

降低子午线轮胎滚动阻力的胎面 专用超高结构炭黑

R. A. Swor 著 施庆秋摘译

全世界对更加有效利用燃料的汽车需求日益增长。为满足这些增长的需求,汽车和轮胎工业为其产品实施了许多工程技术和原材料方面的改进。最近,欧洲某家一流轮胎企业的原配胎采用了以硅烷偶联剂改性白炭黑取代炭黑的胎面新技术^[1,2]。该项技术为欧洲子午线轮胎建立了一个新的滚动阻力性能标准。

白炭黑新技术并非没有缺点,包括它会使胎面较重、工艺操作性差和原材料价格昂贵。此外,与常规炭黑胎面配方相比,还存在一些轮胎性能方面的不足^[2]。本文介绍一种可供选择的超高结构(very high structure)炭黑应用技术,它既避免白炭黑技术应用中的缺点,又具有与之相匹敌的滚动阻力性能。

1 影响橡胶补强的炭黑性质

1.1 补强性能概述

橡胶用炭黑发展至今,已具有各种不同粒度、不同 DBP 吸附结构和 24M4 压缩吸附结构以及不同表面活性水平的品种级别。

一般来说,炭黑对橡胶补强性能的主要影响因素,为表面积(粒子直径)和结构水平(聚集体吸附率)。通常表现为粒径减小,拉伸强度增高。高的粒度水平,最高达到 N110 水平(平均粒径<20nm),还能提高胎面耐磨性能。高的粒度水平和高的炭黑填充量两者均使胶料滞后损失(能量热耗散)增大。

炭黑的 DBP 和 24M4 吸附结构水平与橡胶模量的提高有关,高结构水平赋予高模量。其它可提高模量的炭黑因素还有高填充量、高表面活性和小的粒子尺寸,后者的影响较小。

1.2 超高结构炭黑的特性

Columbian 化学公司为橡胶工业提供了超高结构炭黑系列产品,使配方工作者具有更大的配方设计灵活性。这些胎面专用炭黑的粒度水平范围为 N330—N110 级(表 1)。这些表面活性炭黑的 DBP 吸附值和 24M4 水平分别在 170 和 120cm²·(100g)⁻¹左右,它们具有生成高模量的效能,其独特的聚集体尺寸和分布特性对增进补强也起作用。在

表 1 超高结构炭黑性质

炭黑品种	DBP 吸附	24M4 吸附	N ₂ 吸附比表面积	平均粒径*, nm	比表面积, m ² ·g ⁻¹
	cm ² ·(100g) ⁻¹	cm ² ·(100g) ⁻¹	m ² ·g ⁻¹		
CD-2013	175	118	79	30.1	80
CD-2014	172	120	87	27.7	87
CD-2015	173	122	92	24.5	100
CD-2016	170	126	106	22.3	109
CD-2005	176	134	120	18.9	126
CD-2038	173	132	136	18.3	133
HI-SIL255G	195	—	115	13.8	191
ZEOSIL-1165MP	209	—	119	13.5	200

注: * 电镜测定值 ASTM D3849 方法 C。

4种炭黑聚集体形状类别(球体状、椭圆柱状、线状和枝状)中^[3],与常规炭黑相比,超高结构炭黑拥有较多的高度枝状聚集体。这些高度枝状聚集体,在其复杂的型体内部及其相互之间,提供了相当大的吸留橡胶的孔隙。某些枝状聚集体有可能吸留高达9倍于其自身容积的橡胶和/或软化油。此外,这些聚集体在胶料制备过程中,在密炼机产生高应力-应变条件下,能保持其原有的复杂形状^[4]。

在炭黑结构内吸留的橡胶,部分地被屏蔽而不受变形的影响,加之有强的聚合物-填充剂相互作用而被固定住,因而如同填充剂的一个组成部分^[5]。

上述补强机理使胶料作出的响应如同其含有比实际高得多的炭黑填充量。炭黑有效容积分数增大的最终结果,使胶料模量的提高超出预测水平。因此,在轮胎胶料中,与常规品种炭黑相比,超高结构炭黑可以在低充填水平情况下产生最佳的补强性能。

1.3 超高结构炭黑的配方设计

吸留橡胶量及其被固定住的有效程度,决定炭黑提高模量的高低。这些补强效应在丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)中表现得更为明显。其论据为,已知在非结晶性弹性体中,与相同粒度水平的低结构炭黑相比,高结构炭黑在较低的充填水平下,能产生较高的拉伸强度。

超高结构炭黑的另一个特征是其聚集体尺寸分布相对较宽,有助于降低轮胎滚动阻力。宽的聚集体尺寸分布,使小的炭黑聚集体嵌入大聚集体之间,产生更有效的填密程度,有助于降低滞后损失。

对N220系列胎面专用炭黑CD-2005在原配胎和高性能轿车子午线轮胎胎面胶中不同炭黑和油用量的胎面耐磨性能,曾做过充分的试验研究,并已有报道^[4]。上述研究证明,在低填充量的情况下,可以达到最高的耐磨性能。此外,研究结果表明,在油用量高于常规水平的情况下,胎面磨耗指数也随之提

高。上述性质归因于这些炭黑特有的聚集体形态。超高结构炭黑可以在降低滚动阻力所要求的填充水平下,获得良好的耐磨性,而又保持与常规品种炭黑相似的、满意的应力-应变及其它物理性质。

2 实验

2.1 概述

本文是在北美和欧洲轿车轮胎胎面配方中以CD-2038与两种商品白炭黑作对比配方研究。这两种白炭黑为高比表面积($200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)产品:PPG生产的HI-SIL255G(代号为白炭黑A)和Rhone Poulenc生产的ZEOSIL-1165MP(代号为白炭黑B)。在充填白炭黑和炭黑的胶料配方中,还做了加与不加Degaussa 硅烷偶联剂X50S的对比。X50S为以N330为载体的Si-69(50/50)。

在北美原配胎面配方中,以CD-2038和常规炭黑N299,N234与白炭黑A进行对比,而在欧洲胎面配方中,则以CD-2038与白炭黑A和白炭黑B作对比。

2.2 胶料制备

胶料制备采用前已报道的方法^[7],在BR密炼机(Farrel)中母炼。含硅烷胶料的母炼温度达到160—165℃,以促使填充剂与硅烷发生反应。硅烷和填充剂均在混炼时就地一起加入。白炭黑胶料的硫化剂和氧化锌则在实验室开炼机上于88℃下混入母胶。所有胶料的混炼分散指数达到95以上。为在母胶中有良好的分散度,白炭黑需要分次加入,而炭黑母胶则采用常规炼胶方法。

2.3 预测轮胎性能的测试方法

本研究采用Instron 1332型非共振动态试验机,测定用以预测相关轮胎性能所需的胶料动态性能。在恒均应变14.5%的正弦变形下用固特里奇生热试样进行压缩。预测相关轮胎滚动阻力和湿、干牵引性的试验条件见表2。

上述性质之间的相互关系与Futamura

表 2 预测试验条件

项 目	轮胎滚动阻力	轮胎牵引性
	预测条件	预测条件
频率,Hz	10	1
温度,℃	50	0
双应变振幅,%	7.5	25
相关性质	tgδ	损耗柔量(D'') ——干牵引性 损耗模量(E'') ——湿牵引性

和 Engelhardt^[7],以及 Hess 和 Klamp^[7]的研究结果相一致。前者根据 E'' 和 D'' 确定湿、干牵引性,并以白炭黑/X50S 为对照物。后者应用文献资料中预测滚动阻力的方程,与 N220 作对比。

2.4 配方设计

本研究采用两种轿车轮胎胎面配方(表 3)。在配方中,调整 CD-2038 用量,使其补强性能和滞后损失与白炭黑/硅烷对照物相当。第 1 套配方为北美低滚动阻力原配胎面胶料,含 SBR1500/BR1207,低油量, N339 或

N299 一般约 50 份。在此配方中,CD-2038 充填量范围为 30—50 份,油和 X50S 用量分别为 0—10 和 0—4 份。对照物白炭黑 A/X50S 用量分别为 50 和 8 份,油用量为 10 份。

第 2 套配方为典型的源于欧洲专利的欧洲胎面胶料,为含溶聚 SBR (Duradene 753) 的白炭黑胎面^[8]。在此配方中,CD-2038 充填量为 40—50 份,油用量为 10—20 份,其中低油用量 10 份的配方采取以 SBR-711 部分取代充油型 SBR753。CD-2038 胶料中的 X50S 用量为 0—4 份。两种白炭黑/X50S 对照物分别配用 80 份白炭黑和 12.8 份 X50S,油用量均为 37.5 份。

3 结果与讨论

3.1 北美胎面配方

图 1—4 的数据表明,在 SBR/BR 配方中,加与不加 X50S,CD-2038 均可与白炭黑胎面相匹敌。从图 1 可看出,达到 50 份白炭黑对照物预测滚动阻力性能的 CD-2038 需用量为 30—40 份。

表 3 北美和欧洲胎面胶配方

配合剂	北美配方		欧洲配方	
SBR1500	80	80	0	0
BR1207	20	20	0	0
SBR753	0	0	12.0	12.0
CD-2038	A	0	D	0
HIS-IL 255G 或 ZEOSIL-1165MP	0	50	0	80
X50S	B	8	E	12.8
环烷油	C	10	0	0
芳烃油	0	0	F	17.5
氧化锌	3	3	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	1	1
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
Santoflex13(4020)	2.5	2.5	2	2
硫黄	1.5	1.6	1.35	1.4
Santocure NS	1.1	1.5	0	0
Santocure	0	0	1.35	1.7
DPG	0	0.2	0	2
合计	—	180.3	—	242.4

注:A=30—50 份,B=0—4 份,C=0—10 份;D=40—50 份,E=0—2 份,F=20 或 10 份/120 份 SBR753 或 SBR753/SBR711(60/50)。

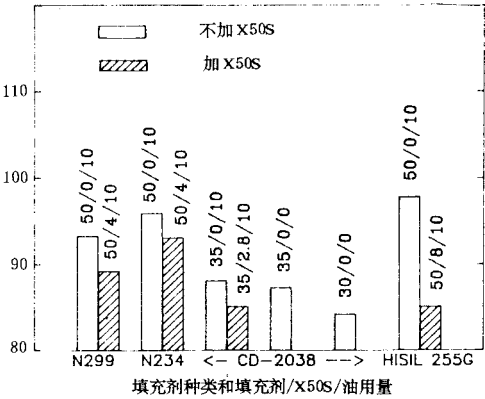


图 1 北美胎面配方中的滚动阻力对比

图 2 通过定伸应力、拉伸强度和硬度,对比 6 个胶料的补强性能。上述性能结果以百分率表示,以白炭黑 A/X50S 对照物为 100%作为计算标准。这些胶料的 165℃流变仪的 t_{90} 时间相同,在 9.2—10.0min 之间。低充填量的 CD-2038,与白炭黑 A 对照物(6.7

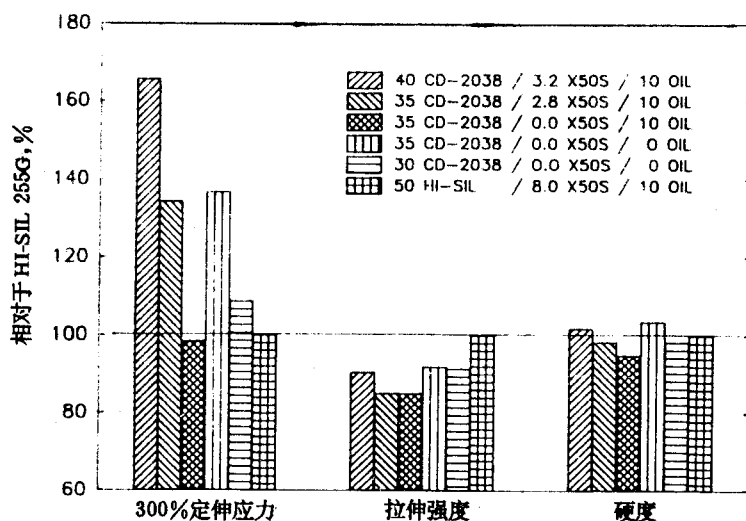


图 2 补强性能对比

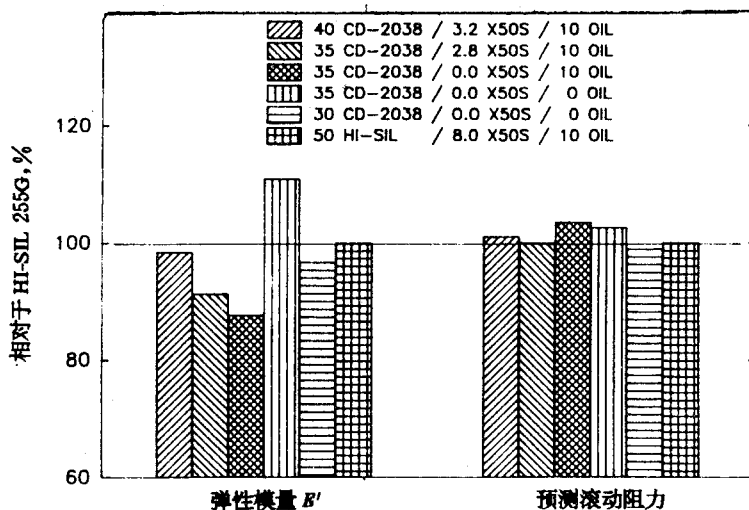


图 3 动态性能对比

MPa)相比,有相等的或较高水平的 300%定伸应力:6.6—11.1MPa。尽管 CD-2038 胶料的拉伸强度很高(20—22MPa),但仍稍低于白炭黑 A 对照物(23.9MPa)。相应的 CD-2038 胶料邵尔 A 型硬度为 55—60 度,与对照物结果(50 度)持平。

在 35 份 CD-2038 胶料中,并用 X50S,油用量为 10 份,其定伸应力比相同硬度的对照物高。拉伸强度不受 X50S 的影响。

图 3 为在预测滚动阻力试验条件下测定

的动态性能。以 N220 的滚动阻力为 100,上述胶料的预测滚动阻力为 84.2—88.1。有 3 个 CD-2038 胶料的预测滚动阻力性能与白炭黑 A 对照物相当,其 CD-2038/X50S/油用量分别为 40/3.2/10,35/2.8/10 和 30/0/0,后者的滚动阻力为 84.2%,比对照物(85.1%)低。就弹性模量而言,其数值范围为 7.1—9.0MPa,在上述 3 个较满意的滚动阻力性能的胶料中,有两个胶料的弹性模量与白炭黑 A 对照物不相上下。这两个胶料同时

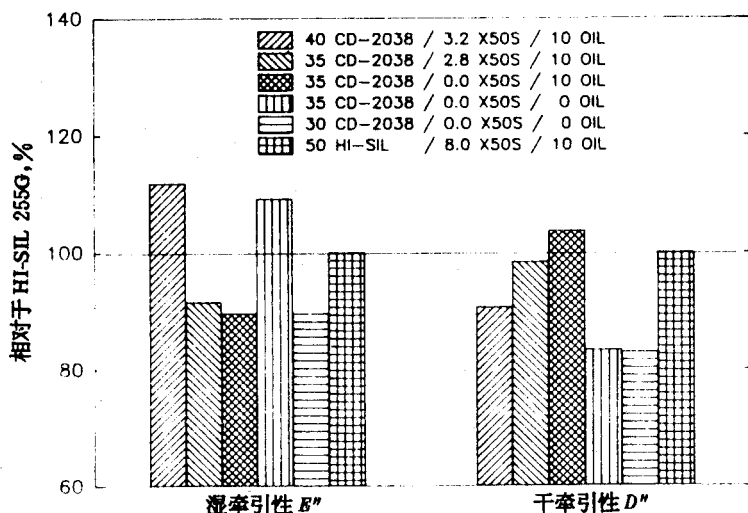


图4 牵引性能对比

也有满意的补强性能(定伸应力、拉伸强度和硬度)水平。

图4描述了胶料的相对湿、干牵引性能。两个CD-2038胶料(即CD-2038/X50S/油用量分别为40/3.2/10和3.5/0/0胶料)的湿牵引性能超过白炭黑A对照物(E'' 越高说明牵引性能越好)。综合分析操作油对湿牵引性能的影响,只有40/3.2/10胶料既有与对照物相当的滚动阻力,又有较好的湿牵引性能。X50S对湿牵引性能有正效应,但影响很小。

加操作油的35份CD-2038胶料,无论加或不加X50S,其相对干牵引性能(D'' 越高说明牵引性越好)与白炭黑对照物(D'' 为 0.0255MPa^{-1})相当。不加油的胶料,其干牵引性能低,这与已知行为^[9]是一致的。X50S对干牵引性有负效应,但影响不大。

如图1所示,常规炭黑N299和N234并用X50S能降低滚动阻力,但其性能水平达不到并用X50S的CD-2038胶料或白炭黑/X50S对照物。30—35份CD-2038,有无X50S,均能赋予满意的滚动阻力性能,同时又保持其它主要补强性能。应当指出,选用粒子较粗的超高结构炭黑,例如以CD-2016代替CD-2038,与白炭黑对照物相比,有进一步降低滚动阻力的潜力,而其它性能变化最小。

超高结构炭黑胎面配方,除降低滚动阻力外,还有明显超过白炭黑/硅烷成本的优势。假设白炭黑、X50S和CD-2038的价格分别为每磅0.50,5.50和0.50美元,35份CD-2038和50份白炭黑胶料的相对磅-体积成本为:

CD-2038/无硅烷 0.7980 美元

CD-2038/硅烷 0.8913 美元

白炭黑/硅烷 1.0710 美元

应用CD-2038可以降低原材料成本,与当于白炭黑/硅烷配方相比,每磅-体积胶料的成本降低16.8%—25.5%。

3.2 欧洲胎面胶配方

在溶聚SBR配方中评价CD-2038(不加X50S)的研究,最初炭黑填充量为50,45和40份,油用量为20份(来源于充油SBR Duradene)。试验结果表明,40份CD-2038有最好的滚动阻力性能(与白炭黑A对照物相当),但静态模量(300%定伸应力)和动态模量(E'')偏低。为克服模量的不足,改用SBR753/SBR711并用体系,油用量调整为10份,CD-2038填充量为40和45份(不加X50S)。上述两次试验研究的数据见图5—8。

图5对比了6个胶料的应力-应变性能。其中:定伸应力为7.8—14.7MPa,白炭黑对

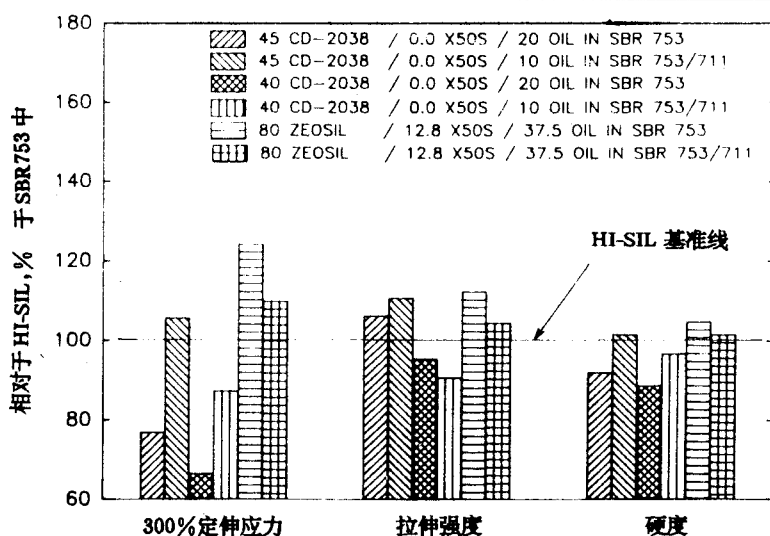


图5 欧洲胎面胶配方中补强性能对比

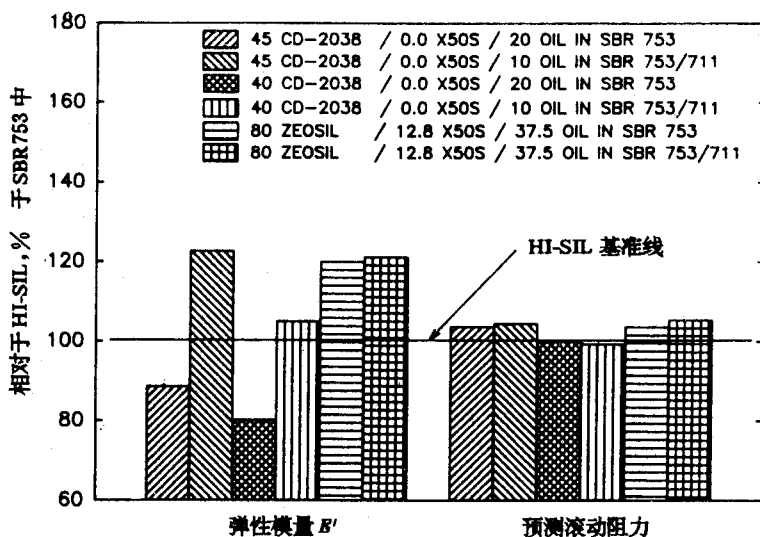


图6 欧洲胎面胶配方中动态性能对比

照物为 11.8MPa, 拉伸强度为 20.6—25.5 MPa, 白炭黑 A 对照物为 22.7MPa; 而硬度则为 55—65 度, 相应的白炭黑 A 对照物为 62 度。差别最大的是流变仪 t_{90} 时间, 从 3.5—15.3min。CD-2038 胶料硫化较快, 165℃ 下的 t_{90} 为 3.3—6.1min, 相应的白炭黑 B (SBR753) 为 13.4min, 白炭黑 B (SBR753/SBR711) 为 15.3min, 白炭黑 A (SBR753) 则为 7.3min。

这些胶料的预测滚动阻力为 83.2%—88.3%, 白炭黑 A 对照物为 83.8%。图 6 显

示, 应用 SBR711 (总油量降低 10 份), 并不如预期那样降低滚动阻力。这似乎与并用 SBR711/SBR753 比 SBR753 有更大的滞后性能有关。

图 6 中, CD-2038 胶料 (总油量为 10 份) 的弹性模量为 6.7—10.4MPa, 与白炭黑 A 对照物 (8.44MPa) 比较接近。

图 7 示出了 6 个胶料的相对牵引性能。CD-2038 胶料的 E'' 水平变化范围为 1.32—1.99MPa, 而白炭黑 A 对照物为 1.81。仅有 SBR711/低油量的 45 份 CD-2038 胶料显示

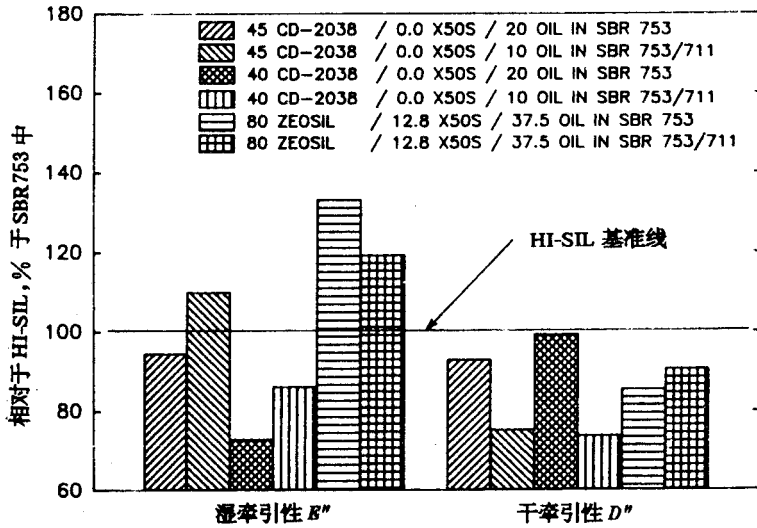


图 7 欧洲胎面胶配方中牵引性能对比

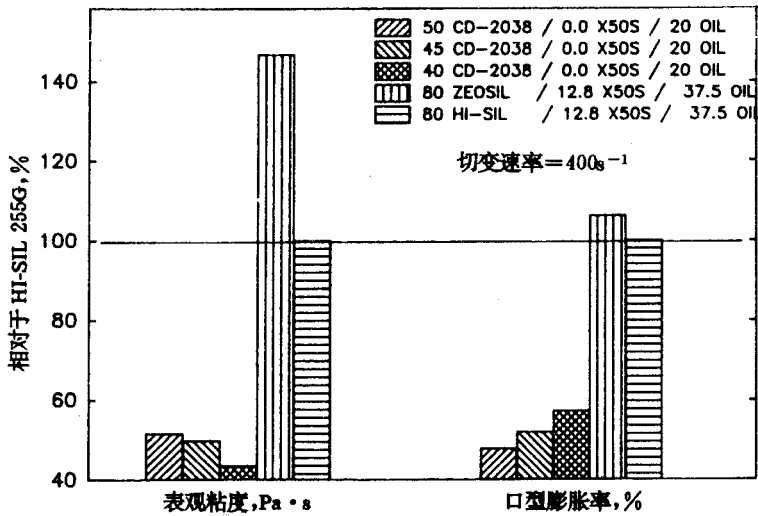


图 8 欧洲胎面胶配方中加工性能对比

比白炭黑 A 对照物更高的湿牵引性。在两种弹性体体系中,白炭黑 B 的湿牵引性均优于白炭黑 A。

借助毛细管流变仪对 SBR753 胶料进行了加工性能测试(图 8)。孟山都加工性测试仪的测试条件为:温度 115℃,口型长径比 $(L/D)=1:1$,切变速率 400s^{-1} 。数据未作修正。这些胶料的表观粘度值为 4.181—14.094Pa · s,白炭黑 A 对照物为 9.611Pa · s。挤出口型膨胀率变化范围为 30.9%—

68.6%,对照物为 64.6%。图 8 清楚地表明,CD-2038 胶料的表观粘度和口型膨胀率低于白炭黑胶料;而白炭黑 B 胶料高于白炭黑 A 对照物。

4 结语

本研究采用一个低滚动阻力北美原配胎胎面配方和一个典型的欧洲轿车轮胎胎面配方,并分别以白炭黑/X50S/油为 50/8/10 和 80/12.8/37.5 的白炭黑胶料为对照物。在每

套配方中,配用了低填充水平的超高结构 N110 胎面专用炭黑 CD-2038,利用其在橡胶胶料中,尤其是在非结晶性橡胶胶料中,非凡地吸留橡胶和提高有效容积分数的能力。

在北美胎面胶配方中,发现填充量为 30—35 份的 CD-2038,加或不加 X50S,均能达到最佳综合性能,可与白炭黑对照物相匹敌。

在欧洲胎面胶配方中,SBR753 和 SBR711 并用,加 10 份油和 40—45 份 CD-2038(无 X50S)的胶料,其应力-应变、动态和滚动阻力性能可与白炭黑胶料相匹敌。就相对牵引性而言,45 份 CD-2038 胶料的湿牵引性高于 HI-SIL,略低于 ZEOSIL 胶料,而 40 份 CD-2038 和 20 份油的胶料则具有可与

HI-SIL 对照物相比的最佳干牵引性能。

业已证明,超高结构炭黑在北美和欧洲胎面胶配方中,均能赋予与白炭黑/硅烷相匹敌的低滚动阻力性能,而同时又有较好的加工性能和较低的原材料成本;提供更大的配方设计灵活性,允许对胎面胶料作精密调整,以达到各种性能的最佳平衡。尽管 CD-2038 表现出可与白炭黑相比的性能,但如以粒子较粗的 N220 超高结构炭黑代替 CD-2038,有可能进一步降低滚动阻力。

参考文献(略)

译自“Tire Technology International”,

14—21(1994)