

炭黑品种及用量对胎侧胶耐屈挠性能的影响

刘华侨^{1,2}, 潘弋人¹, 王晓明¹, 边慧光^{1*}, 李红卫²

[1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266000]

摘要:研究炭黑品种及用量对胎侧胶耐屈挠性能的影响。结果表明:固定胶料硬度(邵尔A型硬度为75度)时,随着炭黑粒径的增大,胶料的Payne效应减弱,热稳定性下降,定伸应力增大,拉伸强度减小,压缩疲劳温升和耐屈挠性能降低;固定炭黑品种(N550)时,随着炭黑用量的增大,胶料的Payne效应增强,硬度提高,定伸应力增大,拉伸强度减小,压缩疲劳温升和耐屈挠性能降低;炭黑品种和用量相同时,添加环保芳烃油会降低胶料的压缩疲劳温升和耐屈挠性能。

关键词:炭黑;胎侧胶;耐屈挠性能;压缩疲劳温升;硬度

中图分类号: TQ330.38⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)08-0581-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0581

炭黑是橡胶工业不可或缺的补强填料^[1-2]。对于填料对硫化胶性能的影响,王梦蛟^[3]从微观结构至性能表征均有详细研究。目前填料对胶料性能影响的相关研究大多采用等量替代的方法进行对比分析。

以往研究发现,炭黑粒径越小,其对橡胶的补强作用越强,但是越限制橡胶分子链的运动能力^[4-5],胶料的模量越大,在屈挠变形一定的情况下,胶料的内部应力越大^[6]。以填料等量替代的方法评价胶料耐屈挠性能时,因不同炭黑补强能力不同,其对应胶料的硬度相差较大。此外,随着炭黑用量的增大,在增大其对胶料补强作用的同时,橡胶分子链的运动受到更多限制,胶料的模量增大,硬度也发生变化^[7-8]。

轮胎各部件均有特定的性能指标,如注重耐屈挠性能的胎侧胶^[9]的邵尔A型硬度要求在55~60度区间内,单纯采用填料等量替代的方法无法全面进行相关研究。而补气保用轮胎对结构和配方提出了更高要求,补气保用轮胎最重要的性能是补气情况下的耐屈挠性能,探讨其胎侧胶硬度与耐屈挠性能之间的关系至关重要^[10-12]。

本工作以胎侧胶配方为例,先固定胶料硬度,研究炭黑品种对胶料耐屈挠性能等的影响,再从中选取一个配方,通过改变炭黑用量和添加环保芳烃油来调节胶料硬度,考察胶料耐屈挠性能等的变化情况。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国进口产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;炭黑,N234,N375,N330,N550和N660,上海卡博特化工有限公司产品。

1.2 试验配方

定硬度(邵尔A型硬度为75度)配方:A1—A5配方炭黑N234,N375,N330,N550和N660用量分别为56,58,60,73和77份,配方其余组分及用量分别为NR 50,BR 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4020 2,防老剂RD 1,硫黄 2,促进剂TBBS 1.8。

炭黑变量配方:B1—B4配方采用炭黑N550,用量分别为50,60,70和80份,B5配方在B4配方的基础上添加6份环保型芳烃油V700,配方其余组分及用量同定硬度配方。

1.3 主要设备和仪器

0.6 L哈克密炼机,青岛科技大学产品;XLD-400×400×2型硫化机,青岛亿朗橡胶装备有限公

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

作者简介:刘华侨(1989—),男,山东胶南人,特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师,青岛科技大学在职博士研究生,主要从事高分子材料加工技术及装备的研究工作。

*通信联系人(bianhuiguang@163.com)

公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪和RH-2000N型压缩疲劳生热试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;UT-2060型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在0.6 L哈克密炼机中混炼,转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,填充率为75%,混炼工艺为加入NR和小料,30 s后加入1/2炭黑,30 s后加入剩余1/2炭黑(和油),每隔1.5 min提压砣排气,155 °C排胶。胶料在开炼机上薄通后加入硫化体系,打卷过辊7次后下片。

混炼胶在XLD-400×400×2型硫化机上硫化,硫化条件为150 °C×30 min。

1.5 测试分析

采用RPA2000橡胶加工分析仪进行混炼胶的Payne效应和热稳定性能试验,Payne效应的应变扫描条件为频率 1 Hz,温度 60 °C,应变范围0.1%~40%;热稳定性能试验条件为频率 1 Hz,温度 180 °C,时间 30 min。胶料其余性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑品种对定硬度胶料性能的影响

2.1.1 橡胶加工性能分析

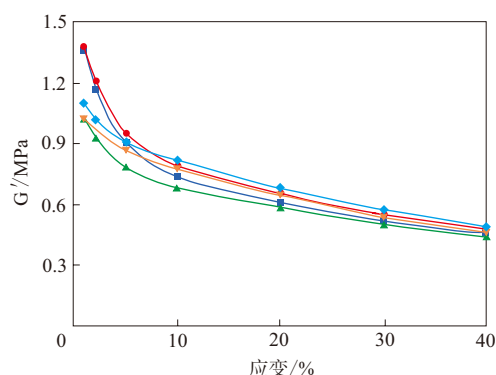
2.1.1.1 Payne效应

Payne效应表征胶料中填料-填料网络结构和相互作用效果,在循环应力或应变扫描作用下,填料-填料网络破坏方式及外部反应程度直接表征填料的分散程度,在扫描过程中填料-填料网络被打破,胶料的剪切储能模量(G')降低,填料分散越好,Payne效应越小。

炭黑品种对定硬度胶料Payne效应的影响如图1所示。

从图1可以看出,随着炭黑粒径的增大,胶料 G' -应变曲线降幅逐渐减小,Payne效应[($G'_{40\%} - G'_{1\%}$)/ $G'_{40\%}$]值表征, $G'_{40\%}$ 和 $G'_{1\%}$ 分别表示应变为40%和1%时的 G' 越来越小,这表明粒径越小、结构度越大、补强能力越强的炭黑在胶料中的分散效果越差。

小应变下 G' 由填料-填料网络、填料-橡胶网



配方编号: ■—A1; ●—A2; ▲—A3; ▼—A4; ◆—A5。

图1 炭黑品种对定硬度胶料Payne效应的影响
网络和橡胶交联网络三部分决定。从图1还可以看出:采用炭黑N330和N550两种新工艺炭黑的胶料初始 G' 较小,这是因为上述两种炭黑属于新工艺炭黑,分散能力较强,填料-填料相互作用较弱;采用炭黑N234和N375的胶料初始 G' 较高,这是由于炭黑粒径较小不利于分散,填料-填料相互作用较强所致;采用炭黑N660的胶料初始 G' 居中,这是因为炭黑N660的补强作用较弱,用量最大,填料-填料相互作用中等。

2.1.1.2 热稳定性能

胶料的热稳定性能主要体现在热环境下 G' 保持率上,尤其对于屈挠部位胶料而言,循环往复的屈挠运动容易造成热的不良积累,热的作用对胶料性能产生诸多不良影响,一方面随着温度的升高胶料的物理性能下降,易产生破坏点,另一方面胶料易发生热老化,进而影响成品使用寿命。

炭黑品种对定硬度胶料热稳定性能的影响如图2所示。

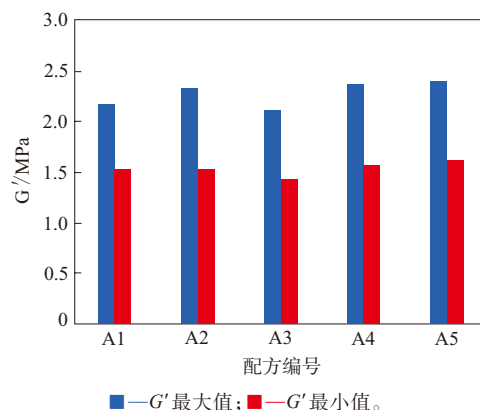


图2 炭黑品种对定硬度胶料热稳定性能的影响

从图2可以看出,随着炭黑粒径的增大,A1—A5配方胶料的 G' 保持率分别为71%,66%,68%,66%和67%,胶料的热稳定性能呈现下降的趋势,尤其是在粒径较大的时候热稳定性能较差。这是因为热的作用主要体现在对橡胶分子链的影响方面,在定硬度胶料中,随着炭黑粒径的增大,炭黑用量相应增大,配方含胶率下降,胶料对热作用的敏感性提升,热稳定性能降低。

2.1.2 硫化特性

炭黑品种对定硬度胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 炭黑品种对定硬度胶料硫化特性 (150 ℃) 的影响					
项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
$F_L/(dN \cdot m)$	3.0	3.7	2.9	3.7	3.0
$F_{max}/(dN \cdot m)$	28.0	31.7	29.4	35.5	32.1
t_{10}/min	3.22	4.00	4.35	3.52	4.14
t_{50}/min	4.63	5.44	6.21	5.20	5.51
t_{90}/min	7.23	8.40	9.24	8.37	8.47

F_{max} 通常用以表征胶料的模量和硬度等,但从表1数据看,用改变炭黑品种的方法调节胶料硬度时,胶料的 F_{max} 与硬度无明显正相关关系,这是因为硬度是胶料微小形变下的模量度量,包含有Payne效应属性。定硬度胶料中,炭黑N550和N660用量较大, F_{max} 偏大;炭黑N234用量较小, F_{max} 较小。

炭黑属于碱性填料,具有加速硫化的特性,从表1还可以看出,炭黑品种和用量不同,胶料的起硫时间和正硫化时间虽略有差异,但总体而言,可以认为硫化水平相当。

2.1.3 物理性能

炭黑品种对定硬度胶料物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,随着炭黑粒径和用量的增大,胶料的定伸应力有增大的趋势,这是因为随着炭黑粒径的增大,胶料的含胶率逐渐降低,弹性下降,刚性提升。另一方面,炭黑N330和N550结构度较低,补强效果较差,所以采用炭黑N330的胶料定伸应力低于采用炭黑N234和N375的胶料,而采用结构度更低的炭黑N660的胶料定伸应力低于采用炭黑N550的胶料。

表2 炭黑品种对定硬度胶料物理性能的影响					
项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
10%定伸应力/MPa	0.88	0.80	0.74	0.96	0.76
50%定伸应力/MPa	2.34	2.46	2.32	3.35	2.88
100%定伸应力/MPa	4.65	4.85	4.43	7.14	6.36
200%定伸应力/MPa	12.11	13.23	11.64	15.03	13.99
300%定伸应力/MPa	19.74	—	19.15	—	—
拉伸强度/MPa	21.12	21.01	20.83	18.22	16.52
拉断伸长率/%	313	291	331	257	242
回弹值 (23 ℃) /%	61	63	68	74	73
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	41.4	41.3	33.6	28.9	29.8

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃。

从表2还可以看出,随着炭黑粒径的增大,胶料的拉伸强度逐渐减小,抗破坏能力降低,这也与胶料的含胶率下降有直接关系,大粒径炭黑的加入降低了橡胶分子链的柔顺性,使得胶料体系刚性提升,脆性增大。

此外,胶料的压缩生热与弹性存在明显的相关性,总体而言,回弹值越大,压缩疲劳温升越低。采用炭黑N234和N375的胶料填料用量较小,其回弹值较小,压缩疲劳温升较高;采用炭黑N550和N660的胶料填料用量较大,其回弹值较大,压缩疲劳温升较低。这是因为随着粒径的增大,炭黑的补强效果减弱,而补强从根本上是橡胶分子链与填料缠结结构的作用效果,即生热是橡胶分子链与填料表面滑移引起摩擦生热的直接表征。

2.1.4 耐屈挠性能

炭黑品种对定硬度胶料耐屈挠性能的影响如表3所示。

表3 炭黑品种对定硬度胶料耐屈挠性能的影响					
项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
断裂试样/个	0	0	0	2	4
未断裂试样平均龟裂等级	1	2	2	3	5

注:每个配方胶料取6个试样,屈挠10万次。

从表3可以看出,炭黑粒径与胶料耐屈挠性能存在一定相关性,炭黑粒径越大,耐屈挠性能测试的断裂试样越多,未断裂试样的平均龟裂等级越高,这与常规屈挠性能评价所得规律存在明显差异,同时也与压缩生热和弹性测试结果相悖。通常采用大粒径填料的胶料生热低、回弹值大,对耐屈挠性能有利,热积累是橡胶破坏的重要诱因。本研究采用定硬度设计思路,填料粒径越大,用量

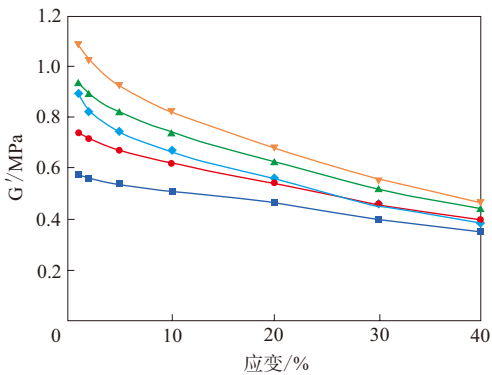
越大,从而导致胶料的含胶率降低,弹性降幅较大,刚性增大,从而导致胶料的脆性提高,对胶料的耐屈挠性能产生不利影响。

2.2 炭黑(N550)用量对胶料性能的影响

2.2.1 橡胶加工性能分析

2.2.1.1 Payne效应

炭黑用量对胶料Payne效应的影响见图3。



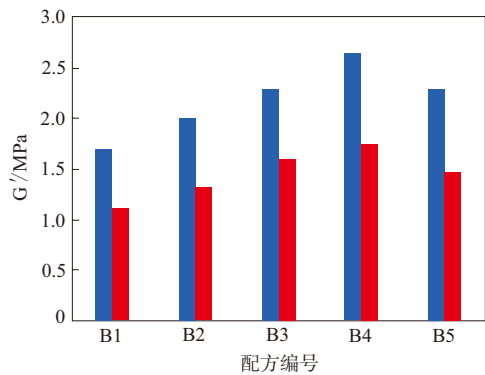
配方编号: ■—B1; ●—B2; ▲—B3; ▼—B4; ◆—B5。

图3 炭黑用量对胶料Payne效应的影响

从图3可以看出:随着炭黑用量的增大,胶料的 G' 增大,此过程伴随着炭黑团聚体的增多,因此Payne效应增强,填料分散性变差;在B4配方基础上添加环保芳烃油的B5配方胶料的 G' 减小,Payne效应减弱,即油的加入有利于促进填料的分散。

2.2.1.2 热稳定性能

炭黑用量对胶料热稳定性能的影响见图4。



注同图2。

图4 炭黑用量对胶料热稳定性能的影响

从图4可以看出,随着炭黑用量的增大,B1—B5配方胶料的 G' 保持率分别为65%,65%,69%,66%和65%。B1与B2配方炭黑用量相差10份,但胶料的热稳定性能基本不变;当炭黑用数为70份

时(B3配方),胶料的热稳定性能出现较明显下降,并成为拐点;B5配方在B4配方基础上添加环保芳烃油,在降低胶料硬度同时能够提高其热稳定性能。

2.2.2 硫化特性

炭黑用量对胶料硫化特性的影响见表4。

表4 炭黑用量对胶料硫化特性(150℃)的影响

项 目	配方编号				
	B1	B2	B3	B4	B5
$F_L/(dN \cdot m)$	1.5	1.9	2.3	2.6	2.2
$F_{max}/(dN \cdot m)$	24.4	28.3	32.6	34.5	30.8
t_{10}/min	6.01	5.43	5.20	4.57	5.47
t_{50}/min	7.56	7.33	7.06	6.40	7.39
t_{90}/min	11.29	10.51	10.13	9.31	10.54

从表4可以看出:胶料的 F_L 和 F_{max} 均随炭黑用量的增大而增大;添加环保芳烃油后有所减小。此外,随着炭黑用量的增大,胶料的起硫时间和正硫化时间缩短,这是因为炭黑属于碱性物质,对硫化起促进作用;添加环保芳烃油后胶料的起硫时间和正硫化时间延长。

2.2.3 物理性能

炭黑用量对胶料物理性能的影响见表5。

表5 炭黑用量对胶料物理性能的影响

项 目	配方编号				
	B1	B2	B3	B4	B5
邵尔A型硬度/度	69	73	76	80	77
10%定伸应力/MPa	0.51	0.63	0.83	1.05	0.85
50%定伸应力/MPa	1.83	2.26	2.88	3.35	2.86
100%定伸应力/MPa	3.58	4.65	6.24	7.23	6.28
200%定伸应力/MPa	8.88	11.06	13.62	14.91	13.18
300%定伸应力/MPa	14.10	16.33	—	—	—
拉伸强度/MPa	15.87	16.43	15.70	15.58	15.89
拉断伸长率/%	339	299	240	211	257
回弹值(23℃)/%	78	75	71	69	67
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	19.2	25.2	33.5	38.7	36.9

注:同表2。

从表5可以看出,随着炭黑用量的增大,胶料的硬度逐渐增大,基本每增加10份炭黑,胶料邵尔A型硬度提高3~4度。添加环保芳烃油后,胶料的邵尔A型硬度下降3度。

从表5还可以看出,随着炭黑用量的增大,胶料的定伸应力逐渐增大,拉伸强度变化不大,拉断伸长率减小。添加环保芳烃油后,胶料的柔顺性增大,定伸应力减小,拉断伸长率增大,拉伸强度

变化不大。

此外,随着炭黑用量的增大,胶料的回弹值减小,压缩疲劳温升提高。添加环保芳烃油后,胶料的回弹值减小,压缩疲劳温升降低。

2.2.4 耐屈挠性能

炭黑用量对胶料耐屈挠性能的影响如表6所示。

项 目	配方编号				
	B1	B2	B3	B4	B5
断裂试样/个	0	0	0	2	4
未断裂试样平均龟裂等级	0	3	6	6	6

注:同表3。

从表6可以看出,随着炭黑用量的增大,耐屈挠性能测试断裂试样增多,未断裂试样的平均龟裂等级呈现上升趋势,这是因为随着炭黑用量的增大,胶料的定伸应力增大,弹性降低,生热提高,胶料由弹性向刚性转变。添加环保芳烃油后,胶料的定伸应力减小,拉断伸长率增大,耐屈挠性能下降,这是因为环保芳烃油的加入虽然有利于胶料柔顺性的提升,但是其发挥润滑作用的同时也间接具有诱导破坏的性质,容易形成应力薄弱点而诱发破坏。

3 结论

- (1) 胶料硬度相同时,随着炭黑粒径的增大,胶料的Payne效应减弱,热稳定性能呈下降趋势,定伸应力呈增大趋势,拉伸强度减小,压缩疲劳温升和耐屈挠性能降低。
- (2) 固定炭黑品种,随着炭黑用量的增大,胶

料的Payne效应增强,起硫时间和正硫化时间缩短,硬度提高,定伸应力增大,拉断伸长率减小,压缩疲劳温升提高,耐屈挠性降低。

(3) 炭黑品种和用量相同时添加环保芳烃油,胶料的Payne效应减弱,热稳定性能提高,起硫时间和正硫化时间延长,硬度降低,定伸应力减小,拉断伸长率增大,压缩疲劳温升和耐屈挠性能降低。

参考文献:

[1] 邓海燕,王志成. 炭黑的现状与发展趋势[J]. 特种橡胶制品,2004,25(5):53-56.

[2] 李历军,郑涛,刘伟,等. 炭黑差异性对胎面性能影响的研究[J]. 中国橡胶,2017,33(19):46-48.

[3] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续1)[J]. 轮胎工业,2000,20(11):670-677.

[4] 陈龙. 炭黑/白炭黑复合填充半钢子午胎胎面胶的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2012.

[5] 张钰. BR/TRI并用胶动态疲劳性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.

[6] 孙学红. SSBR屈挠疲劳破坏的微观机理研究及轮胎胎面基部胶的耐疲劳性能优化[D]. 青岛:青岛科技大学,2011.

[7] 鲍中村. NR/SSBR并用胶疲劳微观机理的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.

[8] 王璟朝,苏俊杰,刘水莲,等. 炭黑对改性丁基橡胶性能的影响研究[J]. 弹性体,2015,25(1):28-32.

[9] 王浩,宋丽媛,王日国,等. 高耐疲劳轿车轮胎胎侧胶的配方设计与性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(3):313-317.

[10] 郭鹏,赵文权,吴刚. 我国绿色轮胎的发展现状[J]. 化工环保,2014,34(4):332-335.

[11] 李亚东,冯希金,田健. 充气保用轮胎结构设计有限元仿真[J]. 世界橡胶工业,2014(12):21-25.

[12] 田佰刚. NR/LCBR并用胶的屈挠疲劳性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2015.

收稿日期:2019-03-09

Effects of Type and Addition Level of Carbon Black on Flexing Resistance of Sidewall Compound

LIU Huaqiao^{1,2}, PAN Yiren¹, WANG Xiaoming¹, BIAN Huiguang¹, LI Hongwei²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Tire Technology Alliance, Qingdao 266000, China)

Abstract: The effects of type and addition level of carbon black on the flexing resistance of sidewall compound were studied. The results showed that when the hardness of the compound (Shore A hardness was 75 degree) was fixed, with the increase of particle size of carbon black, the Payne effect and thermal

stability of the compound decreased, the modulus at a given elongation increased, and the tensile strength, compression fatigue temperature rising and flexing resistance decreased. When the type of the carbon black N550 was fixed, with the increase of the addition level of carbon black, the Payne effect, hardness and modulus at a given elongation of the compound increased, while the elongation at break, compression fatigue temperature rising and flexing resistance decreased. It was found that the compression fatigue temperature rising and flexing resistance of the compound could be reduced by adding environment-friendly aromatic oil.

Key words: carbon black; sidewall compound; flexing resistance; compression fatigue temperature rising; hardness

普利司通提高R284 Ecopia轮胎的燃油效率 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年4月15日报道:

普利司通美洲公司提高了R284 Ecopia轮胎(见图1)的燃油效率,与上代产品相比,该新转向轮胎可减小滚动阻力5%。



图1 R284 Ecopia轮胎

R284 Ecopia轮胎已经通过SmartWay认证,具有顶级性能,兼用于长途和区域运输,提供高燃油效率和长胎面寿命。普利司通称,与R283A Ecopia转向轮胎相比,以NanoPro-Tech聚合物技术为特点的胎面胶明显减小了轮胎的滚动阻力。

R284 Ecopia轮胎的主要特点如下:

- 智能体胎侧设计及纤细的胎圈减小了轮胎质量,并使滚动阻力最小化;
- 专利节油胎侧胶结合NanoPro-Tech聚合物技术,减少了能量损耗,提高了燃油经济性;
- 优化的胎面厚度和宽度有助于胎面体积最大化,而在胎面花纹内的防护侧花纹有助于胎肩磨损最小化,确保胎面长初始寿命;
- 胎面内的平衡筋消除了不规则磨损,延长了翻新轮胎胎面里程。

该轮胎现有规格为:295/75R22.5,11R22.5,

11R24.5和285/75R24.5,各有14和16两个层级。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

玲珑轮胎成为红旗L5优享车主 2019年6月27日,山东玲珑轮胎股份有限公司(以下简称玲珑轮胎)2019年中国区经销商年中会议在长春召开,全国各地近400位经销商分享了玲珑轮胎2019年上半年所取得的成绩,并共商下一阶段市场发展规划,布局未来品牌战略。

同时,全国经销商见证了玲珑轮胎“喜提”中国首款高端定制车——红旗L5的历史性时刻。

玲珑轮胎董事长、总裁王锋深入剖析了2019年上半年的全球经济形势,全面总结玲珑轮胎在逆势环境下的制胜之道。

在市场低迷的环境下,玲珑轮胎通过立足6个国际化战略,培育核心竞争力,与全国经销商紧密合作,聚焦转型驱动高质量发展,各项业务稳健发展:技术创新成果丰硕,品牌价值突破450亿元,欧洲工厂项目顺利启动,营业收入、利润总额、轮胎产量等指标同比增长。

展望2019年下半年,王锋表示,随着中国进入5G商用元年,物联网时代已经来临,传统的营销模式将被淘汰,玲珑轮胎将顺应时代发展趋势,借力5G通信新技术,助力渠道升级新变革,打造生态系统营销力,在市场中与时俱进、谋求变革,引领新一轮跨越。

红旗L5是中国一汽打造的一款100%自主知识产权的E级轿车,被称作“自主劳斯莱斯”。2018年12月1日,玲珑轮胎申请了红旗L5的限量定制,并通过了严格审核,成为红旗L5限量定制款的第17位车主。让玲珑轮胎经销商感到自豪的是,红旗L5高端定制版配套的正是玲珑轮胎超高性能轮胎CrossWind。

(摘自《中国汽车报》,2019-07-01)