

可用于低滚动阻力轮胎胎面的新一代炭黑

Frank Forster *et al.* 著 许炳才摘译 涂学忠校

摘要 胎面配方中采用超高比表面积和结构炭黑的轮胎试验结果表明,超高结构炭黑可赋予轮胎良好的性能。而白炭黑胶料的综合性能不能协调。文中第 2 部分讨论了新一代的胎面炭黑(又称“转化炭黑”),这种炭黑可使胶料 60 °C 时的 $\text{tg } \delta$ 值明显降低,且不影响 0 °C 时的 $\text{tg } \delta$ 值。本文还叙述了一种补强模式。

轮胎胎面配方组分对轮胎的三大重要性能(耐磨性、滚动阻力和抗湿滑性)具有很大影响。当对这 3 项性能中的一项或两项进行改进时,往往会引起第 3 项性能的损失。在本世纪 70 年代,这种“魔三角”只有通过采用白炭黑/硅烷才能打破^[1,2]。近年来,尽管这种补强方式的成本很高,但它仍然被认为是非常重要的。这是因为有家大轮胎公司发现,在 S-SBR/BR 并用胶料中采用该补强方式时可发挥其独特的优点,并由此导致了“绿色轮胎”的上市^[3]。由于胎面配方中采用白炭黑以及轮胎结构的变化,使轮胎的滚动阻力降低,汽车燃油消耗减少,“绿色轮胎”的名字由此得来。

对于两种补强剂(炭黑和白炭黑)的生产者来说,有必要回答以下问题:生产“绿色轮胎”的方法将来是否仅限于采用白炭黑,抑或滞后性能得到优化的新型炭黑,因其加工性能好、价格便宜、经济性优异,将阻止白炭黑/硅烷方法的进一步扩大应用?还是优先采用炭黑/白炭黑并用或根据轮胎型号、尺寸、速

度级及用途不同而采取不同补强方法?为回答这些问题,对目前炭黑的开发及其配合方面存在的可能性进行了考察,并采用几种试验炭黑在轿车轮胎胎面胶配方中进行了应用试验。以获得专利的“绿色轮胎”白炭黑胶料配方作为参比配方。

1 超高活性炭黑的配合

采用欧洲专利 EP0501 227 介绍的 S-SBR/BR 配方,以 N234 和 Ultrasil 3370 (轮胎专用易分散的白炭黑)为参比对象进行了考察。为了降低滚动阻力,在开始采用这种配方时,超高比表面积炭黑 EB 095 和超高结构炭黑 EB 109 均采用低用量。表 1 示出了填充剂的分析性能。

由于担心炭黑用量减少会给抗湿滑性带来不利影响,引入了玻璃化温度高、抗湿滑性特别优异的第三组分 3,4-聚异戊二烯^[4]。

根据实验室研究结果,采用统计学方法,得到了如表 2 所示的配方。

包括炭黑/白炭黑并用的 6 个配方胶料

表 1 填充剂的分析性能

	炭 黑			白炭黑
	Corax N234	EB 095	EB 109	Ultrasil 3370 GR
CTAB 法比表面积, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	122	166	113	175
吸碘值, mg g^{-1}	118	216	114	—
氮吸附比表面积, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	122	235	118	175
DBPA 吸收值, $\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$	126	154	155	—
CDBPA 吸收值, $\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$	102	126	131	—
色度, %	125	137	112	—

表 2 试验胶料配方						份
	Corax N234	EB095		EB109	EB095 / Ultrasil 3370 GR	Ultrasil 3370 GR
	参比炭黑	I型	II型			
S-SBR ⁽¹⁾	96.0	57.8	68.6	67.1	69.4	96.0
3,4-IR ⁽²⁾	0	27.9	20.0	16.1	19.4	0
1,4-BR ⁽³⁾	30.0	30.0	30.0	35.0	30.0	30.0
炭黑	80.0	56.0	53.7	54.8	28.6	0
白炭黑	0	0	0	0	40.0	80.0
芳烃油	10.0	5.1	2.2	4.4	9.4	10.0
X50-S	0	0	0	0	6.4	12.8
氧化锌 RS	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
防老剂 6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
石蜡	1	1	1	1	1	1
促进剂 CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
塑解剂 TB ₂ TD	0	0	0	0	0.1	0.2
促进剂 DPG	0	0	0	0	1	2

注: (1)Buna VSL 1950 S25 (高乙烯基 S-SBR); (2) Vestogrip A 6001; (3)Buna CB 11S。

具有相近的硬度(60—67度)和300%定伸应力(8—11MPa)。采用轮胎试验对上述6个配方进行了评估。用迪高莎自己的试验车进行了翻新轮胎的耐磨性试验,由来自TÜV Bayern/ Sachsen公司的专家进行了抗湿滑性和滚动阻力的测试。图1汇总了重要的试验结果。

各炭黑配方的道路磨耗实际上是相同的,而所有采用白炭黑的胎面试验结果均较差。

试验炭黑配方的抗湿滑性完全不能与N234参比配方相比。对EB109来说,当BR用量较高时,抗湿滑性较差。另一方面,白炭黑可明显改善抗湿滑性。

使用EB109和EB095/ Ultrasil 3370配方可显著降低N234参比配方的滚动阻力。EB109配方的滚动阻力下降可以达到从N234配方改为全白炭黑配方时滚动阻力下降量的2/3。EB109在用量较低时可使滚动阻力降低,而不会给耐磨性带来不利影响。抗湿滑性必须通过聚合物加以补偿。

总之,全白炭黑配方的综合性能仍不能协调。EB109配方的耐磨性较好,但抗湿滑性却很差,其滚动阻力与白炭黑减量的配方

的相近。

轮胎的各项试验结果列于表3。

EB109和3370GR配方的耐磨性和抗湿滑性两项性能的最高值和最低值是相反的,因此特别推荐EB109用于炭黑/白炭黑并用配方中。

如果主要考虑配方成本的话,单用EB109配方或EB109/白炭黑并用配方在低滚动阻力胎面胶中代替白炭黑可能是一种有意义的选择。

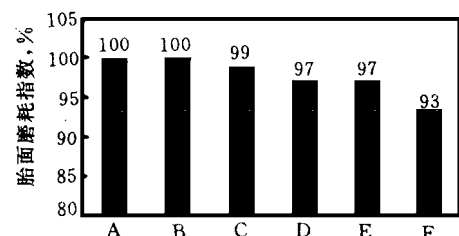
2 转化炭黑

这是一种新的胎面炭黑,它可改变某些橡胶胶料的tgδ对温度的依赖关系。转化炭黑有可能使“魔三角”现象得以消除。用比表面积和结构相同的转化炭黑等量替代普通炭黑,不用对配方作其它任何改变,即可显著提高胶料性能。

表4列出了4种转化炭黑和ASTM品级炭黑的重要分析性能。

2.1 特征

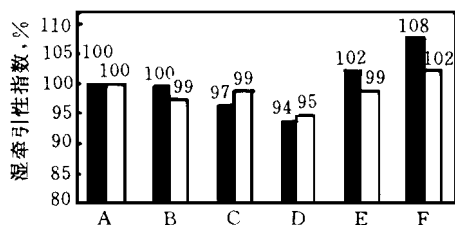
转化炭黑一般具有色度低、聚集体尺寸分布宽的特点。不过补强性能仍与其表面活性的变化有关。



胎面磨损

试验道路:法国南部标准公路;总距离:8000km;

总苛刻度:约 $3400\text{km}\cdot\text{mm}^{-1}$

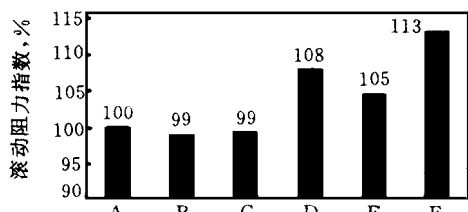


湿牵引性

无防抱死制动系统;前轮制动(后轮不制动)

■—有防抱死制动系统,速度为 $80\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$;

□—无防抱死制动系统,速度为 $80\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$



滚动阻力

试验:用 80% 的标定负荷;速度为 $50\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$

和 $120\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ (平均结果)

图 1 重要的轮胎性能试验结果

A—N234; B—EB095 I型; C—EB095 II型; D—EB109;

E—EB095/3370 GR; F—3370 GR

据 Goeritz 报道^[5],炭黑表面由不规则排列的石墨立方晶体(依品种不同长度为 $1\sim 2.5\text{nm}$ 不等)构成,见图 2(略)。扫描隧道显微镜(STM)和原子动力显微镜(AFM)研究表明,转化炭黑较普通炭黑表面晶体更小、更粗糙,见图 3(略)。

2.2 在橡胶中的性能

采用表 2 所列的 S-SBR/BR 配方(N234

胶料)进行了试验。图 4 示出了 60°C 时 $\text{tg}\delta$ 与 CTAB 法比表面积的关系。 $\text{tg}\delta$ 是主要的影响参数,转化炭黑的 $\text{tg}\delta$ 值明显低于普通炭黑(采用了几个来自不同供应商的 ASTM 品级及两种市售的低滞后品种炭黑)。

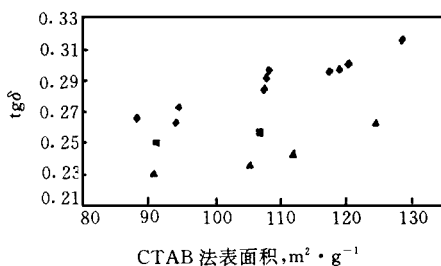


图 4 不同炭黑的 $\text{tg}\delta(60^\circ\text{C})$ 与 CTAB 法比表面积的关系

◆—ASTM 品级炭黑; ■—LH(普通炭黑); ▲—转化炭黑

与 60°C 时的 $\text{tg}\delta$ 相反, 0°C 时的 $\text{tg}\delta$ 只有轻微变化, $\text{tg}\delta(0^\circ\text{C})/\text{tg}\delta(60^\circ\text{C})$ 的高比值表明了转化炭黑与普通炭黑的明显差异。

上述试验结果表明,转化炭黑可以显著改善胎面胶滚动阻力而不影响耐磨性和抗湿滑性。

2.3 补强模式

由于石墨晶体较小,排列无序,使高能量的晶体棱角和凸缘数目增多。因此有理由相信橡胶的吸附性增强了。此外,大量晶体棱角的简单机械阻力也会阻止橡胶在应力状态下在炭黑表面的滑动。但是在 60°C 下重要的滞后作用^[6]将会降低。

由于在玻璃化温度附近橡胶的流动性较差,将决定橡胶的滑动速率和滞后作用,因此 0°C 时橡胶的粘合性能就不再显得重要了。

3 结论

炭黑仍具有改善轮胎胎面胶性能的潜力,已讨论的接近白炭黑/硅烷性能指标的两个途径已经取得部分成功。

在减量条件下采用超高结构炭黑

表 3 轮胎试验结果

性 能	N234	EB095		EB109	EB095/ 3370 GR	3370 GR
	参比炭黑	I型	II型			参比白炭黑
滚动阻力指数 ⁽¹⁾ , %						
50km h ⁻¹ 下	100.0	99.1	99.3	107.8	106.7	114.2
120km h ⁻¹ 下	100.0	98.7	99.5	108.0	102.5	112.2
湿牵引性指数 ⁽²⁾ , %						
80km h ⁻¹ 下,有防抱死 制动系统	100.0	99.7	96.6	94.0	102.4	107.7
80km h ⁻¹ 下,无防抱死 制动系统 ⁽³⁾	100.0	97.3	98.9	94.9	98.8	102.3
横向湿牵引性指数 ⁽⁴⁾	100.0	97.4	95.9	95.3	101.5	107.1
胎面磨耗 ⁽⁵⁾						
总苛刻度, km mm ⁻¹						
第 1 次试验	3444	—	—	3326	3342	3201
第 2 次试验	3713	3711	3692	—	—	3507
8000km 总磨耗指数, %						
第 1 次试验	100	—	—	97	97	93
第 2 次试验	100	100	99	—	—	94

注: (1) 以 80 % 的标定负荷在轮胎转鼓试验机上进行试验; (2) 采用翻新轮胎(Golf Variant GT 公司); (3) 前轮制动, 后轮不制动; (4) 作环形行驶; (5) 采用翻新轮胎(Ford Scorpio 公司产, 规格为 185/ 70 R14) 在法国南部的标准公路上试验(每种型号的两条轮胎装在两辆车队汽车上进行试验。每行驶 500km 换一次轮位)。

表 4 各种填充剂的分析性能

	EB118	EB122	EB111	EB123	N347	N220	N234	N115
CTAB 法比表面积, m ² g ⁻¹	91	105	112	124	88	109	119	128
吸碘值, mg g ⁻¹	98	115	113	131	89	119	118	157
氮吸附比表面积, m ² g ⁻¹	96	111	115	130	88	116	120	148
DBP 吸收值, mL · (100g) ⁻¹	111	113	108	104	122	112	123	114
CDBP 吸收值, mL · (100g) ⁻¹	102	97	94	93	99	98	102	98
色度, %	102	98	103	108	106	119	123	126
D-mode, nm	101	79	73	71	92	77	70	68
ΔD-50, nm	99	92	76	69	64	58	52	62

EB109,滚动阻力的下降可达到白炭黑/ 硅烷代替普通炭黑时下降的 2/ 3,且对磨耗无不利影响。抗湿滑性必须通过聚合物加以补偿。

EB109 可能特别适用于炭黑/ 白炭黑并用。从技术和成本两方面来看,采用这种方法有可能获得最佳的综合性能。转化炭黑是具有改变了表面形态的新一代炭黑。它用于橡胶中可使 tg δ(60 °Q 及滚动阻力得到明显改善。而其它性能保持不变。

目前在轿车轮胎胎面胶中采用白炭黑/

硅烷补强体系比采用炭黑更具技术优势。但这种差距将变得越来越小。由于在不同轮胎品种市场上对技术性能和(或)经济性要求不同,将来有可能采用炭黑、炭黑/ 白炭黑并用及白炭黑等各种现有补强体系,实现协作共存的局面。

参考文献(略)

译自“ 95 神户国际橡胶会议论文集”, P476 —479