

冬季轮胎胎面用高性能沉淀法白炭黑

Ph Cochet

(罗地亚白炭黑公司,法国)

中图分类号:TQ330.38

文献标识码:B

文章编号:1006-8171(2004)09-0547-05

采用新型溶液聚合物与高分散白炭黑和偶联剂有助于改善轮胎滚动阻力、湿牵引性和耐磨性等综合性能。

20世纪90年代以来,白炭黑在原配胎中逐步推广应用,后来为冬季轮胎胎面胶开发了白炭黑胎面胶。本文对炭黑和沉淀法白炭黑胶料进行了对比,重点介绍了新填料用于轿车轮胎胎面胶的优点。

已有文献报道了沉淀法白炭黑在冬季轮胎胎面胶中的应用。许多文献讨论了使用白炭黑在改善轮胎使用性能方面的优点。一些研究结果表明,白炭黑胎面胶具有最佳的雪地牵引性能。

近年来,欧洲高性能轮胎和冬季轮胎增长迅速,S和T速度级轮胎大幅度减少,而H级及其以上级别轮胎显著增多,而且用户还要根据气候条件的变化选择轮胎。为适应技术要求的提高,除了改变橡胶配方中的助剂以外,轮胎厂还要关注另一个因素——胎面花纹。胎面上有许多花纹条,用于消除轮胎滚动时存在于雪地和胎面之间的水膜。本研究采用了两种高分散性白炭黑(HDS),一种是Zeosil 1165MP,比表面积为 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,另一种是Zeosil 1115MP,比表面积为 $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。因为从理论上来说冬季轮胎对耐磨性能的要求没有原配胎高,所以考察较容易加工的低比表面积白炭黑是有意义的,而且比较所有具有相同硬度的配方,添加较大用量低比表面积白炭黑,以考察它对某些粘弹性能的影响也是有意义的。

1 方法

通过研究史密斯公司发布的一些技术报告以

及一些有关冬季轮胎的专利,发现研究的第一个方面是系统地应用BR(40份)作为并用胶。历史上,NR和/或E-SBR是胎面中使用的其它两种聚合物。

目前已开发出多种聚合物,尤其是溶液聚合物,由于玻璃化温度范围宽,因此具有特殊的粘弹性。本文不列出最佳的优化配方,但将检验各种不同聚合物,包括NR、E-SBR和各种乙烯基含量的S-SBR与40份BR的并用胶料。试验的基本配方如下:弹性体 变量,填料 变量,油(Nytex 820) 变量,氧化锌 2.5, TESPT 变量,炭黑 N330 变量,防老剂 6PPD 1.9,防老剂 OD 2,硬脂酸 2,促进剂 DPG 2,促进剂 CBS 1.7。表1示出了各变量配合剂的用量。由于要按照胶料中沉淀法白炭黑总比表面积(BET)配合硅烷偶联剂[$\text{TESPT 用量} = \text{QSiO}_2(\text{份}) \times \text{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$],因此Zeosil 1115MP和Zeosil 1165MP分别采用了不同用量的硅烷。必须详细了解聚合物是否经过塑炼,以便调节油用量,使配方中增塑剂的用量相同。例如,高乙烯基S-SBR已含质量分数0.375的油。

2 结果与讨论

2.1 胶料性能

图1示出了不同配方胶料的粘度以及白炭黑对不同乙烯基含量S-SBR胶料粘度的影响。NR、E-SBR以及低乙烯基含量S-SBR白炭黑胶料的粘度均低于炭黑N234胶料。可以观察到如下规律:乙烯基含量越大,各种填料胶料的粘度均越高,但炭黑和白炭黑胶料的变化趋势不同。乙烯基含量小,炭黑胶料的粘度仍高于白炭黑胶料,

但随着乙烯基含量的增大,这一趋势发生逆转,最终导致高乙烯基含量比表面积 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 白炭黑胶料的门尼粘度比类似炭黑胶料高 10 个单位。为了与同配方炭黑胶料的粘度匹配,必须使用 Zeosil 1115MP。

2.2 硫化胶性能

每种胶料硫化至 t_{90} 用于测定硫化胶性能(见图 2)。室温下的初始硬度测试结果见图 3。

关于硬度最有意义的一点是,通过测量低温(-10°C)下的硬度发现,炭黑和白炭黑胶料之间存在巨大的差异。无论使用哪种聚合物(E-SBR 除外),白炭黑硫化胶在 -10°C 下的邵尔 A 型硬度都比室温下提高约 2 度,而炭黑硫化胶却提高

了 4~6 度。这种根据硬度变化获得的性能使得制造低温下较软的胎面成为可能。

乳液聚合物体系的强伸性能(见图 4)优于溶液聚合物体系,NR 配方的优势更明显。使用乳液聚合物体系的炭黑硫化胶拉伸强度较高,而拉伸伸长率较低,但乙烯基含量增大时,炭黑与白炭黑胶料的趋势发生了逆转。

考察磨损量时(见图 5),NR 白炭黑硫化胶的补强效果低于炭黑硫化胶,而随着溶液聚合物乙烯基含量的增大,这一趋势发生逆转。高乙烯基 S-SBR 硫化胶与 NR 硫化胶相比,炭黑变化使耐磨性能降低了 10% 以上。白炭黑硫化胶进行同样比较时,耐磨性能至少提高了 10%,最终结

表 1 变量配合剂用量

橡胶体系	填料	TESPT*	炭黑 N330	添加油
60(NR)+40(BR)	55(N234)	0	5.2	27.5
	55(Z1165)	10.4	0	27.5
	63(Z1115)	9.4	0.5	27.5
60(E-SBR1502)+40(BR)	60(N234)	0	5.2	27.5
	60(Z1165)	10.4	0	27.5
	68(Z1115)	9.4	0.5	27.5
60(S-SBR, 乙烯基质量分数 0.25)+40(BR)	58(N234)	0	5.2	27.5
	58(Z1165)	10.4	0	27.5
	63(Z1115)	9.4	0.5	27.5
41.25(S-SBR, 乙烯基质量分数 0.25)+41.25(S-SBR, 乙烯基质量分数 0.40)+40(BR)	55(N234)	0	5.2	18
	55(Z1165)	10.4	0	18
	63(Z1115)	9.4	0.5	18
82.50(S-SBR, 乙烯基质量分数 0.40)+40(BR)	53(N234)	0	5.2	9
	53(Z1165)	10.4	0	9
	60(Z1115)	9.4	0.5	9

注: * 加入炭黑中(比例为 50/50)。

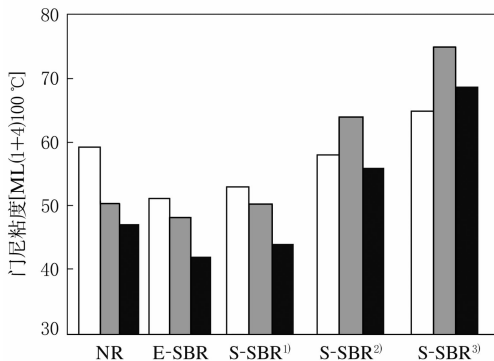


图 1 各种胶料的粘度

□ — N234; ■ — Z1165; ■ — Z1115。

1), 2) 和 3) 的乙烯基质量分数分别为 0.25, 0.25/0.40 和 0.40。

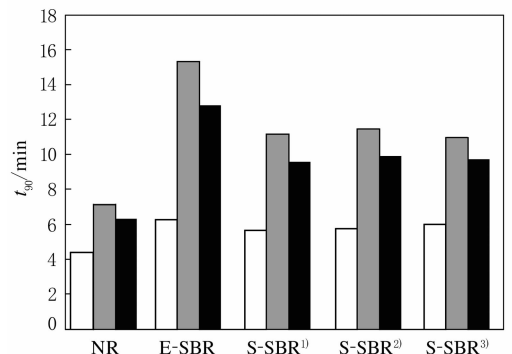


图 2 各种胶料的 t_{90}

硫化温度为 150°C 。其它同图 1。

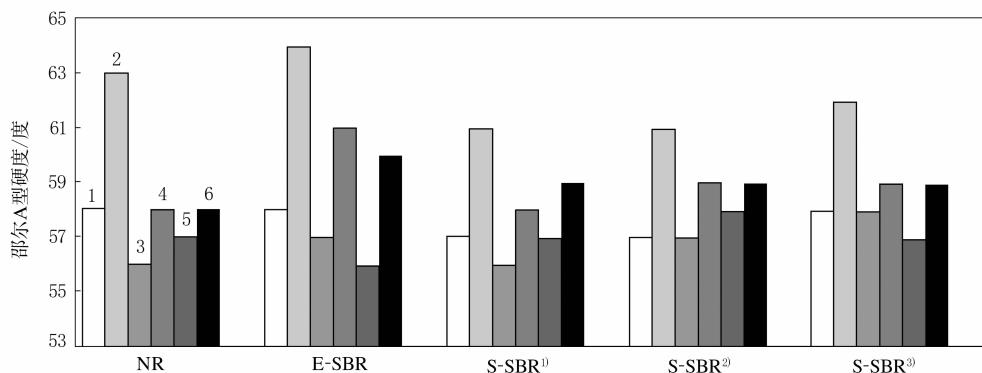
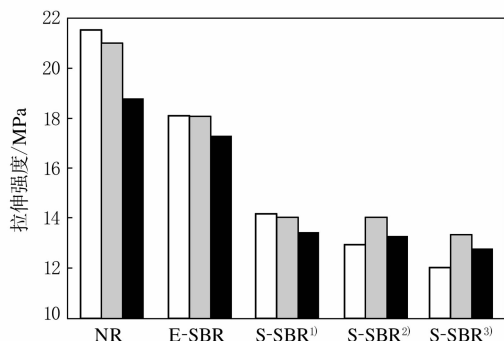


图 3 各种胶料室温和低温下的邵尔 A 型硬度

1—N234(室温);2—N234(-10 °C);3—Z1165(室温);4—Z1165(-10 °C);5—Z1115(室温);6—Z1115(-10 °C)。1),2),3)同图 1。



(a) 拉伸强度

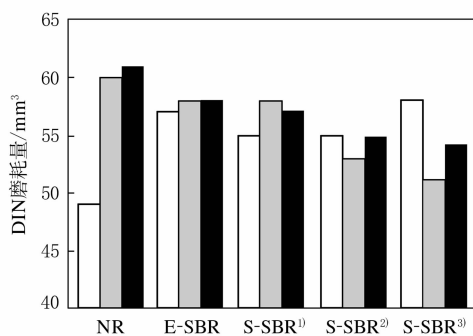


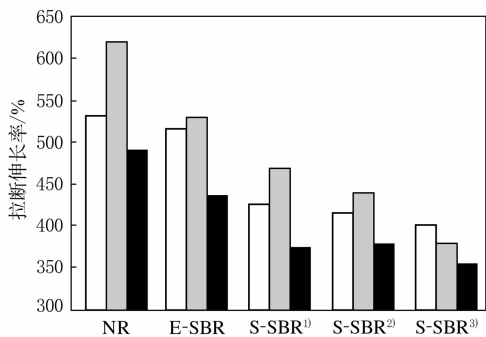
图 5 各种胶料的 DIN 磨耗量

注同图 1。

然,炭黑配方的变化比较平缓,其中 70 °C 最小 $\tan\delta$ (滚动阻力指标)的是 NR 配方胶料,而最大 $\tan\delta$ (牵引力指数)的也是 NR 配方胶料。

采用白炭黑配方,在达到相同硬度时,比表面积对于那些特定性能没有影响,但此时不同聚合物基质的差异比较明显:NR 的 $\tan\delta$ 最小(0.05),而 E-SBR 的最大(0.85)。S-SBR 以及高乙烯基含量品种使曲线移向温度较高区域,在 -30/-40 ~ 0 °C 范围内 $\tan\delta$ 值较高。

通过损耗柔量也可对炭黑和白炭黑胶料进行直接对比(见图 7)。图 7 示出了炭黑和白炭黑胶料的不同性能,炭黑硫化胶的损耗柔量呈单调增大趋势,而白炭黑硫化胶的损耗柔量有一个峰。NR 硫化胶的峰窄而高,而 S-SBR 硫化胶的峰则宽而低。高乙烯基含量聚合物的损耗柔量峰最宽。从图 7 所示不同温度下测量的动态刚度也可以看出白炭黑硫化胶具有较好的柔软度。当白炭黑 NR 硫化胶和 SBR 硫化胶分别提高 20 和



(b) 拉断伸长率

图 4 各种胶料的拉伸强度和拉断伸长率

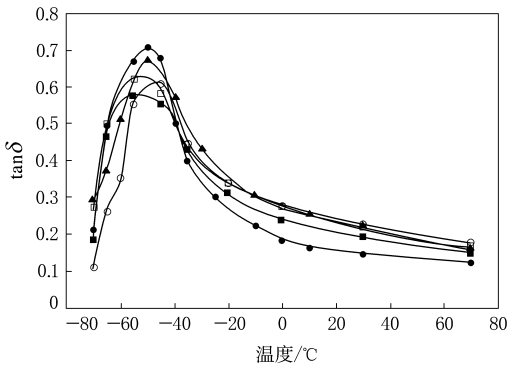
注同图 1。

果表明,高乙烯基 S-SBR 白炭黑硫化胶的耐磨水平基本上与 NR 炭黑硫化胶相同。

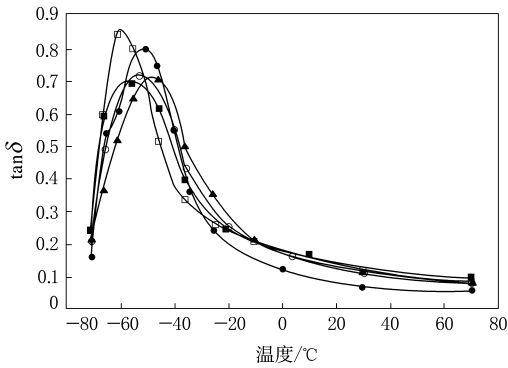
众所周知,NR 白炭黑硫化胶的耐磨性能比炭黑硫化胶差。NR 中由于存在特殊的有机组分而不能与 TESPT 发生偶联是提出的假设之一。

2.3 粘弹性

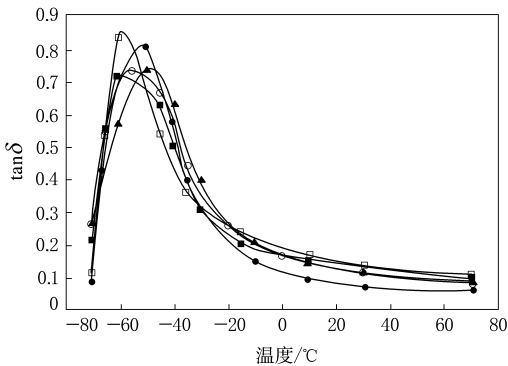
图 6 示出了损耗因子与温度的关系曲线。显



(1)N234



(2)Z1115



(3)Z1165

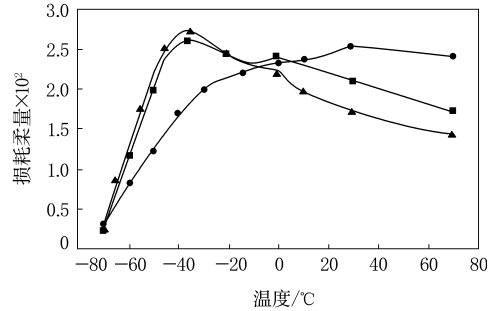
图6 各种胶料 tanδ-温度关系曲线

●—NR; □—E-SBR; ■—S-SBR(乙烯基质量分数 0.25);
▲—S-SBR(乙烯基质量分数 0.40); ○—S-SBR
(乙烯基质量分数 0.25/0.40)。

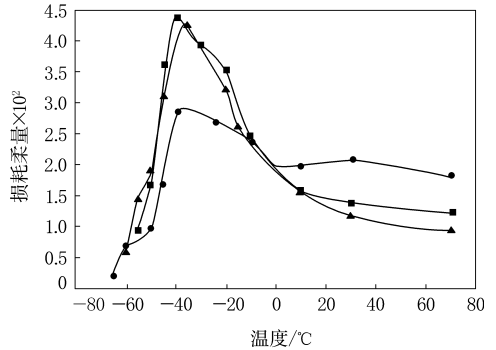
40 kN·m⁻¹时,对应的炭黑硫化胶分别提高 30 kN·m⁻¹以上和约 80 kN·m⁻¹。

3 结语

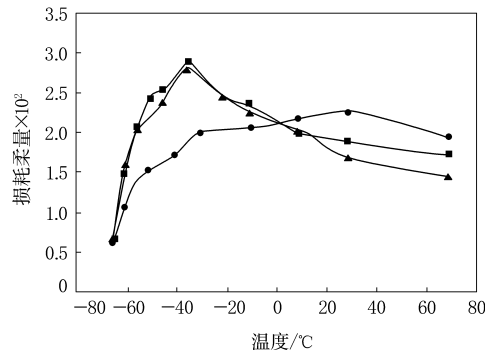
冬季轮胎现在已经是轮胎市场上一个重要的品种,随着技术的进步,它在欧洲市场上的销量已从20世纪90年代的几百万条发展到3 000万条



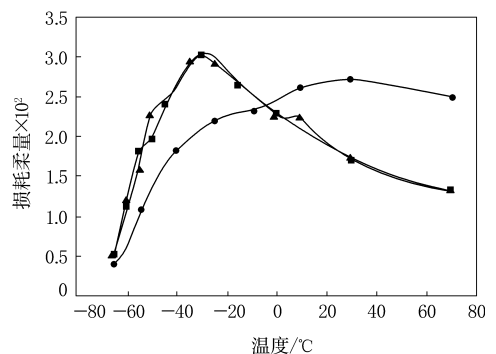
(1)E-SBR



(2)NR



(3)S-SBR(乙烯基质量分数 0.25)



(4)S-SBR(乙烯基质量分数 0.40)

图7 损耗柔量-温度关系曲线

●—炭黑; ■—Z1115; ▲—Z1165。

左右。具有特殊花纹条的加深花纹是重要参数之一,使用高分散白炭黑可以得到在较宽温度范围内保持柔软的胶料。使用低比表面积白炭黑可以获得最终性能与加工性能之间的良好平衡。就补强效果而言,高比表面积白炭黑仍是最佳选择,因为冬季轮胎必须在干路面上行驶,选择它可以提高胎面耐磨性能。

本研究还比较清楚地说明了在 S-SBR 中使用白炭黑的效果。高乙烯基 S-SBR 改变了硫化胶的玻璃化温度,因此提供了精确控制不同温度下粘弹性的可能性。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International 2002”,P64~66

桂林橡胶机械厂以专利战略 提升产品竞争力

中图分类号:TQ330.4+7 文献标识码:D

桂林橡胶机械厂实施专利战略,专利渗透到装备、环境、技术、管理、经营等各个领域,追踪国内外先进技术,不断开发高新产品,提升企业核心竞争力。2003 年共获得专利 8 项,2004 年已申报专利 9 项。近日被国家知识产权局命名为全国第二批专利试点企业,广西壮族自治区获此殊荣的只有桂林橡胶机械厂和柳州工程机械股份有限公司两家企业。

桂林橡胶机械厂重视专利工作,成立了厂专利工作委员会,制定了企业专利战略和企业专利管理制度。在企业专利战略中明确企业专利的指导思想、总体方针及具体目标,使企业专利工作有的放矢。在企业专利管理制度中,对企业专利申请程序、奖励、处罚等进行了详细规定,使专利工作有章可循。该厂对获得的国家专利兑现奖励,激发员工专利发明及保护意识,提高产品的技术含量及技术附加值。主导产品机械式硫化机拥有 9 项实用新型专利,几乎硫化机每个部位都有所创造,有专利保护。该厂在国内率先开发出载重及轿车子午线轮胎液压硫化机,现已有 4 种规格产品通过鉴定,并实现了产业化,使我国硫化机整体水平跨上新的台阶。该厂还一次性购买了 6 项专利,同时聘请专利发明人到厂工作,组成专门攻关小组,力争在短时间内推出世界首创的硫化机。

桂林橡胶机械厂更注重专利的运用和产业化。拥有自主知识产权的垂直升降式轮胎定型硫化机已批量生产,创产值 1 000 多万元。轮胎定型硫化机械手对中装置已全面应用于机械式硫化

机,目前该厂生产的硫化机已全部采用强制对中装置。轮胎定型硫化卸胎轱道的挡胎器已成功应用于出口法国米其林的液压硫化机,为我国出口创汇近 400 万美元。2003 年申报的发明专利——新型等压变温轮胎硫化工艺尽管还未授权,但已开始为数家轮胎厂使用,为企业创造了巨大的经济和社会效益。该厂生产的硫化机已具有很强的竞争力,国内市场占有率达 40% 以上,“世界轮胎前五强”中已有“三强”使用该厂生产的硫化机。

(桂林橡胶机械厂 陈维芳供稿)

风神轮胎公司 23—25 混合花纹宽基工程 机械轮胎获国家专利

中图分类号:TQ336.1;U463.341+.5 文献标识码:D

近日,风神轮胎股份有限公司 23—25 混合花纹(G-26/L-3)宽基工程机械轮胎获国家专利,该专利为外观设计专利,专利名为轮胎(G-26),专利号为 ZL03336271.8,专利证书号第 385713 号,该专利自授权公告日——2004 年 8 月 4 日起正式生效。

23—25 混合花纹(G-26/L-3)宽基工程机械轮胎花纹独特、美观,轮胎行驶面中部为宽大的花纹块,使轮胎具有较强的耐磨和耐冲击性能,边部为“y”字型花纹沟,既可以提高轮胎的散热性能,又可以使轮胎在泥泞、松软、湿滑的作业面上发挥较强的排泥、防侧滑等性能,可有效提高轮胎的自洁性、通过性及操纵稳定性。

该专利的申请成功改写了风神公司无专利产品的历史,在实现知识产权保护上迈出了重要一步,也为该产品长期占领市场提供了保证。

(风神轮胎股份有限公司 何红卫供稿)