

炭黑和白炭黑对全钢载重子午线轮胎胎面胶生热和动态力学性能的影响

李再琴, 刘强, 单振, 裴昆

(八亿橡胶有限责任公司, 山东 枣庄 277800)

摘要:在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入不同用量炭黑N234,并将白炭黑与炭黑并用,考察炭黑用量和添加白炭黑对胶料性能的影响。结果表明:随着炭黑N234用量增大,不添加白炭黑的胶料 F_{max} 和门尼粘度增大,门尼焦烧时间呈缩短趋势;密度、硬度和定伸应力提高,拉伸强度和回弹值降低,撕裂强度先提高后降低,耐磨性能提高,生热增大,炭黑用量不宜过大;在填料用量相当的条件下,添加白炭黑的胶料门尼粘度较小,门尼焦烧时间较短,撕裂强度和耐磨性能显著提高,生热明显降低;随着炭黑用量增大,不添加白炭黑的胶料弹性模量和损耗因子总体提高;总体来看,添加45份炭黑N234和10份白炭黑的胎面胶滞后损失和生热较低。

关键词:全钢载重子午线轮胎;胎面胶;炭黑;白炭黑;生热;动态力学性能;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺1/⁺3

文章编号:2095-5448(2019)06-0348-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.06.0348

众所周知,轮胎作为高速动态条件下使用的复合橡胶制品,在往复变形下会产生可逆形变和不可逆形变,其中不可逆形变产生的滞后损失会转化为热能。由于橡胶是热的不良导体,热量在轮胎内部积蓄,导致轮胎内部,尤其是不易散热的胎面和胎肩部位温度上升,达到临界温度就会导致轮胎损坏从而失去使用价值,因此橡胶材料的动态力学性能和生热在很大程度上决定了轮胎的使用寿命^[1-4]。

炭黑作为全钢载重子午线轮胎胎面胶中用量最大的填料,其结构、形态和用量对胶料动态力学性能和生热有明显影响^[5-6]。近年来关于生热、导热和耐热性能的配方优化研究不断深化,虽然石墨烯和碳纳米管等新材料对降低生热和提高导热性能均有利,但均因成本太高未能实现大规模应用。很多研究表明,在胎面胶中使用白炭黑可以降低轮胎生热和滚动阻力^[7-8]。

本工作在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入

高结构炭黑N234,并将白炭黑与炭黑并用,考察炭黑用量和添加白炭黑对胶料生热和动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号STR20,泰国新远大橡胶公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;白炭黑JINSIL700,山东金能科技有限责任公司产品;硅烷偶联剂TESPT,南京曙光化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方 份

组 分	配方编号							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
炭黑N234	45	40	45	48	51	54	57	60
白炭黑	10	0	0	0	0	0	0	0
偶联剂TESPT	2	0	0	0	0	0	0	0

注:配方其他组分和用量为NR 100,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 4.5,其他 5.5。

1.3 主要设备和仪器

XM30.00SM型密炼机,益阳橡胶塑料机械

作者简介:李再琴(1987—),男,四川达州人,八亿橡胶有限责任公司工程师,学士,主要从事全钢载重子午线轮胎配方设计与混炼工艺研究工作。

E-mail:929317533@qq.com

集团有限公司产品; XK-150型开炼机, 广东湛江机械厂产品; MV-3000型门尼粘度仪、MD3000A型无转子密闭模流变仪、GT-A17000M型拉力测试机、DIN磨耗试验机和GT-RH-2000型压缩生热试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; XLB-D型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; LX-A邵氏A型硬度计, 江都市腾达试验仪器厂产品; 401AB型老化箱, 上海实验仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行, 二段混炼在开炼机上进行。

一段混炼密炼机转子转速为 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。混炼工艺为: 生胶(40 s)→炭黑(45 s)→氧化锌、硬脂酸和防老剂等小料(40 s)→提压砑→压压砑→排胶(160°C), 停放8 h以上。

二段混炼工艺为: 一段混炼胶→硫黄和促进剂→吃粉完毕后, 打三角包薄通6次→配合剂分散均匀后下片。

终炼胶在平板硫化机上硫化。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑和白炭黑的理化性能

炭黑N234和白炭黑的理化性能分别见表2和3。

2.2 混炼胶性能

混炼胶的性能见表4。

从表4可以看出, 随着炭黑用量增大, 不添加

表2 炭黑N234的理化性能

项 目	测试值	指标
吸碘值/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	119.4	$120.0 \pm 7.0^{1)}$
DBP吸油值 $\times 10^5/(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	123.2	$125.0 \pm 7.0^{2)}$
压缩试样DBP吸油值 $\times 10^5/(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	105.6	$96.0 \sim 108.0^{3)}$
加热减量($125^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$)/%	0.19	$\leq 1.50^{4)}$
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.28	$\leq 0.70^{5)}$

注: 1) GB/T 3780.1—2006; 2) GB/T 3780.2—2017; 3) GB/T 3780.4—2017; 4) GB/T 3780.8—2008; 5) GB/T 3780.10—2017。

表3 白炭黑JINSIL700的理化性能

项 目	测试值	企业标准
外观	白色粉末	白色粉末或颗粒
二氧化硅(干品)质量分数 $\times 10^2$	92	≥ 90.0
灼烧减量(干品)/%	4.73	≤ 7.00
加热减量($105^\circ\text{C} \times 1.5 \text{ h}$)/%	5.5	$4.00 \sim 8.00$
pH值	7.1	$5.00 \sim 8.00$
DBP吸油值 $\times 10^5/(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	2.4	$2.0 \sim 3.5$

白炭黑的A2—A8配方胶料的 $F_{\max}$ 增大。分析认为, 混炼时橡胶分子链断裂产生的自由基与炭黑表面活性中心结合, 再加上在硫化过程中炭黑表面含氧基团和自由基与橡胶分子链交联形成化学结合, 随着炭黑用量增大, 结合胶增多, 填料-橡胶作用增强, 胶料交联密度增大。

从表4还可以看出, A2—A8配方胶料硫化速率差别不大, 添加白炭黑的A1配方胶料正硫化时间明显延长。分析认为, 白炭黑为无机填料, 表面羟基和硅氧烷基有比较强的吸附作用, 可以和水以氢键形式结合形成多分子吸附层, 吸附有机小分子物质, 对苯胺和甲醇等具有特效吸附作用, 还可以强烈地吸附胶料中的促进剂, 从而延迟硫化。

从表4还可以看出: 随着炭黑用量增大, 不添

表4 混炼胶的性能

项 目	A1配方	A2配方	A3配方	A4配方	A5配方	A6配方	A7配方	A8配方
151 $^\circ\text{C}$ 硫化仪数据								
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.82	1.49	1.46	1.67	1.73	2.21	2.27	2.67
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.21	15.31	16.21	17.55	17.95	19.21	19.64	21.05
t_{30}/min	5.72	6.25	6.16	6.24	6.09	5.84	5.97	5.85
t_{60}/min	7.15	7.41	7.28	7.44	7.20	6.95	7.09	7.00
t_{90}/min	11.86	11.00	10.67	11.31	10.52	10.14	10.47	10.58
$t_{97}^{1)}/\text{min}$	—	41.04	41.24	42.04	39.28	43.44	46.44	41.36
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]	48	42	40	43	44	53	54	61
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^\circ\text{C}$)/min	23.8	28.8	28.5	29.1	28.9	26.4	25.8	25.8

注: 1) 硫化转矩达到 $F_{\max}$ 后下降到97% $F_{\max}$ 的时间, 测试时间为60 min。

加白炭黑的A2—A8配方胶料的门尼粘度总体呈增大趋势,门尼焦烧时间总体呈缩短趋势;添加白炭黑的A1配方胶料门尼粘度较大,门尼焦烧时间明显较短。分析认为,随着炭黑用量增大,混炼胶中结合胶增多,填料-橡胶相互作用和炭黑聚集体间的作用增强,由于结合胶会阻碍橡胶大分子链运动,导致焦烧时间缩短;而加入白炭黑的胶料结合胶增多,门尼粘度增大和焦烧时间缩短的趋势更加明显。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶的物理性能见表5。

从表5可以看出:随着炭黑用量增大,不添加白炭黑的A2—A8配方胶料的硬度、定伸应力和密度提高,拉伸强度和回弹值呈总体降低趋势,撕裂强度先提高后降低,说明炭黑用量不宜太大;胶料热老化后的拉伸强度略有降低,其他物理性能无明显变化,说明填料对耐热老化性能的影响较小;与A6配方胶料比较,添加白炭黑的A1配方胶料的撕裂强度明显提高,说明添加一定量白炭黑对撕裂强度有明显的改善作用。

从表5还可以看出:随着炭黑用量增大,不添加白炭黑的A2—A8配方胶料的耐磨性能显著提高;添加白炭黑的A1配方胶料的耐磨性能与A3配方胶料相比明显提高。耐磨性能主要与硫化胶的微观结构有关,炭黑用量不同,形成的超分子结构网络也不同。随着炭黑用量增大,胶料的硬度增大,表现出刚性。尽管炭黑用量越大,胶料的耐磨性能越好,但轮胎在与地面摩擦的同时承载较大负荷,胎面生热提高,磨耗量增大,因此选择合适的炭黑用量有利于平衡各项性能。

从表5还可以看出:随着炭黑用量增大,不添加白炭黑的A2—A8配方胶料的压缩疲劳温升逐渐增大;炭黑用量从40份增大到60份,胶料的压缩疲劳温升从17.8℃提高到27.6℃;炭黑用量从40份增大到45份,胶料的压缩疲劳温升提高2℃;炭黑用量从45份增大到51份,压缩疲劳温升提高6℃左右;炭黑用量从51份增大到57份,压缩疲劳温升提高0.5℃左右;炭黑用量达到60份,压缩疲劳温升达27.6℃;与A6配方胶料相比,添加白炭黑的A1配方胶料的压缩疲劳温升降低了4.6℃。

分析认为,由于炭黑用量增大,对橡胶的补强

表5 硫化胶的物理性能

项 目	A1配方		A2配方		A3配方		A4配方		A5配方		A6配方		A7配方		A8配方	
硫化时间(151℃)/min	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔A型硬度/度	65	65	59	59	59	60	61	62	62	63	62	64	65	68	65	68
100%定伸应力/MPa	3.2	3.3	2.2	2.3	2.6	2.3	2.6	2.8	2.6	3.0	3.0	3.3	3.1	3.4	3.2	3.8
300%定伸应力/MPa	16.6	16.7	12.3	12.3	13.3	12.6	13.9	14.8	14.2	15.6	15.7	16.9	16.3	18.1	17.6	19.1
拉伸强度/MPa	27.6	26.7	30.1	28.9	29.5	27.2	28.2	27.9	26.9	27.6	27.8	27.1	26.8	28.1	26.6	27.0
拉断伸长率/%	472	441	543	542	535	525	513	504	492	486	472	459	457	453	439	428
拉断永久变形/%	17.6	14.8	15.6	14.8	18.8	14.4	17.6	14.8	16.2	14.8	16.0	12.4	15.2	14.4	13.8	13.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	137		124		140		130		133		105		102		100	
回弹值/%	48		53		50		47		46		44		42		42	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	21.1		17.8		19.8		20.2		25.5		25.7		26.0		27.6	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.121		1.082		1.090		1.099		1.105		1.115		1.119		1.126	
DIN磨耗量/mm ³		113.4		144.4		124.3		111.8		111.5		102.5		99.3		99.0
100℃×48h老化后																
邵尔A型硬度/度	69		62		65		67		69		71		71		72	
100%定伸应力/MPa	4.5		2.7		3.3		3.4		3.9		4.6		4.5		5.2	
300%定伸应力/MPa	18.6		13.3		15.5		16.3		17.9		19.6		19.8		21.1	
拉伸强度/MPa	23.3		24.2		24.2		23.4		24.3		24.4		23.0		22.7	
拉断伸长率/%	386		456		437		413		405		386		362		332	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	87		65		83		81		74		80		56		47	
回弹值/%	54		58		54		53		51		49		48		47	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.123		1.085		1.092		1.101		1.106		1.116		1.120		1.128	

注:1)温度为(55±1)℃,冲程为(4.45±0.03)mm,试验时间为25min,预应力为(1±0.03)MPa。

作用提高,形成的结合胶增多,填料网络化结构差异增大。橡胶是烃类聚合物,表面能低,而炭黑表面能较高,炭黑用量增大会导致含胶率减小,高表面能物质含量增大。在一定应力和温度下,炭黑用量大的硫化胶损失能量大,能量转化为热使温度升高。炭黑用量增大会使填料-填料、橡胶-橡胶、填料-橡胶三者之间作用增强,微观分子链运动摩擦生热增加,使压缩疲劳温升提高^[5-6]。而由于白炭黑特殊的化学和物理性质,添加白炭黑的胶料填料-橡胶相互作用相对较弱,对降低压缩疲劳温升的作用比较明显^[7-8]。

2.3.2 动态力学性能

用橡胶加工分析仪对硫化胶进行温度、应变和频率扫描,考察炭黑用量对弹性模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)的影响,结果分别见表6—8。

从表6—8可以看出:随着炭黑用量增大,不添加白炭黑的A2—A8配方胶料的 G' 和 $\tan\delta$ 总体提高;炭黑用量为60份的胶料 $\tan\delta$ 较大;在低应变下,随着炭黑用量增大,胶料的 G' 降幅更大,即Payne效应更明显。炭黑对橡胶的补强来源于填料粒子对分散作用的反抗。炭黑粒子链在高填充浓度

下,与结合胶形成互穿网络结构,炭黑聚集体具有可变形性,在受外力作用时,一方面可通过炭黑聚集体将应力分散到结合胶分子链上,使橡胶网络不会迅速破坏;另一方面,当橡胶基体变形时,炭黑聚集体发生屈服变形并相互交错搭接,形成整体屈服变形,延缓了材料的破坏^[6]。

从表8还可以看出,与A3配方相比,添加白炭黑的A1配方胶料的 G' 较高, $\tan\delta$ 较低。这是由于白炭黑表面具有较多的醇基,白炭黑聚集体间会产生较强的氢键和填料网络,白炭黑-橡胶相互作用较弱,使填料更容易絮凝和结合胶含量减小,白炭黑的Payne效应比炭黑高。

3 结论

(1)随着炭黑N234用量增大,不添加白炭黑的胶料 $F_{\max}$ 增大,硫化速率差别不大,门尼粘度增大,门尼焦烧时间总体呈缩短趋势;密度、硬度和定伸应力提高,拉伸强度和回弹值降低,撕裂强度先提高后降低,耐磨性能明显提高,生热增大。炭黑用量不宜过大。

(2)在填料用量相当条件下,添加白炭黑的

表6 硫化胶的RPA温度扫描结果

项 目	A1配方	A2配方	A3配方	A4配方	A5配方	A6配方	A7配方	A8配方
80 ℃								
G'/kPa	1 169.36	914.90	975.30	1 049.18	1 110.26	1 225.71	1 292.82	1 374.24
$\tan\delta$	0.146	0.143	0.155	0.172	0.176	0.187	0.185	0.200
60 ℃								
G'/kPa	1 135.96	868.79	959.35	1 017.82	1 082.38	1 235.63	1 317.80	1 370.43
$\tan\delta$	0.161	0.161	0.173	0.191	0.197	0.209	0.206	0.223

表7 硫化胶的RPA应变扫描结果

项 目	A1配方	A2配方	A3配方	A4配方	A5配方	A6配方	A7配方	A8配方
0.50°								
G'/kPa	1 297.54	988.52	1 094.17	1 182.78	1 263.56	1 460.26	1 546.05	1 651.63
$\tan\delta$	0.193	0.184	0.196	0.226	0.235	0.236	0.238	0.252
1.00°								
G'/kPa	1 147.63	879.09	966.86	1 032.55	1 090.01	1 259.28	1 323.56	1 396.09
$\tan\delta$	0.172	0.169	0.177	0.200	0.208	0.210	0.215	0.230

表8 硫化胶的RPA频率扫描结果

项 目	A1配方	A2配方	A3配方	A4配方	A5配方	A6配方	A7配方	A8配方
G'/kPa	1 303.72	1 024.66	1 124.73	1 222.86	1 287.65	1 461.63	1 560.66	1 643.42
$\tan\delta$	0.184	0.190	0.188	0.216	0.227	0.222	0.229	0.243

注:频率为10 Hz。

胶料门尼粘度较小,门尼焦烧时间较短;撕裂强度和耐磨性能显著提高,生热明显降低。

(3)随着炭黑用量增大,不添加白炭黑的胶料 G' 和 $\tan\delta$ 总体提高。

(4)在一定炭黑用量范围内,胶料的生热变化较小。设计全钢载重子午线轮胎胎面胶配方时选择合适的炭黑用量很重要,应充分考虑炭黑用量对动态力学性能和生热的影响。总体来看,添加45份炭黑N234和10份白炭黑,能明显降低胎面胶滞后损失和生热。

参考文献:

[1] 高波. 充气轮胎配方设计 第9讲 轮胎胶料的动态力学性能与使用

性能[J]. 轮胎工业,1995,15(9):558-565.

[2] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续2)[J]. 轮胎工业,2000,20(12):737-744.

[3] 薛虎军. 充气轮胎配方设计 第10讲 轮胎的生热及其对寿命的影响[J]. 轮胎工业,1995,15(10):620-626.

[4] 杨坤民,陈福林,岑兰,等. 导热橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2005,52(2):118-123.

[5] 孙熙林,王伟. 炭黑聚集体填充橡胶的力学性能分析[J]. 橡胶工业,2018,65(2):146-150.

[6] 关兵峰,魏海捷,马国富,等. 炭黑填充橡胶补强机理研究的进展[J]. 特种橡胶制品,2010,31(2):60-64.

[7] 苏巨桥,赵中国,廖霞,等. 白炭黑填充丁苯橡胶复合体系的粘弹和加工性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(2):132-136.

[8] 王贵一. 用橡胶加工分析仪(RPA)研究白炭黑-硅烷填料系统[J]. 世界橡胶工业,2003,30(2):30-35.

收稿日期:2018-11-20

Effect of Carbon Black and Silica on Heat Build-up and Dynamic Mechanical Properties of Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

LI Zaiqin, LIU Qiang, SHAN Zhen, PEI Kun

(BAYI Rubber Co., Ltd, Zaozhuang 277800, China)

Abstract: Different amounts of carbon black N234 or carbon black/silica were added into the tread compound of truck and bus radial tire, and the effects of the amount of carbon black and the addition of silica on the properties of the tread compound were investigated. The results showed that, as the amount of carbon black N234 increased, $F_{\max}$ and Mooney viscosity of the compound without silica increased, Mooney scorch time was shortened, density, hardness and modulus of the cured compound increased, tensile strength and rebound value were reduced, tear strength was improved firstly and then went down, wear resistance was improved, and heat built-up increased. Therefore, the amount of carbon black should not be too high. When the total amount of fillers was kept the same, the Mooney viscosity of the compound with silica was lower, the Mooney scorch time was shorter, tear strength and wear resistance were improved obviously, and the heat build-up decreased. As the amount of the carbon black increased, the elastic modulus and loss factor of the compound without silica increased. Generally, the hysteresis loss and heat build-up of the compound with 45 phr carbon black N234 and 10 phr silica were low.

Key words: truck and bus radial tire; tread compound; carbon black; silica; heat build-up; dynamic mechanical property; wear resistance

欢迎参加“兴达杯”第10届全国橡胶工业用织物和骨架材料
技术研讨会征文活动