况下会降低胎体的耐久性和翻新率。

(2) 气密层配方。为减少轮胎的气压泄漏,大多数气密层采用 100 % 的卤化丁基橡胶(HIIR)配方,大多数内胎采用 100 % 的 IIR 配方。到目前为止,炭黑仍局限于采用标准的半补强炭黑 N500, N600 和 N700,填充量不超过 50~60 份。

(3) 技术突破。1994 年 ITEC 论文详述的是卡博特如何使用正在申请专利的高度改进的油炉法生产极低表面积和结构的炭黑,并介绍了用这种方法制造的 Regal 80 和 Regal 90 两种炭黑。

(4) 炭黑对透气性的影响。1994 年 ITEC 论文表明提高炭黑填充量可以降低胶料的透气性,即使是对气密性高的 BIIR 也是如此。通过对比不同表面积的炭黑表明,填充量相同时,表面积低、粒径大的炭黑透气

率降低幅度比表面积高的炭黑大。这两种作用的结果是可以高达 115 份的 Regal 80/90 来替代标准填充量的普通半补强炭黑,此时透气率至少可降低 20 % (见图 1)。

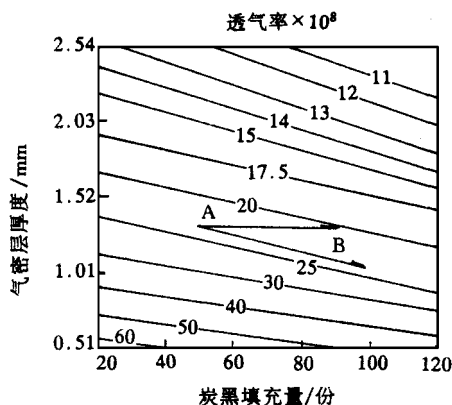


图1 BIIR中炭黑的填充量和气密层厚度对透气率的影响

(5)物理性能。1994年ITEC论文通过一系列图表显示出以炭黑N990为对比炭黑,每种新的Regal炭黑的填充量在55~115份范围变化时,典型的气密层配方的物理性能变化,对比配方还包括都采用55份标准填充量的炭黑N660和N772。虽然在滞后水平和拉伸强度、抗撕裂性能上稍有损失,高填充量的Regal胶料还是优于炭黑N990,而与标准的炭黑N660和N772对比胶料差异不大。

卡博特的结论是新的Regal产品的填充量可约为标准填充量的2倍,使透气率降低约20%,从而可提高轮胎质量,或减小气密层厚度,以显著降低成本。

1 现状

1.1 合理化

1994年论文发表以来,卡博特的工作和用户反馈的信息都表明,Regal 80和Regal 90这两个级别的炭黑赋予胶料的性能相差无几。如果分析性能接近,也是预料之中的。总之,卡博特已决定从现在起仅生产一种介

于两者之间的产品Regal 85。Regal 85的DBP(吸油值)与CTAB(比表面积)关系谱图如图2所示。我们建议已使用过或正在试用Regal 80或Regal 90的用户改用Regal 85。

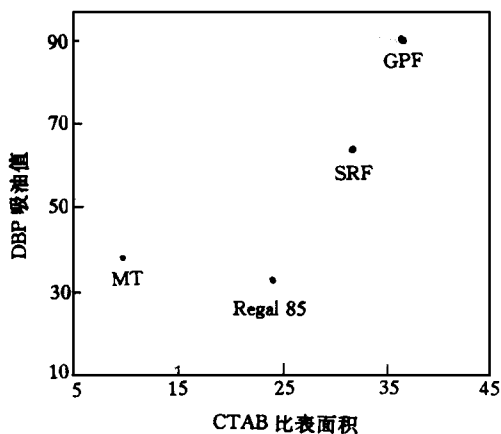


图2 炭黑谱图

1.2 专利

卡博特的专利申请已被批准,专利内容涉及制造工艺、产品本身及其在高气密性胶料中的应用等方面。

1.3 商品化

尽管详情不能透露,但卡博特可以告诉大家新的Regal产品现已实现商品化,并在卡博特的3家工厂中生产。

2 目前有关Regal 85的工作

2.1 高填充量

目前的工作将给出在Regal 85的填充量高达145份时,为改善工艺性能另加入10份油后胶料的一些数据。尽管加入了10份油,一家独立的实验室发现填充145份Regal 85胶料的透气性仍明显低于未加油的填充115份Regal 85的胶料。我们假定一个“油附加”效应理论。

2.2 内胎

世界许多地方都广泛使用IIR内胎,用户也要求进行内胎配方方面的研究。虽然许多这方面的工作是属于专利性的,但卡博特

在本论文中也进行了一些非专利性配方的基础研究,除证实了透气率随 Regal 85 填充量的增大而降低外,此项工作的意义在于与补强性炭黑的“并用研究”证明,此项技术可用于弥补为提高气密性在炭黑保持高填充量时的物理性能的损失。这项技术也可用于气密层中,但卡博特目前还没有这方面的数据。

2.3 硫化胶囊

与内胎的情况相同,用户还想看到在 1994 年 ITEC 论文提出的具有很高的导热性和较好的屈挠寿命的高填充量的 Regal 80/90 气密层胶料的基础上,对硫化胶囊配方的一些研究。此项研究表明高填充 Regal 85 的胶料具有优良的导热性。

3 气密层胶料

3.1 气密层配方

研究配方使用 100 % 的 BIIR,硫黄硫化体系。对比炭黑为填充 55 份的卡博特产品 Sterling V-brand N660。气密层配方如下:

HIIR 100;炭黑 变量;油 变量;加工助剂 2.0;硬脂酸 1.5;氧化锌 4.0;促进剂 DM 1.0;促进剂 TMTDS 0.25;硫黄 1.7。

3.2 对加工性能和物理性能的影响

(1) 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]。在油用量相等的情况下,研究配方的门尼粘度值从填充量相同时(均为 55 份)的低于对比配方,变化到填充量为 115 份时的高于对比配方。进一步增大炭黑用量时,我们增加油用量以使研究配方的门尼粘度值接近于对比配方。当填充量为 130 份,多加 5 份油(共 15 份油)时,门尼粘度值与炭黑 N660 对比配方持平;当填充量为 145 份,多加 10 份油(共 20 份油)时,门尼粘度值降低(见图 3)。

(2) 挤出收缩率。Regal 85 和油的填充量对挤出收缩率没有影响。在所有配方中,挤出收缩率均稍高于炭黑 N660 对比配方(见图 4)。

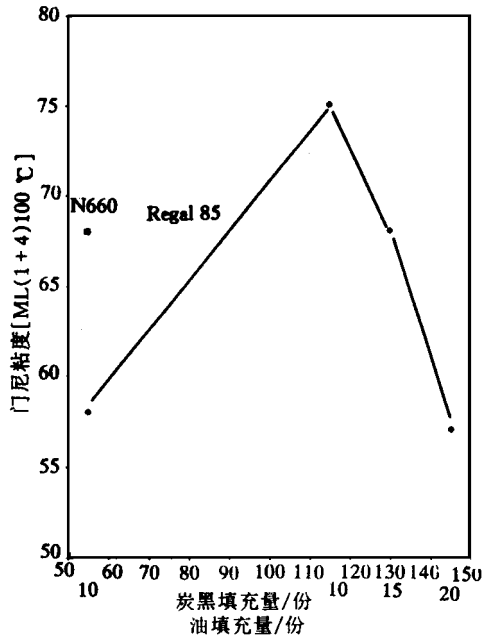


图 3 Regal 85 对 BIIR 气密层胶料门尼粘度的影响

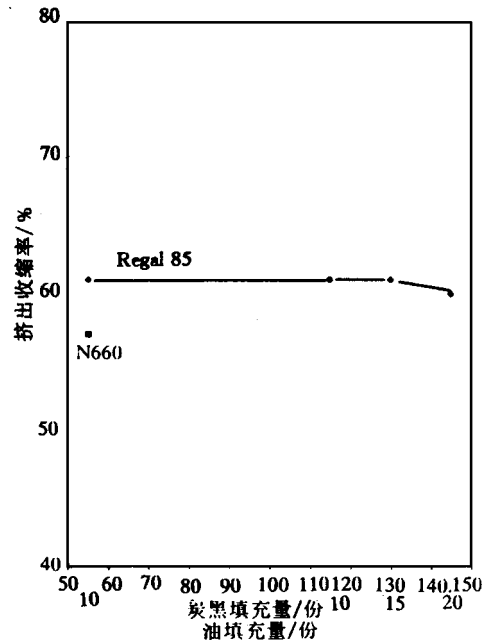


图 4 Regal 85 对 BIIR 气密层胶料挤出收缩率的影响

(3) 挤出胶料外观。Regal 85 为 55 份标准填充量时,挤出胶料外观很差,但随填充量

的增大而改善,我们通过理论分析认为低填充 Regal 85 胶料的加工性能差可能与我们稍后要讨论的透气行为有关。我们也注意到填充量达到 145 份,多加入油后,Regal 85 胶料的挤出胶料外观优于炭黑 N660 对比胶料(见图 5)。

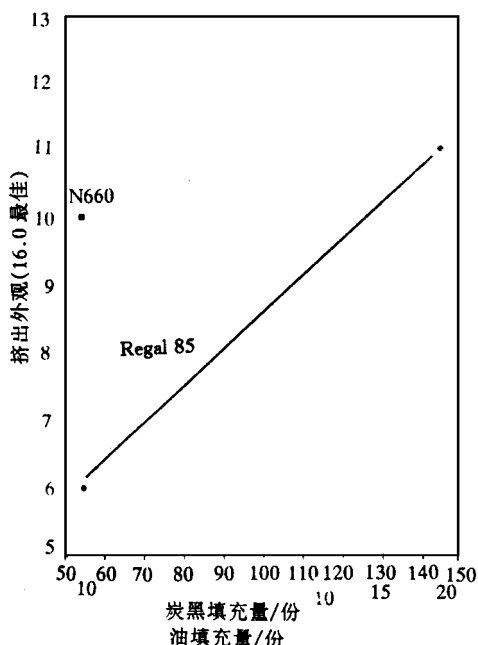


图 5 Regal 85 对 BIIR 气密层胶料挤出外观的影响

(4) 应力-应变值。Regal 85 填充量很高的胶料的应力-应变值略有下降,其拉伸强度比炭黑 N660 对比胶料低约 2~3 MPa。定伸应力随 Regal 85 填充量的增大而增大,直到两个最高填充量胶料中加入油后才得到补偿,此时定伸应力基本稳定在炭黑 N660 对比胶料的水平(见图 6)。

(5) 老化后的应力-应变值。胶料表现出与炭黑 N660 气密层对比胶料相当的拉伸强度和定伸应力(见图 7)。

(6) 热老化后的德墨西亚屈挠寿命。与卡博特过去的研究结果一致,高填充 Regal 85 胶料的屈挠寿命有所提高(见图 8)。

(7) 透气性结果。这些结果(见图 9)表

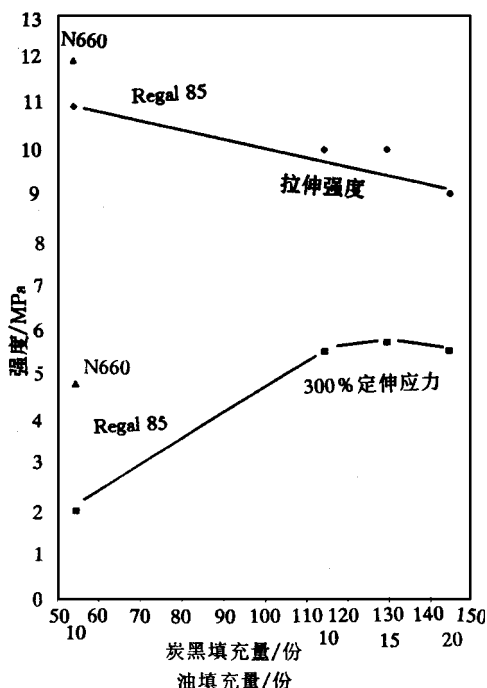


图 6 Regal 85 对 BIIR 气密层胶料应力-应变值的影响

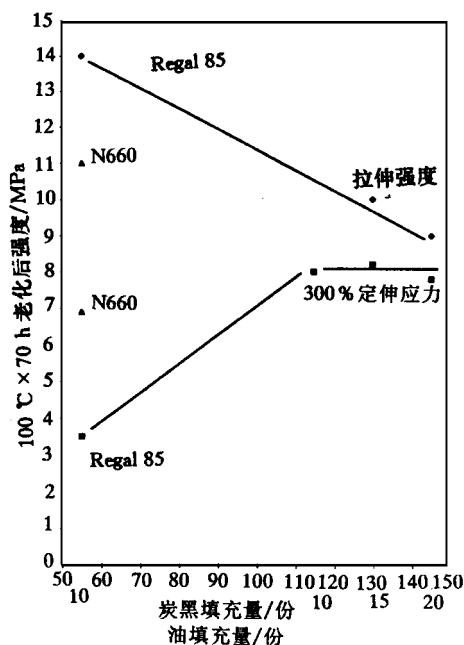


图 7 Regal 85 对 BIIR 气密层胶料老化后应力-应变值的影响

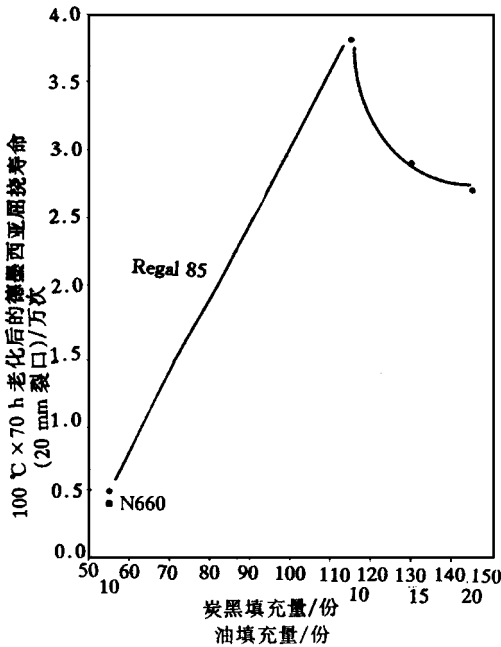


图 8 Regal 85 对 BIIR 气密层胶料老化后
屈挠寿命的影响

明,在 Regal 85 总用量达到 145 份,油总用量达到 20 份以前,随着 Regal 85 和操作油用量的增大,透气性不断下降。实际上,(独立的实验室)实测的透气性的下降幅度大于以炭黑加权平均体积分数为零计算的理论值。

在 1994 年 ITEC 论文中,卡博特发现了一个类似的“附加”效应,并将其归结于 Regal 80/90 极低的表面积。在此次研究中,多加入油有助于降低胶料的透气性,似乎与常识相悖,也与著名的 HIR 供应商公布的数据相矛盾。我们必须指出这个数据仅仅是基于两个点的情况(填充量为 130 和 145 份时)。如前所述,我们还要提醒读者,在图 3 中,填充 145 份 Regal 85,多加油后的胶料表现出低粘度,表明此胶料比较“湿润”,能够更好地包覆炭黑聚集体。

图 5 也说明填充 145 份 Regal 85 的胶料具有最好的挤出外观。我们可假设弹性体对炭黑的不完全浸润可能会在炭黑聚集体的周

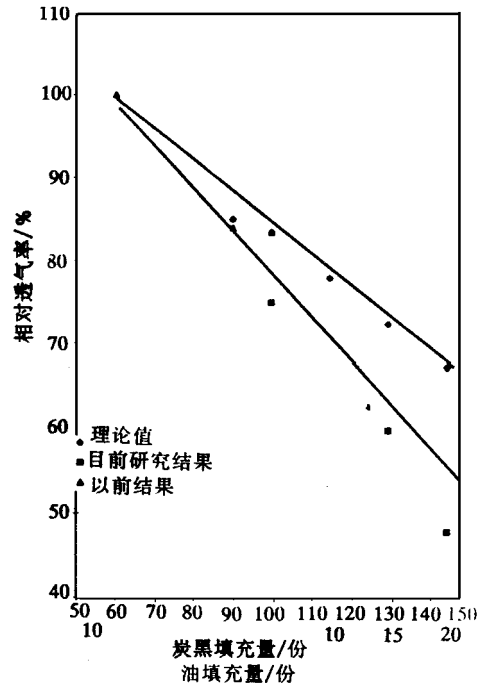


图 9 Regal 85 对 BIIR 气密层胶料透气率
的影响

围留下“微细通道”,甚至可能在混炼胶中留下细孔。多加入的油可以减少这些透气物理通道的作用,因此,尽管油本身对透气性有副作用,但总体上还是降低了透气性。

这一点在高聚物供应商提供的文献中得到了证实,该文献声称,在某些情况下过量填充的炭黑确实会导致透气性的下降。因为炭黑自身的透气率为零,因此过高的填充量造成的透气性的下降可能是一种物理现象。

我们提醒用户注意,为确保达到最低的透气率,在高填充 Regal 85 的配方中,应仔细优选炭黑/油的填充量。填充量太低或太高,亦即胶料太“干”都会导致高的透气率。

从这项新工作中,我们可以得出以下结论:增加少量的油后,Regal 85 的填充量可达 145 份,并且气密性进一步提高。初始数据表明,对于标准的 BIIR 胶料,透气率可降低约 30%~50%。

4 Regal 85 用于内胎

4.1 配方

对比配方为填充 65 份 Sterling SO (N550) 的 100 % IIR, 硫黄硫化体系。对 Regal 85 的测试是在填充量为 140 和 150 份, 油量稍减时进行。还将 120 份 Regal 85 与 20 份的 Vulcan M (N339) 并用以弥补某些物理性能的损失(见表 1)。

表 1 Regal 85 应用在内胎中的配方

配合组分	用量/份			
IIR268	100	100	100	100
炭黑 Regal 85	0	140	150	120
炭黑 Vulcan M(N339)	0	0	0	20
炭黑 Sterling SO(N550)	65	0	0	0
加工油 Sunpar 2280	25	20	20	20
氧化锌	3	3	3	3
促进剂 TMTD	0.70	0.70	0.70	0.70
促进剂 DM	0.60	0.60	0.60	0.60
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0

4.2 工艺性能

高填充量的 Regal 85 胶料,其门尼粘度、生胶拉伸强度、挤出外观、挤出收缩率及分散性与炭黑 N550 对比胶料相似。值得注意的是挤出垂弛试验所测得的高填充量胶料的生胶拉伸强度确实较优。最后应注意,生胶拉伸强度和挤出垂弛试验中使用炭黑 N339 的胶料具有最高的生胶强度(见表 2)。

4.3 物理性能

老化前后的应力-应变值显示出高填充 Regal 85 的胶料有稍高于 4 MPa 的下降,而当 Regal 85 与炭黑 N339 并用时此下降幅度降至 2.5~3 MPa(见表 3)。

正如所料,高填充量的胶料,包括 Regal 85/N339 并用胶料的透气率至少下降了 20 %。并用胶料的透气率下降 40 %,仅仅是一个单独点数据,不一定有价值。在研究的高填充 Regal 85 胶料所有用途中,都重现了

表 2 Regal 85 在内胎中应用的加工性能

加工性能	Sterling SO (N550) 65 份(对比)	Regal 85 140 份	Regal 85 150 份	Regal 85/ Vulcan M (N339) 120/ 20 份
门尼粘度				
[ML (1 + 4) 100 °C]	55	52	55	60
生胶拉伸强度/ MPa	0.25	0.20	0.22	0.26
挤出垂弛度(24 h)/ %	30.0	23.5	19.5	16.5
挤出外观(16 最佳)	13	12	12	13
挤出收缩率/ %	58.5	60.8	61.1	58.0
分散性(5.0 最佳)	4.8	4.8	4.8	4.5

表 3 Regal 85 在内胎应用中的标准物理性能

物理性能	Sterling SO (N550) 65 份(对比)	Regal 85 140 份	Regal 85 150 份	Regal 85/ Vulcan M (N339) 120/ 20 份
拉伸强度/ MPa	11.9	7.7	7.5	9.0
300 %定伸应力/ MPa	5.0	5.0	4.4	6.0
扯断伸长率/ %	695	565	600	570
100 °C×70 h 老化后				
拉伸强度/ MPa	11.0	7.3	6.7	8.4
300 %定伸应力/ MPa	5.9	6.1	6.1	7.4
扯断伸长率/ %	595	445	405	410

对屈挠寿命的改善。高填充胶料导热性的提高是在预料之中的,它对有内胎轮胎有什么作用,现在我们还不清楚(见表 4)。

内胎中使用高填充量的 Regal 85 可降低透气性,改善屈挠寿命和提高导热性。补强方面的损失可通过并用补强性炭黑予以消除。

5 Regal 85 在硫化胶囊中的应用

5.1 配方

我们采用典型的 95 份 IIR 并用 5 份 CR

的树脂硫化配方。对比炭黑为 50 份 Vulcan N330。并与 50 份 Vulcan XC72,N472 和乙炔炭黑进行了比较。Regal 85 的用量为 85, 105 和 125 份,其它组分用量不变。Regal 85 在硫化胶囊中应用的具体配方如下:

IIR268 95;CR 5;炭黑 50(或如表所示);氧化锌 5;蓖麻油 5;石蜡 5;硫化树脂 7。

5.2 工艺性能

Regal 85 胶料具有较低的门尼粘度和较高的挤出垂弛度,如表 5 所示。

表 4 Regal 85 在内胎应用中值得注意的物理性能

物理性能	Sterling SO(N550) 65 份(对比)	Regal 85 140 份	Regal 85 150 份	Regal 85/ Vulcan M(N339) 120/ 20 份
导热性	100	117	122	118
透气率(相对)/ %	100	81	78	58
室温德墨西亚屈挠寿命(出现 20 mm 裂口时)/ 万次	4.5	5.3	4.7	2.8
回弹值/ %	29.7	26.4	25.8	25.2

表 5 Regal 85 硫化胶囊中应用的工艺性能

物理性能	Vulcan 3 N330 60 份	Vulcna XC72 N472 50 份	乙炔炭黑 50 份	Regal 85 85 份	Regal 85 105 份	Regal 85 125 份
门尼粘度						
[ML (1 + 4) 100 °C]	67	80	78	52	54	57
挤出垂弛度(24 h)/ %	11	11	12	17	14	12.5
挤出收缩率/ %	62	54	56	60	60	60
硫化仪(191 °C,1 弧)						
M_L / (dN ·m)	8.5	9.0	9.4	6.6	7.3	8.5
M_H / (dN ·m)	18.6	19.4	21.9	17.7	20.5	23.8
t_{s1} / min	2.3	2.4	1.9	2.5	2.3	1.5
t_{90} / min	11.9	11.0	9.7	11.9	13.0	13.7
分散性(5.0 最佳)	4.8	4.9	4.8	4.8	4.3	4.7

5.3 物理性能

填充 125 份 Regal 85 胶料的硬度很高,老化后几乎没有拉伸伸长,此胶料配方有待进一步优化。填充 105 份 Regal 85 的配方表现出预期的结果:与炭黑 N330 对比配方相比,其拉伸强度几乎下降了 4 MPa,屈挠寿命显著改善,导热性较高。令人惊奇的是抗撕

裂性能和老化后的应力-应变表明在补强性上无显著损失。 $\tan \delta$ /回弹值与炭黑 N330 对比胶料持平(见表 6)。

使用 105 份的 Regal 85 替代 65 份的炭黑 N330 可提高胶料的屈挠寿命和热传导性,同时获得相同或稍好的抗撕裂性能和老化后的拉伸强度。

表 6 Regal 85 在硫化胶囊中应用的物理性能

物 理 性 能	Vulcan 3	Vulcan XC72	乙炔炭黑	Regal 85	Regal 85	Regal 85
	N330 50 份	N472 50 份	50 份	85 份	105 份	125 份
拉伸强度/ MPa	12.0	12.1	10.6	8.9	8.2	7.7
300 %定伸应力/ MPa	3.6	4.5	4.7	3.9	4.0	4.8
扯断伸长率/ %	835	790	735	795	720	630
170 °C×110 h 老化后						
拉伸强度/ MPa	3.3	4.9	5.3	3.4	4.3	5.4
100 %定伸应力/ MPa	—	2.6	2.9	2.7	3.4	—
扯断伸长率/ %	89	355	305	290	145	5
C 型撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	44	41	43	48	46	50
德墨西亚屈挠寿命(170 °C×4 d 老化后于 100 °C下测得出现 20 mm 裂口时)/ 万次	5.0	1.6	1.3	7.8	18.4	2.4
回弹值(室温)/ %	23	22	22	22	22	22
导热性(以 Vulcan 3 为 100)	100	108	139	112	122	133
Instron 动态性能(60 °C,5 %DSA,10 Hz,15 %拉伸)						
损耗模量 E''/ MPa	1.32	1.46	1.30	0.96	1.23	1.68
tan δ	0.25	0.26	0.25	0.22	0.23	0.26

译自美国“ Rubber & Plastics News ”,
1996-09-09 ,P39~42

对预硫化胎面 Wingtread
的需求日益增长

英国《轮胎与配件》1997 年 1 期 74 页报道：

马朗贡尼胎面公司报告说,对该公司专有的反弧形预硫化胎面胶条 Wingtread 的需求日益增长。特别是在西欧的主要市场,该产品已成为高质量和大型翻胎厂的必需品。另外,Wingtread 的销量在一些新的市场如波兰、匈牙利和捷克共和国等也呈现正的增长,在这些国家,反弧形胎面胶条工艺正迅速地确立与传统的翻胎产品相比它在质量方面的优势。

Wingtread 诞生于 6 年前,当时一些用户希望为其车辆装配新型翻新轮胎,要求翻新轮胎可提供更好的性能,而且外观更接近新胎。为满足这些要求,Wingtread 应运而生。

对提高和改善外观的要求主要是由于载重汽车趋向于更加绚丽多彩和功率更强大,大多数载重汽车都装配了昂贵的铝质轮辋。

Wingtread 是一种预硫化胎面胶条。它模压成与轮胎胎体形状精确吻合的反弧形。结果,这种胎面上到胎体上以后,与原来轮胎的轮廓配合得非常完美,这样可以避免胎面胶条的变形。其优点包括行驶里程高、乘坐舒适性好、路面抓着力高和磨耗均匀。

Wingtread 在其问世后的 3 年内产量翻了一番,现在已有 146 种不同宽度的 25 种胎面花纹。Wingtread 的发展速度非常之快,在 1996 年的头 7 个月开发了 7 种花纹(W711,WD2,WZY,WZ12,WZE2,WDA 和 WZE1)的 13 种新胎面宽度,不久还将有其它规格和花纹的设计公布。

(宋凤珠译 涂学忠校)