

低滞后炭黑 DZ13 对胎面胶物理性能及疲劳破坏行为的影响

孙学红¹, 刘从伟², 张 萍¹

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 青岛中化新材料实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用以天然橡胶(NR)、NR/顺丁橡胶(BR)和 NR/BR/溶聚丁苯橡胶(SSBR)为基体的轮胎胎面胶配方, 研究低滞后炭黑 DZ13 对 3 种硫化胶物理性能和疲劳破坏行为的影响。结果表明:低滞后炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后,NR,NR/BR 和 NR/BR/SSBR 硫化胶的物理性能变化规律相似,即定伸应力略有增大、拉伸伸长率和撕裂强度减小;耐磨性能、耐压缩疲劳性能和耐割口增长性能的变化依赖于基体橡胶;其中 NR/BR 硫化胶的屈挠疲劳次数提高,但疲劳破坏界面的微观形貌更加粗糙。

关键词:低滞后炭黑;胎面胶;物理性能;微观形貌;疲劳破坏行为

中图分类号:TQ332.4/.1/.2;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)08-0453-06

橡胶及其补强填充体系是影响轮胎性能的两大大主要材料^[1]。轮胎技术向低滚动阻力、高牵引性、良好耐磨和耐久性能开发的目标促进了新品种炭黑的开发和应用,高结构炭黑、转化炭黑等新品种炭黑相继研制成功,克服了传统炭黑在改善轮胎性能“魔三角”的限制,提高了轮胎的综合性能^[2]。轮胎的破坏类型包括机械破坏、热破坏和疲劳破坏,实际使用中主要为疲劳破坏和热破坏。轮胎的疲劳破坏和热破坏均与轮胎所用材料的疲劳特性和生热特性关系密切^[3-5]。

本工作以胎面胶配方为基础,研究低滞后炭黑 DZ13(以下简称炭黑 DZ13)部分替代炭黑 N234 对胎面胶物理性能和耐屈挠疲劳性能的影响,探讨疲劳破坏机理,以期炭黑 DZ13 在高性能轮胎胎面胶中的应用提供理论数据。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号 SIR20[#],印度尼西亚产

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51103077);青岛科技大学引进人才科研启动基金资助项目

作者简介:孙学红(1972—),女,山东招远人,青岛科技大学讲师,博士,主要从事高分子材料结构、性能及加工应用研究工作。

品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,中国石化齐鲁股份有限公司产品;溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号 Buna VSL 5025-1,德国朗盛公司产品;炭黑 DZ13,中橡集团炭黑工业研究设计院产品;炭黑 N234,美国卡博特化工有限公司产品;沉淀法白炭黑,确成硅化学股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方组分及用量 份

组 分	配方编号					
	A1 [#]	A2 [#]	B1 [#]	B2 [#]	C1 [#]	C2 [#]
NR	100	100	100	50	50	50
BR	0	0	50	50	30	30
SSBR	0	0	0	0	20	20
炭黑 N234	45	22.5	45	22.5	45	22.5
炭黑 DZ13	0	22.5	0	22.5	0	22.5

注:配方其余组分和用量为白炭黑 10,偶联剂 Si69 0.8,氧化锌 4,硬脂酸 2,增塑剂 5,硫黄 1.3,促进剂 NOBS 1.3,其他 6.8。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;HS-100T-FTMQ-ZRT 型硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪、GT-7016-AR 型气压自动冲片机、GOTECH AI-7000M 型电子拉力试

验机、GT-7012-A 型阿克隆磨耗试验机和 GT-7011-D 型屈挠试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂产品;厚度计,上海化工机械四厂产品;EKT-2002 GF 型压缩疲劳试验机,中国台湾晔中科技有限公司产品;GSM-6700 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

将 NR 置于开炼机上先塑炼包辊(B1[#]和 B2[#]配方再加入 BR,C1[#]和 C2[#]配方再加入 BR 和 SBR),然后依次加入白炭黑、偶联剂 Si69、小料、1/2 炭黑、增塑剂以及剩余的 1/2 炭黑,混入后左右 3/4 处各割刀 6 次,再加入硫黄和促进剂,混入后迅速左右 3/4 处各割刀 2 次,薄通 6 次下片。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 147℃×*t*₉₀(A1[#],A2[#],B1[#],B2[#],C1[#]和 C2[#]配方试样的 *t*₉₀分别为 31.92,29.30,42.75,39.20,41.28 和 40.15 min)。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定;撕裂性能按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定,采用直角形试样。

1.5.2 耐压缩疲劳性能

采用压缩疲劳试验机按 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》测定压缩疲劳性能,试样规格为 Φ18 mm×25 mm,温度 55℃,频率 30 Hz,负荷 1.0 MPa。

1.5.3 耐屈挠性能

采用屈挠试验机按 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》测定耐屈挠性能。

1.5.4 SEM 分析

采用 SEM 观察硫化胶屈挠破坏界面的微观结构并拍照。

2 结果与讨论

2.1 理化性质

炭黑 DZ13 和 N234 的理化分析结果如表 2 所示。

表 2 炭黑 DZ13 和 N234 的理化分析结果

项 目	炭黑 DZ13	炭黑 N234
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	78	120
DBP 吸收值×10 ⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹)	125	125
压缩 DBP 吸收值×10 ⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹)	96	103
着色强度/%	89	124

从表 2 可以看出,炭黑 DZ13 的理化性质与炭黑 N234 基本相当。但炭黑 DZ13 具有较高的表面活性以及较宽的聚集体直径分布。

2.2 物理性能

炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号					
	A1 [#]	A2 [#]	B1 [#]	B2 [#]	C1 [#]	C2 [#]
邵尔 A 型硬度/度	66	67	66	65	66	67
100%定伸应力/MPa	1.9	2.0	1.6	1.6	1.6	1.7
300%定伸应力/MPa	8.8	9.5	6.1	6.4	6.1	6.9
拉伸强度/MPa	22.4	22.8	19.3	19.6	19.1	20.3
拉断伸长率/%	641	614	730	727	782	716
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	96	80	80	77	85	80
回弹值/%	31	32	42	44	35	34

从表 3 可以看出,炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后,NR,NR/BR 和 NR/BR/SSBR 硫化胶的各项物理性能变化幅度不同,但变化趋势相同,均为定伸应力增大、拉断伸长率和撕裂强度减小,邵尔 A 型硬度、拉伸强度和回弹值变化不大。这说明炭黑 DZ13 的补强性与炭黑 N234 相近。

分析认为,炭黑 DZ13 具有较高的表面结构和表面活性,其与橡胶的结合力较大,提高了硫化胶的定伸应力。硫化胶撕裂强度的影响因素比较复杂,通常硫化胶达到最大撕裂强度的网络密度稍低于最大拉伸强度对应的网络密度,同时补强剂的分散性及与橡胶的结合状态也是主要影响因素,炭黑 DZ13 较宽的聚集体粒径分散特性及其较高的表面活性可能对硫化胶的撕裂强度不利。

2.3 耐磨性能

炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化胶耐磨性能的影响如图 1 所示。

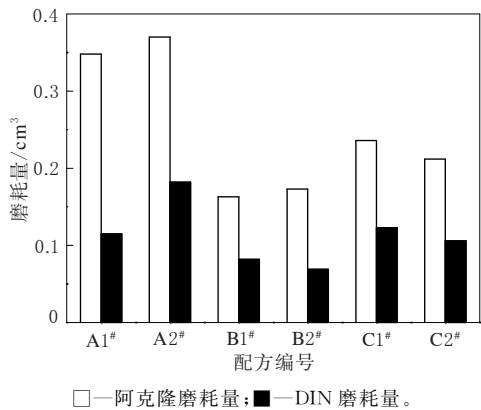


图 1 炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化胶耐磨性能的影响

从图 1 可以看出:当补强剂相同时,NR 硫化胶的耐磨性能最差,NR/BR 硫化胶最好,NR/BR/SSBR 硫化胶次之;炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后对不同硫化胶耐磨性能的影响规律不同,NR 硫化胶的耐磨性能下降,NR/BR/SSBR 硫化胶提高,而 NR/BR 硫化胶的阿克隆磨耗量增大,DIN 磨耗量减小,但变化幅度均不大。这说明在胎面胶配方中添加炭黑 DZ13 需考虑基体橡胶的影响。

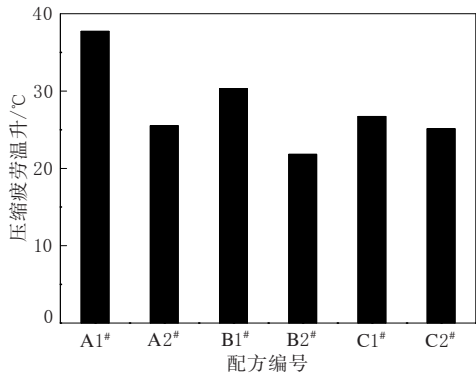
2.4 耐压缩疲劳性能

低滞后炭黑的突出特点是可降低胶料的生热^[6]。炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化胶压缩疲劳温升和永久变形的影响如图 2 所示。

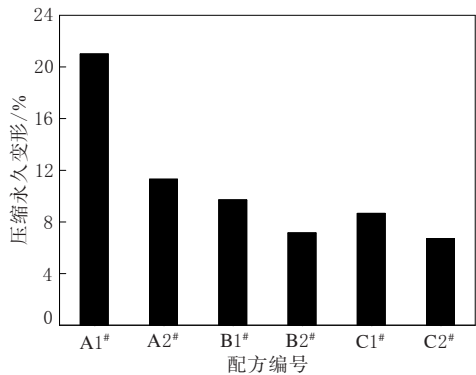
从图 2 可以看出,炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后,3 种硫化胶的压缩疲劳温升和永久变形均减小,耐压缩疲劳性能提高。压缩疲劳温升和永久变形的降幅与基体有关,未添加炭黑 DZ13 的硫化胶压缩疲劳温升和永久变形越大,添加炭黑 DZ13 后降幅越大,即 NR 硫化胶的降幅最大,NR/BR/SSBR 硫化胶降幅最小。这说明如果基体橡胶本身具有较低的生热,添加炭黑 DZ13 则达不到明显降低生热的目的。

2.5 耐屈挠性能

炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化



(a) 压缩疲劳温升



(b) 压缩永久变形

图 2 炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化胶耐压缩疲劳性能的影响

胶屈挠割口长度的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后,NR 硫化胶的屈挠割口增长减小,NR/BR 和 NR/BR/SSBR 硫化胶的屈挠割口增长增大。说明炭黑 DZ13 对胎面胶屈挠割口增长的影响

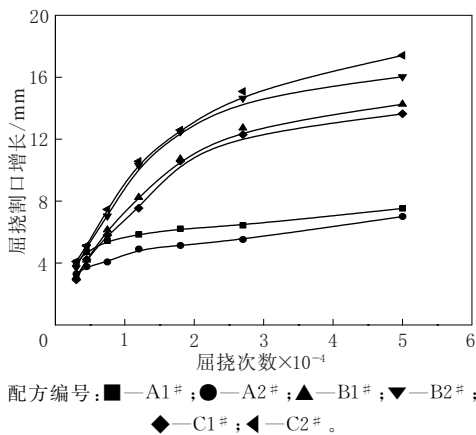


图 3 炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 对 3 种硫化胶屈挠割口增长的影响

响与基体橡胶有关。为了全面考察炭黑 DZ13 对胎面胶屈挠疲劳行为的影响,后续研究均以 NR/BR 硫化胶(B1[#]和 B2[#]配方试样)为基础。

B1[#]和 B2[#]配方试样屈挠裂口为 1 级时的屈挠次数分别为 8.1×10^4 和 119.2×10^4 , 屈挠裂口达到 6 级时的屈挠次数分别为 233.8×10^4 和 236.8×10^4 。可以看出,炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后,明显提高了 NR/BR 硫化胶达到同等龟裂程度的屈挠次数。屈挠次数的变化趋势与屈挠割口增长相反,这是因为硫化胶的屈挠龟裂寿命与其压缩疲劳温升有关,B2[#]配方试样的压缩疲劳温升较小,在温度相对较低的屈挠过程中其性能下降较慢,屈挠龟裂寿命延长;而耐割口增长性能则由硫化胶的撕裂强度控制,B2[#]配方试样的撕裂强度较小,裂口一旦产生,硫化胶的屈挠割口增长加大,提高胶料的撕裂强度有助于提高其耐割口增长性能。

2.6 微观形貌

B1[#]和 B2[#]配方试样 6 级屈挠破坏后的数码照片如图 4 所示。

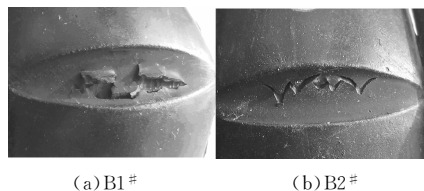
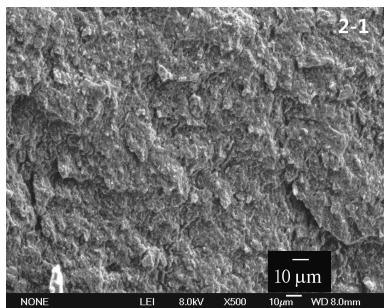


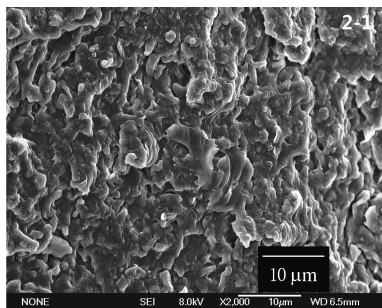
图 4 B1[#]和 B2[#]配方试样 6 级屈挠破坏后的数码照片

从图 4 可以看出:B1[#]和 B2[#]配方试样的裂纹均以锯齿形层状剥离状态发展,B1[#]配方试样的锯齿宽度较大,锯齿呈方形,没有尖锐的齿尖,且剥离锯齿厚度较大;B2[#]配方试样单片锯齿的面积和厚度较小,且剥离锯齿有明显的尖锐齿尖。

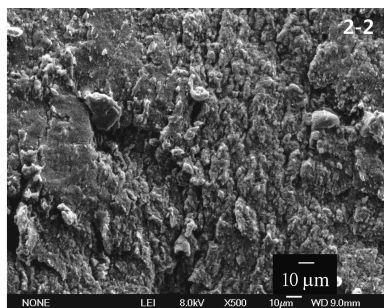
B1[#]和 B2[#]配方试样 6 级屈挠龟裂剥离表面和裂口断面的 SEM 照片分别如图 5 和 6 所示。



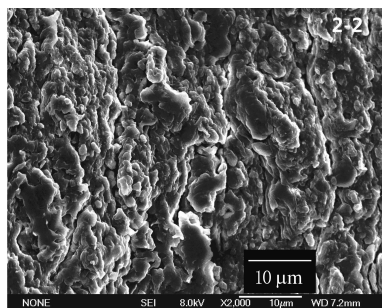
(a) B1[#] (放大 500 倍)



(b) B1[#] (放大 2 000 倍)



(c) B2[#] (放大 500 倍)



(d) B2[#] (放大 2 000 倍)

图 5 B1[#]和 B2[#]配方试样 6 级屈挠破坏后剥离表面的 SEM 照片

从图 5 可以看出:B1[#]配方试样的龟裂剥离表面相对较平整,剥离层面的方向性不明显,剥离表面呈均匀的小叶片状结构;与 B1[#]配方试样相比,B2[#]配方试样的龟裂剥离表面较粗糙,剥离表面呈有一定方向性的沟壑状,沟壑的长度方向与

终裂纹的扩展方向一致,但与锯齿状裂纹的剥离方向相垂直。

分析认为,B2[#]配方试样在周期屈挠形变作用下滞后和内部生热较低,硫化胶性能下降速度较慢,因此其屈挠龟裂寿命较长。形变过程中分

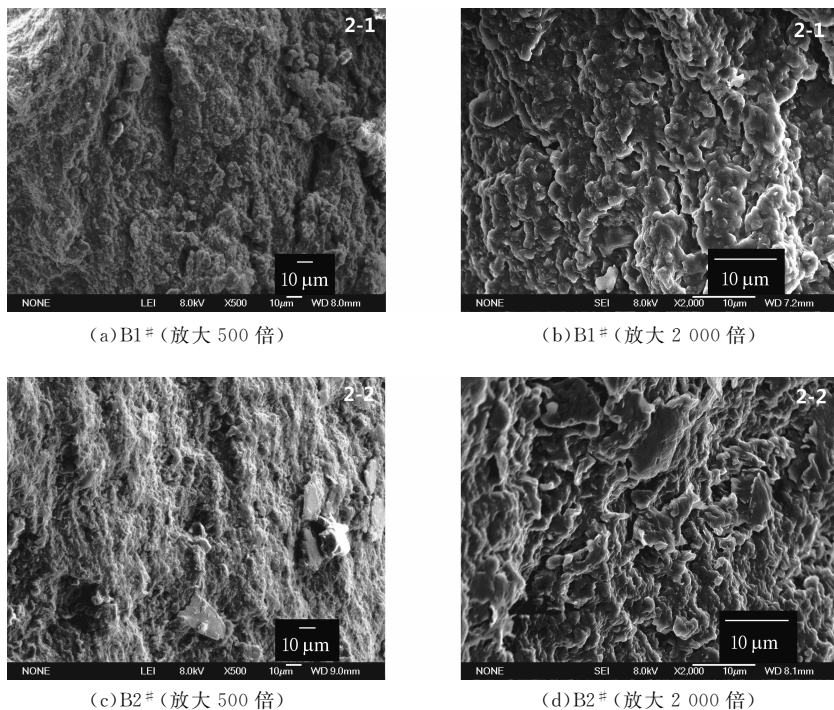


图 6 B1[#] 和 B2[#] 配方试样 6 级屈挠破坏后龟裂裂口断面的 SEM 照片

子链段随外力作用方向运动并进行有序调整,屈挠作用产生各向异性现象,屈挠受力方向上分子链受到的应力较大,化学键破坏几率较大,硫化胶强度下降,一旦产生微裂纹则裂纹扩展速度较快,且裂纹的扩展呈现沟壑状的不均匀状态。B1[#] 配方试样与补强剂的结合力稍低,且滞后损失大、压缩疲劳温升高,在较短的屈挠疲劳寿命下即产生微裂纹,缓解和分散了周期性弯曲应力,分子链在屈挠变形方向上的有序调整及降解程度较低,因此裂纹扩展速度较慢且方向性不明显,剥离表面微观形态呈现均匀的叶片状结构。

从图 6 可以看出,B1[#] 和 B2[#] 配方试样屈挠破坏后龟裂裂口断面均呈条纹状,条纹的长度方向与终裂纹的横向扩展方向平行,与其纵向扩展方向垂直。这说明屈挠过程中裂纹深度的扩展是通过层状锯齿形剥离损伤的逐渐演变。B1[#] 配方试样的龟裂裂口断面较平整均匀,B2[#] 配方试样较粗糙。NR/BR 硫化胶 6 级屈挠龟裂裂口断面与剥离表面(见图 5)的规律相似。

3 结论

(1)以炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后,NR,NR/BR 和 NR/BR/SSBR 硫化胶各项物理

性能变化幅度不同,但变化趋势相同,均为定伸应力增大,拉断伸长率和撕裂强度减小,邵尔 A 型硬度、拉伸强度和回弹值变化不大。

(2)在胎面胶配方中添加炭黑 DZ13 需考虑基体橡胶的影响。以炭黑 DZ13 部分替代炭黑 N234 后,NR 硫化胶的耐压缩疲劳性能提高,耐磨性能下降;NR/BR 硫化胶的耐压缩疲劳性能提高;NR/BR/SSBR 硫化胶的耐磨性能和耐压缩疲劳性能提高。

(3)添加炭黑 DZ13 的 NR/BR 硫化胶的耐割口增长性能下降,屈挠裂口为 1 级和 6 级的屈挠次数提高,但屈挠破坏后的微观形貌更粗糙。

参考文献:

- [1] Panenka R. 降低轮胎生热——轮胎工业正在应对的一项挑战[J]. 张学山,译. 轮胎工业,2003,23(3):141-146.
- [2] 李汉堂. 补强填充剂的发展及其在轮胎中的应用[J]. 中国橡胶,2007,23(4):11-18.
- [3] 何志刚,周孔亢,应世洲,等. 轮胎疲劳失效研究综述[J]. 机械工程学报,2009,45(3):76-83.
- [4] Legorju K, Bathias C. Fatigue Initiation and Propagation in Natural and Synthetic Rubbers[J]. International Journal of Fatigue,2004,24(2):85-92.
- [5] 冯希金. 轮胎疲劳寿命研究的进展[J]. 橡胶科技市场,2005,

3(6):8-12.

面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2006, 26(5): 276-279.

[6] 林浩, 赵冬梅, 程安仁, 等. 低滞后炭黑 DZ-13 在载重轮胎胎

收稿日期: 2012-02-14

Effect of Low Hysteresis Carbon Black DZ13 on Physical Properties and Fatigue Failure Behavior of Tread Compound

SUN Xue-hong¹, LIU Cong-wei², ZHANG Ping¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Zhonghua New Materials Laboratory, Qingdao 266042, China)

Abstract: The low hysteresis carbon black DZ13 was used to replace part of carbon black N234 in the tread compounds based on NR, NR/BR and NR/BR/SSBR, and the effect of DZ13 on the physical properties and fatigue failure behavior of the vulcanizates was investigated. The results showed that, the physical property change of three vulcanizates was similar, i. e., the modulus increased slightly, elongation at break and tear strength decreased. The change in wear resistance, compression fatigue property and cut growth resistance depended on the rubber matrix type. For NR/BR vulcanizate, the flex property was improved, but the morphology of failure interface was rougher.

Key words: low hysteresis carbon black; tread compound; physical property; morphology; fatigue failure behavior

固特异 Eagle F1 轮胎达到性能目标

中图分类号: TQ336.1+6; F270 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www. moderntire-dealer.com) 2012 年 5 月 14 日报道:

固特异最近发布的 Eagle F1 非对称花纹全天候轮胎(见图 1)采用 TredLock 技术, 胎面微花纹沟可提高湿牵引性能, 牵引齿可加强雪地牵引性能。



图 1 Eagle F1 轮胎

固特异的轿车和轻型载重轮胎技术项目经理 Tim Lovell 称, 固特异在开发新轮胎产品时, 首先提出性能目标。Eagle F1 非对称花纹轮胎的目标包括胎面磨损部位的强度、干燥操纵性

能、湿操纵性能、湿牵引性能、干牵引性能、雪地牵引性能、冰面制动性能、乘坐舒适性及噪声。

Lovell 称, 该产品在公司位于得克萨斯州圣安吉洛的试验场进行了湿、干燥操纵性能和行驶牵引性能试验, 并在公司位于俄亥俄州阿克隆的试验场进行了大量雪地性能试验。

Lovell 称, 为了获得兼顾胎面耐磨性能的平衡性能, 他的技术开发团队提出了非对称花纹。为了保持操纵性能, 他们还将目光转向光滑的赛车轮胎的轮廓。实际上赛车轮胎的胎肩刚度比胎侧高一些。尽管全天候轮胎的刚度达不到赛车轮胎的水平, 但却可以抓住其轮廓特点, 优化操纵和转向响应。

Lovell 的技术开发团队还开发了采用功能性聚合物提高性能的专用胎面胶料。为了平衡操纵性能和全天候使用能力, 他们设计了干燥操纵和全天候两种不同的胎面区域。

将于 2012 年 7 月正式推出的 Eagle F1 非对称花纹轮胎有 72 405 km 胎面寿命保证, 用作原配胎, 有 W 和 Y 两个速度级别共 36 个规格。

(吴秀兰摘译 田军涛校)