白炭黑和炭黑在轮胎胎面胶配方中的比较

N . Kobayashi 等著 谭向东编译 涂学忠校

摘要 首先,我们通过比较 SBR 炭黑和 SBR 白炭黑硫化胶的各种物理性能,研究了 SBR 炭黑硫化胶的滚动阻力[tgδ(50℃, 15Hz)]和耐湿滑性[tgδ(0℃, 15Hz)]的实验室指标是否也适用于 SBR 白炭黑硫化胶。SBR 白炭黑硫化胶的移动因子(loga_T)、tgδ 值(0℃, 15Hz)以及摩擦系数 μ 值对温度的依赖关系几乎与 SBR 炭黑硫化胶的相同。因此,我们决定将这些指标用作 SBR 白炭黑硫化胶性能实验室试验的量度。接着,我们研究了 SBR 的微观结构及其改性方法对 SBR 白炭黑硫化胶的这些指标和蓝朋(Lambourn)磨耗性能的影响。苯乙烯含量及玻璃化温度(T_g)对 tgδ(50℃, 15Hz)和蓝朋磨耗性能有影响。分批聚合溶液丁苯橡胶(S-SBR)的 tgδ(50℃, 15Hz)比乳液丁苯橡胶(E-SBR)和连续聚合 S-SBR 低。T_g 对 0℃, 15Hz 时的 tgδ 具有显著影响。在 SBR 白炭黑硫化胶中未观察到改性方法对物理性能的影响。这是 SBR 白炭黑硫化胶和 SBR 炭黑硫化胶的主要差别。通过 S(动态应变振幅), G'(动态贮存模量)和 tgδ(150℃)可以解释 SBR 白炭黑硫化胶的滚动阻力为何较低。

滚动阻力和耐湿滑性主要取决于轮胎胎面胶的滞后性能。近年来,这两种性能的平衡已得到了一定的改善。填充炭黑的普通轮胎胎面胶的滚动阻力指标为约在 50℃, 10～20Hz 时的 tgδ,耐湿滑性指标为约在 0℃, 10～20Hz 时的 tgδ。最近,填充白炭黑的轮胎胎面胶由于可以降低滚动阻力,已引起了人们的注意。相应地,我们通过比较 SBR 白炭黑硫化胶和 SBR 炭黑硫化胶的各种物理性能,研究了以上填充炭黑硫化胶的滚动阻力和耐湿滑性指标是否也适用于填充白炭黑硫化胶。结果表明,SBR 白炭黑硫化胶的这两种性能指标和 SBR 炭黑硫化胶的相同。

下面我们用这些指标和蓝朋磨耗来评价 SBR 的几种改性方法和微观结构对 SBR 白炭黑硫化胶这两种性能和蓝朋磨耗性能的影响。

1 实验

胶料配方如表 1 所示,研究所用聚合物的特性数据见表 2。

采用与以前文献[1, 2]中的相同方法对改性 SBR 进行制备、检定、配合及硫化。采用蓝朋磨耗试验机(滑动率为60%)测定硫化胶的磨耗性能。采用 Stanley 便携式耐湿滑性试验机测定硫化胶的摩擦系数 μ。动态性能测定采用Ⅱ型流变动态分析仪在- 60～80℃, 0.08～80Hz 及 2% 动态应变条件下进行。采用ASTM 规定的标准试验方法测定硫化胶的拉伸性能。

表 1 SBR 胶料配方 份

组 分	配方 1	配方 2
SBR	100	100
炭黑N 330	45	5
白炭黑(AQ)	0	40
硅烷偶联剂 Si69[1)]	0	3.2
氧化锌	3	3
硬脂酸	2	2
Nocrac 810N[2)]	1	1
Nocceler DM[3)]	1.2	1.2
Nocceler D[4)]	0	1.5
硫黄	1.5	1.5

注: 1) 双[3-三乙氧基甲硅烷基丙基]四硫烷; 2)N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺; 3) 二硫化二苯并噻唑; 4) 二苯胍。

2 结果与讨论

采用 SBR-1 研究 SBR 白炭黑硫化胶滚动阻力和耐湿滑性的实验室指标。沥青路面温度与 SBR-1 炭黑硫化胶和 SBR-1 白炭黑硫化胶的摩擦系数 μ 的关系如图 1 所示。

表 2　SBR 的特性数据

序号	改性剂	乙烯基含量/%	苯乙烯含量/%	T_g/℃	MV
SBR-1	$SnCl_4$	62	20	- 36	74
SBR-2	$SnCl_4$	21	35	- 51	74
SBR-3	$Ar-(NCO)_n$	18	30	- 63	48
SBR-4	TFAS	44	35	- 35	47
SBR-5	$SiCl_4$	44	35	- 30	50
SBR-6	TFAS	43	36	- 23	41
SBR-7	$SnCl_4$	32	5	- 79	60
SBR-8	$SnCl_4$	45	10	- 64	73
SBR-9	$SnCl_4$	57	15	- 48	61
SBR-10	TFAS	62	20	- 36	42
SBR-11	$SnCl_4$	39	24	- 55	55
SBR-12	ABP	69	20	- 32	45
SBR-13	—	36	25	- 56	55
SBR-14	—	13	25	- 71	56
1500#	—	18	23	- 55	52

注: 1) 改性剂: R-(NCO)$_n$—多官能异氰酸酯化合物, ABP—4, 4′-双-(二乙氨基)-苯甲酮, TFAS—三官能烷氧基硅烷; 2) MV—ML (1+ 4) 100℃; 3) SBR-1～13—分批聚合 S-SBR, SBR-14—连续聚合 S-SBR; 4) 1500# —E-SBR。

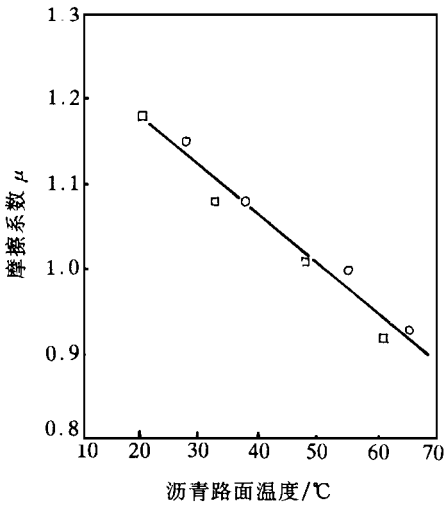

图 1　沥青路面温度与摩擦系数的关系

□—炭黑硫化胶; ℗—白炭黑硫化胶

在试验温度范围内, 两种试样的 μ 值基本相同。表 3 表明两种硫化胶的 tgδ 值 (0℃, 15Hz) 也基本相同。据 Wolff 等人报道, 轿车轮胎胎面胶在试验场试验的结果表明, 湿路面牵引力和炭黑/白炭黑的并用比例无关[3]。因此, 我们决定将 0℃, 15Hz 时的 tgδ

表 3　动态性能

tgδ	白炭黑硫化胶	炭黑硫化胶
0℃	0.39	0.41
50℃	0.077	0.104

注: 频率为 15Hz。

作为 SBR 白炭黑硫化胶耐湿滑性的实验室指标。

图 2 (略) 为各种温度下, SBR-1 白炭黑硫化胶的 tgδ 与角速度 ω 关系的曲线图。图 3 为时间-温度相叠加的叠合曲线, 图 4 为 loga_T 与温度关系的曲线图[4,5]。这两种硫化胶的曲线十分相符。图 5 是根据下面的 WLF 方程式所得出的移动因子 loga_T 与温度关系的曲线:

$$\log a_T = - C_1(T - T_r)/C_2 + T - T_r \quad (1)$$

式中 C_1 和 C_2 为常数, T_r (- 20℃) 为基准温度。WLF 方程式适用于温度高于 - 30℃ 的曲线。经计算, C_1 和 C_2 分别为 8.85 和 1.56, 所得到的 C_1 值与 WLF 方程式的普适常数 (C_1 为 8.86) 非常吻合。我们采用上面的 loga_T 来叠加同种硫化胶的动态模量 logG' - logω 的曲线 (见图 6)。两种硫化胶的 logG' - logω 曲线完好重叠。在 logωa_T

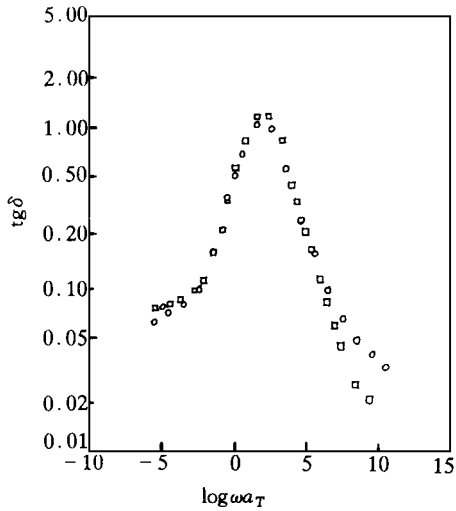

图 3　时间-温度相叠加的叠合曲线

注同图 1

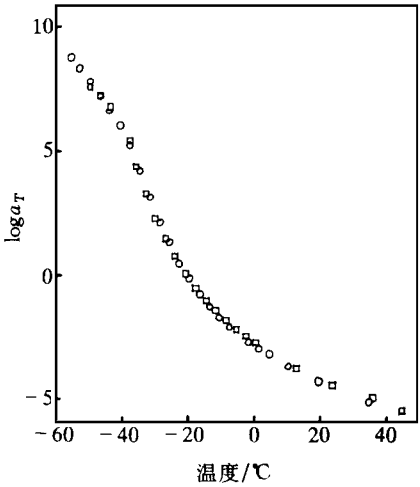

图 4 移动因子 $\log a_T$ 对温度的依赖关系

注同图 1

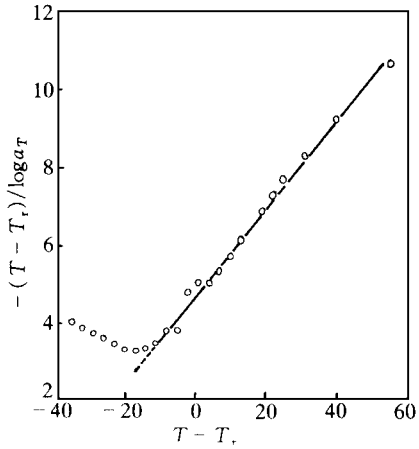

图 5 白炭黑硫化胶的WLF 曲线图

$-(T-T_r)/\log a_T = C_2/C_1 + (T-T_r)/C_1$;

$T_r = -20$ ℃

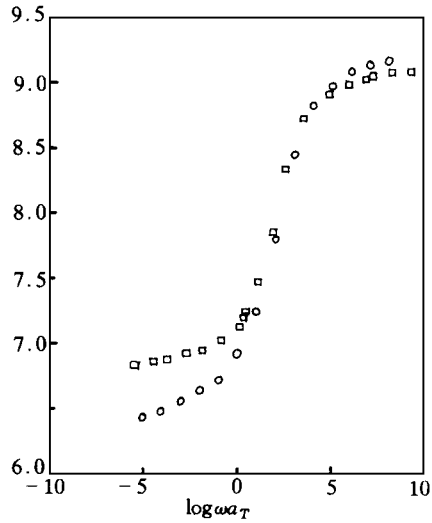

图 6 logG 叠合曲线

注同图 1

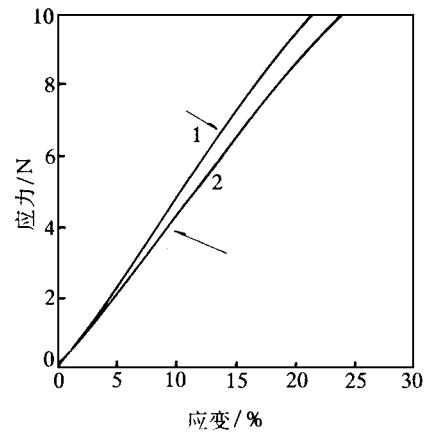

图 7 应力-应变曲线

1—白炭黑硫化胶, 2—炭黑硫化胶;

速度为 500mm ·min^{-1}, 温度为 25℃

值较低范围内, SBR-1 白炭黑硫化胶的 log$G$ 值比 SBR-1 炭黑硫化胶高, 这意味着在较高温度范围内 SBR-1 白炭黑硫化胶的 G 值较高。轮胎行驶每周所产生的热能(H)用根据粘弹理论得出的方程式(2)表示:

$$H = \omega S^2 G \operatorname{tg}\delta/2 \qquad (2)$$

式中 S ——动态应变振幅。

图 7 为室温下两种硫化胶的应力-应变曲线。SBR-1 白炭黑硫化胶的应力值比 SBR 炭黑硫化胶的高。根据这些结果, 我们认为填充白炭黑的轮胎胎面胶滚动阻力是由 50℃时的 tgδ 值和 G 值决定的。SBR 白炭黑硫化胶的 $\log a_T$, tgδ(0℃, 15Hz)和 μ 值对温度的依赖关系基本和 SBR 炭黑硫化胶的相同。因此我们决定将这些指标作为 SBR 白炭黑硫化胶滚动阻力和耐湿滑性实验室试验的量度。

下面我们采用相同的指标和蓝朋磨耗来评价 SBR 的各种改性方法及其微观结构对 SBR 白炭黑硫化胶的这两种性能和耐磨性能的影响。图 8 为磨耗指数和玻璃化温度 T_g 的关系图。E-SBR (1500#) 作为蓝朋磨耗试验的标准试样。磨耗指数随着 T_g 的降低或苯乙烯含量的增高而提高。图 9 示出了 tgδ (50℃, 15Hz) 和 T_g 的关系。tgδ 值 (50℃, 15Hz) 随着玻璃化温度或苯乙烯含量的降低而降低。苯乙烯含量比 T_g 对 tgδ (50℃, 15Hz) 的影响明显。在苯乙烯含量相同的情况下进行比较, E-SBR (1500#) 和连续聚合的 S-SBR (SBR-14) 的 tgδ 值 (50℃, 15Hz) 比分批聚合 S-SBR 高。图 10 示出了 tgδ (0℃, 15Hz) 和 T_g 的关系。tgδ (0℃, 15Hz) 主要取决于 T_g。在试验结果中 (图 8～10) 未观察到不同改性方法对这些性能的影响, 这是 SBR 白炭黑硫化胶和 SBR 炭黑硫化胶的主要区别。但是表 4 所示的各种试验 SBR 中, 锡改性 SBR 的胶料与生胶之间门尼粘度的差异最小。这说明锡改性 SBR 的加工性能优于其它 SBR。

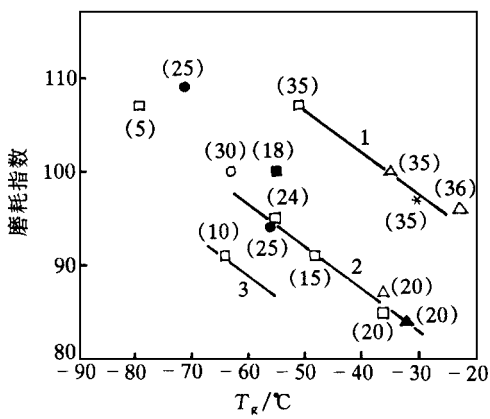

图 8　各种改性 SBR 磨耗指数与 T_g 的关系

□—锡改性 SBR; ○—异氰酸酯改性 SBR; △—TFAS 改性 SBR; * —硅烷改性 SBR; ▲—ABP 改性 SBR; ●—未改性 SBR; ■—E-SBR 1500#。括号内为苯乙烯含量: 1—35%; 2—20%; 3—10%

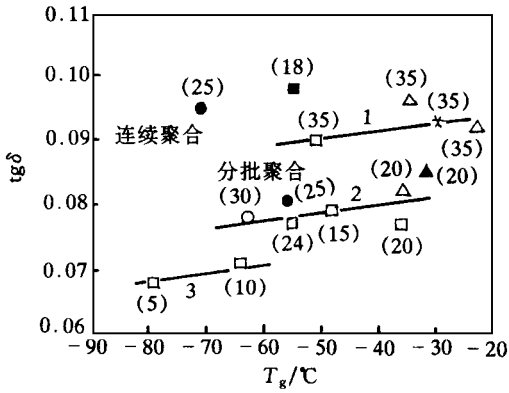

图 9　各种改性 SBR 的 tgδ(50℃) 与 T_g 的关系

注同图 8

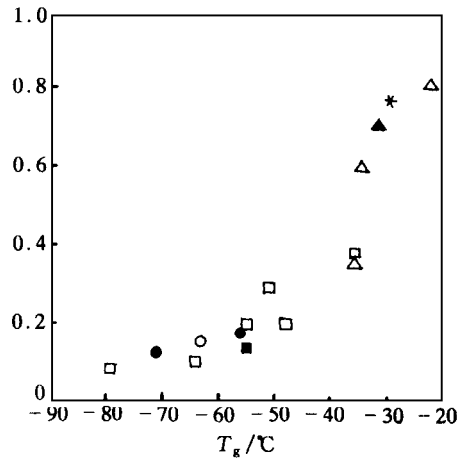

图 10　各种改性 SBR 的 tgδ(0℃) 与 T_g 的关系

注同图 8

表 4　生胶与胶料门尼粘度的关系

序　号	改性剂	生胶门尼粘度
SBR-1	$SnCl_4$	74.0
SBR-3	$Ar-(NCO)_n$	48.0
SBR-5	$SiCl_4$	50.0
SBR-10	TFAS	42.0
SBR-12	—	55.0
1500#	—	52.0

3　结语

已查明 SBR 白炭黑硫化胶的 loga_T, tgδ 值 (0℃, 15Hz) 和 μ 值对温度的依赖关系与

SBR 炭黑硫化胶基本相同。因此我们决定将 SBR 炭黑硫化胶的滚动阻力和耐湿滑性指标作为 SBR 白炭黑硫化胶这些性能的指标。但是在较高温度范围内, SBR 白炭黑硫化胶的 G 值比 SBR 炭黑硫化胶高。因此我们断定白炭黑填充的轮胎胎面滚动阻力是由 $tg\delta$ 值(50℃)和 G 值决定的。

随后我们用这些指标和蓝朋磨耗评价了 SBR 的各种改性方法及微观结构对 SBR 白炭黑硫化胶这些性能及磨耗性能的影响。苯乙烯含量和玻璃化温度对滚动阻力和磨耗性能影响很大。在苯乙烯含量相同的条件下比较这些 SBR 的 $tg\delta$ 值(50℃, 15Hz), 发现 E-SBR (1500#)和连续聚合 S-SBR (SBR-14)的滚动阻力比分批聚合 S-SBR 高。T_g 对耐湿滑性具有显著的影响。改性方法对白炭黑填充的胎面胶这些性能并未产生明显的影响。这是 SBR 白炭黑硫化胶与 SBR 炭黑硫化胶的主要差异。然而, 锡改性 SBR 胶料与生胶之间门尼粘度的差异比其它任何 SBR 都小。由此我们得出结论, 在试验所用的各种 SBR 中, 锡改性 SBR 的加工性能最好。-

参考文献(略)

译自"Tyre Tech. Asia 96", No. 14

贵州轮胎厂轮研所改进子午线轮胎胎面工艺性能

1995 年贵州轮胎厂轮研所在分析一份国外信息资料刊载的名牌轮胎解剖分析报告中获悉一条颇有启发性的信息: 合理调整配方, 既保证了轮胎质量, 又降低了生产成本。据此, 轮研所将此项技术引进到前进牌子午线轮胎的研制上。经多次试验, 产品各项技术指标均达到了要求。据 1996 年批量投产后的试验和使用情况记载, 改进工艺性能后的前进牌轿车子午线轮胎胎面挤出尺寸稳定、胎面光滑、断面无气孔、胎面半成品粘性好, 不需加热处理便可直接用于成型。胎面磨耗性能与原胶料胎面磨耗性能相差无几。与此同时, 轿车子午线轮胎每条可降低成本 6.321 元, 按 1996 年生产 5 万条子午线轮胎计算, 全年可节省资金 31.605 万元。

(本刊讯)

轮胎气压监控器

美国《橡胶和塑料新闻》1996 年 11 月 18 日 32 页报道:

车辆轮胎气压监控装置可能终于要走时了, 经过数年的试验后, 汽车行业看来已准备采用这种利用现有防抱死制动装置(ABS)或防打滑装置(ASR)获得的数据来测定轮胎欠压的装置。

将车轮转速测量值与轮胎弹性和气压相关起来, 便可在轮胎跑气时报警。通过对 ABS/ASR 软件稍加修改, 便可在跑气轮胎成为真正问题之前将其识别出来。

丰田汽车公司最近宣布, 它将在不久就要在日本推出的 Mark Ⅱ 型汽车上使用这种装置。丰田与几家伙伴公司合作开发了这一装置, 其中包括提供传感器的 Nippon Denso 公司。丰田宣称该装置不同于其它类似产品, 因为它可单独监控每个车轮轮胎的气压。

5 年前住友橡胶公司的英国 SP 轮胎分公司曾透露过类似的原理, 自那时以来它在进行不断的研究开发活动。住友的跑气报警装置(DWS)在轮胎气压下降 60Pa 时便向司机报警, 该公司的工程师认为 60Pa 是一个临界值。该公司宣布不久将在一些最近推出的赛车和/或豪华轿车上安装这一装置。

大陆公司的气压监控装置正在研制中, 它根据 ABS/ASR 监控装置反馈数据来测定轮胎气压。

(涂学忠译)