

# 高分散性白炭黑在绿色半钢子午线轮胎胎冠胶中的应用

闫平, 王伟, 闫双城, 刘震, 张延东

(赛轮股份有限公司, 山东 青岛 266550)

**摘要:**研究高分散性白炭黑产品在绿色半钢子午线轮胎胎冠胶中的应用。结果表明,对于充油乳聚丁苯橡胶(ESBR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胎冠胶,增大白炭黑用量,胶料的滞后损失明显降低;比表面积小、结构低的产品对胶料滚动阻力的降低效果更加明显;不同厂家及牌号的白炭黑产品对胶料的综合性能及滚动阻力降低效果略有差异。

**关键词:**高分散性白炭黑;绿色轮胎;半钢子午线轮胎;滚动阻力

2009年欧盟颁布了EC661/2009《欧盟汽车一般安全的型式认证要求》和EC1222/2009《有关燃油效率及其它基本参数的轮胎标签》,主要对轮胎滚动阻力、湿路面抓着性及道路通过噪声提出了要求。此法规的实施极大地促进了低滚动阻力、低噪声和抓着性能优良的轮胎的发展,有利于降低油耗、减少排放、保障车辆行驶安全。

对于半钢子午线轮胎而言,胎面对整个轮胎滚动阻力的影响大于50%。传统的乳聚丁苯橡胶(ESBR)虽能在一定程度上改善胎面的耐磨性和抗湿滑性,但由于ESBR自身分子链结构的缺陷,生热较大,从而不能满足绿色轮胎的发展需求。溶聚丁苯橡胶(SSBR)较窄的相对分子质量分布、较大的相对分子质量和优异的分子链特性使其滞后损失比ESBR低,但成本较高。综合考虑材料性能及成本,以ESBR/SSBR并用体系作为轮胎胎面胶主体材料,以白炭黑/炭黑并用体系作补强材料已成为相对低成本的绿色轮胎胎面胶配方的研究方向。

白炭黑可在保证胶料抗湿滑性能的基础上,有效降低胶料的滚动阻力,已成为低滚动阻力和高性能轿车子午线轮胎的主要补强剂,但传统白炭黑分散较差,对胶料的磨耗性能影响较大。为

了适应绿色轮胎快速发展对白炭黑的要求,白炭黑已发展了3代产品:第1代是传统或被称为“标准”的白炭黑品种;第2代被称为高分散性白炭黑(High Dispersible Silica,简称HDS)和易分散性白炭黑(Easy Dispersible Silica,简称EDS),高分散性白炭黑是一种具有较高分散性,且无粉尘的白炭黑产品,适用于绿色轮胎;第3代被称为独特结构的高分散性白炭黑,其分散性和补强性更好,目前处于研发和推广阶段。

本工作中所用白炭黑均为第2代HDS产品。

## 1 实验

### 1.1 原材料

环保充油ESBR,南通申华化学工业有限公司产品;充油SSBR,日本旭化成株式会社产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石油化工公司产品;高分散性高结构白炭黑a1和高分散性低结构白炭黑a2,国外知名A公司产品;高分散性高结构白炭黑b1和高分散性低结构白炭黑b2,国外知名B公司产品;高分散性高结构白炭黑c1和高分散性低结构白炭黑c2,国内C公司产品;其它均为橡胶工业通用原材料。

2种SBR的性能指标见表1,6种白炭黑的

表1 2种SBR性能指标

| 项 目               | 环保充油ESBR | 充油SSBR |
|-------------------|----------|--------|
| 苯乙烯含量/%           | 40.0     | 35.5   |
| 乙烯基含量/%           | —        | 40     |
| 门尼黏度[ML(1+4)100℃] | 52       | 53     |
| 充油类型              | TDAE     | SRAE   |
| 充油质量分数/%          | 37.5     | 37.5   |

性能指标见表2。

从性能指标看,白炭黑 a1,b1 和 c1 均为高比表面积产品,白炭黑 a2,b2 和 c2 均为低比表面积产品。

表2 6种白炭黑性能指标

| 项 目                                          | a1         | a2         | b1         | b2         | c1         | c2         |
|----------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 外观                                           | 微珠         | 微珠         | 颗粒         | 颗粒         | 微珠         | 微珠         |
| 氮吸附比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 145~180    | 100~130    | 155~195    | 100~130    | 160~180    | 110~130    |
| 水分含量/%                                       | $\leq 8.0$ | $\leq 6.0$ | $\leq 6.0$ | $\leq 6.8$ | $\leq 8.0$ | $\leq 8.0$ |
| pH 值                                         | 6.0~7.0    | 6.0~7.0    | 5.5~7.5    | 5.4~7.0    | 6.0~7.5    | 6.0~7.5    |

表3 试验配方

份

| 组 分          | 配方编号   |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|              | A      | A1     | B1     | B2     | B3     | C1     | C2     | C3     |
| ESBR/SSBR/BR | 129.63 | 129.63 | 129.63 | 129.63 | 129.63 | 129.63 | 129.63 | 129.63 |
| 白炭黑 a1       | 0      | 0      | 55.00  | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |
| 白炭黑 b1       | 0      | 0      | 0      | 55.00  | 0      | 0      | 0      | 0      |
| 白炭黑 c1       | 0      | 0      | 0      | 0      | 55.00  | 0      | 0      | 0      |
| 白炭黑 a2       | 38.60  | 0      | 0      | 0      | 0      | 55.00  | 0      | 0      |
| 白炭黑 b2       | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 55.00  | 0      |
| 白炭黑 c2       | 0      | 38.60  | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 55.00  |
| 硬质炭黑         | 31.00  | 31.00  | 15.00  | 15.00  | 15.00  | 15.00  | 15.00  | 15.00  |
| 活化剂          | 10.20  | 10.20  | 14.55  | 14.55  | 14.55  | 14.55  | 14.55  | 14.55  |
| 防老剂          | 6.25   | 6.25   | 7.00   | 7.00   | 7.00   | 7.00   | 7.00   | 7.00   |
| 硫黄           | 1.90   | 1.90   | 1.90   | 1.90   | 1.90   | 1.90   | 1.90   | 1.90   |
| 促进剂          | 2.50   | 2.50   | 2.80   | 2.80   | 2.80   | 2.80   | 2.80   | 2.80   |
| 合计           | 220.08 | 220.08 | 225.88 | 225.88 | 225.88 | 225.88 | 225.88 | 225.88 |

配方,相应也调整了硫化体系。B组配方均采用高比表面积白炭黑产品,C组配方均采用低比表面积白炭黑产品。

#### 1.4 试样制备

为保证白炭黑分散,所有试验配方胶料均在2.5 L 密炼机(转子转速  $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )中采用三段混炼工艺进行混炼。

#### 1.2 仪器和设备

2.5 L 密炼机,捷克 BUZULUK 公司产品;T2000 型电子拉力机,MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型无转子硫化仪和 RPA2000 橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

#### 1.3 配方

试验配方见表3。其中,配方A为成熟的低白炭黑用量胎冠胶配方,A1为用国产白炭黑等量替代进口白炭黑的参比配方;B组、C组配方均为增大白炭黑用量,并使用不同厂家及牌号白炭黑

一段混炼工艺:生胶 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 3/4 填料和小料 $\xrightarrow{120 \text{ s, 中间提压砵 2 次}}$ 排胶。  
剩余填料 $\xrightarrow{120 \text{ s, 中间提压砵 2 次}}$ 排胶。

二段混炼工艺:一段混炼胶 $\xrightarrow{150 \text{ s, 中间提压砵 2 次}}$ 压压砵 $\rightarrow$ 排胶。

终炼工艺:二段混炼胶和促进剂、硫黄 $\rightarrow$ 压

压砷<sup>120 s, 中间提压砷 2 次</sup>→排胶。

1.5 性能测试

胶料各项性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

混炼胶的加工性能和硫化特性见表 4。

表 4 混炼胶性能

| 项 目                  | A     | A1    | B1    | B2    | B3    | C1    | C2    | C3    |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]   | 38.0  | 38.1  | 40.1  | 40.7  | 37.6  | 35.3  | 33.3  | 33.5  |
| 门尼焦烧时间(127 ℃)/min    |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $t_5$ /min           | 10.2  | 10.3  | 14.4  | 14.9  | 14.0  | 11.9  | 12.1  | 13.6  |
| $t_{35}$ /min        | 13.2  | 13.5  | 22.5  | 23.4  | 21.9  | 18.8  | 17.5  | 19.9  |
| $t_{35}-t_5$ /min    | 3.0   | 3.2   | 8.1   | 8.5   | 7.9   | 6.9   | 5.4   | 6.3   |
| 硫化仪数据(160 ℃)         |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $M_L$ /(dN·m)        | 1.27  | 1.27  | 1.27  | 1.43  | 1.40  | 1.30  | 1.19  | 1.22  |
| $M_H$ /(dN·m)        | 11.57 | 11.78 | 12.63 | 12.47 | 12.89 | 12.82 | 13.06 | 12.49 |
| $t_{s2}$ /min        | 2.15  | 2.24  | 3.34  | 3.54  | 3.20  | 2.96  | 2.85  | 3.13  |
| $t_{10}$ /min        | 1.81  | 1.90  | 2.68  | 2.60  | 2.57  | 2.45  | 2.47  | 2.61  |
| $t_{50}$ /min        | 2.68  | 2.78  | 4.40  | 4.51  | 4.29  | 3.84  | 3.86  | 4.01  |
| $t_{90}$ /min        | 5.38  | 5.25  | 8.38  | 8.51  | 8.30  | 7.76  | 7.86  | 8.06  |
| $t_{90}-t_{10}$ /min | 3.57  | 3.35  | 5.70  | 5.91  | 5.73  | 5.31  | 5.39  | 5.45  |

从表 4 可以看出:A1 配方胶料的门尼黏度值、焦烧时间、 $M_H$  及正硫化时间与 A 配方胶料相比均无明显变化;B 组、C 组配方胶料的焦烧时间、正硫化时间与 A 配方胶料相比均有所延长, $M_H$  略有增大,这是因为 B 组、C 组配方中的白炭黑用量增大所致,白炭黑表面有比较强的吸附作用,对苯胺、甲醇等发生特效吸附,这种特效吸附作用会强烈地吸附促进剂,从而使胶料发生硫化延迟现象,B 组和 C 组配方胶料的促进剂用量虽有所增大,但尚未抵消吸附造成的硫化延迟;B 组配方与 C 组配方比较,B 组配方胶料抗焦烧性能均强于 C 组配方胶料,这是由于 B 组配方胶料所用的高比表面白炭黑的粒径更小,吸附作用更强。

2.2 硫化胶性能

硫化胶性能见表 5。可以看出:与 A 配方胶料相比,A1 配方胶料的硬度、拉伸强度、撕裂强度、回弹值、压缩生热性能均处于同一水平,无明显变化,耐磨性能有所降低,耐老化性能略有优势;B 组各配方胶料的硬度、拉伸强度、撕裂强度和回弹值基本一致,压缩生热较低,这说明其滞后损失有所降低,B1 配方胶料的 DIN 磨耗指数较大,B2 配方胶料的阿克隆磨耗量较小,但大于 A

配方胶料;C 组各配方胶料的拉伸强度和撕裂强度基本一致,但与 B 组配方及 A 配方胶料相比均有所降低,这是由于低比表面白炭黑粒径较大、比表面积较小,结构度较低,其补强性能不如高比表面白炭黑所致;但就 C 组配方胶料磨耗性能而言,C1 配方胶料 DIN 磨耗指数最大,C3 配方胶料阿克隆磨耗量最小,老化后各配方胶料 DIN 磨耗性能基本一致,而 C3 配方胶料阿克隆磨耗量仍较小;C 组配方胶料的回弹性能、压缩生热性能均优于 B 组配方,但与 A 配方胶料相比,其温升平均降低 3 ℃ 以上,老化后最高降低 6.6 ℃,这说明胶料的滞后损失明显降低,即滚动阻力明显减小;从 B 组和 C 组配方胶料综合性能来看,采用低比表面白炭黑的 C 组配方胶料的滚动阻力降低更加明显;从不同厂家白炭黑对比来看,国外知名 A 公司的白炭黑产品在降低滚动阻力的同时其胶料的 DIN 磨耗指数较大,国内 C 公司白炭黑产品降低滚动阻力的效果最佳,而国外知名 B 公司白炭黑胶料性能的平衡性较好;另外,国产低比表面积 C2 白炭黑产品胶料的生热最低,老化前后的阿克隆磨耗量较小,但 DIN 磨耗指数也较小,在路况较优的条件下其综合性能较有优势。

表5 硫化胶性能

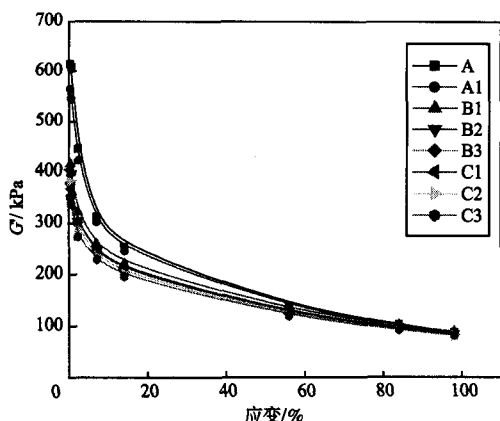
| 项 目                        | A    |      | A1   |      | B1   |      | B2   |      | B3   |      | C1   |      | C2   |      | C3   |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 硫化时间 (168 ℃)/min           | 15   | 20   | 15   | 20   | 15   | 20   | 15   | 20   | 15   | 20   | 15   | 20   | 15   | 20   | 15   | 20   |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 61   | 60   | 59   | 60   | 61   | 62   | 60   | 60   | 60   | 60   | 63   | 62   | 63   | 61   | 61   | 60   |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.4  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.2  | 2.3  | 2.1  | 2.0  | 2.1  | 2.2  | 2.5  | 2.6  | 2.5  | 2.6  | 2.3  | 2.3  |
| 200%定伸应力/MPa               | 6.6  | 6.7  | 6.7  | 6.8  | 5.8  | 5.9  | 5.0  | 4.9  | 5.2  | 5.5  | 6.6  | 6.8  | 6.8  | 6.6  | 6.2  | 6.2  |
| 300%定伸应力/MPa               | 11.4 | 11.5 | 11.4 | 11.6 | 10.4 | 10.5 | 9.9  | 9.5  | 9.5  | 10.0 | 11.3 | 11.7 | 11.8 | 11.8 | 10.8 | 10.8 |
| 拉伸强度/MPa                   | 19.7 | 18.8 | 18.4 | 18.4 | 19.4 | 20.5 | 20.0 | 20.0 | 19.9 | 20.1 | 17.4 | 17.8 | 17.0 | 16.9 | 16.4 | 17.5 |
| 拉断伸长率/%                    | 423  | 433  | 406  | 419  | 480  | 519  | 589  | 592  | 530  | 585  | 416  | 422  | 406  | 416  | 416  | 414  |
| 回弹值/%                      | 25   |      | 25   |      | 24   |      | 25   |      | 24   |      | 25   |      | 26   |      | 26   |      |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 53   |      | 49   |      | 47   |      | 49   |      | 52   |      | 46   |      | 48   |      | 45   |      |
| DIN 磨耗指数/%                 | 98   |      | 94   |      | 96   |      | 92   |      | 90   |      | 95   |      | 94   |      | 91   |      |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.12 |      | 0.15 |      | 0.15 |      | 0.13 |      | 0.15 |      | 0.14 |      | 0.15 |      | 0.13 |      |
| 压缩生热/℃                     | 28.1 |      | 28.4 |      | 27.5 |      | 27.2 |      | 26.1 |      | 25.1 |      | 24.8 |      | 24.2 |      |
| 100 ℃×72 h 老化后             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 66   |      | 66   |      | 66   |      | 65   |      | 67   |      | 65   |      | 66   |      | 64   |      |
| 拉伸强度/MPa                   | 16.2 |      | 16.5 |      | 17.2 |      | 16.9 |      | 16.3 |      | 16.5 |      | 14.1 |      | 14.1 |      |
| 拉断伸长率/%                    | 324  |      | 332  |      | 342  |      | 362  |      | 342  |      | 310  |      | 271  |      | 295  |      |
| 回弹值/%                      | 27   |      | 27   |      | 28   |      | 29   |      | 28   |      | 28   |      | 29   |      | 30   |      |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 48   |      | 51   |      | 54   |      | 50   |      | 48   |      | 47   |      | 48   |      | 52   |      |
| DIN 磨耗指数/%                 | 86   |      | 86   |      | 85   |      | 84   |      | 86   |      | 83   |      | 83   |      | 82   |      |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.14 |      | 0.15 |      | 0.14 |      | 0.14 |      | 0.16 |      | 0.16 |      | 0.14 |      | 0.13 |      |
| 压缩生热/℃                     | 31.0 |      | 31.8 |      | 27.7 |      | 27.0 |      | 25.6 |      | 25.4 |      | 25.2 |      | 24.4 |      |

## 2.3 加工工艺性能

### 2.3.1 未硫化胶 RPA2000 橡胶加工分析仪扫描分析

#### 2.3.1.1 未硫化胶小应变扫描

未硫化胶应变扫描储能模量( $G'$ )曲线见图1(温度 60 ℃, 频率 0.33 Hz)。Panye 效应原理表明, 未硫化胶小应变条件下的 $G'$ 与填料团聚附近

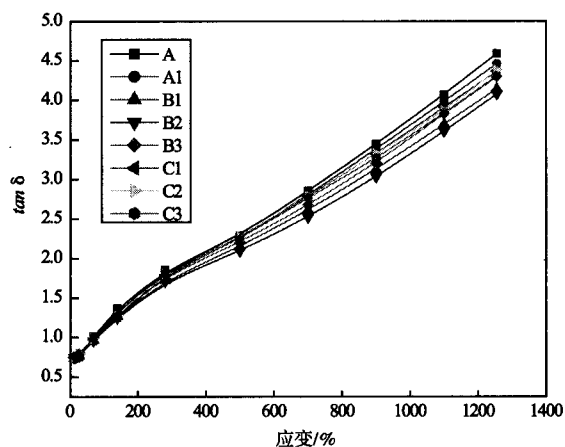
图1 未硫化胶应变扫描  $G'$  曲线

弱物理键的破坏相关。在小应变条件下, 填料之间的作用力首先被破坏, 这种作用力越大,  $G'$  越大, 填料分散越不好。从图1来看, A1 配方胶料的  $G'$  曲线与 A 配方胶料吻合性很好, 这说明填料在胶料中的分散效果基本相当; B 组和 C 组配方胶料  $G'$  曲线吻合性亦较好, 相同应变下 C 组配方胶料的  $G'$  均略低于 B 组, 这是因为高比表面的白炭黑粒径更小, 更易团聚。总的来说, B 组和 C 组配方胶料的混炼效果相差不大, 填料在胶料中的分散效果基本相当。

#### 2.3.1.2 未硫化胶大应变扫描

未硫化胶应变扫描损耗因子( $\tan\delta$ )曲线见图2(温度 60 ℃, 频率 0.33 Hz)。

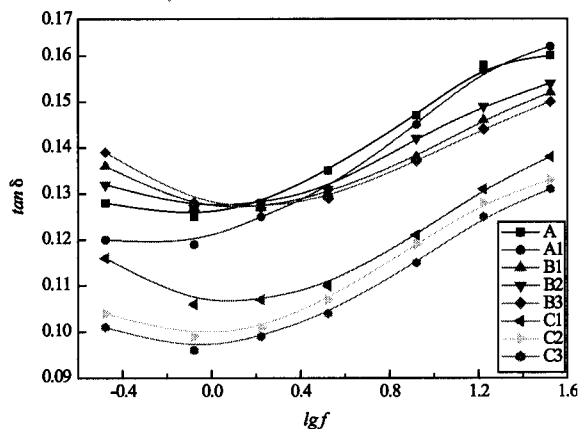
研究认为, 胶料的加工工艺性能可用未硫化胶大应变条件下的  $\tan\delta$  来表征,  $\tan\delta$  越大, 胶料的加工工艺性能越好。从图2来看, A1 配方胶料的  $\tan\delta$  曲线与 A 配方胶料基本吻合, 其加工工艺性能与 A 配方胶料无明显差异; B 组和 C 组配方胶料的  $\tan\delta$  曲线较为一致, 但略有差异, 从整体

图2 未硫化胶应变扫描  $\tan\delta$  曲线

来看,C组配方胶料的加工工艺性能均略优于B组配方胶料,这可能是由于C组配方所用的低比表面黑比B组配方所用的高比表面白炭黑容易分散,团聚效果相对较弱所致。

### 2.3.2 硫化胶 RPA2000 橡胶加工分析仪扫描分析

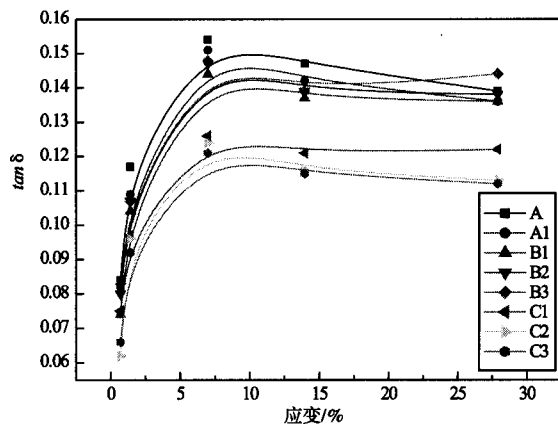
硫化胶频率扫描  $\tan\delta$  曲线见图3(温度60℃,应变13.97%)。

图3 硫化胶频率扫描  $\tan\delta$  曲线

硫化胶的滚动阻力与橡胶在60℃时的  $\tan\delta$  具有很好的相关性。60℃的  $\tan\delta$  值越小,硫化胶的生热越低,滚动阻力越小。从图3来看,A1配方胶料的  $\tan\delta$  曲线与A配方胶料较为接近,在中低频区A1配方胶料略有优势;B组和C组配方胶料的  $\tan\delta$  整体小于A配方胶料,且C组配方胶料减小幅度更为显著;与A配方胶料相比,在16.67 Hz频区,B组配方胶料的  $\tan\delta$  平均减

小7%左右,C组配方胶料的  $\tan\delta$  减小幅度高达19%。同组配方胶料相比可以看出,B组和C组配方胶料的  $\tan\delta$  曲线均较为接近,上下均差在2%左右,其中国内产品均表现较好。

硫化胶应变扫描  $\tan\delta$  曲线见图4(温度60℃,频率10 Hz)。

图4 硫化胶应变扫描  $\tan\delta$  曲线

应变扫描曲线与频率扫描曲线规律基本一致,只是B3配方胶料在大应变区域  $\tan\delta$  值出现了上扬,这可能与胶料与填料之间的结合程度有关。

### 3 结论

(1)使用国产高分散性低比表面积白炭黑产品等量替代国外A公司同类产品后,胶料的加工工艺性能和硫化胶综合性能无明显变化,滚动阻力略有降低。

(2)保持主体材料不变,增大白炭黑用量,胶料的滚动阻力会明显降低,但耐磨性有一定损失,国内外不同厂家产品在二者的平衡上有所差异。

(3)比表面积相对较低的白炭黑产品对胶料滚动阻力的降低效果更为明显。

▲云南农垦集团以独资、联合等形式在老挝开垦种植橡胶树4533万多 $\text{m}^2$ ,带动当地农户种植橡胶树6667万 $\text{m}^2$ ,并投资1100多万元建成老挝规模最大、技术最先进的橡胶加工厂。另外,云南农垦集团还在缅甸种植橡胶树5607万 $\text{m}^2$ ,为做强天然橡胶产业打下了基础。 明月