

转化炭黑研制的进展

Niedermeier W 等著 李兆娟 宋立海 朱延平摘译 涂学忠校

轮胎工业的主要任务是在保证轮胎高安全性(较高的湿路面抓着性能)的前提下兼顾低的油耗(低的滚动阻力)和高的里程(较高的耐磨性)。

滚动阻力是耗油的主要原因,因此降低滚动阻力是轿车轮胎,尤其是载重轮胎优先要考虑的。由于载重轮胎的负荷较高,滚动阻力对其燃油消耗的影响比对轿车轮胎的影响更大,滚动阻力降低 3%,燃油消耗可降低 1%,因此要获得显著的节油效果,至少要降低 10%的滚动阻力。通过采用改良炉法工艺制造称作转化炭黑的新型补强炭黑,有可能达到这一降低滚动阻力的目标。

转化炭黑最大的优点是不用重新设计胶料配方,只简单地通过使用具有相同比表面积和结构的转化炭黑等量替代普通的胎面用炭黑就可以改善胶料性能。

1 分析数据

表 1 示出了普通炭黑 N220、相应的宽聚集体粒径分布的改进型炭黑 N220 及相应的转化炭黑 EB111 的重要分析数据对比。

表 1 普通炭黑 N220、改进型炭黑 N220 及转化炭黑 EB111 重要分析数据对比

项 目	ASTM 级 炭黑 N220	改进型炭 黑 N220	转化炭黑 EB111
BET 吸收值/ (m ² g ⁻¹)	≤115	≤125	≤117
CTAB 比表面积/ (m ² g ⁻¹)	111	115	113
吸碘值/ (mg g ⁻¹)	121	128	122
DBP 吸收值/ [mL ·(100 g) ⁻¹]	114	112	113
压缩试样 DBP 吸收值/ [mL ·(100 g) ⁻¹]	98	95	98
着色度	115	105	115
聚集体粒径分布			
粒径平均值/ nm	77	107	111
径向尺寸(标准偏差)/ nm	26	65	72
一半高度的径向尺寸/ nm	54	79	74
> 150 nm 粒子比例/ %	2~4	16	17

2 性能鉴定

从表 1 可以看出,采用普通试验方法分析转化炭黑的性能是不可能的。要了解转化炭黑独有的特点,必须采用更先进的分析工具。扫描隧道电子显微镜 (STM) 及原子力显微镜 (AFM) 的使用在这方面会更有帮助,这些仪器在纳米级的分辨率下能显示出样品结构表面的轮廓。

对转化炭黑 EB111 和 ASTM 级炭黑 N220 表面的微观结构研究表明,炭黑的表面由许多石墨类小晶体组成,普通炭黑与转化炭黑的一次结构粒子表面粗糙度呈现出特性差异,转化炭黑 EB111 的石墨晶体长度较小,仅为 0.5~0.8 nm,与之相比,ASTM 级炭黑 N220 的石墨晶体长度为 1~1.5 nm。另外,转化炭黑 EB111 的晶体排列也不规则,具有乱层构造。

图 1 示出了这两种炭黑的表面模型。图 1 中炭黑粒子的表面由倾斜的立方体模拟,表示石墨类晶体。普通炭黑的平滑表面主要由平坦、低表面能的基面组成,与聚合物链产生的机械/物理化学作用相对较弱。与之相反,转化炭黑粗糙的表面具有无数的棱边,这些棱边是具有高表面能的活性点,因此这种炭黑能与聚合

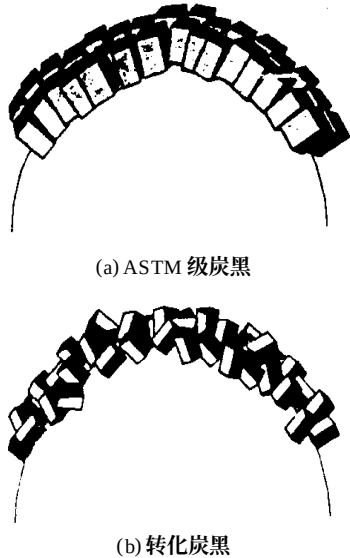


图 1 ASTM 级炭黑和转化炭黑的表面模型

物产生较强的机械/物理化学作用。聚合物分子沿着炭黑的表面滑移是炭黑填充硫化胶的主要滞后机理,在转化炭黑硫化胶中这种滑移被抑制,从而降低了滞后(60 °C下 $\tan\delta$)。

3 在胶料中的性能

为了确定补强模式,首先使用溶聚丁苯橡胶(S-SBR)/BR 的轿车轮胎胎面配方对普通炭黑和转化炭黑进行了对比。基本配方为:Buna VSL 5025-1 96;Buna CB24 30;炭黑 80;氧化锌 RS 3;硬脂酸 2;芳烃油 10;防老剂 6PPD 1.5;石蜡 1;促进剂 CBS 1.5;硫黄 1.5。硫化条件为 165 °C $\times$ t_{95} 。

图 2 示出了不同转化炭黑和相应的 ASTM 级炭黑 60 °C下 $\tan\delta$ 值与最有影响的参数 CTAB 比表面积关系曲线。图 2 清晰地表明,由于采用了转化炭黑,60 °C下 $\tan\delta$ 值明显下降(大约下降 15%)。

表 2 示出了前面提到的转化炭黑 EB111、改进型炭黑 N220 及 ASTM 级炭黑 N220 在胶

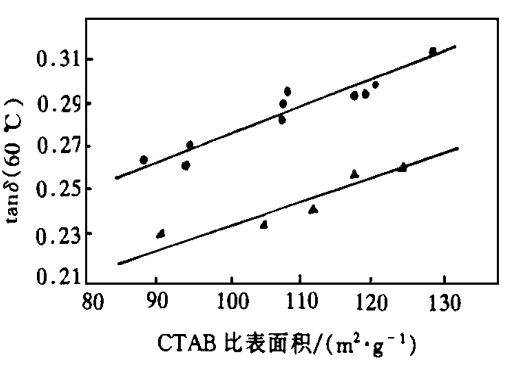


图 2 依据 DIN53513 的 60 °C下 $\tan\delta$ 与 CTAB 比表面积的关系
●—ASTM 级炭黑; ▲—转化炭黑

料中所有重要性能的对比。
转化炭黑 EB111 和改进型炭黑 N220 在 60 °C下 $\tan\delta$ 值的对比与各自大于 150 nm 的聚集体粒径没有任何相关性。这清楚地表明,转化炭黑 $\tan\delta$ 的降低并不受加宽聚集体粒径分布的影响,但受粒子粗糙表面的影响,进而受聚合物链与炭黑表面之间较强的力学作用的影响。

表 2 试验胶料性能实验室试验结果

ASTM 级 改进型炭 转化炭黑				ASTM 级 改进型炭 转化炭黑					
项 目		炭黑 N220	黑 N220	EB111	项 目		炭黑 N220	黑 N220	EB111
混炼胶性能					落球回弹值(60 °Q/ %				
门尼粘度[ML (1 + 4) 100 °C]		60	60	59	DIN 磨耗量(10 N)/ mm ³		84	97	79
t_{10} (160 °Q/ min		7.7	7.8	7.6	MTS 复数模量 E^* [0 °C,				
t_{95} (160 °Q/ min		12.8	13.1	12.6	(50 ±25) N]/ MPa		43.1	40.6	36.5
硫化胶性能					MTS 复数模量 E^* [60 °C,				
拉伸强度/ MPa		15.9	15.4	14.4	(50 ±25) N]/ MPa		9.0	9.4	8.6
100 %定伸应力/ MPa		1.7	1.8	1.8	MTS tanδ[0 °C,(50 ±25) N]		0.481	0.465	0.466
300 %定伸应力/ MPa		7.9	8.4	8.8	MTS tanδ[60 °C,				
扯断伸长率/ %		530	480	440	(50 ±25) N]		0.262	0.250	0.231
邵尔 A 型硬度/ 度		66	65	64	Δtanδ(60 °Q/ %		—	- 4.6	- 11.8
落球回弹值(0 °Q/ %		13.9	12.4	13.6	Phillips 分散度		9	9	9

进行了轮胎试验以检验与令人鼓舞的实验室结果的相关性。如所预料,滚动阻力明显得以改善,无论用或不用防抱死制动装置,湿路面牵引性能实际均不变(见图 3)。

但是,进一步的胎面磨耗试验表明,在高苛刻条件下,转化炭黑的评定结果要比标准炭黑差得多。为了模拟这样的条件,并在实验室各种不同的苛刻条件下测定胎面胶料的磨耗性能,使用了一种新开发的磨耗试验机(Dr Grosch system)。

4 磨耗试验

用这种新开发的磨耗试验机获得的有关胎面胶料磨耗受轮胎力与速度的影响的数据比用其它实验室试验机全面得多。

试验表明,单位距离的磨耗量 A (mg $\cdot$ km⁻¹)是接地面能量耗散的幂函数,可用下面的关系式表达:

$$A = A_{0w}(W/W_0)^n \tag{1}$$

式中 W 为能量耗散, A_{0w} 为能量耗散为 W_0 时

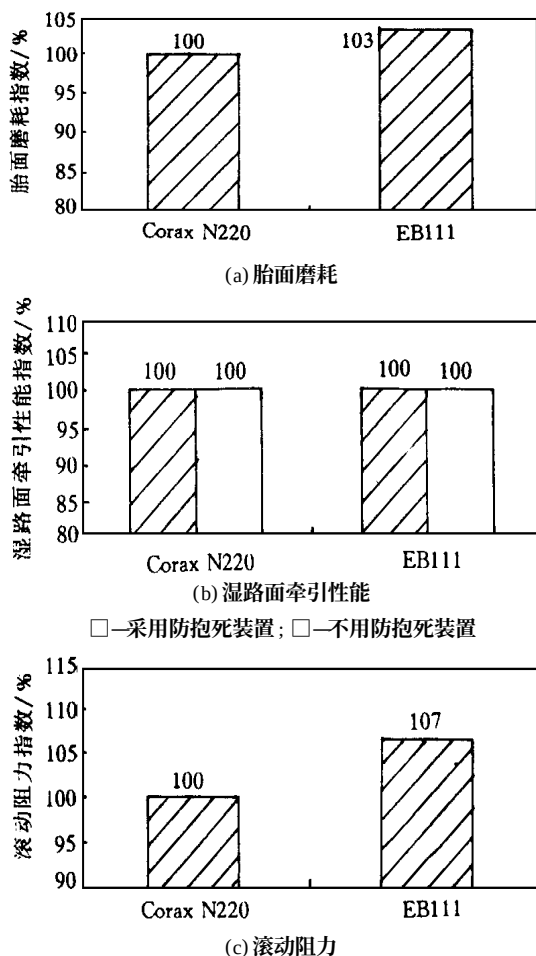


图3 含转化炭黑 EB111 的轮胎试验结果(在法国南部标准的高速公路上采用翻新轮胎完成试验)的磨耗量, n 为幂指数,用以描述宽能量范围的行为。

参数 A_{0w} 及 n 取决于样品胶料表面锋利程度、砂轮温度及速度。为了计算能量耗散,不仅要知道偏离角,还要知道侧向力,由此得出下式:

$$W = F \sin \alpha \quad (2)$$

式中 F 为侧向力, α 为偏离角,因为两者可以直接测定,所以就能精确地计算出能量。

同样,速度关系也可表达为幂律:

$$A = A_{0v} (v/v_0)^m \quad (3)$$

式中 A_{0v} 和 m 同样取决于磨耗面锋利程度、砂轮温度及速度。

能量耗散及速度对磨耗量的影响可通过下列方程得出:

$$z = a + b_1 x + b_2 y + b_3 xy \quad (4)$$

式中 z, x, y 分别为磨耗量、能量及速度的对数值, a, b_1, b_2 和 b_3 是可以回归分析测定的。

利用此关系式就可以描述行驶条件对特定路面上磨耗的影响。为了获得足够的数据来证明此关系式,必须至少具备 4 种试验条件,本文叙述的这些研究选择了 5 种试验条件及两种能量,通常在两种不同的偏离角和 3 种不同的速度下进行试验。采用方程 (4) 可以计算作为能量及速度函数的磨耗量矩阵。磨耗量作为能量和速度函数的表达式可用于判断由于行驶条件带来的苛刻度的影响,亦即考虑力、滑动速度及温度对轮胎的影响。但是,它仅对一种路面,即在其上获得数据的磨耗表面(锋利的 60, 120 和 150 金刚砂带)是有效的。

5 磨耗结果

转化炭黑 EB111 胶料与炭黑 N220 胶料的磨耗性能对比试验结果表明,在速度或能量或这两者都低的条件下,转化炭黑 EB111 胶料磨耗等级要比炭黑 N220 胶料高。相反,在高苛刻条件下,亦即高能量下,会产生相反的磨耗等级顺序。

可以推断,采用 LAT 实验室磨耗试验机 (Dr Grosch system) 可以获得在低、中、高苛刻条件下磨耗量的详细数据,至少可以看到与轮胎磨耗结果的定性相关性。因此可以认为,转化炭黑在低苛刻度条件下可赋予胎面胶优异的磨耗性能,但在高苛刻度条件下效果较差。

图 3 所示胎面磨耗的结果没有显示出明显的差别。它们实际上是在中等苛刻条件下获得的(苛刻度:花纹每磨耗 1 mm,约行驶 3 600 km)。即使如此,高苛刻条件下胎面磨耗性能对大多数用途轮胎的实际使用寿命没有多大影响。研究的目的是改善转化炭黑这方面的性能,充分利用在所有行驶条件下转化炭黑在滚动阻力和固有的耐磨耗方面的优点(与聚合物相互作用强)。

6 高结构转化炭黑

高结构炭黑打开了一条通向改善高苛刻条件下磨耗性能的大门。其优点是对滚动阻力没有负面影响,却能明显改善在苛刻行驶条件下胎面的磨耗。为了获得为最有希望的原配轿车轮胎和专用载重轮胎定制的炭黑,选择了炭黑 N300 的比表面积和非常高的结构。

表 3 列出高结构转化炭黑 EB145 及与之类似的普通炭黑 N356 的重要分析数据。

图 4 示出高结构转化炭黑 EB145 与普通炭黑 N356 的 0 °C及 60 °C下 tanδ值的对比,可

表 3 高结构转化炭黑 EB145 的分析数据		
项 目	ASTM 级 炭黑 N356	高结构转化 炭黑 EB145
BET 吸收值/(m ² ·g ⁻¹)	≤93	≤96
CTAB 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	90	88
吸碘值/(mg·g ⁻¹)	93	103
DBP 吸收值/[mL·(100 g) ⁻¹]	153	147
压缩试样 DBP 吸收值/ [mL·(100 g) ⁻¹]	110	106
着色度	105	94
聚集体粒径分布		
粒径平均值/nm	104	140
径向尺寸(标准偏差)/nm	31	74
一半高度的径向尺寸/nm	71	96
> 150 nm 粒子比例/%	7	37

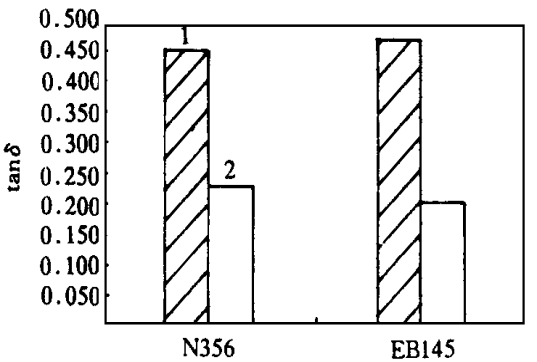


图 4 高结构转化炭黑 EB145 与普通炭黑 N356 的 0 °C及 60 °C下 tanδ值对比
1—0 °C;2—60 °C

以看出转化炭黑的 60 °C下 tanδ值下降,0 °C下 tanδ值稍有增大。

表 4 列出高结构转化炭黑 EB145 与普通炭黑 N356 在轿车轮胎胎面中的胶料性能对比。

表 4 高结构转化炭黑 EB145 与普通炭黑 N356 在轿车轮胎胎面中的胶料性能对比					
项 目	ASTM 级		项 目	ASTM 级	
	炭黑 N356	高结构转化 炭黑 EB145		炭黑 N356	高结构转化 炭黑 EB145
混炼胶性能			落球回弹值(0 °Q/ %	13. 5	13. 1
门尼粘度[ML (1 + 4)]	77	70	落球回弹值(60 °Q/ %	44. 5	47. 6
t ₁₀ (165 °Q/ min	2. 4	3. 1	DIN 磨耗量(10 N)/ mm ³	≥4	≥8
t ₉₅ (165 °Q/ min	5. 3	6. 4	MTS 复数模量 E* [0 °C,		
硫化胶性能			(50 ±25) N]/ MPa	41. 5	34. 9
拉伸强度/ MPa	15. 3	12. 5	MTS 复数模量 E* [60 °C,		
100 %定伸应力/ MPa	2. 7	2. 6	(50 ±25) N]/ MPa	11. 8	10. 4
300 %定伸应力/ MPa	13. 0	—	MTS tan δ [0 °C,(50 ±25) N]	0. 452	0. 466
扯断伸长率/ %	350	300	MTS tan δ [60 °C,(50 ±25) N]	0. 230	0. 202
邵尔 A 型硬度/ 度	69	66	Δtan δ(60 °Q/ %	—	- 12. 2
压缩永久变形(100 °C,22 h)/ %	31. 8	28. 6	Phillips 分散度	9	9
压缩永久变形(23 °C,70 h)/ %	12. 0	10. 7	Pc2Ra 分散度	1	0

含有高结构转化炭黑 EB145 与含有普通炭黑 N356 的 S-SBR/BR 胶料的磨耗性能对比试验结果表明,在低苛刻条件下,高结构转化炭黑 EB145 胶料的磨耗性能比较好,与转化炭黑 EB111 类似。但高结构转化炭黑 EB145 胶料的磨耗几乎在所有等级苛刻范围内都可保持其优势,只有在非常高的苛刻条件下才稍有下降。就轿车轮胎胎面而言,高结构转化炭黑 EB145 是完美的选择,因为它具有非常低的滚动阻力及在所有实际行驶条件下优异的磨耗性能。

高结构转化炭黑 EB145 的另一主要用途是专用载重轮胎,它可以利用高结构转化炭黑 EB145 极好的滚动阻力、生热及胎面磨耗性能。

NR 载重轮胎试验配方为:RSS1 母炼胶 100; 炭黑 45;氧化锌 RS 5;硬脂酸 2;芳烃油 3;防老剂 6PPD 1. 5;防老剂 TMQ 1;石蜡 1. 5;防焦剂 CTP 0. 2;促进剂 TBBS 1. 6;硫黄 1. 2。硫化条件为 150 °C×t₉₅。表 5、图 5 和 6 示出了应用 NR 载重轮胎胎面配方进行实验室试验的结果。

另外,从图 5 可以看出,在 NR 胶料中,与 ASTM 级炭黑相比,转化炭黑 60 °C下 tanδ下降约 17 %。

从图 6 可以看出,通过采用转化炭黑,在降低 tanδ和生热的同时,又提高了轮胎使用寿命。

表 5 NR 载重轮胎胎面使用高结构转化炭黑 EB145 时的胶料性能数据

项 目	炭黑 N220	转化炭黑 EB111	炭黑 N375	炭黑 N356	高结构转化炭黑 EB145
混炼胶性能					
门尼粘度[ML(1+4)]	69	69	69	72	69
t ₁₀ (165 °Q/min)	7.7	7.4	6.3	6.9	7.7
t ₉₅ (165 °Q/min)	15.8	15.2	13.8	14.5	15.8
硫化胶性能					
拉伸强度/MPa	25.2	24.2	25.3	22.4	24.6
100 %定伸应力/MPa	1.9	2.0	2.0	2.7	2.3
300 %定伸应力/MPa	9.8	11.0	11.0	13.9	12.8
扯断伸长率/ %	580	520	540	440	500
邵尔 A 型硬度/度	65	64	64	68	64
DIN 磨耗量(10 N)/mm ³	93	98	99	79	87
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	25	28	19	26
撕裂强度(A 形试样)/(kN·m ⁻¹)	129	140	105	127	121
撕裂强度(B 形试样)/(kN·m ⁻¹)	113	119	126	112	96
撕裂强度(C 形试样)/(kN·m ⁻¹)	149	92	107	85	71
撕裂强度(Garvey)/(kN·m ⁻¹)	71	74	54	36	48
落球回弹值(0 °Q/ %)	31.9	33.8	33.7	34.0	36.1
落球回弹值(60 °Q/ %)	59.8	64.8	63.8	65.9	68.9
MTS 复数模量 E [*] [0 °C,(50 ±25) N]/MPa	11.7	10.8	10.8	12.5	10.0
MTS 复数模量 E [*] [60 °C,(50 ±25) N]/MPa	7.0	6.9	7.0	7.8	6.9
MTS tan δ[0 °C,(50 ±25) N]	0.254	0.221	0.224	0.230	0.202
MTS tan δ[60 °C,(50 ±25) N]	0.140	0.114	0.115	0.120	0.100
固特里奇屈挠生热(23 °Q)					
中心温度/ °C	50	48	45	49	41
接触面温度/ °C	84	75	69	75	64
德墨西亚割口增长	437	358	382	265	234
Phillips 分散度	9	8	8	9	9

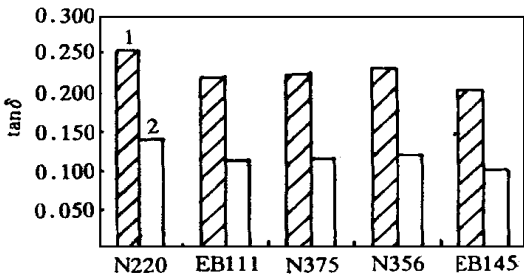


图 5 NR 载重轮胎中使用高结构转化炭黑 EB145 的胶料动态性能
注同图 4

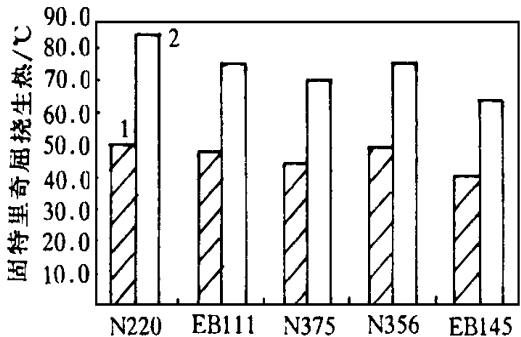


图 6 固特里奇屈挠试验
1—中心温度;2—接触面温度

7 改进型转化炭黑

原则上,不难理解为什么转化炭黑具有使胎面耐磨耗的优点,因为它们改善了与聚合物的相互作用。问题是如何利用这种潜力。令人置疑的是,大量的大聚集体可能对高苛刻条件下的胎面磨耗产生负面影响。因此研究的目的是为了在保持转化炭黑优点的前提下减少炭黑中大聚集体的比例。这将通过精心调整生产工艺来实现。表 6 示出了两种聚集体粒径分布窄的转化炭黑 EB155(对应 EB111)和 EB167(对应 EB145)与标准级炭黑 N220 和 N356 最重要的分析数据对比结果。

由于胶体性能变化极小,改进生产工艺生产的窄聚集体粒径分布转化炭黑的大聚体比例明显减少。从图 7 可以看出,表 6 中聚集体粒径分布的变化仅限于对 tan δ 值有影响。

磨耗等级试验结果表明,窄聚集体粒径分布转化炭黑大聚集体比例的减小,导致几乎在所有苛刻条件下的磨耗都得以改善。即使在非常高的苛刻条件下,其磨耗结果也优于标准炭黑。

表 6 改进型转化炭黑的分析数据

项 目	ASTM 级	转化炭黑	改进型转化	ASTM 级	高结构转化	改进型转化
	炭黑 N220	EB111	炭黑 EB155	炭黑 N356	炭黑 EB145	炭黑 EB167
BET 吸收值/ (m ² g ⁻¹)	≤115	≤117	≤116	≤93	≤96	≤99
CTAB 比表面积/ (m ² g ⁻¹)	111	113	111	90	88	94
吸碘值/ (mg g ⁻¹)	121	122	113	93	103	105
DBP 吸收值/ [mL ·(100 g) ⁻¹]	114	113	117	153	147	140
压缩试样 DBP 吸收值/ [mL ·(100 g) ⁻¹]	98	98	100	110	106	106
着色度	116	115	115	105	94	100
聚集体粒径分布						
粒径平均值/ nm	77	111	86	104	140	120
径向尺寸(标准偏差)/ nm	26	72	40	31	74	66
一半高度的径向尺寸/ nm	54	74	65	71	96	73
> 150 nm 粒子比例/ %	2~4	17	7	7	37	22

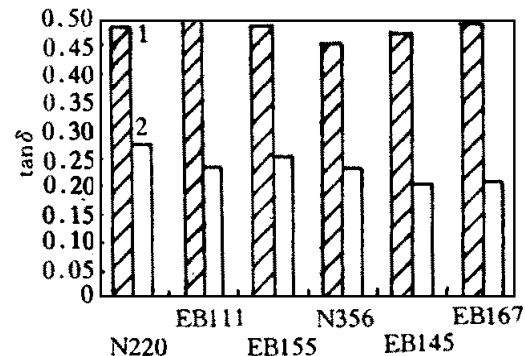


图 7 S-SBR/ BR胶料中新型窄聚集体粒径分布
转化炭黑与相应转化炭黑及 ASTM 标准炭黑
的 0 °C及 60 °C下 tan δ值的对比
注同图 4

同样,改进型转化炭黑 EB167 在实际常用苛刻范围内,其磨耗性能要比 ASTM 级炭黑 N356 提高 10 %~15 %,在高苛刻条件下提高 2 %~10 %。

8 结论

高结构转化炭黑 EB145 在大范围苛刻条件下呈现出优良的滞后性能和磨耗性能。这应该是 LRR 轿车轮胎及专用载重轮胎所选择的炭黑。在高苛刻行驶条件下要求具有最大耐胎面磨耗值时,最好选择新研制的窄聚集体粒径分布转化炭黑 EB155 和 EB167。

译自英国“ Tire Technology International
1998 ”,P25~32

东风轮胎登抽检产品质量榜首

在国家技术监督局一季度对全国 1 700 多种产品的市场随机抽查中,东风牌轮胎质量居抽查的全国 24 家轮胎厂之首。在国家技术监督局拟表彰的 20 家优质企业中,轮胎企业只有东风金狮轮胎有限公司一家。

东风金狮轮胎有限公司是原化工部投资兴建的我国轮胎行业大型骨干企业,在计划经济条件下,曾经创造过 9 种国家 A 级产品的辉煌成就。进入市场经济后,公司实施了大规模的产品结构调整,对市场前途黯淡的斜交轮胎限产限量,将资金用于子午线轮胎生产线所缺设备的填平补齐。1998 年以来,他们先后投资 3 000 多万元,使子午线轮胎生产线的设备初步配套,生产的轿车子午线轮胎、轻载子午线轮胎、全钢载重子午线轮胎分别为东风载重车、神龙富康和一汽金杯配套,经过里程试验和专家鉴定,其技术质量达到或接近了国际先进水平。

为了巩固高科技产品开辟的市场,公司建立了一套完整周密的质量保证体系,不仅一举通过了 ISO 9002 认证,还获得了美国 DOT 论证,进入了欧美市场。

(摘自《中国汽车报》,1999-06-21)

哈工大举办“轮胎有限元分析相关
基础讲习班”

1999 年 5 月 2 日~6 月 6 日,哈尔滨工业大学复合材料研究所举办了“轮胎有限元分析相关基础讲习班”,来自全国 13 家轮胎生产企业的轮胎结构设计人员参加了学习。这些企业分别是山东成山橡胶集团股份有限公司、东风金狮轮胎有限公司、桦林集团股份有限公司、太原双喜轮胎工业股份有限公司、北京轮胎厂、广州珠江轮胎有限公司、长春轮胎有限责任公司、河南轮胎股份有限公司、青岛橡胶集团有限责任公司、吉化轮胎有限责任公司、三角集团有限