

# 在 SSBR 中采用高分散性白炭黑优化 轿车轮胎胎面胶性能

Cochet L 等著 谭向东摘译 涂学忠校

**摘要** 大多数轮胎生产厂越来越多地应用无定形沉淀法白炭黑, 主要是为了降低轮胎的滚动阻力。已研制出一种分散性比普通品级白炭黑高得多的特种白炭黑。轮胎生产厂已成功地将高分散性沉淀法白炭黑、硅烷偶联剂和溶液聚合物一起应用于轮胎胎面中, 获得了低滚动阻力和高湿滑及磨损性能。 $\tan \delta$  的变化说明了溶液聚合物、高分散性沉淀法白炭黑及硅烷偶联剂对这种新的胎面配合技术所起的作用。高分散性沉淀法白炭黑和偶联剂一起使用是溶聚乙烯基丁苯橡胶最适宜的补强填充剂。

轮胎生产厂花费了大量精力研制低滚动阻力轿车轮胎。下面几种做法是可供选择的: 降低高宽比、提高充气压力、轻量化、采用新结构和新材料……。其中, 修改轮胎材料的设计标准似乎在获得低滚动阻力和高湿滑性能方面是可行的。

为了降低滞后损失, 修改了胎面胶配方。通常, 如果降低胎面胶的滞后损失, 那么湿路面抓着性能也将降低。然而, 已发现采用高分散性沉淀法白炭黑、特种溶液聚合物、硅烷偶联剂和优化混炼工艺, 可使配方设计者克服这些不足之处。正如 Agostini G 等所解释的, 新的胎面配合技术的主要特征之一是使用一种分散性比普通品级白炭黑高得多的新特种白炭黑。

沉淀法白炭黑的分散性取决于它们的制造方法: 第一种, 沉淀法; 第二种, 干燥成型法。罗纳普朗克公司的微粒技术可使白炭黑在沉淀阶段获得的高分散性得到保持。胶料的  $\tan \delta$  曲线的变化说明溶液聚合物、高分散性沉淀法白炭黑和硅烷偶联剂对这种新的胎面配合技术所起的作用。

## 1 实验

### 1.1 胶料

为了研究炭黑、沉淀法白炭黑、硅烷偶联

剂和不同的乳液或溶液聚合物对胎面胶性能的影响, 采用了 SBR/BR 并用配方(见表 1)。在文献中可查到所用沉淀法白炭黑的特性。白炭黑 C 是罗纳普朗克公司工业化生产的高分散性沉淀法白炭黑。白炭黑 A 是一家竞争对手生产的普通沉淀法白炭黑。

表 1 试验配方

组 分	用量/份
SBR	75
BR	25
沉淀法白炭黑	$Q_1$
炭黑 N347	$Q_2$
偶联剂(X50S)	$f(Q_1)$
环烷油	27.8
氧化锌	1.5
硬脂酸	1
抗臭氧/抗氧剂 6PPD	2
硫黄	1.5
促进剂 CBS	1.25
促进剂 DPG	1.25

### 1.2 混炼

投料顺序对胶料内的改性是至关重要的。所有的胶料均采用二段混炼法混炼。表 2 所示为一段混炼时配合剂在密炼机中的投料顺序。硫黄和促进剂二段混炼时在开炼机上加入。

### 1.3 硫化

按照 ASTM D-2084 方法, 采用 M 100S

表 2 一段混炼程序

$t/\text{min}$	$\theta/^\circ\text{C}$	配 料
0	55	橡胶
1		2/3 白炭黑或 2/3 炭黑 N347 + X50S
2		1/3 白炭黑或 1/3 炭黑 N347 + 硬脂酸+ 氧化锌+ 6PPD
5	165	排料

型孟山都硫化仪在所需硫化温度下测定胶料的硫化特性。

用  $150^\circ\text{C} \times t_{90}$  硫化的试样进行物理性能试验。

## 1.4 性能

### 1.4.1 加工特性

按照 ASTM D-1646 采用孟山都门尼粘度仪在  $100^\circ\text{C}$  下测定加工性能。

### 1.4.2 硫化胶性能

按照 ASTM D-2240 在硫化 15 s 后测定硬度(邵尔 A 型硬度)。

### 1.4.3 与轮胎性能有关的特性

采用 Instron V. E. 1342 型试验机在恒定的频率(10 Hz)和形变(4% DSA)下,测定柱形固特里奇屈挠试样的动态牵引-压缩性能。本文中所报道的数据采用的平均水平是 -10%。这是恒定形变法。

通常用在  $30 \sim 80^\circ\text{C}$ , 10 ~ 30 Hz, 5% ~ 10% 应变条件下测得的  $\tan \delta$  来预测轮胎胎面对滚动阻力的影响。

已公布的研究结果示出了在  $-20^\circ\text{C}$  (高速、低粗糙度) ~  $20^\circ\text{C}$ , 1 ~ 10 Hz 条件下, 湿路面牵引性能与  $\tan \delta$  损耗柔量  $D''$  或损耗模量  $E''$  的关系。通常都采用在  $0^\circ\text{C}$  下所测得的  $\tan \delta$ 。  $0^\circ\text{C}$  下的  $\tan \delta$  越高, 湿路面牵引性能越好。

采用标准的试验条件(频率 10 Hz、形变 4% DSA)测定  $\tan \delta$  曲线。

在低温下硬度(或复合模量  $E^*$ )增高小可以改善在冰雪路面上的防滑性。因此, 我们采用  $0^\circ\text{C}$  下的复合模量来评价冰路面上的牵引性能。

轮胎胎面有几种不同的磨损机理。采用 DIN 磨耗试验机(DIN 53516)测定磨耗性能, 因为认为 DIN 方法测定的只是简单的磨耗磨损。

## 2 结果与讨论

我们能够容易地通过调整胎面胶配方来降低滞后损失, 从而减小滚动阻力。例如, 合理地配合并加工沉淀法白炭黑可以改善滚动阻力。可是, 如果胎面胶的滞后损失降低了, 那么湿滑性通常也会降低。用表 3 和 4(配方 1 和 7)对比加以说明。

### 2.1 乙烯基丁苯橡胶和乙烯基顺丁橡胶的作用

通过改变生胶的玻璃化温度, 能够提高或降低硫化胶  $0^\circ\text{C}$  下的  $\tan \delta$ 。在这种条件下滞后损失与聚合物化学键旋转所需要的能量有关。在 BR 分子链上接入苯乙烯和乙烯基降低了分子链移动性, 提高了玻璃化温度。当玻璃化温度保持不变时, 苯乙烯或乙烯基含量不影响轮胎的滚动阻力和湿路面牵引力。一种获得湿路面高牵引力的方法是使用具有较高玻璃化温度的聚合物或者提高  $\tan \delta$  的峰值范围。

实际上, 高乙烯基聚丁二烯或溶聚乙烯基丁苯橡胶能够提高  $0^\circ\text{C}$  下全填充白炭黑胶料(表 3)或全填充炭黑胶料(表 4)的  $\tan \delta$ 。苯乙烯质量分数基本保持恒定。乙烯基质量分数越高,  $0^\circ\text{C}$  下的  $\tan \delta$  越高。

但是也发现在含炭黑的胶料中,  $70^\circ\text{C}$  下的  $\tan \delta$  及磨耗量越低,  $0^\circ\text{C}$  下的  $\tan \delta$  也越低(见表 3)。

### 2.2 填充剂用量的影响

对于任何给定的轮胎结构, 满足轮胎性能, 特别是操纵性能要求的胶料定伸应力应有一定的范围。因此, 需要探讨填充剂用量变化的影响, 从而使胶料的定伸应力基本保持不变。

为了使炭黑 N347 和高分散性沉淀法白

表 3 橡胶性能对全部填充白炭黑的胶料  $\tan \delta$  曲线的影响

项 目	配方编号					
	1	2	3	4	5	6
SBR	ESBR 1500 乙烯基 17% 苯乙烯 23.5%	SSBR Buna VSL 1924S25 乙烯基 33% 苯乙烯 25%	ESBR 1500	SSBR NS-114 乙烯基 32.4% 苯乙烯 25%	SSBR NS-116 乙烯基 63.8% 苯乙烯 21%	SSBR Buna VSL 1955S25 乙烯基 73% 苯乙烯 25%
BR	BR 1220	BR 1220	BR Buna VI 1969 乙烯基 70%	BR 1220	BR 1220	BR 1220
性能						
邵尔 A 型硬度/度	68	70	63	71	71	72
$\tan \delta$						
-50 °C	0.604	0.594	—	0.603	—	—
-40 °C	0.580	0.613	—	0.623	—	—
-30 °C	0.464	0.496	0.654	0.501	0.663	—
-20 °C	0.376	0.389	0.529	—	—	0.480
-10 °C	—	—	0.385	0.304	0.461	0.633
0 °C	0.276	0.266	0.315	0.248	0.342	0.561
10 °C	—	—	—	0.202	0.255	0.390
20 °C	0.234	0.192	0.228	—	—	0.279
30 °C	—	—	—	0.160	0.177	—
50 °C	0.212	0.165	0.207	—	—	0.180
70 °C	0.180	0.124	0.166	0.118	0.128	0.137
$E^*(0\text{ °C})/$						
MPa	14.6	15.4	15.6	16.9	20.1	27.3
DIN 磨耗量/ $\text{mm}^3$	61	60	71	54	77	117

注:  $Q_1=70$  份; 白炭黑是罗纳普朗克公司生产的高分散性沉淀法白炭黑 C(8); X50S 用量为 11.2 份;  $Q_2=0$  份。

炭黑胶料获得相同的硬度, 我们改变了耐湿路面抓着胶料配方中填充剂的用量(见表 5)。

我们观察到炭黑和沉淀法白炭黑填充量的影响。

填充剂用量越高, 滚动阻力越大(70 °C 下  $\tan \delta$  高), 这可能是由于生成了更紧密的填充剂交联网(Payne 效应)的缘故。

令人惊异的是, 填充剂用量越低, 湿路面抓着力越大(0 °C 下  $\tan \delta$  高)。

看起来填充剂用量低的比较好。但是, 只有定伸应力在一定范围内的胶料才是合格的。

在我们的配方中, 65 份沉淀法白炭黑(+5.6 份炭黑)的胶料(配方 17)必须和 80 份炭黑胶料(配方 13)相当; 60 份沉淀法白炭

黑(+5.6 份炭黑)的胶料(配方 18)必须和 70 份炭黑胶料(配方 13)相当。

观察到使用沉淀法白炭黑总的优点是滚动阻力(70 °C 下  $\tan \delta$ )大大降低。此外, 配合时加入白炭黑看起来可以使轮胎技术人员降低填充剂用量, 这意味着胎面质量将减小, 这是一种降低滚动损失的有效方法。

使用高分散性沉淀法白炭黑可以同时获得低胎面磨耗(磨耗量小)、湿路面高牵引力(0 °C 下  $\tan \delta$ )和低滚动阻力。

### 2.3 白炭黑/炭黑并用比例的选择

但是, 有没有必要将胶料中的填充剂全部改变为白炭黑来获得这些性能呢? 表 6 说明了填充剂逐步由炭黑转变为白炭黑时不同温度下的  $\tan \delta$  所发生的变化。被白炭黑所替代的炭黑量越多, 高温下的  $\tan \delta$  越低, 而

表 4 橡胶性能对全部填充炭黑 N347 的胶料  $\tan \delta$  曲线的影响

项 目	配方编号				
	7	8	9	10	11
SBR	ESBR 1500 乙烯基 17% 苯乙烯 23.5%	SSBR Buna VSL 1924S25 乙烯基 33% 苯乙烯 25%	SSBR NS-114 乙烯基 32.4% 苯乙烯 25%	SSBR NS-116 乙烯基 63.8% 苯乙烯 21%	SSBR Buna VSL 1955S25 乙烯基 73% 苯乙烯 25%
BR	BR 1220	BR 1220	BR 1220	BR 1220	BR 1220
性能					
邵尔 A 型硬度/度	68	73	75	75	74
$\tan \delta$					
-50 °C	0.558	0.557	0.532	—	—
-40 °C	0.546	0.542	0.552	—	—
-30 °C	0.463	0.471	0.497	0.592	—
-20 °C	—	—	—	—	—
-10 °C	0.340	0.352	0.359	0.463	0.592
0 °C	0.320	0.329	0.312	0.387	0.558
10 °C	0.294	0.302	0.306	0.338	—
20 °C	—	—	—	—	0.411
30 °C	0.258	0.271	0.258	0.285	—
50 °C	—	—	—	—	0.337
70 °C	0.205	0.226	0.224	0.249	0.292
$E^*(0\text{ °C})/\text{MPa}$	20.3	25.2	23.7	29.0	30.3
DIN 磨耗量/ $\text{mm}^3$	88	93	99	125	147

注:  $Q_1=0$ ;  $Q_2=88.2$  份。

表 5 炭黑 N347 和沉淀法白炭黑[ C(8)] 用量对 SBR Buna VSL 1924S25 与 BR Buna VI 1969 并用胶料  $\tan \delta$  曲线的影响

项 目	配方编号						
	12	13	14	15	16	17	18
$Q_1$ /份	0	0	0	0	70	65	60
$Q_2$ /份	88.2	80	70	60	0	0.4	0.8
X50S 用量/份	0	0	0	0	11.2	10.4	9.6
性能							
邵尔 A 型硬度/度	74	70	64	60	73	70	64
$\tan \delta$							
-5 °C	0.671	0.769	0.781	0.865	0.740	0.795	0.869
0 °C	0.700	0.735	0.774	0.836	0.731	0.759	0.838
10 °C	0.587	0.588	0.609	0.621	0.520	0.529	0.536
20 °C	0.465	0.451	0.453	0.402	0.363	0.347	0.309
30 °C	0.386	0.367	0.359	0.313	0.250	0.246	0.197
70 °C	0.263	0.260	0.232	0.187	0.129	0.125	0.092
$E^*(70\text{ °C})/\text{MPa}$							
MPa	13.4	9.7	8.0	6.5	11.9	10.5	7.8
DIN 磨耗量/ $\text{mm}^3$	141	131	135	185	124	119	114

低温时的  $\tan \delta$  越高。基于这些结果, 采用高白炭黑/炭黑并用比是必要的。

## 2.4 偶联剂的作用

新的胎面配合技术的主要特征之一是使

表 6 炭黑 N347 与沉淀法白炭黑[C(8)] 并用比对 SSBR Buna VSL 1924S25  
与 BR VI 1969 并用胶料性能的影响

项 目	配方编号				
	13	19	20	21	17
$Q_1$ /份	0	16.25	32.5	48.75	65
$Q_2$ /份	80	60	40	20	0.4
X50S 用量/份	0	2.6	5.2	7.8	10.4
性能					
邵尔 A 型硬度/度	70	72	71	69	70
$\tan \delta$					
0 °C	0.745	0.722	0.733	0.751	0.759
30 °C	0.367	0.354	0.300	0.269	0.246
70 °C	0.260	0.216	0.175	0.162	0.125
DIN 磨耗量/ $\text{mm}^3$	131	126	120	115	119

用硅烷偶联剂,特别是 TESPT。TESPT 起相容剂作用,使沉淀法白炭黑和橡胶结合在一起,从而降低了填充剂之间的相互作用。

表 7 所示的结果清楚地说明了这种化合物的作用。

在这些胶料中 CPTES 是一种相容剂而不是偶联剂。它可以减小填充剂之间的相互作用,因此邵尔 A 型硬度和弹性模量( $E'$ )较低(配方 24)。高温时损耗模量( $E''$ )高,低温

时损耗模量低。

如果不加相容剂,填充剂/填充剂的相互作用会提高邵尔 A 型硬度和弹性模量(配方 23)。高  $E'$  值表示存在着由白炭黑所形成的稳定的填充剂网络。填充剂之间的相互作用也提高了  $E''$  值。尽管如此,与炭黑胶料(配方 12)相比,沉淀法白炭黑胶料(配方 23)的低  $E''$  值、高  $E'$  值伴随着在高温下的低  $\tan \delta$  值。

表 7 硅烷偶联剂对 SSBR Buna VSL 1924S25 与 BR Buna VI 1969 并用胶料性能的影响

项 目	配方编号				
	12	16	22	23	24
$Q_1$ /份	0	70	70	70	70
$Q_2$ /份	88.2	0	2.8	5.6	5.6
X50S 用量/份	0	11.2	5.6	0	0
CPTES 用量/份	0	0	0	0	5
性能					
邵尔 A 型硬度/度	74	73	76	82	68
$\tan \delta$					
0 °C	0.700	0.731	0.749	0.695	0.895
30 °C	0.386	0.250	0.254	0.254	0.309
70 °C	0.263	0.129	0.133	0.167	0.215
$E'$ /MPa					
0 °C	40.7	28.6	29.2	33.4	21.0
30 °C	18.1	16.9	19.1	22.1	11.8
70 °C	13.0	11.8	13.0	18.6	8.8
$E''$ /MPa					
0 °C	28.5	20.9	21.9	23.2	18.8
30 °C	7.0	4.22	4.85	5.61	3.65
70 °C	3.42	1.52	1.72	3.11	1.89
DIN 磨耗量/ $\text{mm}^3$	141	124	132	187	218

偶联提高了邵尔 A 型硬度和弹性模量(配方 16 和 24 相比)。必须加入偶联剂来获得低磨耗量。低温时损耗模量提高,高温时损耗模量降低。

当硅烷用量不足时,一些粒子之间存在着相互作用,弹性及损耗模量提高(配方 22 和 16 相比)。

滚动阻力主要取决于在胶料平坦区内的粘弹特性。白炭黑-橡胶键起类似交联键的作用。分子链段的大规模协同运动及分子链端的自由运动要受到影响,从而降低了高温(低频率)区域内的  $\tan \delta$  使弹性模量提高。在高温范围内,填充剂之间的相互作用是滞后损失的另一根源。

硫化胶的湿路面牵引性能取决于玻璃化区域内球状粘弹材料的性质。白炭黑-橡胶键使聚合物硬化;偶联程度越高,自由旋转的聚合物键越少,低温下滞后损失越大。

因此,白炭黑-橡胶高键合作用、白炭黑粒子间低相互作用是获得低滚动阻力、湿路面高抓着力和低胎面磨耗的必要条件。

### 2.5 高分散性沉淀法白炭黑的作用

采用高分散性沉淀法白炭黑除了主要改善胎面磨耗(DIN 磨耗量)和湿路面抓着力外(0 或  $-10^{\circ}\text{C}$  下的  $\tan \delta$ ),还可以获得较低的粘度(见表 8)。

在胶料中,良好的分散性可以提高白炭黑/填充剂的接触面积,改善填充剂分散的均匀性。填充剂及其它配合剂与自由聚合物的接触面积减小,因此,有更多的聚合物硬化,从而提高了低温弹性及损耗模量。对溶聚乙烯基丁苯橡胶而言,高分散性沉淀法白炭黑胶料在与湿路面牵引性相对应的温度范围内的损耗因子和损耗模量比普通白炭黑高(见配方 25 和 26)。在高温下的主要效应看起来是填充剂之间的相互作用。实际上,采用普通沉淀法白炭黑的胶料弹性模量较高。在

表 8 炭黑分散性对 SSBR NS-116 与 BR1220 并用胶料性能的影响

项 目	配方编号	
	25	26
沉淀法白炭黑	高分散性白炭黑	普通白炭黑
$Q_1$ /份	70	70
X50S 用量/份	11.2	11.2
环烷油用量/份	20	20
SBR	NS-116	NS-116
性能		
门尼粘度	106	123
邵尔 A 型硬度/度	78	77
$\tan \delta$		
$-10^{\circ}\text{C}$	0.460	0.367
$0^{\circ}\text{C}$	0.356	0.328
$30^{\circ}\text{C}$	0.199	0.164
$70^{\circ}\text{C}$	0.131	0.115
$E'$ /MPa		
$-10^{\circ}\text{C}$	32.8	28.2
$0^{\circ}\text{C}$	26.5	25.5
$30^{\circ}\text{C}$	20.1	22.38
$70^{\circ}\text{C}$	17.6	19.7
$E''$ /MPa		
$-10^{\circ}\text{C}$	15.09	10.34
$0^{\circ}\text{C}$	9.43	8.36
$30^{\circ}\text{C}$	4.00	3.67
$70^{\circ}\text{C}$	2.30	2.27
DIN 磨耗量/ $\text{mm}^3$	87	93

注:高分散性白炭黑为白炭黑 C(8),普通白炭黑为白炭黑 A(8)。

所试验的形变范围内(4% DSA)两种白炭黑胶料的损耗模量基本相同。因此,普通白炭黑的高温  $\tan \delta$  较低。

### 3 结论

我们的实验室试验结果说明高分散性沉淀法白炭黑/偶联剂是溶聚乙烯基丁苯橡胶最适宜的补强填充剂。

采用高分散性沉淀法白炭黑可使轮胎配方设计者获得比采用普通白炭黑更好的最终性能平衡(低粘度、低滚动阻力、湿路面高抓着力和低胎面磨耗)。

译自“Tyre Tech. Asia '96”, Paper 13, P1~6