

在胎面胶料中使用白炭黑降低滚动阻力

John T. Byers 著 薛广智译 涂学忠校

用部分白炭黑取代炭黑,可以大幅度地降低 60℃ 下的 $\text{tg}\delta$ 值这一衡量胎面胶料滚动阻力的指标。

本文的研究目的是以最低成本最大可能地降低 $\text{tg}\delta$, 同时又保持与牵引性、耐久性、胎面磨耗等有关的胶料其它的主要性能至少不亚于甚至超过全炭黑对比胶料。

为鉴定配合剂的组配,使之成本最低,性能又最佳进行了变量设计。5个变量为:

- (1) 填料总用量(N339+白炭黑);
- (2) 白炭黑用量;
- (3) 白炭黑表面积;
- (4) Si-69(迪高莎公司的商品名)硅烷用量;
- (5) 促进剂 TBBS 的用量。

结果表明,在合理的成本下可以使 $\text{tg}\delta$ 值降低 10%—15%, 其它性能则与炭黑对比胶料不相上下。

近年来,轮胎滚动阻力一直是美国各轮胎公司的研究课题,因为它影响到汽车的节油性能。汽车制造厂要求轮胎厂提供滚动阻力尽可能小的轮胎,以帮助它们减少因达不到 CAFE(公司平均节油指标)的标准而向政府缴纳的罚款。但是,在替换轮胎市场中,低滚动阻力轮胎尚不普及。在目前汽油价格还比较低的情况下,用户还不愿意花更多的钱来购买节油轮胎。如果提高汽油的税款,则在替换轮胎市场中低滚动阻力的优点将更为引人注目。

最近,欧洲对节油和轮胎的滚动阻力非常注意,已经实施较高的石油征税,而且正在开展“绿色运动(green movement)”。该运动主要关注的是燃烧油的残气对环境的影响。

根据有关研究对相关性的报道^[1-3],装有滚动阻力低 6% 轮胎的汽车,视行驶条件和充气压力等情况,可以节油 1% 左右。一些报道又说,轮胎的滚动阻力有 25%—50% 左右来自胎面^[1,3,4]。试验表明,由实验室在轮胎行驶温度下进行的动态试验测得的 $\text{tg}\delta$ 值与胎面胶对轮胎滚动阻力贡献之间的相关性很好^[1,3,4]。胎面胶料 $\text{tg}\delta$ 值降低 15% 左右,轮胎滚动阻力可降低 6% 左右,也就是说汽车装上这种轮胎后可以节油约 1%。载重轮胎胎面胶料如能类似降低 $\text{tg}\delta$, 则长途运输挂车上 18 条轮胎全部使用这种胎面胶可以节油 2%^[2,5]。

从斜交轮胎改变为子午线轮胎,已经节省了数百万加仑的油。改进轮胎胎面胶料以提高能量效率将进一步降低轮胎的滚动阻力。开发可降低滚动阻力的胎面胶料,可供选择的途径很多。遗憾的是,在这些可供选择的途径中大部分都会增加胎面胶料的成本,而且许多途径还不得不在诸如牵引性、操纵性、转向性、耐磨性、耐割口增长和耐撕裂等重要的性能上作一些牺牲。美国出售的新汽车大部分原配轮胎胎面都用较少的填料和油,牺牲了部分牵引和操纵性能,还增加了材料的成本。往往通过改变聚合物并用的方法来补救牵引性能;常常使用少量的顺丁橡胶(BR),但会引起胎面磨耗性能下降。还有一些办法是使用可改变胎面胶料玻璃化温度(T_g)曲线但成本较高的新型聚合物。还有就是使用白炭黑和硅烷偶联剂,成本也随之增高。本文提出了一种炭黑/白炭黑并用方案,既能降低滚动阻力,成本又合理(估计每条轮胎增加 0.5 美元左右),还不用牺牲胎面胶料

的其它重要性能。

1 背景

采矿和建筑行业使用的工程轮胎胎面胶料使用炭黑和白炭黑并用体系已有多多年,因为该使用场合下的胎面抗切割和抗撕裂性能特别重要。在这些用途中,用白炭黑代替部分炭黑,旨在提高其抗撕裂和抗割口增长性能,不惜胶料的交联密度有所下降,并随之带来滞后和生热的提高。在这些用途中的长期使用证明,使用白炭黑/炭黑并用体系能够得到较好的综合性能,可与单用炭黑胶料经交联改性才能达到的效果相媲美。为了制造低滚动阻力工程轮胎的胎面,运用了一种非同寻常的配合逻辑,可以将炭黑/白炭黑胶料的交联密度调整到使其撕裂和割口增长性能与全炭黑胶料起始点相当,而且最终胶料具有较低滞后的水平。

数年前就做了两因子设计实验,使用含 15 份白炭黑(Hi-Sil 210)的低滚动阻力胎面配方对比了添加硅烷偶联剂和增大促进剂 TBBS 用量的影响。一项研究是对 Si69 硅烷(迪高莎公司生产,四硫化物官能团)和 TBBS 变量,另一项研究是对 A189 硅烷(Union Carbide 公司生产,巯基官能团)和 TBBS 变量。这些研究结果表明,不管使用哪一种硅烷偶联剂,只要用量适当(低于 1 份)并加大促进剂 TBBS 的用量(比全炭黑胶料高 0.4—0.5 份)便可得到理想性能。多节段翻胎胎面胶料的磨损试验结果证明,其耐磨性能与全炭黑参比胶料相当。与全炭黑参比胶料相比,所得的炭黑/白炭黑胎面胶料 60℃ 下的 $\text{tg}\delta$ 降低了 15%—18%,但是其湿牵引性能(0℃ 时的 $\text{tg}\delta$)和操纵/转向性能(E' 动态模量)等动态性能测量结果稍差些。做过一些尝试,想通过改变白炭黑品种或是改变炭黑和白炭黑的用量来改进胶料性能。这些试验结果表明,硅烷和/或 TBBS 也必须随之调整,才能维持性能的平衡。结论是必须

进行多变量设计研究。

2 5 因子设计研究

用围绕中心复合设计(5^5 , 半重复)法进行 5 个独立变量的实验室设计研究。5 个因子以及研究用量范围为:

(1) 填料总用量(炭黑+白炭黑) 50—58 份

(2) 白炭黑用量 0—24 份

(3) 白炭黑表面积(ASTM D-1993—91) 107—215 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

(4) Si69 硅烷用量 0—2.0 份

(5) 促进剂 TBBS 用量 1.4—2.2 份

本研究用的白炭黑表面积分别为:107, 104, 174, 203 和 215 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Hi-Sil233 的表面积为 140 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 余者都是试验用品。其它 4 个变量采用在设计范围内间隔相等的 5 个用量。

下面列出了全炭黑对比胶料的配方和实验设计用的基本用量(中心点)。所选的炭黑对比胶料配方大体上与美国汽车原配轮胎低滚动阻力胎面的配方相当。

组分	全炭黑对比胶料	基本用量胶料
SBR1204	50	50
BR1203	25	25
NR SMR-5	25	25
N339 炭黑	50	42
白炭黑	0	12
(总填料)	(50)	(54)
(白炭黑表面积)	(0)	(174)
Si69 硅烷	0	1.0
加工油 Sundex8125	7	7
树脂 Picco 6100	3	3
氧化锌	4	4
硬脂酸	1	1
抗降解剂 Santoflex 13	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5

促进剂 TBBS

1.4

1.8

用二段混炼法在实验室本伯里密炼机内混炼胶料。第一段混炼的顺序如下:

- 0 加聚合物;
- 0.5min 加炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂;
- 1.5min 加油、树脂、氧化锌、硬脂酸、抗降解剂;
- 4min 排料(不超过 150℃)。

应注意,其它的配合剂可能会附在白炭黑的表面上,从而干扰白炭黑-硅烷或白炭黑-聚合物的相互作用,因此在加其它配合剂之前需将聚合物、炭黑、白炭黑和硅烷混炼 1min。排胶温度对于 Si69 硅烷与白炭黑的反应也是很重要的。在第二段密炼机混炼时才加硫黄和促进剂。

混炼好 5 因子研究胶料后进行分批试验;在每批试验中均重复试验炭黑对比胶料和基本用量胶料。

3 实验室试验

按下述 ASTM 标准方法进行实验室胶料测试:胶料粘度(D-1646)、动模流变仪(D-2084)、应力-应变(D-412)、皮克磨耗(D-2228)和德墨西亚屈挠抗割口增长(D-813)。

用改进的裤形撕裂试验评价抗撕裂性能,试样上有模制的沟槽。用 Zwick 自动测试仪测定摆锤回弹性。用杜邦动态力学分析仪(DMA)在频率为 1Hz 和 12.5% 的双应变振幅下测定动态温度摆动($2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

4 数据分析

用标准回归分析法分析实验室试验数据,然后得到每项试验性能的二次方程式(采用 Lotus123 或 Quattro PC 程序)。用 PC Spreadsheet(展开张)程序对二次方程式中的数据点和真实数据点进行比较,以消除偏离样本的某些数据点(超过 2 倍标准误差

者)。后面数据分析用的所有测试性能都提供了 r^2 值为 0.95 甚至更高的预测值方程。然后将预测值方程用于第 2 个 Spreadsheet 程序,该程序是为获得最重要的性能与 5 个因子变化之间的关系曲线而制订的(参见图 1—4)。

接着进行了评价那些综合试验性能接近最佳配方的跟踪研究。真实的试验结果与预测的试验基本吻合,但是有几项性能表明仍需对预测值方程式作改进。把这几项跟踪研究获得的数据加进初始的数据库,并重复了回归分析。根据 53 个胶料的增强数据库分析,绘制了图 1—4 的预测图。

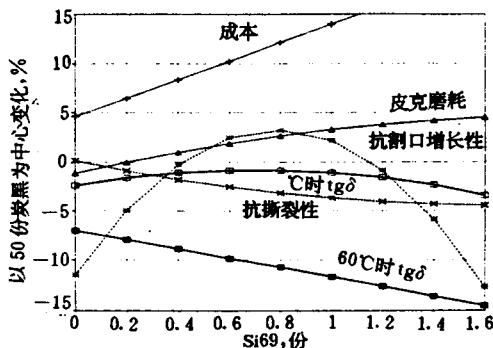


图 1 Si69 硅烷的影响

Sil(表面积为 174) 12 份,总填料
用量 55 份,TBBS 1.90 份

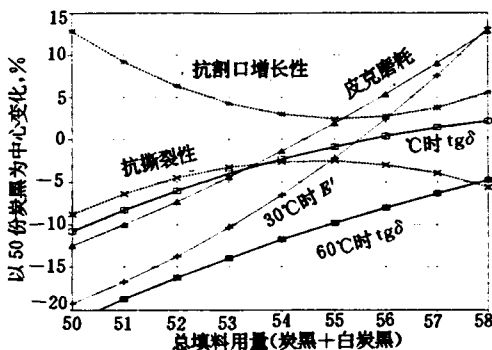


图 2 总填料的影响

Sil(表面积为 174) 12 份,Si69 0.6
份,TBBS 1.90 份

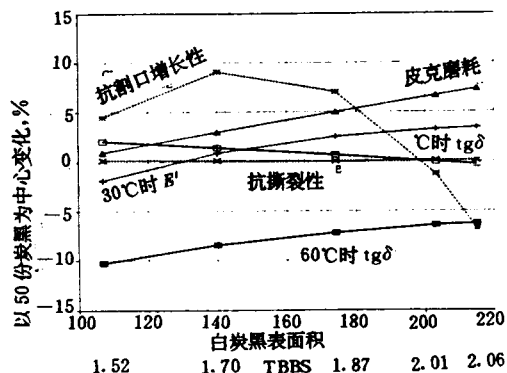


图3 白炭黑表面积的影响(调整 TBBS)

Sil 12份,总填料用量 56份,Si69 0.6份

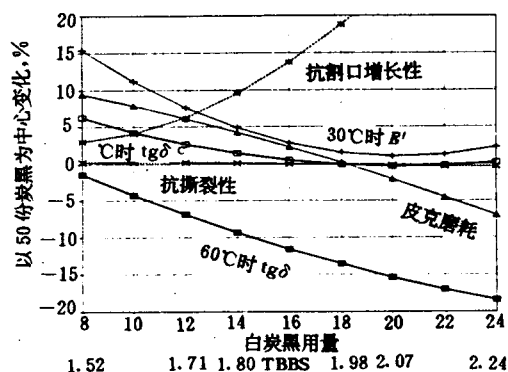


图4 白炭黑用量的影响(调整 TBBS)

Sil(表面积为140),填料用量 57份,Si69 0.5份

5 试验结果:各种因子的影响和最佳化

图1—4示出了改变胶料各个变量对某些主要性能的影响:

- 60℃时的 $tg\delta$ 与滚动阻力有关;
- 0℃时的 $tg\delta$ 与湿牵引性能有关;
- 动态模量 E' 与操纵和转向性能有关,可能还与偏磨有关;
- 皮克磨损指数是胎面耐磨性能的近似指标;
- 用改进的裤型撕裂方法(试样有预模制的沟槽)测量耐撕裂性能;
- 用德墨西亚屈挠试验测定抗割口增长性能。屈挠3.6万次后的割口增长长度,正好与抗割口增长性能成反比关系。

希望60℃时的 $tg\delta$ 值尽可能地小,同时又要使其它性能与全炭黑对比胶料相当,甚至更高。根据“Rubber World”杂志所公布的各种配合剂市场价格,对单位体积胶料的成本进行了估算,结果示于图1。图1—4示出了各项性能在百分数基础上与50份炭黑参比胶料之间的关系。

图1示出了在保持其它4个因子用量与5因子设计中基本用量相接近的前提下,改变Si69硅烷偶联剂的影响。

随着Si69用量的增加,胶料60℃时的 $tg\delta$ 降低,但是所估算的单位体积胶料成本迅速提高。Si69用量对0℃时的 $tg\delta$ (湿牵引性能)影响甚小。Si69用量为0.6—1.0份时,抗割口增长性能达到最佳。总之,当其它配合剂的用量接近5因子试验的基本用量时,使用0.4—0.8份的Si69可以达到性能与成本效益最佳平衡。低于0.4份,抗割口增长性能就不理想。高于0.8份,胶料成本的增长便超过了因改善60℃时 $tg\delta$ 而带来的好处。

图2显示了白炭黑用量保持在12份不变的情况下,增加填料总用量(炭黑+白炭黑)的影响。若白炭黑用量保持不变,增大总填料的用量仅仅是提高N339炭黑用量的影响,根据图1所示结果,选择使用0.6份Si69。

根据图2的数据可以看到,当使用12份白炭黑(表面积为 $174m^2 \cdot g^{-1}$)和1.9份的促进剂TBBS时,欲使该胶料的综合性能接近炭黑参比胶料,则总填料用量至少要为55份。随着总填料用量的增加,0℃时的 $tg\delta$ 和60℃时的 $tg\delta$ 几乎随之平行地增加;而动态模量 E' 和皮克磨损指数上升更陡。从动态模量 E' 和0℃时的 $tg\delta$ 曲线来看,欲达到与50份炭黑参比胶料相当的数值,则总填料用量必须在55.5份以上。

图2还表明,若用白炭黑直接取代N339炭黑(保持总填料用量为50份),则60℃时

的 $\text{tg}\delta$ 明显降低,但是综合性能不理想。为了达到与牵引、操纵-转向、胎面磨耗(耐磨性能)等有关性能的合理折衷,需要较高的总填料用量。

根据图 1 和 2 所示的关系,选择总填料用量为 56 份(44 份炭黑+12 份白炭黑)、Si69 用量为 0.6 份,来研究白炭黑表面积的影响。根据图 3 所示的数据,当白炭黑的表面积增大时,增加促进剂 TBBS 的用量才能使其抗撕裂性能与对比胶料相当,并使 60℃ 时的 $\text{tg}\delta$ 值最大地下降。

图 3 表明,只要对其它配合剂稍作调整,任何一种研究的白炭黑(表面积范围为 $107\text{--}215\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)都可用来降低胎面胶料的滚动阻力。但是低表面积的黑白炭黑最有利于使 60℃ 时的 $\text{tg}\delta$ 值降至最低。尽管当白炭黑的表面积低于 $130\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其动态模量 E' 低于参比胶料,然而稍稍提高总填料用量便可挽回这项性能的损失,而使 60℃ 时的 $\text{tg}\delta$ 有所提高。表面积大的白炭黑对降低滚动阻力的效果并不好,即使对其它因素再加以调整也是如此。

从图 1—3 可以看到,低滚动阻力胎面胶料使用 Hi-Sil233(用 ASTM 试验法 D-1993,测得的表面积为 $140\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)是非常好的。工厂中宜使用低粉尘的 Hi-Sil210 或 Hi-Sil243 LD。

图 4 示出了改变白炭黑用量,同时调整促进剂 TBBS 用量来使胶料的抗撕裂性能达到全炭黑参比胶料水平的效果。能与对比胶料媲美的最佳综合性能配方看来是 18—20 份 Hi-Sil233,2.00—2.05 份 TBBS 以及 0.5 份 Si69 和 57 份总填料的配方。预计 60℃ 的 $\text{tg}\delta$ 可以降低 13%—15%,而其它性能至少与 50 份炭黑参比胶料相等。

附表列出了跟踪研究之一的数据,所评价胶料的配方变量接近于最佳用量(注:Si69 用量是 0.4 份)。这些数据都被包括在数据库

附表 跟踪研究结果

胶料	1	2	3	4
(总填料量)	(全炭黑)(57)	(57)	(57)	(57)
N339 炭黑	50.0	39.0	37.0	37.0
Hi-Sil210(表面积 $140\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	—	18.0	20.0	10.0
Ciptane 1	—	—	—	10.3
Si69(净)	—	0.4	0.4	(0.3A189)
促进剂 NS (Santocure NS)	1.40	1.95	2.05	2.05
门尼粘度 $ML(4)100^\circ\text{C}$	59	74	72	74.5
150℃ 时的 MD 流变 仪数据, min				
t_{e2}	7.8	8.0	7.5	7.8
t_{90}	12.9	14.1	13.7	13.5
邵尔 A 型硬度,度	66	69	68	68
拉伸强度, MPa	25.9	23.9	22.2	24.2
扯断伸长率, %	539	545	490	522
100% 定伸应力, MPa	2.4	2.6	2.7	2.6
裤型撕裂, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	5.9	6.1	6.0	5.8
德墨西亚抗割口 增长指数	100	136	130	122
皮克磨耗指数	136	137	138	137
摆锤回弹值(Zwick 法), %				
23℃	51.4	51.8	51.4	51.4
100℃	62.4	63.2	63.2	63.2
100℃ 硬度	62	65	65	64
动态力学分析仪温度摆动(1Hz, 12.5% 双应变振幅下测定)				
0℃ 时的 E' , MPa	3.2	3.3	3.1	3.4
0℃ 时的 $\text{tg}\delta$	0.18	0.19	0.18	0.19
30℃ 时的 E' , MPa	12.2	12.4	12.4	12.4
60℃ 时的 $\text{tg}\delta$	0.178	0.160	0.154	0.156
($\text{tg}\delta$ 值降低, %)	(相当)	(10.0)	(13.5)	(12.4)
估算的体积成本 对比胶料成本	100	110.1	111.0	112.7

中,以提供用于绘制图 1—4 的增强预测值方程式。附表中的胶料 4 使用 A-189 巯基硅烷

(预处理过的白炭黑 Ciptane 1)代替了 Si69。A-189 硅烷的效果也不错。

其它跟踪研究使用的是 SBR1502 或 SBR1215(乙烯基含量为 50%),而 5 因子试验中使用的是 SBR1204。试验结果表明,为了使这些不同的聚合物获得最好的试验结果,对各因子的用量需做一些调整。对某些顾客所提供的其它一些配方以及载重轮胎胎面胶料配方也进行了对比研究,结果是良好的。对各种配方进行研究后发现,为获得令人满意的胎面综合平衡性能,总填料用量和促进剂用量是最关键的因子。

Ciptane 1 是预先用 3%重量份 A-189 巯基硅烷处理的 Hi-Sil210。

6 建议

为了改善含有 50—60 份炭黑胎面胶料

的滚动阻力性能,建议采用如下措施:

- 使用 18 或 20 份的 Hi-Sil210 或 Hi-Sil243LD 白炭黑;
- 使用 0.5 份左右的 Si69 硅烷(或 1.0 份的 X50S);也可使用 A-189 硅烷或经硅烷处理过的白炭黑 Ciptane 1;
- 做一次 2 因子试验,以优化总填料用量和促进剂用量,对象是白炭黑/炭黑胶料,原则如下:

总填料用量比全炭黑参比胶料多 5—8 份。促进剂用量比全炭黑参比胶料多 0.4—1.0 份。

成功的优化试验将使 60℃时的 $\text{tg}\delta$ 值降低 10%—15%,而同时又保持其它重要的胎面性能参数不变。

译自英国“Tire Technology International 1993”,P58—62

国内消息

1996 年轮胎供求基本平衡

1995 年轮胎计划产量为 5400 万条,其中子午线轮胎 760 万条。1—9 月份共完成 4211 万条,其中子午线轮胎完成 505 万条。另外摩托车外胎完成 1317 万条,手推车外胎完成 1169 万条,自行车外胎完成 9546 万条。预计全年轮胎生产可完成 5800 万条,其中子午线轮胎可完成 670 万条。

随着汽车、农机、摩托车工业的发展,轮胎的总体需求量仍以 10%左右的速度增长。1996 年,轮胎的生产计划安排增长 11%,其中子午线轮胎增长 5%。轮胎的社会需求量约为 5600 万条,另安排出口 500 万条,供求基本平衡。但鉴于近年来有些轮胎厂盲目上规模和组织计划外超产,加上 1996 年轮胎出口会受到出口退税政策调整的制约,因此,个

别胎种将有可能供过于求。

1996 年橡胶轮胎行业的矛盾主要体现在如下几个方面:一是由于国产橡胶严重不足,进口资源将难以做到均衡供货,将导致 1996 年橡胶轮胎市场出现一定的起伏;二是由于国外橡胶资源偏紧,而且我国对外经营橡胶业务的企业较多,将会刺激国际市场橡胶行情的坚挺,从而使 1996 年橡胶价格仍会在高位徘徊;三是一方面因橡胶及其它辅料的价格居高不下,另一方面轮胎消费税的问题一时还难以解决,将使轮胎生产企业的生产和效益受到影响。鉴于存在上述问题,橡胶轮胎行业应有充分的准备,不要盲目组织轮胎的超产,更不要盲目组织自销胎种的超产,以免增大橡胶供应的压力,应采取有效措施稳定生产,稳步发展,努力调节好橡胶轮胎的社会供求。

(摘自《中国化工报》,1995,11,22)