

白炭黑特性对橡胶和轮胎胶料性能的影响

Walter H Waddell *et al.* 著 黄 炜译 涂学忠校

研究了通过对沉淀法白炭黑物性的测试来预测胶料性能的效果。所采用的两种配方是：用于模压鞋底的黑炭黑填充 NR/SBR 并用混炼胶和用于越野轮胎胎侧的黑炭黑-炭黑填充 NR 胶料。

众所周知,用氮、碘的吸收值测定的炭黑比表面积和用 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸收值测定的炭黑结构性能可以系统地说明炭黑填充胶料的性能^[1,2]。白炭黑的特性通常也是通过这两个参数来确定的,但还没有人对其特性与胶料物性之间的明确关系作过报道。从图 1 可以看出原因之一。图 1 示出了橡胶用炭黑和白炭黑用氮作吸收质的 BET(低温吸附法)比表面积与 DBP 吸收值的关系。炭黑有很多种 BET/DBP 比,这使测量每一个独立变量的影响成为可能,而几乎所有商品橡胶用沉淀法非晶型白炭黑的 BET/DBP 比都具有基本上是线性的关系。橡胶用

气相法白炭黑具有同样的相关比。因此,区别 BET 比表面积和 DBP 吸收值的影响是很困难的。

Wagner^[3]评价了沉淀法白炭黑在橡胶中的应用,指出白炭黑提供的独特性能包括:耐撕裂、耐屈挠、耐磨耗和耐热;适宜的硬度、刚性和定伸应力,良好的粘合性能;低生热;高弹性和中性色。要获得上述部分优点,需将表面处理和胶料的加工相结合。影响胶料性能的白炭黑的物性有:金属氧化物的含量、硅烷醇含量、吸水量、粒子附聚性、结构和基本粒子尺寸。白炭黑的特性影响补强胶料的粘度、硫化速度和硫化时间、定伸应力、粘合性能、拉伸强度和耐磨性能。Voet, Morawski 和 Donnet^[4]建立了 50 份白炭黑填充的 SBR 胶料的性能与白炭黑比表面积(采用溴化十六烷基三甲基铵吸收值,即 CTAB 法测定)、结构指数、DBP 吸收值的相关性,指出与 CTAB 比表面积相关的物性有:回弹值、新月形试样撕裂、动态性能和生热;与结构指数相关的有:扭矩的变化、拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率、硬度、口型撕裂和动态性能;与 DBP 吸收值相关的有:最小转矩、拉伸强度、回弹值、生热和动态弹性模量的变化。所获绝对相关系数范围为 0.50—0.95。

Wagner^[5]指出影响胶料物性的有:填充剂类型、基本粒子尺寸(氮吸附比表面积测定)和总填充量。用高比表面积的黑炭黑生产的胶料粘度高,同时其吸湿性影响胶料的门尼粘度和硫化速度。减小基本粒子尺寸似乎

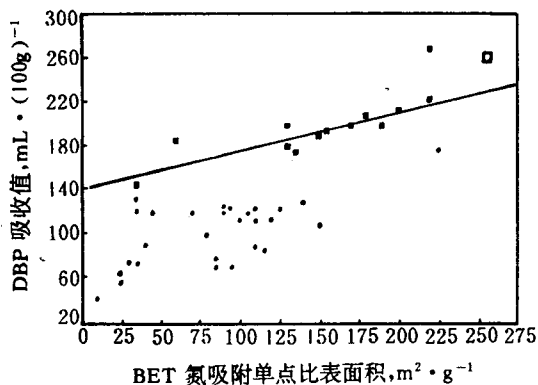


图 1 商品炭黑(·)、商品橡胶用沉淀法白炭黑(■)和气相法白炭黑(□)的 DBP 吸收值与 BET 氮吸附单点比表面积的关系以及沉淀法白炭黑的 DBP/BET 回归线

能够提高胶料的拉伸强度、耐磨性能和撕裂强度。Morawsik^[6]指出,在 50 份白炭黑填充的 SBR 胶料中,白炭黑的 CTAB 比表面积(50—250m²·g⁻¹)与撕裂强度呈线性关系。Evans 和 Waddell^[7]也建立了沉淀法白炭黑物性与胶料物性的相关性,并指出白炭黑比表面积可以定量预测 45 份白炭黑填充的 NR/SBR(70/30)混炼胶的物性(应力-应变、撕裂强度、割口增长和耐磨性能)。获得的相关系数为 0.95—0.999(见表 1)。与硫化特性的相关性不能定量(见表 2)。Okel 和 Waddell^[8]指出,能预测越野轮胎胎面、电缆包皮和 V 带这 3 种白炭黑-炭黑填充胶料硫化胶物理性能的最佳指标是白炭黑的比表面积。

本研究通过建立统计学数据库,定量确定了白炭黑的用量与不同比表面积对白炭黑填充的 NR/SBR 混炼胶性能的影响。本研究还建立了白炭黑性能与白炭黑-炭黑填充越野轮胎胎面胶性能的关系。

1 实验

采用 ASTM 标准试验方法测定沉淀法白炭黑性能^[7,8]。白炭黑填充的(胶料 No. 1)和典型越野轮胎胎面胶料(No. 2—No. 4)的配方示于表 3。胶料 No. 1 以 Converse^[9]提出的高性能的模压鞋底配方为基础,变化是采用高用量比白炭黑代替全部迪克西高岭土,添加了环烷加工油,并取消了如聚乙烯醇和聚乙烯等特殊配合剂。胶料 No. 2—No. 4 是根据对使用中越野轮胎胎面的光谱分析制作的典型越野轮胎胎面胶料^[10]。

胶料采用实验室密炼机进行两段法混炼,按表 3 所示顺序加入配合剂。

经试验,为混炼胶 No. 1 设计了一种标准的混炼周期,它能够保证所有白炭黑在二段混炼后达到很好的分散,但也可以在一段混炼后检查胶料中白炭黑的分散情况。胶料 No. 1 试样的硫化是在 160℃下进行的,硫化时间相当于硫化至 t_{90} 的时间+模型滞后时

表 1 白炭黑物性与橡胶物性的 Pearson *r* 积-矩相关性^[7]

白炭黑性能	硬度(23℃下)	拉伸强度	扯断伸长率	撕裂强度	抗割口增长
比表面积					
BET 氮吸附(单点)	-0.96	+0.98	+0.99	+0.99	+0.88
BET 氮吸附(5 点)	-0.92	+0.99	+0.96	+0.99	+0.87
CTAB	-0.97	+0.97	+0.99	+0.96	+0.90
DBP 吸收值	-0.81	+0.72	+0.90	+0.92	-0.83
pH 值	+0.55	—	-0.72	—	—
粒径	+0.89	-0.84	-0.43	-0.86	—
Hg 孔率计					
比表面积	-0.91	+0.84	—	+0.80	+0.58
孔径	+0.79	—	—	—	+0.64
孔容积	-0.44	—	+0.67	—	—
N ₂ 孔率计					
微孔表面积	—	+0.91	+0.96	+0.63	+0.79
孔径	—	—	—	—	-0.48
孔容积	-0.37	-0.74	+0.83	—	-0.67

表 2 白炭黑物性与橡胶硫化特性的 Pearson *r* 积-矩相关性⁽⁷⁾

白炭黑性能	最小转矩	最大转矩	<i>t</i> ₉₁	<i>t</i> ₉₀	<i>t</i> ₉₀
比表面积					
BET 氮吸附(单点)	+0.91	+0.88	—	+0.83	+0.91
BET 氮吸附(5 点)	+0.88	+0.90	+0.77	+0.95	+0.81
CTAB	+0.79	+0.91	+0.71	+0.88	+0.69
灼烧量	—	—	+0.66	—	—
DBP 吸收值	+0.78	+0.61	+0.70	—	+0.66
pH 值	—	—	—	-0.88	-0.88
粒径	+0.88	+0.71	—	—	—
Hg 孔率计					
比表面积	+0.77	—	+0.69	+0.90	+0.85
孔径	—	—	-0.53	—	—
孔容积	—	-0.59	—	+0.84	—
N ₂ 孔率计					
微孔表面积	—	-0.69	+0.76	+0.96	+0.73
孔径	-0.88	—	—	—	—
孔容积	—	—	-0.81	—	—

间。OTR(越野轮胎)试样的硫化时间相当于 $t_{90}+10\text{min}$ 。OTR 胎面撕裂试样的硫化条件是 $135^{\circ}\text{C}\times 200\text{min}$ 。采用 ASTM 和 ISO 标准试验方法测试混炼胶物性^[7,8]。动态性能的测试用流变仪 RDAII、分光光度计和平行盘状样品进行,加载方式为同心旋转剪切,试验条件: 28°C , 1Hz , 拉伸 $0.2\%\sim 10\%$ 。

使用 SASTM GLM 程序进行了统计学分析,以模拟二次和更高次的影响及相互作用关系。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑的比表面积

从表 1 可见,白炭黑的比表面积是白炭黑影响混炼胶 No. 1 物理性能的主要因素。单点和多点氮吸附 BET 比表面积测量结果之间具有高度严格的线性相关性,置信度极高, $r=0.9999$, $r^2=0.9996$ ^[7]。因此,知道任何一种方法测量的比表面积,就可以通过式(1)计算出另一种方法测量结果的平均值:

BET 氮吸附多点值 = $0.94535(\text{BET 氮吸附单点值})$ (1)

如式(2)所示,在生产中用盐酸酸化处理的白炭黑,其 CTAB 比表面积和 BET 氮吸附单点比表面积相关性数据表明两种测试方法之间也具有严格的线性关系, $r=0.9976$, $r^2=0.9863$ ^[7]:

CTAB 值 = $8.89+0.899(\text{BET 氮吸附单点值})$ (2)

众所周知,用硫酸酸化白炭黑产生的硫酸盐会干扰白炭黑表面的 CTAB 吸收^[8]。可以预料,含有硫酸盐的白炭黑,其 CTAB 吸收值将低于预期水平。

2.2 白炭黑性能/胶料性能数据库

用胶料 No. 1 研究了 600 多种无定形沉淀法白炭黑样品,从而建立了严谨的数据库。使用 SASTM ANOVA, GLM 和 PRINCOMP 方法分析了用 BET 氮吸附比表面积在 $36\sim 371\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 DBP 吸收值在 $25\sim 409\text{mL}\cdot(100\text{g})^{-1}$ 的白炭黑胶料的物性。分析了连续

表 3 混炼胶配方 份

组 分	胶料 No. 1	胶料 No. 2	胶料 No. 3	胶料 No. 4
NR	70	100	100	100
SBR	30	—	—	—
炭黑 N220	—	45	58	45
丁基化双酚	0.75	—	—	—
沉淀法白炭黑	45	—	—	15
环烷油	17.5	—	—	—
高芳烃油	—	3	3	3
古马隆	—	3	3	3
防老剂 H	—	1.5	1.5	1.5
防老剂 6PPD	—	1.5	1.5	1.5
聚乙二醇	—	0.3	0.3	0.3
硬脂酸	1.5	2	2	2
氧化锌	4	5	5	5
二段				
硫黄	2	2	2	2
促进剂 TBBS	—	1.1	1.1	1.1
促进剂 DM	2.5	—	—	—
促进剂 PPG	0.8	—	—	—
合计	174.05	164.4	177.4	179.4

变化的 BET 氮吸附(单点)比表面积、DBP 吸收值、pH 值和粒径,以及不同类型的酸(盐酸对硫酸)、干燥技术(旋转式干燥对喷雾干燥)和外形(粉末、块状或粒状)^[7]。

比表面积是预测胶料 No. 1 物性的主要变量,它说明了胶料性能 98% 的非随机变化。根据白炭黑数据建立了 BET 氮吸附比表面积和 DBP 吸收值。BET 氮吸附比表面积和 pH 值或 BET 氮吸附比表面积和平均粒径等为连续变量的几组 2³ 正交数据组,利用一次或较高次方程,以及对数和幂数据的转换进行了这些样品的重复分析。在置信度为 95% 的条件下分析这些数据点,表明白炭黑的比表面积是影响填充白炭黑胶料物性的主要因素。白炭黑的 DBP 吸收值对硫化胶物性,如拉伸强度、撕裂强度和抗割口增长性能

有显著影响,但要比 BET 氮吸附比表面积的影响小一个数量级。白炭黑的 pH 值在统计上只对胶料的硫化特性有显著影响。

根据所有数据估计了各变量的影响。表 4 列出了表征胶料加工性能、硫化特性和物理性能与白炭黑 BET 氮吸附比表面积相关性的 r^2 值,以及提高白炭黑比表面积对硫化胶物性的影响,还列出了影响特殊胶料性能的白炭黑的一些重要的从属物性。注意高的 r^2 值一般大于 0.95,表明相关性高,因此通过白炭黑的比表面积可以预测胶料的性能。

表 4 白炭黑/橡胶性能相关性

性 能	r^2	影响	重要变量
加工性			
混炼能量	0.985	上升	外形
最小转矩	0.993	上升	—
硫化特性			
t_{s2}	0.924	延长	粒径,pH 值
t_{50}	0.948	延长	pH 值
t_{90}	0.958	延长	pH 值
最大转矩	0.993	增大	—
物理性能			
23℃下硬度	0.979	增大	—
100℃下硬度	0.963	增大	—
23℃下回弹值	0.963	减小	—
100℃下回弹值	0.963	减小	—
拉伸强度	0.996	增大	—
扯断伸长率	0.994	增大	—
20%定伸应力	0.987	增大	—
100%定伸应力	0.979	减小	—
300%定伸应力	0.971	减小	—
撕裂强度	0.951	增大	—
皮克磨耗	0.973	不影响	粒径
抗割口增长	0.928	提高	—

2.3 白炭黑比表面积对混炼胶性能的影响
胶料 No. 1 混炼能量随白炭黑比表面积

的增大而线性上升。相同 BET 比表面积和 DBP 吸收值的白炭黑胶料,由于白炭黑外形不同,混炼能具有显著差别,颗粒状>块状(压实的粉末)>粉末状。

分散颗粒产品所需的高能量推测是与混炼早期为打破白炭黑的物理结构使其混入聚合物中消耗的能量有关。采用动模流变仪,胶料的最小转矩随白炭黑比表面积的增大而提高,说明在未硫化阶段白炭黑和聚合物链之间有很强的相互作用。这与早先 Wagner^[5]的研究和 Okel, Waddell^[8]关于白炭黑-炭黑填充橡胶胶料报告的观点是一致的。

如式(3)所示, t_{90} 硫化时间随白炭黑比表面积的增大而延长:

$$t_{90}\text{硫化时间} = 2.340 + 0.0193(\text{BET 氮吸附单点比表面积}) \quad (3)$$

用孟山都动模流变仪测定的最大转矩随白炭黑比表面积的增大而线性上升。

在 23℃ 和 100℃ 下测定的硬度随白炭黑比表面积的增大而增高,说明可用高比表面积的白炭黑生产高补强性的胶料。与之相反,在 23℃ 和 100℃ 下测定的回弹值都有所下降。如式(4)所示,图 2 中拉伸强度在白炭黑比表面积为 $225\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下区域一直是上升的。如式(5)所示,在相同的区域里,扯断伸长率(图 2)也一直增高。

$$\begin{aligned} \text{拉伸强度} = & 13.875 + 0.0657(\text{BET 氮吸附单点比表面积}) \\ & - 0.000148(\text{BET 氮吸附单点比表面积})^2 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{扯断伸长率} = & 432.9 + 2.531(\text{BET 氮吸附单点比表面积}) \\ & - 0.00490(\text{BET 氮吸附单点比表面积})^2 \end{aligned} \quad (5)$$

20%定伸应力随比表面积的增大而线性上升,而 100%定伸应力和 300%定伸应力则随之下降(图 3)。这与 Voet, Morawski 和 Donnet^[4]的研究结果是一致的,并归因于低应变下填充剂与填充剂网络间存在强的相互

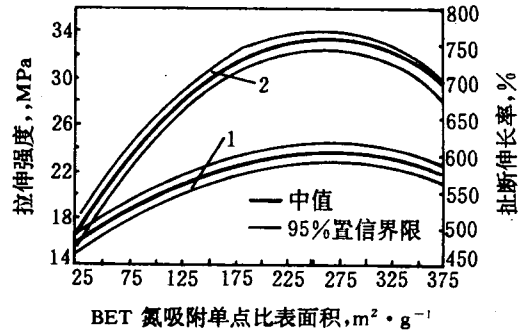


图 2 胶料 No. 1 拉伸强度、扯断伸长率与 BET 氮吸附单点比表面积的关系
1—拉伸强度;2—扯断伸长率

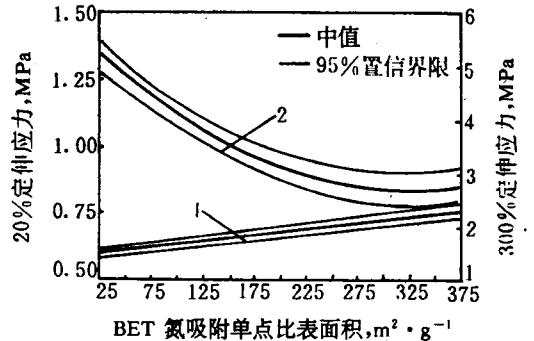


图 3 胶料 No. 1 的 20% 和 300% 定伸应力与 BET 氮吸附单点比表面积的关系
1—20%定伸应力;2—300%定伸应力

作用。如式(6)和图 4 所示,胶料的撕裂强度在白炭黑比表面积达到 $275\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间一直明显提高,而胶料的抗割口增长性的提高如式(7)和图 4 所示。这些趋势和 Wolff^[11]的报告一致。

$$\begin{aligned} \text{撕裂强度} = & 4.456 + 0.1991(\text{BET 氮吸附单点比表面积}) \\ & - 0.00038(\text{BET 氮吸附单点比表面积})^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{割口长度(36kc)} = & 32.31 - 0.148(\text{BET 氮吸附单点比表面积}) \\ & + 0.00020(\text{BET 氮吸附单点比表面积})^2 \end{aligned} \quad (7)$$

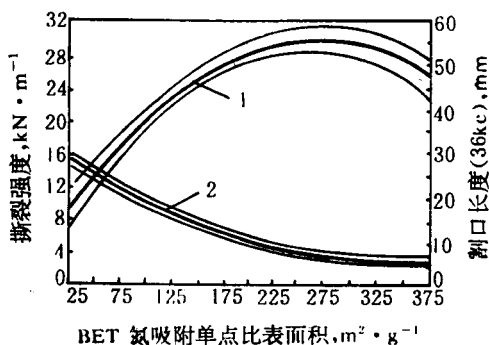


图4 BET氮吸附单点比表面对胶料No. 1的德墨西亚屈绕电裂试验(36kc)后撕裂强度和割口长度的影响
1—撕裂强度;2—割口长度

2.4 白炭黑用量对胶料性能的影响

运用统计学方法对胶料No. 1中所用沉淀法白炭黑比表面积与用量关系进行了研究,以确定用多少高比表面积白炭黑替代低比表面积白炭黑才能在保持所需物性前提下降低成本,或在保持成本前提下提高胶料的物性。因子设计中研究了5种白炭黑,BET氮吸附比表面积为120—210 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,用量为37.5—52.5份。

增加任何比表面积白炭黑的用量都需要提高混炼能量,以使混炼均匀。高比表面积白炭黑所用的混炼能量和稍稍增加用量的低比表面积白炭黑用的混炼能量相同。

增加任何比表面积白炭黑的用量都会延长 t_{s2} ,提高焦烧安全性,延长 t_{90} 硫化时间,增大最大转矩。减少高比表面积白炭黑的用量,可达到与使用低比表面积白炭黑相同的 t_{90} 硫化时间。图5示出了胶料No. 1中白炭黑的用量和比表面积的变化对应的 t_{90} 硫化时间。图5中的曲线都是根据为形成周围边界设计的试验点连接而成的。

增加任何比表面积白炭黑的用量都会提高23℃和100℃下的硬度(图6)及23℃和100℃下的回弹值(图7)。定伸应力、拉伸强度、撕裂强度(图8)与抗割口增长性(图9)都随白炭黑用量的增加而提高。但是为了提高

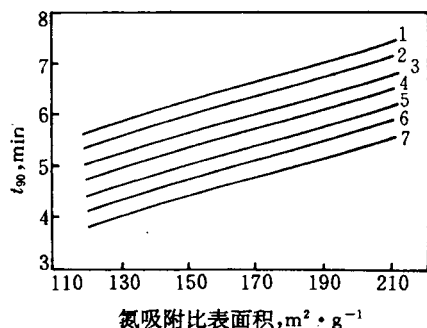


图5 白炭黑BET氮吸附单点比表面积及用量对胶料No. 1 t_{90} 的影响
1—52.5份;2—50份;3—47.5份;
4—45份;5—42.5份;6—40份;
7—37.5份(图6—9同)

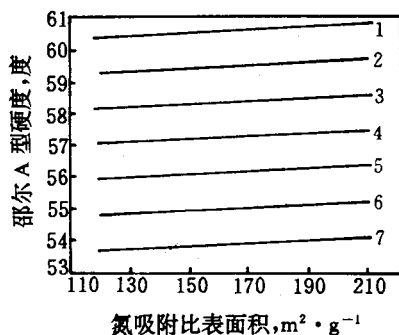


图6 白炭黑BET氮吸附单点比表面积及用量对胶料No. 1硬度(23℃以下)的影响

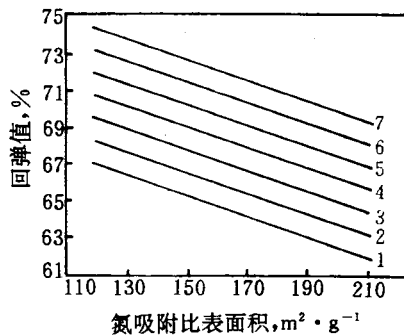


图7 白炭黑BET氮吸附单点比表面积及用量对胶料No. 1回弹值(100℃下)的影响

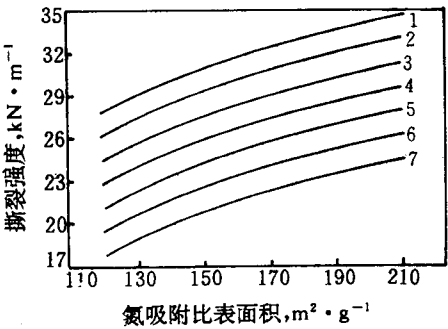


图 8 白炭黑 BET 氮吸附单点比表面积及用量对胶料 No. 1 撕裂强度的影响

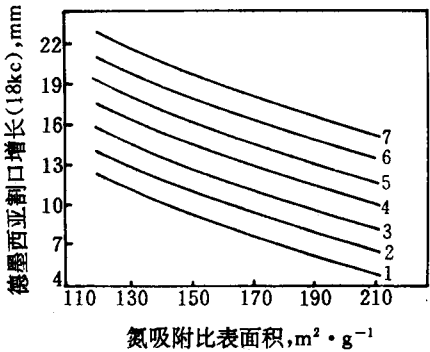


图 9 白炭黑 BET 氮吸附单点比表面积及用量对胶料 No. 1 的德墨西亚抗割口增长性的影响

撕裂强度和抗割口增长性,使用高比表面积白炭黑比增加低比表面积白炭黑的用量效果更明显,数据见表 5。这些数据说明,在混炼 No. 1 中使用 40 份比表面积为 $191\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑可以达到使用 45 份比表面积为 $141\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑相同的撕裂强度,但前者抗割口增长性比后者差;在与使用 50 份比表面积为 $144\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 白炭黑的胶料对比时,含 40 份比表面积为 $191\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑的胶料 No. 1 比前者撕裂强度低,耐屈挠龟裂性高,而割口增长小(见表 5)。

2.5 白炭黑性能对越野轮胎胎面胶性能的影响

未改性白炭黑性能与填充 45 份炭黑的含未改性白炭黑的 OTR 胎面胶料 No. 4 特

表 5 胶料 No. 1 物理性能

性 能	白炭黑		
比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	191	141	144
用量,份	40	45	50
混炼能耗	192	184	188
最小转矩	4.13	3.95	4.63
t_{s2}	2.17	2.67	2.78
t_{50}	3.86	3.99	4.18
t_{90}	5.67	5.39	5.97
最大转矩	22.58	22.98	24.44
23℃下硬度	57	59	61
100℃下硬度	51	57	60
23℃下回弹值	57.1	56.3	54.8
100℃下回弹值	67.2	67.0	64.6
拉伸强度	22.82	20.36	20.88
扯断伸长率	683.3	636.7	659.2
断裂能	20.65	20.96	24.28
20%定伸应力	0.592	0.666	0.685
50%定伸应力	0.843	0.942	0.945
100%定伸应力	1.23	1.33	1.37
300%定伸应力	3.62	4.07	4.22
撕裂强度	10.65	10.76	14.51
割口增长(100kc), mm	14.2	20.5	17.2

性的线性相关性示于表 6—8 中^[8]。正值表明是正相关,负值表明是负相关。与氮微孔表面积、灼烧表面积、氮微孔容积、盐杂质和附聚体粒径中值等的相关系数明显不在 99% 的置信界限以内。CTAB 比表面积相关系数与 Voet, Morawski 和 Donnet^[4] 观点一致,且与用氮和汞比表面积测得的相关系数相当。氮的单点 BET 比表面积的相关系数最大。对于这种白炭黑和炭黑填充的胶料,氮吸附 BET 和 CTAB 的比表面积值对预测胶料的性能具有相同的作用。因此,CTAB 和沉淀法白炭黑的相互作用不能很好地说明白炭黑-弹性体的相互作用。Voet, Morawski 和 Don-

表 6 白炭黑性能与越野轮胎胎面胶料 No. 4 性能的 Pearson *r* 积-矩相关性⁽⁸⁾

白炭黑性能	最小转矩	最大转矩	<i>t</i> ₂	<i>t</i> ₃₅	<i>t</i> ₉₀
比表面积					
BET 氮吸附(单点)	+0.66	−0.48	+0.94	+0.95	+0.96
BET 氮吸附(5 点)	+0.66	−0.48	+0.94	+0.95	+0.96
CTAB	+0.68	−0.45	+0.95	+0.95	+0.94
DBP 吸收值	—	—	+0.48	—	—
pH 值	—	+0.51	−0.66	−0.62	—
Hg 孔率计					
比表面积	+0.68	—	+0.91	+0.91	+0.91
孔直径	—	—	−0.86	−0.87	−0.84
N ₂ 孔率计					
孔直径	+0.74	—	+0.45	+0.50	—
孔容积	+0.79	—	+0.77	+0.81	+0.86

表 7 白炭黑性能与越野轮胎胎面胶料 No. 4 性能的 Pearson *r* 积-矩相关性⁽⁸⁾

白炭黑性能	23℃下 硬度	100℃下 回弹值	100%定 伸应力	老化后抗割 口增长性	磨损
比表面积					
BET 氮吸附(单点)	−0.77	−0.69	−0.85	−0.93	−0.70
BET 氮吸附(5 点)	−0.78	−0.69	−0.85	−0.93	−0.71
CTAB	−0.76	−0.70	−0.85	−0.87	−0.64
DBP 吸收值	—	—	—	—	—
pH 值	+0.57	—	+0.59	+0.45	+0.51
Hg 孔率计					
比表面积	−0.73	−0.66	−0.81	−0.83	−0.60
孔直径	+0.59	+0.53	−0.71	+0.71	—
孔容积	—	—	—	—	—
N ₂ 孔率计					
孔直径	—	−0.52	—	−0.48	−0.48
孔容积	−0.59	−0.69	−0.69	−0.81	−0.50

net⁽⁴⁾指出,用 DBP 吸收值测量的结构是二次参数,这一点已为目前的结果所证实.同时发现,用氮孔容积测定的结构的相关性明显高于 DBP 吸收值测定的结构。

白炭黑物性的对数和幂转换是相关的,测定系数(*r*²)用于对比。

对于同种白炭黑采用不同比表面积测量

方法其物性具有很好的相关性(见表 6)。

白炭黑的比表面积显著影响所有与硫化相关的过程(*t*₂, *t*₃₅和 *t*₉₀),因而增大比表面积可提高焦烧安全性,同时延长硫化时间,见图 10. 这种对硫化性能的影响与 Wagner^(3,5)和 Evan, Waddell⁽⁷⁾的结论是一致的(见表 2)。

越野轮胎胎面胶料 No. 4 的撕裂数据可

表 8 白炭黑性能与越野轮胎胎面胶料 No. 4 性能的 Pearson *r* 积-矩相关性^(a)

白炭黑性能	生热	<i>G'</i>		<i>tgδ</i>	
		拉伸 2%	拉伸 0.2%	拉伸 2%	拉伸 20%
比表面积					
BET 氮吸附(单点)	+0.87	-0.91	+0.86	—	+0.84
BET 氮吸附(5 点)	+0.87	-0.91	+0.86	—	+0.84
CTAB	+0.88	-0.96	+0.92	+0.78	+0.86
DBP 吸收值	+0.35	—	—	—	—
pH 值	-0.62	—	—	—	—
Hg 孔率计					
比表面积	+0.84	-0.96	+0.85	—	+0.76
孔直径	-0.78	—	—	—	—
孔容积	+0.32	—	—	—	—
N ₂ 孔率计					
孔直径	+0.35	—	—	—	—
孔容积	+0.68	—	—	—	—

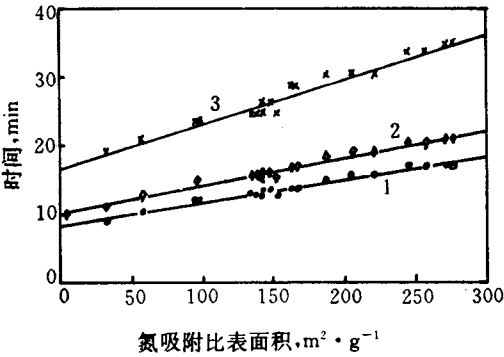


图 10 BET 氮吸附单点比表面积对 OTR 胎面胶料 No. 4 硫化性能的影响
(*r*²=97%, Conf=99.99%)
1—*t*₈₂; 2—*t*₅₀; 3—*t*₉₀

用式(8)中 BET 氮吸附单点比表面积表示。

$$\begin{aligned} \text{撕裂强度} = & 0.43 + 0.36(\text{BET 氮吸附单点比表面积}) - 1.1 \times 10^{-3} \\ & (\text{BET 氮吸附单点比表面积})^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Voet, Morawski 和 Donnet⁽⁴⁾指出,口型撕裂与结构指数直接相关,但与 DBP 吸收值无关。采用高比表面积白炭黑可使割口增长显著降低,从而延长屈挠龟裂寿命,见图

11. 结构的量度, Hg 孔容积对于割口增长性仅起到次要的作用, 式(9)用于拟合数据。

$$\begin{aligned} \text{割口增长} = & 17.2 - 2.7 \times 10^{-4}(\text{BET 氮吸附单点比表面积})^2 + 1.1 \\ & (\text{Hg 孔容积}) \end{aligned} \quad (9)$$

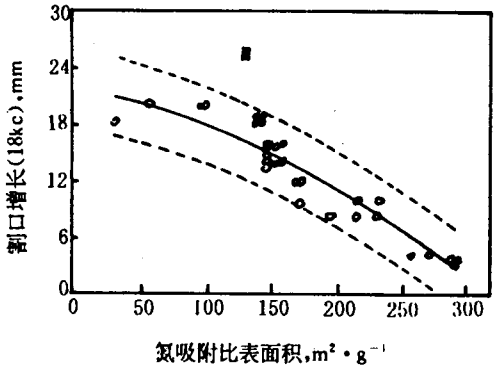


图 11 BET 氮吸附单点比表面积对 OTR 胎面胶料 No. 4 德墨西亚屈挠龟裂性的影响
(*r*²=89%, Conf=99.99%)

在白炭黑比表面积不变的条件下,减小孔容积将进一步降低测到的割口增长。填充高比表面积和低 Hg 孔容积沉淀法白炭黑的胶料,预计其抗割口增长性最高。

越野轮胎胎面胶料 No. 4 的生热与白炭

黑的比表面积直接相关(见图 12),因而降低比表面积就降低生热,动态性能的测试证实了这种影响。从图 13 中可以看出,tgδ 和生热有很强的相关性,低拉伸下(0.2%—0.6%)相关性最大。Voet, Morawski 和 Donnet^[4]指出,比表面积相关性最大,随后是 DBP 吸收值。目前的结果表明,白炭黑 DBP 吸收值不是预测加入沉淀法白炭黑特性的重要依据。

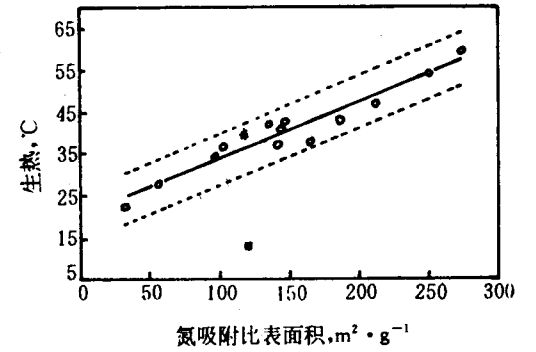


图 12 白炭黑 BET 氮吸附单点比表面对 OTR 胎面胶料 No. 4 的生热性能(固特里奇生热)的影响
($r^2=94\%$,Conf=99.99%)

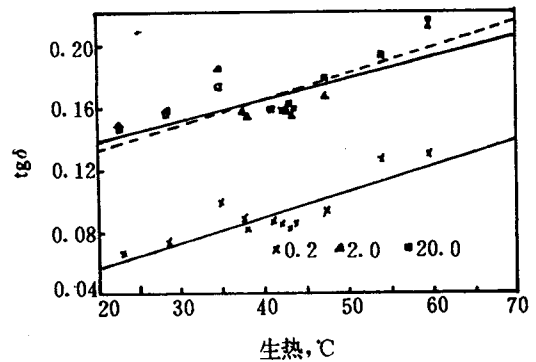


图 13 OTR 胎面胶料 No. 4 的生热与 tgδ 之间的相关性
(分别拉伸 0.2%,2.0%和 20%)

2.6 一般见解

表 9 表明,使用可以优化一种胶料性能的高比表面积沉淀法白炭黑对 OTR 胎面胶料性能可能会产生不利的影响。图 14 以撕裂强度和 t_{90} 硫化时间为例说明了这一点。因此

应选用不同比表面积的沉淀法白炭黑满足胶料总体性能要求,或解决特定橡胶制品性能缺陷。例如,低比表面积白炭黑可提供高耐磨性和低生热,而高比表面积白炭黑可提供高撕裂强度和高抗割口增长性,中等比表面积白炭黑可使混炼胶所有性能达到最佳平衡,因为它提供了良好的撕裂强度、抗割口增长性和生热性能。

表 9 OTR 胎面胶料 No. 4 的物理性能

特 性	炭黑		白炭黑		
比表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	—	—	96	147	212
DBP 吸收值	—	—	297	201	260
用量,份	45	58	15	15	15
最小转矩	2.4	—	2.8	3.4	3.5
t_{s2}	9.2	12.2	12.8	12.8	15.3
t_{90}	18.2	19.5	24.9	24.8	31.1
最大转矩	20.4	22.6	23.9	22.6	21.3
撕裂强度	9.5	20.6	23.2	30.0	38.0
割口增长(18kc),mm	21.1	—	20.3	14.9	9.7
磨损指数	108	163	139	120	106
生热, $^{\circ}\text{C}$	24	58	35	43	47

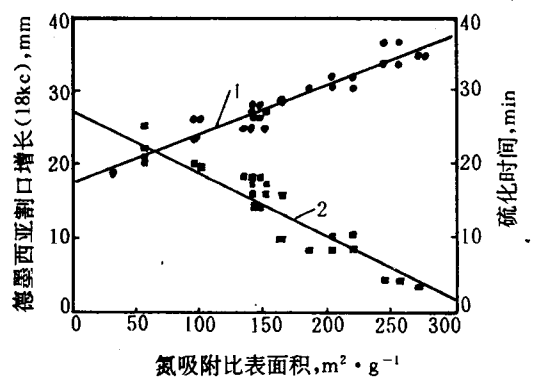


图 14 白炭黑氮吸附单点比表面对 OTR 胎面胶料 No. 4 德墨西亚屈挠龟裂和 t_{90} 硫化时间的影响
1—割口增长;2—硫化时间

3 结语

本文就沉淀法白炭黑性能与白炭黑填充

的鞋底胶料、白炭黑-炭黑填充的越野轮胎胎面胶料物性的相关性进行了研究。在白炭黑比表面积、孔直径、孔容积、粒径和 pH 值等各种测定结果中,只有比表面积的测定结果与包括加工性、硫化特性、物理性能(如拉伸强度、撕裂强度、抗割口增长)等胶料性能有明显相关性。最常用的测定白炭黑比表面积的方法是 BET 单点法或多点法氮吸附和 CTAB,并且这几种测定方法之间有定量的线性相关性,因此以上 3 种比表面积测量法对预测胶料硫化特性的作用是相同的。白炭黑填充的胶料特性与 BET 氮吸附单点比表面积之间相关性的 r 和 r^2 值超过 95%,白炭黑其它性能对所有胶料的性能只起次要作用。提高白炭黑比表面积会增大胶料的最大转矩、硬度(23℃和 100℃条件下)、扯断伸长率、拉伸强度、撕裂强度、抗割口增长性和 20%定伸应力。提高白炭黑比表面积一般会降低回弹值和 100%或更高定伸下的应力。建立了胶料性能数据库,由此可定量预测使

用不同比表面积白炭黑对硫化胶性能的影响。

增加任何比表面积白炭黑的用量都会增大获得良好分散所需的混炼能量,提高 t_{90} 焦烧安全性,延长 t_{90} 硫化时间,提高最大转矩、硬度(23℃和 100℃条件下)以及定伸应力、扯断伸长率、撕裂强度和抗割口增长性,并且降低回弹值(23℃和 100℃下)。使用低用量高比表面积白炭黑可获得与低比表面积白炭黑相同的 t_{90} 硫化时间。对于提高抗割口增长性,使用高比表面积白炭黑比增加白炭黑的用量更为有效。

实测和预测趋势与白炭黑-炭黑填充的越野轮胎胎面胶料研究中用的同种白炭黑相吻合。BET 氮吸附单点比表面积是影响胶料性能的主要白炭黑性能。

参考文献(略)

译自英国“Tire Technology International

1994”, 22—34