

# 高分散性沉淀法白炭黑在轮胎中的应用研究

Ph Cochet, D. Petit, L. Barriquand, B. Dejean, Y. Bomal

(罗地亚公司, 法国)

**摘要:**利用沉淀法白炭黑与溶液聚合物和偶联剂配合, 配方设计人员在成功地降低了轮胎胎面滚动阻力的同时提高了湿路面牵引性。用高分散性白炭黑替代普通白炭黑能改善胶料的加工性能和提高耐磨性能。仍有必要进一步降低滚动阻力, 而使用沉淀法白炭黑是方法之一。含沉淀法白炭黑尤其是高分散性白炭黑的胶料降低了轮胎的滚动阻力和提高了轮胎多个部位的其它性能。我们认为, 使用沉淀法白炭黑不仅有助于轿车轮胎, 而且有助于其它轮胎产品达到新的低滚动阻力要求。

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38+3 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2001)08-0482-08

由于欧洲轿车生产商在对轮胎的性能要求中列出了滚动阻力要求, 因此轮胎生产商正努力致力于开发低滚动阻力轿车轮胎。降低轮胎滚动阻力可采用的方法有: 降低断面高宽比, 提高充气压力, 减小质量, 采用新结构和新原材料等。其中, 配方设计人员在轮胎胎面胶中用沉淀法白炭黑与溶液聚合物和硅烷配合, 获得了低滚动阻力和高湿滑性能的胶料。

轮胎的滚动阻力性能还需要改善。为达到新的低滚动阻力要求, 轮胎生产商必须精心设计轮胎。精心设计意味着使轮胎各部位的性能达到最佳, 而采用沉淀法白炭黑是方法之一。其它轮胎产品, 如冬季轮胎、全天候轮胎、载重子午线轮胎和工程机械轮胎也是白炭黑胶料潜在的用户。

## 1 滚动阻力

轮胎滚动阻力占轿车向前行驶阻力的 18% ~ 30% (见表 1)。Hueda 认为, 汽车的发动机损耗占汽车能量损耗的 40.6%, 滚动阻力损耗占燃油损耗的 14.4%。同样, Trono 认为, 滚动阻力损耗占燃油损耗的 14% ~ 17%, 这意味着 30% 的滚动阻力值由大约 4.5% 甚至高达 6% 的燃油消耗量提供。发动机效率的提高将增大滚动阻力损耗在燃油损耗中所占的比例。

粘弹性帘线-橡胶复合体系的滞后损失是

表 1 轿车轮胎行驶阻力分布 %

行驶条件	滚动阻力	车体空气动力学阻力	内摩擦	惯性
城市 (19 km·h <sup>-1</sup> )	30	10	13	47
城郊 (63 km·h <sup>-1</sup> )	24	47	8	21
匀速行驶 (90 km·h <sup>-1</sup> )	27	58	15	0
匀速行驶 (120 km·h <sup>-1</sup> )	18	74	8	0

滚动损耗中最大的一部分, 占全部损耗的 85% ~ 95%。因此, 改善轮胎胶料粘弹性是降低轮胎滚动阻力的一个有效途径。胎面在路面上滑动造成的损耗占整个损耗的 5% ~ 10%, 而轮胎与空气的摩擦损耗占整个损耗的 0 ~ 5%。胎面花纹设计对这些空气动力学损耗有影响。

子午线轮胎滚动阻力在各部位的分布是: 胎面 49%; 胎侧 14%; 帘布层 11%; 胎圈 11%; 带束层 8%; 其余 7%。轿车轮胎的大部分能量损耗 (60% ~ 75%) 发生在胎面区域, 且主要在胎面本身 (约 50%)。胎侧区域和胎圈区域的滚动阻力分别占整个轮胎滚动阻力的 10% ~ 25% 和 10% ~ 20%。各区域的滚动阻力分布取决于轮胎的断面高宽比。这就是为什么轮胎设计者的注意力首先集中在降低胎面胶引起的滞后损失上。

## 2 轮胎各部位的滚动阻力

### 2.1 胎面

#### 2.1.1 轿车轮胎胎面

为降低滞后损失, 对胎面胶配方进行了调

整。一般来说,如果胎面胶的滞后损失降低,则湿抓着性也降低。然而,试验发现,采用高分散性白炭黑、特定聚合物、硅烷偶联剂及优化混炼工艺可以帮助配方设计人员解决这一难题。据 Rauline 专利,采用全白炭黑胎面胶的轮胎滚动阻力降低,湿滑性提高,胎面耐磨性稍有改善。该全白炭黑胎面胶能使轮胎滚动阻力降低 20%,这意味着胎面滞后损失降低 50%左右。这种情况与专业期刊上的报道一致。通常,这可获得降低 3%以上的燃油损耗。

采用适当配制和加工的普通白炭黑可同时降低轮胎的滚动阻力和提高湿牵引性。然而,Agostini 等认为,新胎面胶技术的主要特征之一是采用高分散性沉淀法白炭黑。沉淀法白炭黑的分散性取决于它的生产方法,首先是它的沉淀工序,其次是干燥工序(包括成形工序)。仅采用干燥和成形一步工序的微粒技术可保证白炭黑在沉淀工序获得高分散性。

沉淀法白炭黑的补强性主要取决于表面积。提高分散性会增大白炭黑与橡胶间的实际接触面积。由于在胶料中的分散性提高,新高分散性白炭黑系列产品的主要优点是能改善胎面耐磨性。实验室的试验结果证明了这一点。将高分散性白炭黑 A、B、C(比表面积分别为 160、110 和 70  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )与普通炭黑 N347 和比表面积基本相同的普通白炭黑进行了对比。

对于特定的轮胎结构,满足要求特别是操纵性能要求的胶料品种是有限的,因此可利用改变填料的效应使胶料的模量基本保持不变。

为了在使用炭黑和沉淀法白炭黑时能获得相同硬度和模量  $E^*$  的胶料,我们调整了填料用量(见表 2)。在促进剂体系不变的情况下,对白炭黑用量 70 份(+X50S 中含有的 5.6 份炭黑 N330)的胶料与炭黑用量 85 份的胶料,以及白炭黑用量 60 份(+X50S 中含有的 5.6 份炭黑)的胶料与炭黑用量 70 份的胶料进行了对比。这种填料用量变化与实际轿车轮胎(H 速度级)胎面胶的填料用量变化类似。采用沉淀法白炭黑能使轮胎设计者减小填料用量,这意味着胎面质量减小,这是降低滚动损失的一种方法。

表 2 评价用典型轿车轮胎胎面胶配方 份

组 分	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
高乙烯基 S-SBR	103	103	103	103	103
高顺式 BR	25	25	25	25	25
炭黑 N347	70	85	0.8	0	0
高分散性白炭黑 A	0	0	60	70	0
普通白炭黑*	0	0	0	0	70
X50S 炭黑母胶	0	0	9.6	11.2	11.2
氧化锌	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1	1	1	1	1
防老剂 6PPD	2	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CBS	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
促进剂 DPG	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25

注: \*比表面积为 160  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

为评价胎面性能,在 VE1342 型英斯特朗试验机(频率 10 Hz, DSA 变形 4%)上测试了圆柱形固特里奇屈挠试验试样的动态压缩性能,结果见表 3。试验数据是在预变形为 10%的条件下获得的,所得的试验结果并不完美,但可用于预测轮胎胎面性能。

表 3 轮胎胎面胶实验室性能测试结果

性 能	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
邵尔 A 型硬度/度	64	72	64	73	71
$\tan$					
0	0.774	0.720	0.838	0.731	0.651
70	0.232	0.262	0.092	0.129	0.120
$E^*(70^\circ)/$					
MPa	8.0	11.8	7.8	11.9	12.8
$E/E^{*1.8}(0^\circ)$	0.036	0.029	0.049	0.034	0.033
$1/E^*(0^\circ)$	0.029	0.023	0.040	0.028	0.030
DIN 磨损减量	135	137	114	124	135

注:  $\tan(0^\circ)$ ,  $\tan(70^\circ)$ ,  $E^*(70^\circ)$ ,  $E/E^{*1.8}(0^\circ)$  和  $1/E^*(0^\circ)$  分别表征湿路面牵引性、滚动阻力、转弯系数、干路面牵引性和冰路面牵引性。

在轮胎胎面胶中使用沉淀法白炭黑获得的主要益处是:滚动阻力降低(在 70 下  $\tan$  减小 50%)和冰路面牵引性提高(表 3 的 3<sup>#</sup>~5<sup>#</sup> 试样与 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 试样相比)。尽管如此,显而易见的是,在这些胶料中,与普通白炭黑相比,高分散性白炭黑的主要优点并不是降低胶料的滚动阻力。要获得低胎面磨损量和高湿路面牵引性,必须采用高分散性白炭黑(表 3 的 4<sup>#</sup> 试样与 2<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 试样或 3<sup>#</sup> 试样与 1<sup>#</sup> 试样相比)。此外,这种耐磨性好的胶料能减小胎面的体积,

这意味着降低轮胎的滚动阻力而不影响轮胎使用寿命。

高分散性白炭黑除有益于胶料补强外,还有益于胶料加工。表4示出了高比表面积分散性白炭黑与2种CTAB吸收值相同、分别为粒状和粉状的普通白炭黑的性能对比。试验采用白炭黑用量均为80份而偶联剂(含于X50S

中)用量均为白炭黑用量8%的轿车轮胎胎面胶配方对高分散性白炭黑与普通白炭黑进行了对比。这个试验包括研究混炼段数增多即剪切能量增大的影响。从试验可以明显看出,高分散性白炭黑的分散速率很快,原因是高分散性白炭黑胶料在二段混炼后就达到了最佳性能(流变性能、物理性能和动态性能),而普通白炭

表4 轿车轮胎胎面胶中高分散性白炭黑与普通白炭黑性能对比

项 目	6 <sup>#</sup>				7 <sup>#</sup>				8 <sup>#</sup>			
	高分散性白炭黑 粉状				普通白炭黑 粉状				普通白炭黑 粒状			
白炭黑种类												
白炭黑形状												
混炼段数	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
流变性能												
门尼粘度[ML(1+4)												
100 ]	105	77	76	73	120	95	92	85	129	92	87	84
物理性能												
邵尔 A 型硬度/度	74	71	70	70	77	73	73	72	76	72	72	71
10%定伸应力/MPa	0.93	0.59	0.58	0.60	1.19	0.69	0.67	0.67	1.04	0.68	0.65	0.59
100%定伸应力/MPa	3.40	2.51	2.53	2.61	4.54	3.30	3.21	3.18	4.17	2.92	2.95	2.56
300%定伸应力/MPa	13.5	13.0	13.3	13.5	14.0	13.2	13.6	13.8	12.9	12.0	11.8	11.6
300%定伸应力/ 100%定伸应力	4.0	5.2	5.3	5.2	3.1	4.0	4.2	4.3	3.1	4.1	4.0	4.5
拉伸强度/MPa	18.6	20.5	20.7	20.3	16.8	18.7	18.9	19.4	17.8	19.0	19.2	18.8
扯断伸长率/%	370	435	415	405	335	395	405	425	385	420	425	420
DIN 磨耗量/mm <sup>3</sup>	89	89	90	92	91	93	96	96	91	96	95	96
动态性能												
tan												
0	0.560	0.590	0.600	0.590	0.490	0.560	0.570	0.570	0.500	0.560	0.570	0.570
70	0.150	0.155	0.148	0.143	0.140	0.160	0.157	0.166	0.144	0.154	0.159	0.168
生热/	82	83	82	83	83	85	85	93	85	84	86	89

黑胶料达到最佳性能需要四段混炼。尽管普通白炭黑胶料采用四段混炼来改善白炭黑在胶料中的分散状态,然而最后的结果仍然是其性能比仅用二段混炼工艺的高分散性白炭黑胶料差。

### 2.1.2 冬用轮胎胎面

沉淀法白炭黑在轮胎领域的另一重大发展是在冬用轮胎胎面胶中的应用。除日本和韩国外,这一领域用量的增大在欧洲尤其显著。与炭黑相比,通过适当的配方调整,沉淀法白炭黑可以使轮胎获得很高的雪路面牵引性。从轿车轮胎胎面的使用中我们可以得出,通过采用适当的配方(见表5),沉淀法白炭黑能使轮胎的牵引性提高。表6和7示出了典型冬用轮胎胎面胶的硫化性能、物理性能和粘弹性能。

表5 评价用典型冬用轮胎胎面胶配方 份

组 分	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>
NR	50	50	50
高顺式BR	50	50	50
炭黑 N234	55	0	0
高分散性白炭黑 A	0	55	0
高分散性白炭黑 B	0	0	62.5
炭黑 N330 *	5.2	1.3	1.2
增塑剂	27.5	27.5	27.5
X50S 炭黑母胶	0	8.0	7.8
氧化锌	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
防老剂 6PPD	1.9	1.9	1.9
防老剂 TQ	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.4	1.4	1.4
促进剂 CBS	1.7	1.7	1.7
促进剂 DPG	2	2	2

注: \*各配方中炭黑 N330 的总用量均为 5.2 份。

表 6 典型冬用轮胎胎面胶实验室性能测试结果

项 目	9 <sup>#</sup>		10 <sup>#</sup>		11 <sup>#</sup>	
门尼粘度 [ML (1 + 4)						
100 ]	59		50		45	
硫化性能						
$M_L / (N \cdot m)$	1.82		1.57		1.41	
$t_{92} / \text{min}$	2.40		3.80		3.40	
$t_{90} / \text{min}$	4.35		7.10		6.30	
性能测试温度	室温	- 10	室温	- 10	室温	- 10
物理性能 (硫化条件: 150 × $t_{90}$ )						
邵尔 A 型硬度/ 度	58	63	56	57	57	59
100 % 定伸应力/ MPa	2.3	3.5	2.0	2.8	2.5	3.4
300 % 定伸应力/ MPa	9.9	18.8	8.3	15.5	10.4	16.4
拉伸强度/ MPa	21.5	28.1	21.0	27.9	18.8	26.0
扯断伸长率/ %	530	352	492	417	618	485
撕裂强度 <sup>*</sup> / (kN · m <sup>-1</sup> )	13	24	13	35	12	31
DIN 磨耗量/ mm <sup>3</sup>	49	—	60	—	61	—
回弹值/ %						
室温	46	—	57	—	57	—
100	49	—	53	—	55	—

注: \* 按 ASTM C 标准测试, 角度 90°。

众所周知, 低温粘弹性是表征湿路面、雪路面和冰路面牵引性的典型性能。从表 7 可以看出, 白炭黑胶料与炭黑胶料的低温粘弹性差异很大。通过胶料  $\tan \delta$  最大值增大或硬度随温度变化而动态模量和粘性模量却很稳定可以得出, 采用高分散性沉淀法白炭黑可以获得更好的抓着性。相对于炭黑胶料, 白炭黑胶料 - 20

下的损耗柔量也显著增大。考虑到雪路面轮胎胎面胶不需要很高的耐磨性, 因此可在其配方中采用比表面积较小的高分散性白炭黑。采用这些特殊的比表面积小的高分散性沉淀法白炭黑, 可提高填料的分散性和降低胶料的粘性, 使胶料的混合更容易和挤出性能更好。

### 2.2 子午线轮胎其它部件

传统轮胎 50 % 的能量损耗发生在胎面 (从子午线轮胎滚动阻力在各部位的分布可以得出), 因此仍有可能通过降低子午线轮胎其它部位的滞后损失来降低滚动阻力。通过改善轮胎结构和试用低滞后损失胶料, 从而重新设计胎肩和胎圈部位来减小轮胎体积, 轮胎生产商已解决了这一问题。另外, 如果要同时降低滚动阻力和提高其它性能, 采用沉淀法白炭黑也是方法之一。

#### 2.2.1 胎侧

胎侧部位的滚动阻力占轮胎滚动阻力的

10 % ~ 25 %。采用低滞后损失胶料是改进这个部位的一种简单而有效的方法。Waddell 认为, 使用 16 份以上的沉淀法白炭黑可以延长 NR/BR 黑胎侧胶的耐久性 (提高耐臭氧老化性) 和降低滞后损失, 但这不适合用于全白炭黑胶料。

采用表 8 所示的典型胎侧胶配方来评估沉淀法白炭黑代替炭黑的效果。胎侧胶配方进行必要调整后, 考虑到白炭黑的特性 (吸附配合剂), 探讨了白炭黑比表面积和偶联剂对 NR/BR 胎侧胶耐久性和滞后损失的影响。

表 9 的数据对比说明, 用 10 份比表面积为 160 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 的沉淀法白炭黑或 15 份比表面积为 110 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 的沉淀法白炭黑等量或部分替代炭黑 N326 (表 8 为炭黑 N550, 原文如此, 可能有误——译者注), 经配方 (油、促进剂 NS 和偶联剂) 调整后, 胶料的硬度和 100 % 定伸应力不变。白炭黑部分替代炭黑后, 胶料撕裂强度增大, 滞后损失降低, 拉伸强度保持不变, 达到设定的首要目标。炭黑胎侧胶和白炭黑胎侧胶滞后损失的降低 ( $\tan \delta$  和  $E$  分别减小 15 % 和 21 %) 可以达到节约燃油的目的。

硫化胶在密闭环境中拉伸 20 % 并老化。紫外线老化: 环境温度为 55 ; 臭氧老化: 环境

表7 典型冬用轮胎胎面胶粘性测试结果

项 目	测试温度/									
	70	30	10	0	- 10	- 20	- 30	- 40	- 50	- 60
tan										
炭黑	0.132	0.151	0.161	0.179	0.219	0.260	0.312	0.466	0.701	0.596
高分散性白炭黑 A	0.068	0.076	0.093	0.119	0.155	0.210	0.348	0.552	0.820	0.659
高分散性白炭黑 B	0.056	0.071	0.095	0.124	0.163	0.231	0.352	0.548	0.791	0.608
<i>E</i> / MPa										
炭黑	6.350	7.160	8.020	8.470	8.930	9.690	11.560	16.530	46.120	71.660
高分散性白炭黑 A	5.130	5.380	5.890	5.980	6.200	6.610	7.390	9.400	30.130	65.600
高分散性白炭黑 B	6.040	6.210	6.310	6.510	6.630	7.390	8.090	10.210	35.230	71.430
<i>E</i> / MPa										
炭黑	0.840	1.080	1.290	1.520	1.952	2.520	3.610	7.710	32.340	42.730
高分散性白炭黑 A	0.350	0.410	0.550	0.710	0.960	1.390	2.570	5.190	24.720	43.200
高分散性白炭黑 B	0.340	0.440	0.600	0.810	1.080	1.710	2.850	5.590	27.850	43.410
<i>E</i> * / MPa										
炭黑	6.405	7.241	8.123	8.605	9.141	10.012	12.111	18.240	56.329	83.433
高分散性白炭黑 A	5.142	5.396	5.916	6.022	6.274	6.755	7.824	10.738	38.973	78.547
高分散性白炭黑 B	6.050	6.226	6.338	6.560	6.717	7.585	8.577	11.640	44.909	83.586
1/ <i>E</i> *										
炭黑	0.156	0.138	0.123	0.116	0.109	0.100	0.083	0.055	0.018	0.012
高分散性白炭黑 A	0.194	0.185	0.169	0.166	0.159	0.148	0.128	0.093	0.026	0.013
高分散性白炭黑 B	0.165	0.161	0.158	0.152	0.149	0.132	0.117	0.086	0.022	0.012
<i>D</i> ( <i>E</i> / <i>E</i> * <sup>2</sup> )										
炭黑	0.020	0.021	0.020	0.021	0.023	0.025	0.025	0.023	0.010	0.006
高分散性白炭黑 A	0.013	0.014	0.016	0.020	0.024	0.030	0.042	0.045	0.016	0.007
高分散性白炭黑 B	0.009	0.011	0.015	0.019	0.024	0.030	0.039	0.041	0.014	0.006
<i>E</i> / <i>E</i> * <sup>1.8</sup>										
炭黑	0.030	0.031	0.030	0.032	0.036	0.040	0.041	0.041	0.023	0.015
高分散性白炭黑 A	0.018	0.020	0.022	0.028	0.035	0.045	0.063	0.072	0.034	0.017
高分散性白炭黑 B	0.013	0.016	0.022	0.027	0.035	0.045	0.060	0.067	0.030	0.015

表8 评价用典型轿车轮胎胎侧胶配方 份

组 分	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>	14 <sup>#</sup>	15 <sup>#</sup>	16 <sup>#</sup>
NR	50	50	50	50	50
高顺式BR	50	50	50	50	50
炭黑 N550	50	40	40	40	40
高分散性白炭黑 A	0	10	10	10	0
高分散性白炭黑 C	0	0	0	0	15
X50S 炭黑母胶	0	0	1	1	0.6
环烷油	7	7	7	10	7
氧化锌	3	3	3	3	3
硬脂酸	1.5	1.7	1.7	1.7	1.6
防老剂 6PPD	3	3	3	3	3
防老剂 TQ	1	1	1	1	1
微晶蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
促进剂 NS	1.0	1.2	1.2	1.2	1.1

表9 NR/BR胎侧胶老化前性能

性 能	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>	14 <sup>#</sup>	15 <sup>#</sup>	16 <sup>#</sup>
物理性能					
邵尔 A 型硬度/度	59	58	60	59	60
100%定伸应力/MPa	2.0	1.9	2.1	2.0	2.0
300%定伸应力/MPa	8.5	7.9	8.6	7.8	7.7
拉伸强度/MPa	19.4	20.2	21.2	18.5	19.2
撕裂强度 <sup>a</sup> /(kN·m <sup>-1</sup> )	29.3	34.6	33.4	32.9	35.1
动态性能					
tan (70 °)	0.080	0.076	0.072	0.070	0.072
<i>E</i> / MPa	7.650	7.650	7.670	7.130	8.070
<i>E</i> / MPa	0.610	0.580	0.550	0.500	0.580
<i>E</i> * / MPa	7.674	7.672	7.690	7.148	8.091

注:a—按 ASTM B 标准测试,试样切口 1.5 mm。

沉淀法白炭黑部分替代炭黑能提高 NR/BR 胎侧胶的静态臭氧老化性能,见表 10,但使用偶联剂有负面影响。沉淀法白炭黑替代炭黑对胶料的紫外线老化性能仅有很小的影响。试验得出,沉淀法白炭黑部分替代炭黑会使得胶

温度为 40 °,臭氧质量分数为 55 × 10<sup>-8</sup>。臭氧老化性能根据日本工业标准目测分级体系 JIS K 6301 测定,结果见表 10。

表 10 NR/BR 胎侧胶老化后性能

性 能	12 <sup>#</sup>	13 <sup>#</sup>	14 <sup>#</sup>	15 <sup>#</sup>	16 <sup>#</sup>
紫外线老化后 (55 ×7 d, 拉伸 20%)					
拉伸强度/ MPa	18.8	18.8	22.0	19.4	18.9
变化率/ %	- 3.1	- 7.0	+ 3.7	+ 0.5	- 1.5
邵尔 A 型硬度/ 度	62	59	62	62	62
变化率/ %	+ 5.1	+ 1.7	+ 3.3	+ 5.1	+ 3.3
臭氧老化后 (40 ×72 h, 臭氧质量分数 50 ×10 <sup>-8</sup> , 拉伸 20%)					
拉伸强度/ MPa	13.8	18.4	17.3	16.9	16.1
变化率/ %	- 28.8	- 8.3	- 18.4	- 8.7	- 16.2
300%定伸应力/ MPa	7.9	7.5	8.1	7.8	7.2
变化率/ %	- 7.1	- 4.8	- 6.0	0	- 6.0
耐臭氧老化等级	C-3	无裂口	C-2	A-2	B-3

注:臭氧老化性能按 JIS K 6301 标准测试,耐臭氧老化等级中 A、B 和 C 分别表示试样裂口数量少、多和无数,1、2、3、4 和 5 分别表示裂口在放大镜下能明显看出、用眼能明显看出、尺寸小于 1 mm、尺寸在 1~3 mm 之间和尺寸大于 3 mm。料滞后损失和滚动阻力降低,同时耐臭氧老化

和耐紫外线老化性能改善。

含比表面积 160 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 的高分散性沉淀法白炭黑(用量 10 份)、硅烷偶联剂和操作油的 15<sup>#</sup> 胶料综合性能最佳。

### 2.2.2 内衬层

在内衬层胎面和胎侧部位,能量以周期性屈挠形式损耗。为降低 HIIR 内衬层胶的滞后损失,可用属于高分散性系的低比表面积白炭黑全部替代炭黑。表 11 示出了采用比表面积为 70 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 的高分散性白炭黑的试验结果:胶料滚动阻力降低,同时耐疲劳性和 100% 定伸应力的老化保持性较好。

### 2.2.3 NR 胶料

子午线轮胎、工程机械轮胎和前面提到的冬用轮胎正作为全白炭黑胶料潜在的应用领域被详细研究。提高燃油经济性是载重轮胎尤其

表 11 BIIR 内衬层胶配方及性能

项 目	17 <sup>#</sup>	18 <sup>#</sup>	19 <sup>#</sup>	20 <sup>#</sup>	21 <sup>#</sup>	22 <sup>#</sup>
组分用量/ 份						
BIIR	100	100	100	100	100	100
炭黑 N550	60	0	0	0	0	0
炭黑 N660	0	60	0	0	0	0
炭黑 N762	0	0	60	0	0	0
高分散性白炭黑 C	0	0	0	60	60	60
油	15	15	15	15	15	15
防老剂 C(A1100)	0	0	0	1	2	3
聚乙二醇(4000)	0	0	0	4.5	4.5	4.5
氧化镁	0	0	0	1.5	1.5	1.5
氧化锌	4	4	4	4	4	4
硬脂酸	1	1	1	1	1	1
增粘树脂	4	4	4	4	4	4
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂 MBTS	2	2	2	2	2	2
未硫化胶性能(170 )						
M <sub>L</sub> / (N·m)	1.08	1.13	1.07	1.00	1.19	1.45
t <sub>90</sub> / min	5.00	5.45	5.75	22.00	22.00	24.00
硫化胶性能(硫化条件:150 ×40 min)						
邵尔 A 型硬度/ 度	48	46	42	41	41	41
100%定伸应力/ MPa	1.33	1.22	1.00	1.10	1.20	1.38
拉伸强度/ MPa	8.7	9.2	10.2	11.4	12.4	13.5
扯断伸长率/ %	815	809	842	703	662	551
生热/	96	87	80	58	57	58
E / MPa	1.40	1.12	1.00	0.80	0.80	0.80
疲劳破坏试验(拉伸 60%)/ kc	—	10	—	14	17	20
氮气透过率 ×10 <sup>17</sup> / [m <sup>2</sup> ·(Pa·s) <sup>-1</sup> ]	2.3	2.1	1.7~2.0	2.4	2.3	2.4~2.7

是在高速公路上行驶的载重轮胎的一个主要课题。轮胎行业普遍认为,3%~4%的滚动阻力变化会造成1%的燃油消耗变化,而且众所周知子午线轮胎胎面滚动阻力占整个子午线轮胎滚动阻力的20%~42%。

在载重子午线轮胎中NR仍是主要胶种,这是因为这种胶的生热最低而同时物理性能很好。让人十分感兴趣的是如何将全分散性白炭黑的概念应用到NR胎面胶中。Wolff等获得了理想的结果。普通白炭黑与偶联剂TESPT共用的特点是:胶料的滚动阻力降低、湿路面牵引性保持不变、胎面磨损指数减小5%。

为比较炭黑、高分散性白炭黑和普通白炭黑的特性,采用了一个很简单的NR配方(见表12)。由于配合剂吸附在不与NR偶联的白炭黑上,因此采用添加偶联剂及增大促进剂和硬脂酸用量的配方调整来满足弹性体硫化需要的配合剂基本用量。配方的调整情况取决于白炭黑的比表面积和用量。为获得基本相同的邵尔A型硬度,进行了两种不同的配方调整试验。像Mouri等一样,我们认为,70下的tan和D能分别很好地预测轿车轮胎胎面和载重轮胎胎面的滚动阻力,见表13。

用NR胶料得出的普通白炭黑和高分散性白炭黑的差异(表13的27#和28#胶料)与用

表12 评价用典型载重轮胎NR胎面胶配方 份

组 分	23#	24#	25#	26#	27#	28#
NR(SMR L)	100	100	100	100	100	100
炭黑 N347	67.0	39.1	28.0	0	1.3	1.3
高分散性白炭黑 A	0	25	35	60	60	0
普通白炭黑*	0	0	0	0	0	60
X50S 炭黑母胶	0	5.8	8.1	14.0	11.4	11.4
芳烃油	10	10	10	10	10	10
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
硬脂酸	3.0	3.4	3.6	4.0	4.0	4.0
防老剂 6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 TQ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
促进剂 CBS	1.25	1.75	1.94	2.44	3.05	3.05
防焦剂 PVI	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

注: \*比表面积为 $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。各胶料填料(炭黑+X50S中含有的炭黑+白炭黑)总量为67份。

表13 载重轮胎NR胎面胶实验室性能测试结果

性 能	23#	24#	25#	26#	27#	28#
物理性能(硫化条件:150 ×40 min)						
邵尔 A 型硬度/						
度	70	70	70	71	69	67
生热/	74	62	58	56	57	55
DIN 磨耗量/						
mm <sup>3</sup>	99	101	101	114	117	126
裤形撕裂强度/						
(kN·m <sup>-1</sup> )	35	39	43	66	58	48
疲劳掉块撕裂率						
(200 kc)/%	68	55	33	14	22	40
动态性能(频率10 Hz, DSA 变形4%, 预应变10%)						
tan(0°)	0.294	0.281	0.270	0.241	0.235	0.206
E*(70°)	13.8	13.9	14.1	14.1	14.2	12.6
D(70°)	0.012	0.008	0.007	0.006	0.006	0.006
E/E* <sup>1.8</sup> (0°)	0.028	0.024	0.025	0.024	0.026	0.026
1/E*(0°)	0.044	0.056	0.055	0.063	0.065	0.075

注: D(70°)表征滚动阻力, tan(0°), E\*(70°), E/E\*<sup>1.8</sup>(0°)和1/E\*(0°)注同表3。

SBR/BR胶料得出的(见表3)相似。使用高分散性白炭黑时,胶料的滚动阻力和生热降低、干路面和冰路面牵引性提高。要获得高湿路面牵引性和低胎面磨耗,即80下的DIN磨耗量小和裤形撕裂强度高且耐疲劳撕裂性好,必须采用高分散性白炭黑。高分散性白炭黑的NR胶料转弯系数较大:调整配方时增大偶联剂用量和减小促进剂CBS用量(表13的26#和27#试样比较),胶料的裤形撕裂强度提高,耐疲劳撕裂性改善。

与炭黑相比,沉淀法白炭黑使NR胶料滚动阻力大大降低,冰路面牵引性和80下的裤形撕裂强度大大提高,耐疲劳掉块撕裂性大大改善。实验室预测值表明,胶料湿路面牵引性和耐磨性稍有下降。全部采用高分散性沉淀法白炭黑的工程机械轮胎胎面胶似乎很有吸引力:生热小、耐撕裂性和耐疲劳掉块撕裂性好。

对于载重子午线轮胎胎面,结论不是如此明确。Wolff等得出,采用全白炭黑的胎面胶滚动阻力明显改善。然而,与他们的轮胎试验结果相反,笔者的实验室试验结果表明,湿路面牵引性和耐磨性降低。考虑到胎面磨耗试验结果是由耐磨性和耐疲劳性共同得出的,就能明白轮胎试验和实验室试验的这种差异。如果真是这样,由于沉淀法白炭黑能改善耐撕裂性和

耐疲劳掉块撕裂性,因此其实际上能改善载重子午线轮胎胎面耐磨性。尽管如此,要得出结论,仍需要进行车队试验。

确定湿路面牵引性正确的预测值是十分困难的事:一些作者认为低温下的  $\tan \delta$  和弹性模量(或邵尔 A 型硬度)是实验室湿路面牵引性准确的表征项。湿路面牵引性好要求弹性模量小和 0 °C 下的  $\tan \delta$  大。从 27<sup>#</sup>和 28<sup>#</sup>胶料看,沉淀法白炭黑虽使胶料硬度降低,但不幸也使 0 °C 下的  $\tan \delta$  减小。-20 °C 下的  $D(E/E^*)^2$  被用作所谓冬用轮胎湿路面牵引性的另一表征项;在这种情况下,沉淀法白炭黑配方得出的结果优于炭黑配方。沉淀法白炭黑使胶料的滚动阻力降低,冰面牵引性和撕裂强度提高。Derham 等进行了比较胎面(包括黑色补强胎面)冰面抓着力轮胎试验。结果得出,含白炭黑的胎面冰面抓着力极高、湿路面牵引性好。高分散性沉淀法白炭黑大幅度提高了专用胎面花纹所需的撕裂强度,同时尽可能减小了对湿牵引性和耐磨性的影响。

#### 2.2.4 带束层

白炭黑用于镀铜钢丝帘线绝缘胶料,尤其是采用间苯二酚甲醚树脂给予体的胶料中。最初的研究表明,在不含树脂的硼酰化钴粘合增进体系中可加入 10~20 份沉淀法白炭黑来降低胶料的滞后损失。通过增大含有硼酰化钴胶料的白炭黑用量(见表 14)、采用特定比表面积的高分散性白炭黑(将先用的比表面积为 70  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  白炭黑改为比表面积为 110  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的白炭黑)并同时采用偶联剂会使胶料 70 °C 下的  $\tan \delta$  显著减小及老化(主要是蒸汽和盐老化)后的粘性保持率增大,见表 15。这可用白炭黑能显著降低胶料导电性的事实来解释。

### 3 结语

采用沉淀法白炭黑,尤其是高分散性沉淀法白炭黑的配合,可以降低轮胎的滚动阻力和提高轮胎许多部位的性能。我们认为,沉淀法白炭黑不仅能用于轿车轮胎而且能用于其它轮胎的大多数部位以帮助轮胎达到新的低滚动阻力要求。为满足不同轮胎产品的不同物理性

表 14 评价用典型 NR 带束层胶料配方 份

组 分	29 <sup>#</sup>	30 <sup>#</sup>	31 <sup>#</sup>
NR(SMR 20)	100	100	100
炭黑 N326	50	15	15
高分散性白炭黑 A	0	35	0
高分散性白炭黑 B	0	0	35
X50S 炭黑母胶	0	7.8	5.4
炭黑 N330	3.9	0	1.2
芳烃油	3	3	3
硼酰化钴	0.67	0.67	0.67
增粘树脂	1	1	1
氧化锌	8	8	8
硬脂酸	0.5	0.5	0.5
防老剂 6PPD	0.5	0.5	0.5
防老剂 TQ	3	3	3
不溶性硫黄	4	4	4
促进剂 DCBS	0.7	0.7	0.7
促进剂 DPG	0	0.80	1.15

表 15 典型带束层胶料实验室测试结果

性 能	29 <sup>#</sup>	30 <sup>#</sup>	31 <sup>#</sup>
门尼粘度[ML(1+4)100 ]	83	70	66
硫化性能(170 °C)			
$M_1/(N \cdot m)$	2.09	1.95	1.70
$t_{90}/\text{min}$	1.33	1.00	0.95
$t_{90}/\text{min}$	4.66	4.50	4.30
物理性能(硫化条件:150 °C ×40 min)			
邵尔 A 型硬度/度	59	64	61
100%定伸应力/MPa	2.5	3.3	3.0
300%定伸应力/MPa	11.9	15.8	14.9
拉伸强度/MPa	21.8	26.0	25.0
扯断伸长率/%	466	448	440
裤形撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	19.6	23.6	21.4
生热/	57	52	48
动态性能(70 °C)			
$\tan \delta$	0.101	0.067	0.065
$E'/\text{MPa}$	6.9	8.9	7.7
$E''/\text{MPa}$	0.7	0.6	0.5
$E^*/\text{MPa}$	6.94	8.92	7.72
与镀黄铜钢丝帘线的粘合性能			
老化前	43.2	50.1	48.8
热老化后(85 °C ×7 d)	35.6	35.2	34.1
湿热老化后(70 °C ×7 d, 相对湿度 95%)	31.1	28.7	30.5
蒸汽老化后(121 °C ×16 h)	22.1	30.5	28.9
盐老化后(7 d)	25.1	29.0	30.4

能和使用性能平衡要求,可选用不同比表面积(变化范围很宽)的高分散性白炭黑。

(黄家明摘译 涂学忠校)

译自美国“Rubber Division 156th Technical Meeting”, Paper No. 76