

# 高分散性白炭黑在胎面胶中的应用

Evans L R 等著 曾泽新摘译 涂学忠校

中图分类号:TQ330.38+3 文献标识码:B 文章编号:1006-8187(2000)04-0213-05

橡胶工业广泛使用各种颗粒填料来提高胶料的物理性能。载重轮胎胎面胶最普遍使用的橡胶是 NR。在大多数情况下,为赋予轮胎所需要的耐磨性、牵引性和耐久性等使用性能,炭黑是使用的主要填料。据报道,与其它特种填料一样,白炭黑与炭黑并用,能够改善轿车轮胎胎面胶的某些特定性能。对白炭黑作为具有理想的低滚动阻力和良好牵引性能的轿车轮胎胎面胶的主要填充剂进行了广泛研究。在高乙烯基溶聚丁苯橡胶(HV-S-SBR)胶料中使用高分散性白炭黑(HDS)改善加工性能和耐磨性能的轿车轮胎已成功地投放市场。这些理想性能的获得得益于白炭黑分散性的提高,如显微镜测量所示,所有白炭黑粒子直径均小于  $1\ \mu\text{m}$ 。

以前曾用沉淀法白炭黑与炭黑并用以改善载重轮胎胎面胶料的性能。Chakravarty 及其同事发现,对于填充 60 份炭黑 N231 的 NR 载重轮胎胎面胶料,用 30 份沉淀法白炭黑和相当于白炭黑 1% 质量份的巯基硅烷偶联剂直接替代炭黑,可提高胶料的耐切割性能和抗崩花性能。通过使用巯基硅烷偶联剂,可以加大白炭黑的用量,而对生热和磨损性能无明显不利影响。Wolff 报道,在 NR 载重轮胎胎面中,当用硅烷偶联剂改性沉淀法白炭黑替代炭黑 N220 时,滚动阻力降低 30%,湿牵引性能实际不变,而磨损指数仅下降 5%。Huybrechts 为改善滚动阻力和抗撕裂性能,在载重轮胎翻新胎面的 SBR 配方中,用 20 份沉淀法白炭黑替代炭黑 N234。

## 1 实验

试验用的白炭黑包括:高分散性白炭黑(白

炭黑 A)、易分散性白炭黑(白炭黑 B)、普通白炭黑(白炭黑 C)和新型高分散性白炭黑(白炭黑 D)。白炭黑物理性能按表 1 所示 ASTM 和/或 ISO 法测定。使用的白炭黑的物理性能如表 2 所示。

表 1 白炭黑物理性能测试方法

性 能	方 法
BET 表面积	ASTM D 1993
CTAB 表面积	Huber 标准试验
pH 值(5%浆体)	ASTM D 1512
亚麻仁油吸收率	Rubrouf 法
平均投影面积	ASTM D 3849

表 2 试验用白炭黑的物理性能

项 目	白炭黑品种			
	A	B	C	D
BET 表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	186	195	178	132
CTAB 表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	144	145	141	81
pH 值(5%浆体)	7.0	7.1	6.6	7.2
亚麻仁油吸收率/ [ $\text{cm}^3 \cdot (100\ \text{g})^{-1}$ ]	199	236	211	173
平均投影面积/ $\text{nm}^2$	2 890	—	6 780	3 098

表 3 示出了典型的 NR 载重轮胎配方。除正研究的偶联剂外,一般双官能硅烷偶联剂双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物和二苯胍硫化剂的用量都已根据白炭黑的用量进行调整,以便使每个胶料都具有相近的交联密度。胶料相对交联密度的测量方法是将硫化后的弹性胶块在甲苯中于 25℃ 下溶胀 24 h 后,测定溶胀体积的百分率。所有胶料使用实验室密炼机和双辊开炼机按 ASTM D 3182 混炼;胶料的加工性能按 ASTM D 1646 用门尼粘度计测定;采用 Dispergrader 1000 和任选白炭黑比例,用

放大1 000倍的白区百分比评估白炭黑的分散

表3 典型NR胶料配方

配方组分	用量	配方组分	用量
NR SIR 10	100	芳烃油	4.0
炭黑 N110	50(可变)	硬脂酸	2.0
白炭黑	变量	氧化锌	4.0
硅烷偶联剂 X50S	变量	硫黄	1.75
抗臭氧剂 6PPD	2.0	促进剂 CBS	1.75
树脂 Agertie D	2.0	防焦剂 PVI	0.5
石蜡	1.5	促进剂 DPG	变量

性;硫化性能按 ASTM D 2084 采用振荡圆盘硫化仪测定;所有胶料硫化时间为 ( $t_{90}$  + 适当的模型滞后时间);硫化胶的物理性能按表4所列标准进行测试。

表4 胶料物理性能测试方法

性能	方法	性能	方法
应力-应变	ASTM D 412	回弹值	D 1504
撕裂强度	ASTM D 624	tan (60°)	孟山都 RPA
耐磨性	ISO 4649		

2 结果与讨论

进行了  $2^4$  因子设计以研究有意义的范围。选择的因子和水平为:

- (1) 总的填充水平为 40 ~ 70 份。
- (2) 总填充剂中白炭黑的比例为 0 ~ 100 % (同时促进剂 DPG 用量为白炭黑质量的 2.5 % )。
- (3) 偶联剂 X50S 相对于白炭黑质量的比例为 0 ~ 12 %。
- (4) 白炭黑类型 ,A 或 D。

如所预料的,对具有统计上重要相互作用的大多数橡胶性能而言,所有变量都是在统计学上有意义的。就大部分性能来说,这个变量范围是足以为载重轮胎胎面提供广泛范围的有用胶料。

每种白炭黑使用上述变量进行了重复中心点的  $2^3$  系列因子设计。为了使白炭黑胶料 300 %定伸应力值与填充炭黑胶料的相等,偶联剂的最大用量比例提高到 15 %。每个变量水平列于表5。从增大填充总量的这些设计分析,  $\alpha = 0.05$  时,有意义的预测见表6~9。

如所预料,填充剂方面,不管是白炭黑还是

炭黑用量增大,胶料硬度都提高,而且会对其它

表5 系列1的  $2^3$  设计的试验设计水平

项 目	白炭黑品种		
	A	B	D
变量(水平)	- 1	0	+ 1
填充剂总量/份	40	55	70
白炭黑占填充剂的比例/ %	20	50	80
X50S占白炭黑的比例/ %	5	10	15

表6 增大填充剂总量的重大影响

影响的性能	影响效果	影响的性能	影响效果
邵尔 A 型硬度	增大	tan	增大
最小转矩	增大	回弹值	下降
最大转矩	增大	定伸应力	增大
门尼粘度	增大	拉伸强度	下降
焦烧时间 $t_{90}$	增大	扯断伸长率	下降

表7 增大偶联剂用量的影响

影响的性能	影响效果
转矩变化	增大
门尼粘度	下降
定伸应力	增大

表8 增大填充剂总量中白炭黑比例的影响

影响的性能	影响效果	影响的性能	影响效果
邵尔 A 型硬度	下降	回弹值	
最大转矩	下降	室温, 100	增大
门尼粘度	增大	- 27	下降
焦烧时间 $t_{90}$	增大	定伸应力	下降
硫化时间 $t_{50}$ 和 $t_{90}$	增大	拉伸强度	下降
tan (60°)	下降	扯断伸长率	增大

表9 不同类型白炭黑对胶料性能的影响

性 能	白炭黑品种			
	A	B	C	D
最小转矩	-	+	0	-
转矩变化	0	0	0	+
门尼粘度	-	0	0	-
tan (60°)	0	0	0	-
回弹值(室温, 100°)	0	0	0	-
定伸应力	+	+	0	++
拉伸强度	++	+	0	-
扯断伸长率	+	0	0	-

性能产生影响(见表6)。白炭黑部分替代炭黑的影响(特别是混有偶联剂时的影响)见表7。一个有意义的观察结果是在 25 和 100 下回弹值提高,然而在 - 27 下下降。在设计范围

内,偶联剂用量相对于白炭黑用量改变的重要影响(见表8)是如所预期的。增大偶联剂用量,胶料的定伸应力增大,然而门尼粘度下降。表9示出了改变白炭黑类型的影响。普通白炭黑(白炭黑C)设定值为0,那些性能与白炭黑C在 $\alpha = 0.10$ 时统计上不同的白炭黑,如果该值升高,则设定值为正(+)值,如果该值降低,则设定值为负(-)值。在 $\alpha = 0.05$ 时,如果差值统计上有效,则用++或--符号表示。高分散性白炭黑(白炭黑A)与普通白炭黑相比,其优点是降低了粘度,提高了定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率。在以前的溶聚丁苯橡胶(S-SBR)胶料评价中,易分散性白炭黑(白炭黑B)具有适中的性能。新高分散性白炭黑(白炭黑D)具有很好的粘度和定伸应力,但拉伸强度和扯断伸长率稍有下降。

为了对预测趋向进行直接比较研究,混炼了确认的各批料,使用了52.5份白炭黑A,C和D及10.5份X50S(硅烷偶联剂用量为每种白炭黑用量的10%),结果列于表10,并与50份炭黑N110对比(无硅烷偶联剂)。

表10 白炭黑类型对胶料性能的影响<sup>1)</sup>

性能	白炭黑品种			炭黑 <sup>2)</sup>
	A	D	C	
门尼粘度	69.5	61	73.5	56
焦烧时间 $t_{50}/\text{min}$	5	6	5.3	8
硫化时间 $t_{50}/\text{min}$	9.8	9.4	10.2	9.8
硫化时间 $t_{90}/\text{min}$	15.5	14.4	16.1	11.9
$\tan(60^\circ)$	0.113	0.089	0.120	0.121
300%定伸应力/MPa	11.7	12.2	11.3	12.8
拉伸强度/MPa	24.8	25.2	19.9	27.2
扯断伸长率/%	567	553	512	559
回弹值/%				
100	68.8	70.2	68.0	66.2
-27	10.0	9.8	10.1	11.2
撕裂强度/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	22.1	24.1	17.4	18.7
DIN 磨耗指数	104	114	90	122

注:1)白炭黑胶料中白炭黑用量为52.5份,硅烷偶联剂X50S用量为10.5份;2)参比炭黑,炭黑用量50份,无硅烷偶联剂。

与炭黑胶料相比较,所有白炭黑胶料的门尼粘度都提高了, $t_{90}$ 延长了,其中白炭黑D的影响最小。白炭黑C的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性相当低。与炭黑或其它白炭黑相比,白

炭黑D具有最高的300%定伸应力和耐磨性, $\tan(60^\circ)$ 相当小。

表11示出了52.5份白炭黑、6.3份X50S(硅烷偶联剂用量为白炭黑用量的6%)的结果。

表11 52.5份白炭黑、6.3份X50S胶料性能

性能	白炭黑品种			炭黑*
	A	D	C	
门尼粘度	81.9	66.4	89.3	56
焦烧时间 $t_{50}/\text{min}$	4.4	6.2	5.7	8
硫化时间 $t_{50}/\text{min}$	9.6	10	14.2	9.8
硫化时间 $t_{90}/\text{min}$	16.4	13.7	20.7	11.9
$\tan(60^\circ)$	0.111	0.095	0.124	0.121
300%定伸应力/MPa	11.0	11.9	10.0	12.8
拉伸强度/MPa	22.5	24.5	19.2	27.2
扯断伸长率/%	831	881	732	559
回弹值/%				
100	59.8	73.0	62.5	66.2
-27	10.8	9.6	10.2	11.2
撕裂强度/( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	31.5	40.9	21.3	18.7
DIN 磨耗指数	91	112	73	122

注:\*同表10注2)。

在较低硅烷偶联剂用量情况下,白炭黑A和C的门尼粘度迅速增大,拉伸强度、定伸应力和耐磨性下降。有意义的是,白炭黑D在10%硅烷偶联剂的试样中,这些性能的差别相当小。

在填充剂总用量为52.5份时,各种白炭黑/炭黑分别以0/100,25/75,50/50,75/25和100/0并用,硅烷偶联剂用量为白炭黑用量的8%,并根据白炭黑用量调整促进剂DPG的用量。胶料的门尼粘度、300%定伸应力、DIN磨耗指数和60 $^\circ$ 下 $\tan$ 值的特性曲线分别如图1~5所示。

白炭黑D在所有填充量下的优点是明显的。在白炭黑/炭黑以50/50并用后, $\tan$ 值趋向于达到平衡,定伸应力继续下降,然而粘度增高。没有发现有关与S-SBR胶料有特殊相互作用的令人信服的证据。根据由数据绘制的特性曲线估算,获得的混炼胶料的定伸应力和拉伸强度与N110炭黑胶料相匹敌。所有白炭黑和炭黑以30/30并用,添加4.8质量份X50S硅烷偶联剂。用白炭黑D配合的胶料提供了与对比炭黑等值的硫化特性、定伸应力和耐磨

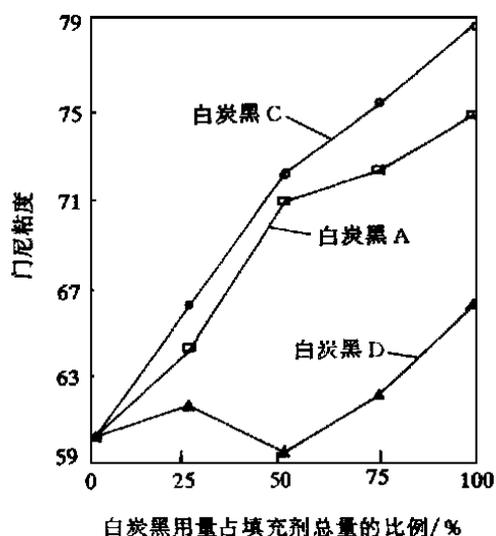


图1 NR胶料的门尼粘度与白炭黑用量的关系  
填充剂总量60份(此总量与文中叙述之52.5份不符——译者注),硅烷偶联剂用量为白炭黑用量的8%

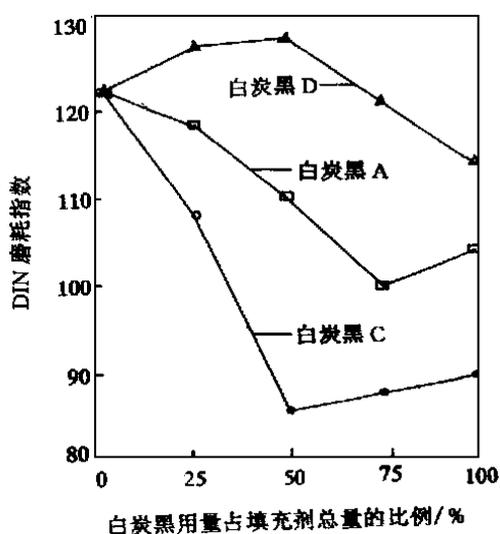


图3 NR胶料DIN磨耗指数与白炭黑用量的关系  
注同图1

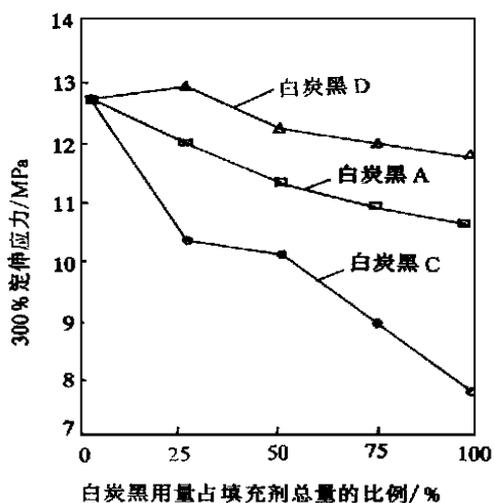


图2 NR胶料300%定伸应力与白炭黑用量的关系  
注同图1

等性能,且具有相当低 $\tan \delta$  (60)和较高的热回弹性,见表12。

### 3 结论

在NR载重轮胎胎面中用白炭黑部分替代炭黑已被证明是切实可行的。填充高分散性白

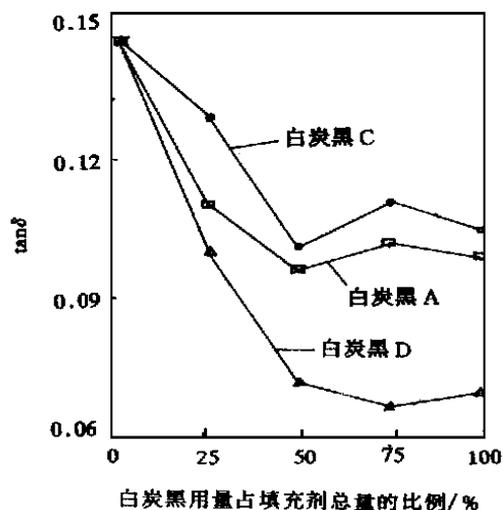


图4 NR胶料的 $\tan \delta$ 与白炭黑用量的关系  
注同图1

炭黑A和D(在所有用量下)胶料的优点,特别是耐磨性、拉伸强度和抗撕裂性能上的优势是明显的。硅烷偶联剂的用量必须与白炭黑匹配才能提供适当定伸应力。在低用量偶联剂下白炭黑D提供的所有性能均优于普通白炭黑或目前能得到的高分散性白炭黑,而能与炭黑N110相媲美。

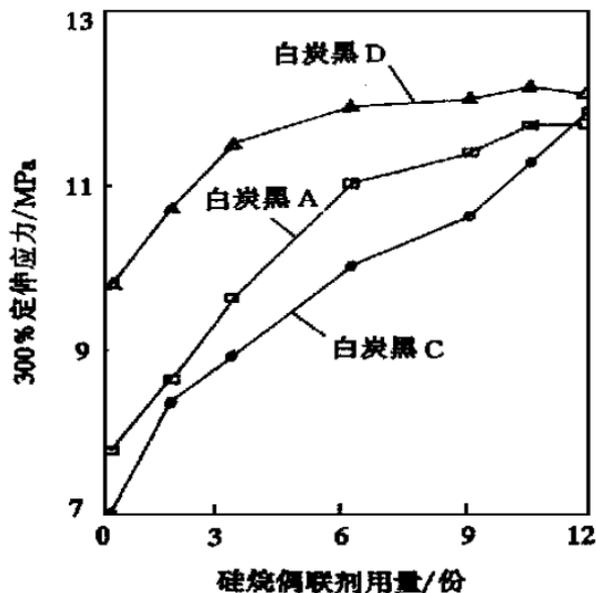


图 5 硅烷偶联剂用量对 NR 胶料  
300%定伸应力的影响

表 12 白炭黑/炭黑(并用比 30/30),加 8 份  
X50S 胶料性能

性 能	白炭黑品种			炭黑 *
	A	D	C	
门尼粘度	70.6	59.4	71.9	56
焦烧时间 $t_{90}$ /min	5.9	5.9	5.2	8.0
硫化时间 $t_{50}$ /min	6.9	8.1	8.0	9.8
硫化时间 $t_{90}$ /min	11.6	10.3	14.1	11.9
tan (60°)	0.096	0.072	0.101	0.121
300%定伸应力/MPa	11.4	12.4	10.2	12.8
拉伸强度/MPa	27.9	26.8	20.6	27.2
扯断伸长率/%	871	944	814	559
回弹值/%				
100	68.2	76.0	64.0	66.2
- 27	10.0	10.2	10.5	11.2
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	26.3	32.7	20.2	18.7
DIN 磨耗指数	110	128	86	122

注: \*同表 10 注 2)。

译自美国“Rubber World”,219[2],

38~44(1998)