

# 低滞后炭黑对胎面胶性能的影响

裴成玉

[双钱(集团)股份有限公司轮胎研究所,上海 200245]

**摘要:**研究低滞后炭黑 RP-3A, RP-2A1 和 BS-3A 在轮胎胎面胶中的应用性能。结果表明:与炭黑 N234 胶料相比,低滞后炭黑胶料加工性能较好;物理性能差别不大,撕裂强度较低,耐高温性能更好;培恩效应小,炭黑分散性更好;生热较低;可以在不降低抗湿滑性能的基础上减小滚动阻力。

**关键词:**低滞后炭黑;胎面胶;加工性能;培恩效应;生热;抗湿滑性;滚动阻力

为适应轮胎市场的需求,世界各大轮胎公司争先开发以滚动阻力更低、燃油消耗更省、环境污染更小为特征的第3代子午线轮胎。降低轮胎滚动阻力的途径主要有2个:一是改进轮胎结构;二是提高胎面胶性能。提高胎面胶性能的关键之一在于补强材料的选用。在轮胎胎面胶中使用白炭黑/硅烷偶联剂体系作补强剂可以显著降低轮胎滚动阻力,但由于白炭黑粒子之间的相互作用较强,与橡胶混炼较困难,使其应用受到了一定限制,由此刺激了低滞后炭黑的发展。

中橡集团炭黑工业研究设计院于1996年开始进行低滞后炭黑的研究,现已开发出DZ, RP和BS系列低滞后炭黑。低滞后炭黑在耐磨性能和安全性能方面比传统炭黑更好,且生热更低。本工作分别用低滞后炭黑RP-3A, RP-2A1, BS-3A和传统炭黑N234制备轮胎胎面胶,考察对比其综合性能。

## 1 实验

### 1.1 原材料

低滞后炭黑RP-3A, RP-2A1和BS-3A,中橡集团炭黑工业研究设计院产品;炭黑N234,卡博特公司产品;硅烷偶联剂X-50S,江西宏柏化学有限公司产品;其他均为轮胎生产常用原材料。

### 1.2 配方

1# 配方:天然橡胶(NR),100;炭黑N234,50;其他,11.6;合计,161.6。

2# 配方:NR,100;炭黑RP-3A,50;其他,11.6;合计,161.6。

3# 配方:NR,100;炭黑RP-2A1,50;其他,11.6;合计,161.6。

4# 配方:NR,100;炭黑BS-3A,50;硅烷偶联剂X-50S,5;其他,11.6;合计,166.6。

### 1.3 仪器和设备

XK-160型开炼机,无锡双象橡塑机械有限公司产品;XLB-Q400×400×2-0.5MN型硫化机,上海橡胶机械一厂产品;RheoTECH-MDPT型橡胶加工分析仪,美国TECHPRO公司产品;3369型电子万能试验机和3366型高低温电子万能试验机,美国英斯特朗公司产品;RH-2000型压缩生热试验机,台湾高铁科技股份有限公司产品。

### 1.4 混炼工艺

混炼胶在开炼机上制备,辊温(70±5)℃。加料顺序为:NR→炭黑、硅烷偶联剂→小料→停放→硫黄和促进剂。

### 1.5 性能测试

所有性能测试均按相应国家标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性质

炭黑 RP-3A, RP-2A1 和 BS-3A 的理化性质分析结果见表 1。

与炭黑 N234 相比, 3 种低滞后炭黑的比表面积较小, 说明其含有一定比例的大粒径炭黑, 容易分散, 胶料加工性能好。同时, 3 种低滞后炭黑的 DBP 吸收值较大, 说明其结构高, 比表面积小, 有

助于降低胶料生热。

### 2.2 加工性能

4 种胶料的加工性能如表 2 所示。

可以看出: 与 1<sup>#</sup> 配方胶料相比, 2<sup>#</sup> ~ 4<sup>#</sup> 配方胶料的门尼黏度较低, 说明其加工性能好; 2<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 配方胶料的焦烧时间较短。

4 种胶料弹性模量 ( $G'$ ) 与应变的关系曲线见图 1。

表 1 低滞后炭黑的理化分析结果

项 目	炭黑 RP-3A	炭黑 RP-2A1	炭黑 BS-3A	炭黑 N234 企业标准
加热减量%	≤0.7	≤0.6	≤0.3	≤1.5
灰分含量/%	≤0.14	≤0.10	≤1.69	≤0.50
氮吸附比表面积/( $\text{mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	83	90	67	119 ± 5
DBP 吸收值/[ $\text{cm}^3 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ]	118	125	147	125 ± 5
吸碘值/( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	78	91	72	120 ± 5
胶料 300% 定伸应力与炭黑 N234 胶料 300% 定伸应力差值 <sup>1)</sup> /MPa	0.52	1.05	1.39	-0.10 ± 1.00
胶料 300% 拉伸强度与炭黑 N234 胶料拉伸强度差值 <sup>1)</sup> /MPa	-1.91	0.56	-2.21	-1.50

注: 1) 胶料性能测试按照 GB/T 3780.18 - 2007 进行, 硫化条件为 145 °C × 30 min。

表 2 混炼胶的加工性能

项 目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方
门尼黏度 [ML(1+4)100 °C]	62.4	52.10	56.20	48.20
焦烧时间 $t_5$ (120 °C)/min	18.0	16.2	17.0	14.8

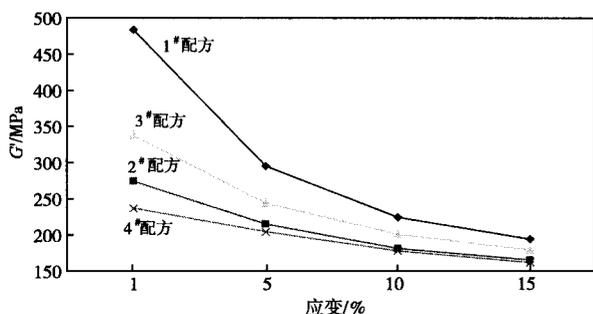


图 1  $G'$  与应变的关系曲线

未添加填料的胶料的  $G'$  不随应变的变化而变化, 但添加填料胶料的  $G'$  却会随着应变的增大而减小, 表现出典型的培恩效应非线性行为。一般认为, 培恩效应主要与聚合物基体中填料网络化或填料附聚有关, 处于填料网络中的橡胶会失去其弹性体的特性, 其应力-应变性能与填料基本相

似。因此, 在填料附聚时, 填料的有效体积将大幅度增大, 而主要受填料有效浓度影响的胶料  $G'$  也随之增大。应变增大表示对填料网络的破坏加大, 处于其中的橡胶被释放, 因而填料的有效体积下降, 胶料  $G'$  下降。这一机理表明培恩效应可以用来衡量填料的附聚程度。培恩效应越小, 说明填料网络结构越小, 填料附聚程度越低, 在胶料中的分散性越好。

从图 1 可以看出, 与 1<sup>#</sup> 配方胶料相比, 2<sup>#</sup> ~ 4<sup>#</sup> 配方胶料的培恩效应更小, 其中 4<sup>#</sup> 配方胶料的培恩效应最小, 说明低滞后炭黑胶料的填料相互作用较小, 填料更容易分散在橡胶中, 其中 4<sup>#</sup> 配方胶料的炭黑分散性最好。

### 2.3 硫化特性

4 种胶料的硫化特性见表 3。

表3 胶料的硫化仪数据(150℃)

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方
$M_L/(dN \cdot m)$	2.20	1.54	1.73	1.43
$M_H/(dN \cdot m)$	13.67	12.53	12.92	13.92
$t_{10}/min$	2.67	2.36	2.44	2.50
$t_{50}/min$	4.35	3.78	4.16	4.11
$t_{90}/min$	7.21	6.04	7.63	7.61
$(t_{90} - t_{10})/min$	4.54	3.68	5.19	5.11
硫化返原率/%	12.47	13.01	11.89	6.00

可以看出:与1#配方胶料相比,2#配方胶料的硫化速度稍快,3#和4#配方胶料的硫化速度稍慢;2#和3#配方胶料的硫化返原率与1#配方胶料相当,4#配方胶料的硫化返原率明显较小,可能是由于其中加入硅烷偶联剂X-50S所致;2#~4#

配方胶料的  $M_L$  低于1#配方胶料,这与门尼黏度的变化趋势一致,表明低滞后炭黑胶料的加工性能较好。

## 2.4 物理性能

4种胶料老化前后的物理性能如表4所示。

表4 胶料的物理性能

项 目	1# 配方				2# 配方				3# 配方				4# 配方			
硫化时间(151℃)/min	10	20	30	60	10	20	30	60	10	20	30	60	10	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	55	58	57	57	56	56	55	55	56	56	55	55	57	57	58	57
50%定伸应力/MPa	1.28	1.29	1.20	1.12	1.09	1.09	1.13	1.19	1.22	1.06	1.04	1.06	1.23	1.16	1.26	1.47
100%定伸应力/MPa	2.25	2.33	2.18	1.97	2.17	2.12	2.21	2.22	2.39	2.06	1.98	1.99	2.62	2.55	2.90	3.24
200%定伸应力/MPa	6.44	6.70	6.42	5.86	6.69	6.40	6.17	6.53	7.10	6.57	6.08	5.91	8.59	8.43	9.36	9.54
300%定伸应力/MPa	11.92	12.14	11.92	11.28	12.06	12.14	11.71	12.00	13.22	12.63	11.86	11.41	15.65	15.61	16.82	16.64
拉伸强度/MPa	25.56	24.96	24.45	23.69	23.43	23.35	22.44	21.20	24.62	24.03	22.66	21.73	22.08	21.89	22.13	20.66
拉断伸长率/%	497	482	487	482	449	436	444	418	464	446	435	432	365	351	347	325
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	119	106	120	50	46	43	52	59	36	53	47	42	83	44	54	33
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.108				1.113				1.115				1.118			
100℃×24h老化后性能																
邵尔 A 型硬度/度	62	61	59	59	59	57	56	54	61	59	58	58	62	60	58	58
50%定伸应力/MPa	1.56	1.49	1.28	1.26	1.30	1.22	1.08	1.01	1.38	1.26	1.17	1.10	1.59	1.49	1.45	1.30
100%定伸应力/MPa	3.15	2.94	2.48	2.43	2.88	2.70	2.36	2.15	3.02	2.79	2.46	2.28	3.80	3.56	3.58	2.94
200%定伸应力/MPa	8.79	8.32	7.35	6.92	8.51	7.81	7.04	6.37	8.87	8.32	7.48	6.93	11.51	11.07	10.84	8.87
300%定伸应力/MPa	15.09	14.54	13.08	12.47	14.97	13.58	12.70	11.59	15.24	14.63	13.62	12.43	19.10	18.48	18.14	13.67
拉伸强度/MPa	24.98	22.52	22.31	19.05	21.65	19.68	18.30	16.96	21.71	20.23	20.35	17.15	21.02	18.95	18.59	15.06
拉断伸长率/%	432	400	414	383	373	364	355	356	374	365	381	357	298	279	275	272
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	108	74	77	40	43	38	27	22	45	41	40	32	46	37	34	31
120℃×30min老化后性能																
50%定伸应力/MPa	0.94				0.97				0.90				0.97			
100%定伸应力/MPa	1.49				1.67				1.52				1.75			
200%定伸应力/MPa	3.10				4.70				3.38				4.65			
300%定伸应力/MPa	5.36				8.05				5.79				8.05			
拉伸强度/MPa	— <sup>1)</sup>				— <sup>1)</sup>				— <sup>1)</sup>				15			
拉断伸长率/%	— <sup>1)</sup>				— <sup>1)</sup>				— <sup>1)</sup>				518			
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	56				38				43				41			

注:1)高温下变软的试样在高度有限的老化箱内无法拉断,因此没有测试数据。

与1<sup>#</sup>配方胶料相比,2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料的密度略大;4<sup>#</sup>配方胶料与1<sup>#</sup>配方胶料的硬度相当,拉伸强度和拉伸伸长率稍低,定伸应力较大,撕裂强度较小,这与炭黑 BS-3A 的粒径较大但结构较高有关;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的撕裂强度较小,其他

性能与1<sup>#</sup>配方胶料相差不大;4种配方胶料的耐热氧老化性能相差不大;2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料的耐高温性能比1<sup>#</sup>配方胶料更好。

## 2.5 压缩生热性能

4种胶料的压缩生热性能见表5。

表5 胶料的压缩生热性能

项目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方
压缩温升/℃	42.3	29.5	32.4	22.6
永久变形/%	26.2	17.6	24.8	12.1
破坏时间/min	89	>120	>120	>120

可以看出:2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料的压缩温升和永久变形均低于1<sup>#</sup>配方胶料;2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料的破坏时间均长于1<sup>#</sup>配方胶料,其中4<sup>#</sup>配方胶料生热最低,永久变形最小。从压缩生热试验后的试样也可以看出,2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料在试验后的变形较小。总的来看,2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料的生热较低,疲劳寿命较长。

## 2.6 动态力学性能

用动态力学分析仪(DMA)测试4种胶料在不同温度下的损耗因子( $\tan\delta$ ),结果如图2所示。

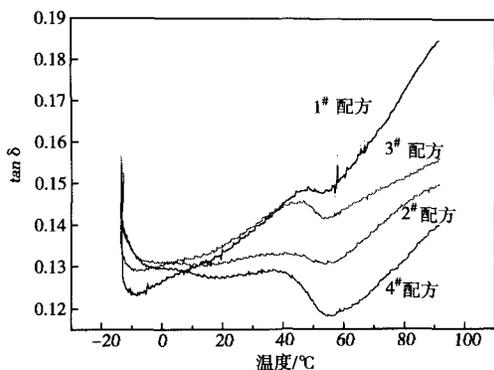


图2 胶料在不同温度下的  $\tan\delta$

胶料的滞后损失与  $\tan\delta$  成正比,因此  $\tan\delta$  值可以用来表征胶料的滞后性能和滚动阻力。研究表明,在一定频率范围内(1~110 Hz)可用 60~80℃的  $\tan\delta$  表征胶料的滚动阻力, $\tan\delta$  越小,表明滚动阻力越低。对于抗湿滑性,通过对轮胎胎面胶的湿牵引性与滞后损失的相关性研究,发现在0℃测得的胶料损失因子  $\tan\delta$  可以很好地预测湿牵引性, $\tan\delta$  值越高,表明胶料的抗湿滑性

越好。

从图2可以看出:2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料与1<sup>#</sup>配方胶料在0℃下  $\tan\delta$  值相差不大,说明这4种胶料抗湿滑性相近,但2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料在60℃下的  $\tan\delta$  值明显减小,说明其滚动阻力较低,特别是2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料滚动阻力最低。总的来看,低滞后炭黑胶料可以在不降低抗湿滑性能的基础上减小滚动阻力。

使用橡胶加工分析仪测试胶料在60℃下的  $\tan\delta$  值,结果见图3。

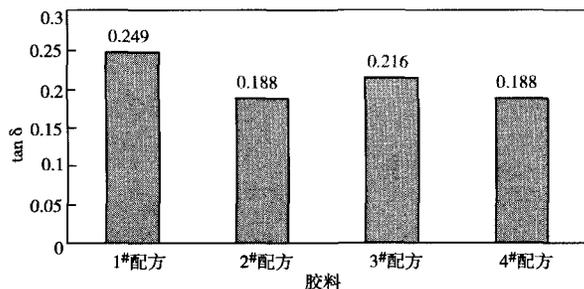


图3 胶料在60℃下的  $\tan\delta$  值

也可以看出:2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料在60℃下的  $\tan\delta$  值明显低于1<sup>#</sup>配方胶料,说明其滚动阻力更低。其中2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料的  $\tan\delta$  值最小,说明其滚动阻力最小。

## 3 结论

(1)3种低滞后炭黑的比表面积较小,说明其中含有一定量的大粒径炭黑,容易分散,加工性能好。同时3种炭黑的DBP吸收值较大,表明其结构高,胶料定伸应力和硬度较大。其中炭黑

BS-3A的粒径最大,但结构最高。

(2)与炭黑 N234 胶料相比,低滞后炭黑胶料的门尼黏度较小,说明其加工性能稍好,同时培恩效应明显更小,说明其在胶料中的分散性更好。炭黑 BS-3A 胶料的培恩效应最小,说明其在胶料中的分散性最好。

(3)4# 配方胶料的定伸应力较大,拉伸强度和拉伸伸长率稍小,撕裂强度较小。这与炭黑 BS-3A的粒径较大但结构较高有关。2# 和 3# 配

方胶料的撕裂强度较小,其他性能与 1# 配方胶料性能相差不大。2#~4# 配方胶料比 1# 配方胶料的耐高温性能更好。

(4)与炭黑 N234 胶料相比,低滞后炭黑胶料的压缩温升和永久变形率更小,而且破坏时间更长,耐疲劳性能较好。其中炭黑 BS-3A 胶料生热最低,永久变形最小,耐疲劳性能最好。

(5)低滞后炭黑胶料在不降低抗湿滑性能的基础上可以减小滚动阻力。

## 行业动态

### 华南轮胎公司

## 30英寸超高性能子午线轮胎下线

广州市华南轮胎有限公司自主研发的 30 英寸超高性能子午线轮胎 265/30ZR30 S-1089 日前在广东从化生产基地成功下线,这标志着华南轮胎公司科研水平再创新高。

30 英寸超高性能子午线轮胎是当今世界轮胎制造技术的制高点。目前全球只有为数不多的轮胎企业能够研发生产 30 英寸轮胎。据了解,30 英寸超高性能轿车轮胎具备“四超”功能,即超大

轮辋(30 英寸)、超低系列(30 系列)、超宽断面(265 mm)、超高性能。

265/30ZR30 S-1089 采用葵花与鱼仿生结合花纹图案,形成 W 形花纹(单导向),增强了轮胎在干湿路面上的操控性能;胎冠中部的竹节状连续宽大的花纹肋条设计使轮胎行驶平稳,并具有灵敏的操控性能,适配于高性能越野车及 SUV。

清 风

## 2011年1—3季度我国进口汽车71.2万辆

中国进出口汽车贸易有限公司(简称中进汽贸)日前发布的进口汽车市场数据显示,2011年1—3季度我国海关汽车进口量71.2万辆,同比增长26.6%;进口汽车上牌量61.2万辆,同比增长30.2%;汽车进口量增速逐季回落,其中轿车进口量增速回落明显,不过并未改变进口量整体上升的趋势。

宏观调控对进口汽车市场的影响在2011年第3季度才开始显现出来,第4季度达到峰值。超豪华以及豪华汽车进口量经历了2011年上半年的高速增长后,增速明显回落,其中超豪华汽车进口量同比增长73%,而此前已经连续5个季度

超过100%。

2011年9月,奔驰汽车在华销量为1.5万辆,同比增长12.7%;宝马汽车在华销量为1.86万辆,同比增长20.9%。而2011年上半年奔驰汽车和宝马汽车在华销量同比分别增长高达59%和61%,第3季度销量下降明显。

从第3季度开始进口汽车供应逐渐好转,并将持续到2011年第4季度乃至2012年。在车市中一枝独秀的进口汽车加价现象也在逐渐减少,9月进口汽车和豪华汽车价格平均优惠幅度不断增大,显示出市场面临销售压力。

尹 强