

高性能轮胎用橡胶复合材料应用理论研究进展

游长江,贾德民,赵旭升,宁凯军

(华南理工大学材料科学与工程学院,广东广州 510641)

摘要:综述了高性能轮胎用橡胶复合材料应用理论的研究进展,重点介绍了高性能轮胎用橡胶在应用理论基础与理想模型、新型材料的开发、炭黑和白炭黑的补强、短纤维-橡胶复合材料的应用等方面的一些研究进展。

关键词:高性能轮胎;橡胶;炭黑;白炭黑;短纤维;复合材料

中图分类号:U463.341⁺6 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8171(2000)07-0387-09

汽车工业与高速公路的飞速发展使轮胎成为产量最大、技术水平最高的高分子制品之一,但能源消耗的日趋增大与交通安全事故的增加等问题也与轮胎有关。针对这些问题,90年代以来,国外大型轮胎公司竞相开发具有节能、减少污染、高速、安全、耐用等优异综合性能的高性能子午线轮胎,其中最典型的轮胎称为绿色轮胎(或节能轮胎、环保轮胎、安全轮胎等)。这类高性能轮胎的最大特点是同时具有低滚动阻力、高抗湿滑性及高耐磨性等优异综合性能。

高性能轮胎在很大程度上涉及到轮胎用橡胶及其复合材料的合成、制备、改性、结构与性能的应用基础研究,这也是当前子午线轮胎的研究开发热点和发展方向。本文重点论述高性能轮胎用橡胶及其复合材料的某些应用基础理论问题。

1 高性能轮胎用橡胶的应用基础理论研究

滚动阻力、抗湿滑性及耐磨性被称为是轮胎“三大行驶性能”,它们之间通常是相互影响、相互制约的。要求既降低轮胎滚动阻力又不损害湿抓着性及耐磨性,是长期以来轮胎工业面

临的重大研究课题之一。由于耐磨性能可以通过轮胎设计加以改善,因此近年来研究的重点是轮胎的滚动阻力和湿抓着性,尤其是两者之间的平衡^[1]。

1.1 理论基础与理想模型

轮胎的滚动阻力和湿抓着性是相互矛盾的。为降低轮胎的滚动阻力,要求胎面材料的滞后小和玻璃化温度 T_g 低;为提高湿抓着性,则要求胎面胶的滞后大。采用传统的配合剂和配合技术来降低胎面胶的滚动阻力,会使湿抓着性和磨损性能受到损害,无法使三者同时得到改善。国外许多学者通过大量研究,已从理论上找到这一问题的解决办法。Bond R等^[2]的研究表明,控制滚动阻力的温度和频率与控制湿抓着性的温度和频率不同:滚动阻力通常产生于低频(< 120 Hz),而湿抓着性则与高频($50 \sim 100$ MHz)有关。因此,要获得低滚动阻力和良好的湿抓着性,胎面胶在低频下应有小的损耗因子($\tan \delta$),而在高频下应有大的 $\tan \delta$ 。根据时温等效原理,滚动阻力对应着 $1 \sim 110$ Hz频率下 $50 \sim 70$ 时的 $\tan \delta$,而湿抓着性则对应着相同频率下 $-20 \sim +20$ 时的 $\tan \delta$ 。

图1是SBR胎面胶的 $\tan \delta$ - 曲线及其对应的性能^[3]。在低于 T_g 时,材料失去弹性,据此可预示胎面胶的低温性能及其在冬季使用的适应程度。 T_g 的高低还可反映磨损性能的优劣程度。 $0 \sim 30$ 范围内的 $\tan \delta$ 值可作为滑

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59933060);广东省自然科学基金资助项目(960324)

作者简介:游长江(1951-),男,广东云浮人,华南理工大学材料科学与工程学院副教授,长期从事高分子改性与复合材料的教学与科研工作。

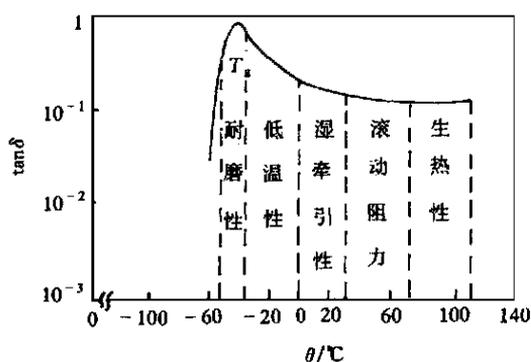


图1 SBR1500胎面胶的 $\tan \delta$ - 曲线对应的性能行为,特别是湿滑行行为的表征。30~70范围内的 $\tan \delta$ 值表示滚动阻力的大小。70以上的 $\tan \delta$ 值则表示生热行为,可用来估计轮胎早期热降解及其能达到的应力极限。

图2是用于轮胎的几种通用橡胶的 $\tan \delta$ - 曲线。

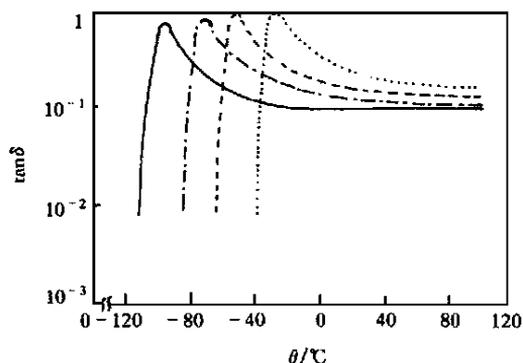


图2 几种通用橡胶的 $\tan \delta$ - 曲线

—BR; - - - NR; ---SBR1500;SBR1516。

均添加50份炭黑N339

从图2可以看出几种通用橡胶具有不同的性能。

(1) BR

BR的 T_g 低,接近 -100°C ,耐磨性好,适用于冬用轮胎;30以上时 $\tan \delta$ 值小,说明滚动阻力小,生热行为优良;常温时 $\tan \delta$ 值小,即湿抓着性不足。

(2) NR

NR的 T_g 约为 -70°C ,低温性能、耐磨性不及BR,滚动阻力及生热行为同BR接近,但湿抓着性比BR好。

(3) SBR1500(苯乙烯质量分数为0.25)

SBR1500的 T_g 向高温方向偏移,耐磨性及低温性能变差,滚动阻力及生热行为都不及NR和BR,但0~30时的 $\tan \delta$ 值增大,表明湿抓着性明显提高。

(4) SBR1516(苯乙烯质量分数为0.40)

由于分子链运动受阻,SBR1516的 T_g 进一步升高,低温性能及耐磨性能进一步下降,同时滚动阻力进一步增大并导致出现临界生热行为,但0~30时的阻尼性能优异,故具有优越的刹车性能。

以上分析表明,以现有的通用橡胶为基础,要使它们同时满足轮胎的多种重要性能要求是不可能的。因此必须开发新的轮胎用橡胶。

图3是Nordsiek KH提出的胎面胶理想曲线模型^[3]。这种理想的胎面胶曲线兼有各种通用橡胶的优点,弥补了各自的缺点,同时满足了胎面胶的低温性能、湿抓着性和滚动阻力的要求。

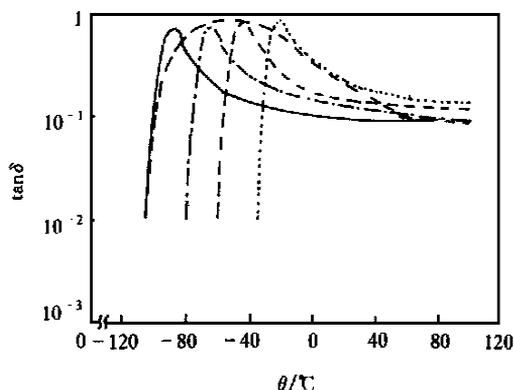


图3 胎面胶的理想 $\tan \delta$ - 曲线

注同图2

若能合成一种聚合物,使其 $\tan \delta$ 满足这一假想曲线,该聚合物必然具有优良的综合性能。各种配合剂对 $\tan \delta$ 曲线也有较大影响,但曲线的特征形状主要由橡胶材料的结构参数决定。例如,增大炭黑用量使曲线向高温方向发生平移, T_g 升高,湿抓着性得到改善,但低温性能及滚动阻力等其它性能会受到损害。

1.2 “集成橡胶”概念

Nordsiek KH^[3]在胎面胶理想 $\tan \delta$ - 曲线的基础上进一步提出了“集成橡胶”(“Integral rubber”)概念(见图4)。图中, $\tan \delta$ - 曲线划分

成许多条曲线,其中每条曲线分别对应着一种 T_g 发生连续变化的聚合物,其结构单元可以通过现代溶液聚合技术(如锂催化体系)而得到,然后按照特定比例“集成”,得到一种新的具有预期性能的橡胶。这种橡胶兼有大量不同 T_g 值的不同结构,因而具有多种聚合物的综合性能。这类聚合物的典型特征是具有特定排列的多嵌段序列结构,柔性强的链段使橡胶具有优异的低温性能,同时降低了滚动阻力和改善了耐磨性;刚性强的链段增大了轮胎的湿抓着性,提高了行驶安全性。这种具有特殊结构及多个 T_g 的新型橡胶称为“集成橡胶”。

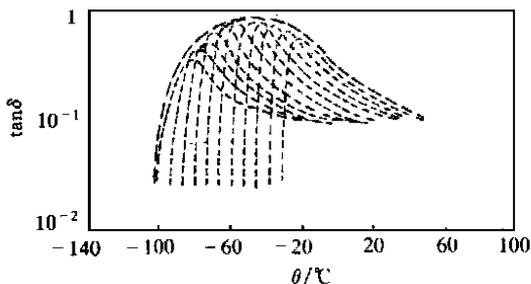


图4 “集成橡胶”概念

根据“集成橡胶”概念,后继研究者 Dunn J R^[4]指出,理想胎面胶的 $\tan \delta$ 应在 0 时具有最大值,以获得良好的湿抓着性;在 60 时应具有最小值,以获得低的滚动阻力;而且在 -75 附近应有较高的 $\tan \delta$ 值,以获得较好的耐磨性。

1.3 轮胎用新型橡胶的开发

为开发新型胎面胶以满足高性能子午线轮胎的要求,人们进行了多方面的尝试和努力,并取得了一些可喜的成果。相继开发的一些新型胎面用橡胶如下。

1.3.1 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)

SIBR 是美国固特异轮胎和橡胶公司于 1990 年开发的组成及微观结构可控的优良胎面材料^[5]。SIBR 大分子链由特定的不同链段组成,具有多个 T_g 和宽范围的阻尼峰值,因此具有 Nordsiek K H 所提出的胎面胶理想模型的特征:低温性能好,常温抓着性优良、滚动阻力小,高温下热行为好,故 SIBR 有着“集成橡胶”之称。SIBR 的开发成功,是人们利用高分子设

计和计算机模拟技术开发新型胎面材料的成功实例,它有着良好的应用前景。

1.3.2 环氧化天然橡胶(ENR)和充油天然橡胶(OENR)

Baker C S L 等^[6]曾系统地研究了 3 种不同环氧化程度的 ENR (ENR-50, ENR-25 和 ENR-10) 的性能,发现 NR 经过环氧化后,其耐油性能、气密性和湿抓着性可同时得到改善。当填充白炭黑后,胶料滚动阻力降低。特别是 ENR-25,其滚动阻力小于 NR,湿抓着性优于充油丁苯橡胶(OESBR),是一种性能优良的胎面材料。另外,ENR 的 T_g 随环氧化程度的增加而呈线性提高,这对于并用 ENR 来改善胎面胶的综合性能具有重要意义。

近十几年来,有关 ENR 及其共混物的研究相当活跃。已有专利介绍在胎面胶中并用 ENR 可同时提高冲击回弹性、抗湿滑性和耐磨性能。

Terakawa K^[7]研究了含 HMDA(六亚甲基二胺)的 ENR 硫化胶的性能,并与乳聚丁苯橡胶(E-SBR)/NR 并用胶(并用比 60/40)进行了对比,发现前者在 -10 时的 $\tan \delta$ 值(0.513)比后者的 $\tan \delta$ 值(0.231)提高了一倍多,而 70 时的 $\tan \delta$ 值(0.070)却只有后者 $\tan \delta$ 值(0.135)的近约一半,说明 ENR 能大大提高湿抓着性和降低滚动阻力,适于胎面胶应用。

随着全天候轮胎的出现,要求轮胎不仅具有优良的干湿路面抓着性能,而且在冬季使用时也具有有良好的冰面牵引性能。Newell R 等^[1]的研究表明,以 OENR 部分替代 OESBR 时,不仅可以较大幅度地降低滚动阻力,而且也能使冰面抓着性能同时得到提高(以 25%~50%的 OENR 替代 OESBR 时,对湿牵引性能无不利影响)。因此,OENR 是全天候轮胎的一种优质材料。

1.3.3 乙烯基聚丁二烯橡胶(ViBR)

用于胎面胶的 ViBR 包括中乙烯基 BR (MVBR)和高乙烯基 BR (HVBR)。美国早就采用 MVBR(乙烯基质量分数为 0.40~0.50)替代 OESBR 以达到降低轮胎滚动阻力、节省燃料的目的^[8]。但是,乙烯基质量分数为 0.60~0.80

的 HVBR 更受重视,当它与 NR 及 SBR 并用时,胎面胶的综合性能优越。

Ueda A 等^[9]对 HVBR 的结构和性能进行了研究,结果表明乙烯基质量分数为 0.70 的 HVBR 具有低生热、低滚动阻力和高抗湿滑性的特点,适用于胎面胶。

Yoshilka A 等^[10]研究了 HVBR 及其共混物的结构及物理性能,发现 HVBR 高温下的弹性大,特别是当乙烯基质量分数为 0.70 左右时,其湿抓着性最佳,在与 BR 及高顺式 1,4-异戊二烯共混时,共混物表现出较好的弹性、滚动阻力和湿抓着性三者的综合平衡。

Cargani L 等^[11]合成了不同中低乙烯基质量分数(0.12, 0.28, 0.39, 0.52)的 BR,并与 HVBR 的抗湿滑性和滚动阻力特性做了比较,结果表明乙烯基质量分数为 0.72 的 HVBR 能更好地平衡滚动阻力和湿抓着性。近年来国外不少专利都是利用 HVBR 能较好地平衡滚动阻力和抗湿滑性这一特点来制备高性能轮胎胎面胶。

1.3.4 新型溶聚丁苯橡胶(S-SBR)

近十几年来,新型 S-SBR 的合成与改性成为胎面胶开发的热点之一。1985 年,日本首先报道了微观结构和相对分子质量可控的 S-SBR。Ohshima N^[12]报道了以四氯化锡终止的 S-SBR,通过引入 Sn—C 键,特别是在聚合物链末端引入 Sn—丁二烯键,可以使这种橡胶在不损失力学性能的同时,明显地改善抗湿滑性和降低滚动阻力。Fujimaki T^[13]进一步证实,用四氯化锡终止的 S-SBR 制作的新轮胎滚动阻力比 E-SBR 轮胎下降近 30%,湿抓着性和耐磨性分别提高 3%和 10%。Tsutsumi F 等^[14]比较了 4 种偶联剂(二乙烯基苯、二乙基己二酸酯、四氯化硅及四氯化锡)偶联的 S-SBR 的粘弹性及力学性能,并使用¹³C-NMR(核磁共振)谱表征了锡偶联的 S-SBR 的结构。结果表明,偶联剂四氯化锡的偶联效果最好;同时,聚合物链末端的 Sn—C 键中,Sn—丁二烯键的形成比 Sn—苯乙烯的形成更能有效地降低滞后性。

近年来,S-SBR 的改性仍比较活跃。Kitagawai Y 等^[15]在 S-SBR 的基础上引入新的结构

单元 1-丁烯,开发出一种更能节油的高性能新型聚合物(SVA-1)。这种新的结构单元是通过聚丁二烯链段上的 1,2-乙烯基单元进行选择性的氢化反应而得到的。据称该聚合物的硫化胶具有迄今最为出色的粘弹性,即高温下的 tan 值极小,而低温下的 tan 值较大,因此它是高性能轮胎胎面胶的理想材料。这种新型 S-SBR 目前已由日本亚洲化学工业公司研制成功,并能在现有的工厂进行生产。

1.3.5 3,4-异戊橡胶(3,4-IR)

3,4-IR 是为提高轮胎的湿抓着性能而开发的。理论上,提高轮胎的湿抓着性能有两种办法:一是使聚合物具有多个相互重叠的 T_g ,以满足“集成橡胶”模型;二是并用 T_g 较高的聚合物,使共混物成为具有两相的不相容体系,其动态性能损耗峰正好落在湿抓着性所要求的温度区间。湿抓着力的大小主要取决于轮胎与路面的摩擦力,而摩擦力主要取决于滞后损失,因此轮胎的牵引性能受胎面胶 T_g 的影响。在湿路面上,胎面胶的湿抓着性能与所用橡胶的 T_g 成正比,因此并用 T_g 较高的橡胶能改善胎面胶的湿抓着性。由于胎面胶的湿抓着性能随其 T_g 的升高而提高,3,4-IR 的 T_g 为 -10℃,与其并用可以明显提高胎面胶的湿抓着性能。Nord-siek K H 等^[16]将 3,4-IR 加入 SBR1712 中,研究了并用胶的湿抓着性、滚动阻力及耐磨性能,结果表明加入 20 份 3,4-IR 时,共混物的湿抓着性和其它性能达到最佳平衡,他们还指出 3,4-IR 最好能形成单独的相畴(domains)。

1.3.6 卤化丁基橡胶(HIIR)

HIIR 多用于气密层胶料,但以少量并用于胎面胶时,可提高胎面胶的某些重要性能。在 BR/IR 中并用氯化丁基橡胶(CIIR),可使轮胎在干、湿沥青路面上的抗湿滑性能分别提高 15%和 25%。溴化丁基橡胶(BIIR)/E-SBR 并用胶料的 tan δ 曲线^[17]表明,随着 BIIR 用量的增大,胶料 T_g 区域的阻尼峰变宽。因此,在改善抗湿滑性和降低滚动阻力方面,使用通用橡胶与 BIIR 并用可获得有效的平衡。Fusco J V 等^[17]指出,并用 10%~30%CIIR 或 BIIR 的胎面胶,可大幅度提高湿抓着性而略微或不增大

滚动阻力,但其磨耗性能有时下降也很大。

2 炭黑和白炭黑补强

胎面胶的配方中不可避免地要加入补强材料来补强。橡胶补强材料主要有炭黑、白炭黑以及它们的混合物。炭黑和白炭黑的补强作用是由比表面积和结构所决定的。补强材料的表面活性可以假设由表面能 s 表示:

$$s = s^d + s^{sp} \quad (1)$$

式中, s^d 为表面能色散组分, s^{sp} 为表面能极性组分。白炭黑的 s^d 比炭黑低得多,而 s^{sp} 却比炭黑高得多。因此,炭黑比白炭黑更能与非极性或低极性的聚合物形成强的吸附键。而白炭黑具有强的自身相互作用的倾向。当填充量大时,聚集体之间的距离短,炭黑形成弱的网络,而白炭黑形成较强和较稳定的网络。

补强材料与聚合物基体之间以及补强材料本身之间的相互作用影响其对弹性体的补强效果。补强材料将橡胶分子物理吸附在粒子表面,或者使橡胶分子进入粒子的空隙中,导致了弹性体分子的部分固定和补强材料体积的表现增加,反过来,从流体效应方面提高了胶料的粘度和模量。

2.1 新型炭黑的开发和炭黑的改性

由于白炭黑在降低滚动阻力以及其它方面具有优势,炭黑这种传统的补强材料正经受着新的挑战。炭黑生产商一方面通过开发新型的、具有某些物理性能的炭黑材料以收复和巩固炭黑原有的市场;而另一方面,因为炭黑的表面主要是碳,其它碳氢化合物和含氧基团所占表面的比例很小,所以轮胎制造商及科学工作者通过提高炭黑的表面活性(表面能)使之能直接与橡胶反应,或对炭黑进行偶联改性,或优化配方来使含炭黑硫化胶具有合适的性能。目前,炭黑的价格毕竟低于白炭黑,市场竞争还取决于经济杠杆。

Freund B 等^[18]使用一种新型转化炭黑(inversion black)作为补强材料用于胎面胶,这种炭黑具有超高比表面积和结构以及更不规则的表面形态。研究发现,与传统的 ASTM 炭黑填充胶料比较,使用这种新型炭黑后,胎面胶的滚动

阻力(对应于 60 时的 $\tan \delta$)降低而同时使胶料原有的湿抓着性(对应于 0 时的 $\tan \delta$)得到保持。由于这种炭黑价格适中,而且在胎面胶中的应用不需要重新调整配方和混炼工艺,有望替代当前广泛使用的 ASTM 炭黑用于高性能轮胎。

Gonzalez L 等^[19]使用叠氮对氨基苯磺酰(Amine-BSA)作为一种新型炭黑和橡胶的偶联剂。研究表明,在使用这种偶联剂后,降低了胎面胶的滚动阻力,提高了湿抓着力,同时使橡胶的 T_g 向高温方向移动,从而降低了磨耗损失,提高了胶料的弹性和模量。

卡博特公司^[20]的“Ecoblack”双相炭黑也有了重大突破,这种炭黑本身之间的作用大大改善了橡胶胶料的动态性能、抗湿滑性和抗冰雪性,使所制轮胎适用于较高速行驶。另一种炭黑“Chemblack”的粒子表面具有特殊的有机化合物,它可起到偶联剂的作用,使橡胶具有良好的撕裂性能,特别适用于轻型载重轮胎和越野轮胎。

二硝基二胺类偶联剂是近年来继硅烷类和钛酸酯偶联剂后发现的又一类较好的偶联剂。用它改性的炭黑能有效地改善硫化胶的动态性能。

2.2 白炭黑的改性及其在胎面胶中的应用

近年来,由于公众环保意识的增强以及各国政府相应法规的出台,轮胎工业面临着新的挑战。因此,降低轮胎滚动阻力以及车辆燃油消耗和尾气对大气的污染,已经成为轮胎工业必须解决的问题。

在这种背景下,白炭黑成为人们关注的焦点。白炭黑在降低滚动阻力方面的优势,使这种非炭黑补强材料在轮胎中的应用正在不断增加,也使炭黑作为主要补强材料用于胎面胶中的地位受到日益严重的挑战。在冬用轮胎和高性能轿车轮胎胎面胶中,沉淀法白炭黑已经替代炭黑成为主要的补强材料。

2.2.1 白炭黑的表面化学

白炭黑表面有一层硅氧烷和硅醇基团。在高温下,白炭黑表面的硅醇基团会与混炼胶的一些化学基团反应。表面积大的白炭黑的硅醇

基团对混炼胶的反应,特别是对含硫胶料的反应影响很大,因为大多数用于硫黄硫化体系的促进剂都含有胺基团。硅醇与促进剂中胺基之间反应,会消耗胶料中的促进剂,从而减慢了硫化速率,降低了硫化的交联强度。硅醇与促进剂中胺基之间相互作用的大小随促进剂中胺基团的活性而变化。克服这种影响的一种方法是增大促进剂用量,或使用强胺,如六亚甲基四胺、六甲氧基甲基蜜胺、三乙醇胺等。

硅醇基团与锌离子反应在白炭黑填充硫黄硫化胶料中的影响是不可忽略的。氧化锌和硬脂酸之间生成的中间体硬脂酸锌在硫黄硫化体系中是重要的组分。位于白炭黑粒子表面的活性硅醇与硬脂酸锌反应,会消耗部分硬脂酸锌,降低硫化速率。

为避免白炭黑与锌反应,在混合时应尽可能迟一些时间加入氧化锌以缩短白炭黑与锌的反应时间。早期加入氧化锌会使硫化速率减慢,锌与硅醇的反应使粘度降低,这可能是由于减弱了白炭黑粒子互相连接形成强的白炭黑网络趋向所致。有时在胶料中早期加入其它金属离子如镁,可把锌与硅醇反应的影响减小。

胍类促进剂与白炭黑有强的相互作用,既可降低白炭黑胶料的粘度,又可起促进剂作用。许多含白炭黑的配方都把二苯胍(DPG)或二邻甲苯基胍(DOTG)作为硫化体系的一部分。

Wang M J 等^[21]的研究发现白炭黑和炭黑具有不同的化学性质,炭黑与橡胶的相互作用比白炭黑与橡胶的相互作用强,而炭黑间的相互作用比白炭黑间的相互作用弱。

Li Y B 等^[22]还发现当白炭黑被橡胶浸润后,白炭黑趋于以六元环的形式聚集在一起。但通过控制白炭黑的混合过程,可改变白炭黑的结构,从而得到所期望的性能。

几种橡胶基体和白炭黑相互作用的研究表明,有机官能团和白炭黑相互作用大小按以下顺序递减:腈基、苯环、双键^[23]。极性橡胶(如NBR)和白炭黑的相互作用要比非极性橡胶(如NR)和白炭黑的相互作用大得多。

2.2.2 白炭黑的改性

虽然用白炭黑与炭黑并用来补强轮胎胎面

胶,可以明显改善胶料的撕裂强度,并能抑制胎面胶老化龟裂的扩展,防止胎面产生裂口和裂纹,但是,这种胶料的耐磨性稍差,扯断永久变形和生热大。在实际生产过程中,白炭黑必须经过改性后才能弥补其胶料性能的不足。

硅烷偶联剂能有效地改善白炭黑的表面化学性质。硅烷与白炭黑表面的硅醇反应获得强键,它有一个官能团在硫化时与橡胶连接,在白炭黑与聚合物之间起偶联作用。硅烷化后的白炭黑的表面能色散组分 γ_s^d 值低于未改性的白炭黑,而极性组分 γ_s^p 值很小,可以忽略不计。这一效果大大阻碍白炭黑网络的生成,改善了白炭黑的补强效果。

有几种硅烷偶联剂,如硫代氰基硅烷(Si264)和四硫醚硅烷(Si69)等通常用于非炭黑填充的硫黄硫化胶料。偶联剂中的甲氧基和乙氧基在反应的过程中与白炭黑表面上的硅醇基团反应形成强键。

Mandal S K 等^[24]的研究发现许多硫代磷酰基有机物可以和白炭黑发生反应,在白炭黑填充NR中产生异丙醇,从而形成了白炭黑和橡胶的分子桥Si—O—P,这些化合物的行为类似于硅烷偶联剂。

偶联剂中的硫官能团在硫化过程中与硫黄和促进剂反应,并与聚合物链形成硫键(硫链长度由存在的硫黄量所决定)。含其它官能团如氯、氨基、乙烯基、甲基丙烯基或环氧基的硅烷主要用于非硫黄硫化体系。这些官能团要求适合硫化的体系,才能在硫化过程中与聚合物的键合达到最佳效果。

Ou Y C 等^[25]研究了烷基化白炭黑对橡胶补强效果的影响,发现白炭黑烷基化后提高了其和橡胶基体的相容性,更容易在NR和SBR中分散,所得硫化胶具有更小的 $\tan \delta$ 。

2.2.3 白炭黑在胎面胶中的应用

沉淀法白炭黑在大型轮胎胎面胶中应用,可改善轮胎的外观和在劣质路面上的耐磨性。

据Wolff S^[26]报道,在使用偶联剂的情况下,加20份沉淀法白炭黑和40份炭黑N332的胎面胶胶料可降低滚动阻力9%,而耐磨性能和湿牵引性只有很小的改变。

与具有相同硬度和耐磨性的炭黑填充胶料比较,胎面胶中加有沉淀法白炭黑可改善胎面的抗裂口增长性及撕裂强度。

与其它橡胶比较,白炭黑比较容易与 ENR-50(环氧化率 50%)混合,并取得很好的补强效果。

Ahmad A^[27]的研究表明,用加入沉淀法白炭黑的 SBR/BR 并用胶料所制轿车轮胎胎面胶的滚动阻力降低 50%,而其干、湿牵引性没有明显改变。

Evans L R 等^[28]介绍了一种超高补强沉淀法白炭黑,这种白炭黑用于胎面胶有以下优点:在不使用偶联剂时,胎面胶的滚动阻力降低,冰面牵引性能提高。而使用偶联剂后,可延长胶料焦烧和固化时间,提高撕裂强度、扯断伸长率、抗裂口增长性、硬度和 300%定伸应力而不影响 \tan 值。

硅烷偶联剂改性的白炭黑可用于低滚动阻力的绿色轮胎,以降低车辆的燃油消耗。硅烷偶联剂改性白炭黑填充胎面胶与炭黑填充胎面胶的比较见表 1^[29]。

表 1 普通胎面胶与绿色轮胎胎面胶的比较

项 目	1 号 试样	2 号 试样	3 号 试样	4 号 试样
组分用量/份				
E-SBR(牌号 1500)	100	100	0	0
S-SBR(高乙烯质 量分数)	0	0	70	70
BR(1,4-顺式结构质 量分数为 0.96)	0	0	30	30
炭黑 N234	80	0	80	0
白炭黑 VN3CR	0	80	0	80
偶联剂 X50S (50%TESPT)	0	12.8	0	12.8
芳烃油	36	36	36	36
氧化锌	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CBS	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DPG	0	2	0	2
DIN 磨耗指数	70	82	100	97
\tan (0°)	0.39	0.38	0.46	0.43
\tan (60°)	0.28	0.18	0.27	0.14

从表 1 可以看出,与 1 号试样相比,加入硅烷偶联剂改性白炭黑的 4 号试样的耐磨性差一

些,但其 60°下 \tan 值降低了 35%,从而大大降低了滚动阻力。

3 短纤维-橡胶复合材料(SFRC)

国内外一些公司曾研究过短纤维填充轮胎胎面胶的性能^[30,31],如美国为了改善矿山用越野轮胎的耐久性,曾将孟山都公司的预处理纤维素短纤维(TCF)应用于越野轮胎胎面胶中,据称其用量仅为 2.5 份便大大改善了抗撕裂性能,降低了裂口增长速率和疲劳温升,提高了抗崩花掉块能力和耐磨性,延长了使用寿命。研究表明配合使用 7 份白炭黑,效果更佳。

原则上,预处理短纤维可用于工程机械轮胎,也可用于普通轮胎;可用于子午线轮胎,也可用于斜交轮胎;按轮胎部件分可用于胎面,也可用于胎侧和胎圈等。

SFRC 把橡胶的柔性与纤维的刚性有机地结合起来,使之既保持橡胶独特的高弹性,又兼具低伸长下高模量的特点。它的短纤维分散、粘合、界面结构、取向形态、流变行为、动态性能和补强机理等均有其复杂和独特之处。其力学性能主要由短纤维的长径比、用量、取向状态、短纤维在橡胶基质中的分散以及与基质的粘合状况等 5 个因素决定。短纤维要经过预处理以提高它在基质中的分散程度、混炼过程中的长度保持率,增进它与基质之间的粘合。

在 SFRC 中,短纤维与橡胶基质之间的界面存在一定强度和厚度的界面层,导致 SFRC 性能发生变化,其原因主要是由短纤维半径增大(R)所造成。根据复合材料力学,对于 SFRC,垂直于短纤维取向方向的储能模量(E_T)与短纤维体积分数的关系符合 Halpin-Tsai 方程,经推导和由试验测得不同体积分数时 SFRC 的 E_T 和 E_m (橡胶基质的储能模量),以 $(E_T/E_m)/(E_T/E_m+2)$ 对体积分数作图,求出直线斜率,进而求出 R 。研究表明,预处理短纤维的 SFRC 的 R 比未经预处理的短纤维的 SFRC 大得多,而且随温度的升高, R 下降,这可能是由于界面层软化甚至破坏所致。

研究表明,短纤维的取向对轮胎的性能有很大的影响,也是降低生热的关键,应当引起足

够的重视。

短纤维取向(排列)有3种可能:径向取向,即短纤维沿轮胎半径方向取向,垂直于路面;周向取向,即短纤维环绕轮胎圆周方向取向;轴向取向,即短纤维沿轮胎轴向取向,也就是垂直于周向取向。3种取向均可降低滚动阻力10%~17%。其中,径向取向既可提高耐磨性,大大降低胎面生热量,又可使轮胎有较高的横向刚度,改善驾驶的灵活性。但是,应当指出,由于用短纤维取代了部分炭黑,使炭黑用量有所减小,有可能会影响胎面对地面,特别是湿路面的抓着力。可采用双层结构胎面解决这个问题:顶层胎面用普通胎面胶,底层则用短纤维径向取向的胎面胶。

一般来说,短纤维通过压延机沿胶料流动方向取向,然后根据上述要求使短纤维在外胎部件中呈轴向、周向或径向取向。

如要呈轴向取向排列,则把短纤维增强的压延胶片沿压延方向按轮胎部件所要求的宽度裁切,然后将裁切的胶片在平面上转动90°,再贴合成型即可。

如要呈径向取向排列,则把短纤维增强的胶片沿压延方向按胎面断面形状冲切,然后向上翻转90°,再把这些胶片贴合成型成所需长度的胎面胶。这样制成的外胎,其胎面中的短纤维就沿轮胎半径方向取向而垂直于路面。

如短纤维使用和取向得当,则可能开发出质量小、滚动阻力低、安全、舒适、驾驶灵活稳定的轮胎,并有可能开发出适应目前我国运输业经常超载要求的轮胎。

参考文献:

[1] Newell R, Wallace. Oil extend natural rubber in passenger tire treads [J]. *Kauts. Gummi Kunstst.*, 1992, 45(5): 380-389.

[2] Bond R, Morton G F, Krol L H. A tailor-made polymer for tire applications [J]. *Polymer*, 1984, 25(1): 132-140.

[3] Nordsiek K H. The "integral rubber" concept—an approach to an ideal tire tread rubber [J]. *Kauts. Gummi Kunstst.*, 1985, 38(3): 178-185.

[4] Dunn J R. 轮胎性能的发展趋向要求述评 [J]. 吴秀兰摘译. *轮胎工业*, 1994, 14(2): 15-21.

[5] Halasa A, Gross B, Hsu B, *et al.* SIBR for high performance tires [J]. *European Rubber Journal*, 1990, 172(6): 35-38.

[6] Baker C S L, Gelling I R, Newell R. Epoxidized natural rubber [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1985, 58(1): 67-85.

[7] Terakawa K. The application to tire tread of epoxidized NR/di-amine vulcanizates [A]. In: *IRC'95. Japan*: 330-331.

[8] Marwede G W. 欧洲轮胎用合成橡胶的现状 [J]. 孔祥臻摘译. *轮胎工业*, 1994, 14(7): 35-44.

[9] Ueda A, Watanabe H, Akita S. 新开发的高乙烯基丁二烯橡胶的结构和性能 [A]. 秦怀德摘译. In: *IRC'85. Kyoto*: 199-201.

[10] Yoshilka A, Komuro K, Ueda A, *et al.* Structure and physical properties of high-vinyl polybutadiene rubber and their blends [J]. *Pure Application Chemical*, 1986, 53(12): 1 697-1 706.

[11] Gargani L, DePonti P, Bruzzone M. High vinyl polybutadiene dynamic properties [J]. *Kauts. Gummi Kunstst.*, 1987, 40(10): 935-937.

[12] Ohshima N. 以锡化合物终止的溶聚丁苯橡胶. 聚合物设计 [A]. 秦怀德摘译. In: *IRC'85. Kyoto*: 178-179.

[13] Fujimaki T. 以锡化合物终止的溶聚丁苯橡胶. 在轮胎上的应用 [A]. 秦怀德摘译. In: *IRC'85. Kyoto*: 184-185.

[14] Tsutsumi F, Sakakibara M, Ohshima N. Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with Tin compounds [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1990, 63(1): 8-22.

[15] Kitagawai Y, Saito A, Nakafutami Y, *et al.* New technology polymer for tire [A]. In: *IRC'95. Japan*: 402-403.

[16] Nordsiek K H, Wölpers J. High T_g polyisoprenes for superior wet grip tire treads [J]. *Kauts. Gummi Kunstst.*, 1990, 43(9): 755-760.

[17] Fusco J V, Power K W, Wang H C. Bromo XP-50, brominated poly(isobutylene-co- β -methylstyrene): synthesis, functionalization and application [A]. In: *IRC'92. Beijing*: 103-104.

[18] Freund B, Forster F. Low rolling resistance tread compounds [J]. *Kauts. Gummi Kunstst.*, 1996, 49(11): 774-784.

[19] Gonzalez L, Rodriguez A, Debenito J I, *et al.* A new carbon black-rubber coupling agent to improve wet grip and rolling resistance of tires [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, 69(2): 266-272.

[20] White L. Silica use spurs black change [J]. *European Rubber Journal*, 1998, 180(1): 21-23.

[21] Wang M J, Wolff S. Filler-elastomer interactions. Part I: silica surface energies and interactions with model compounds [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1991, 64(4): 559-576.

[22] Li Y B, Wang M J, Zhang T, *et al.* Study on dispersion morphology of silica in rubber [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, 67(4): 693-699.

[23] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Dynamic properties of carbon-black-filled vulcanizates and shift factors [J]. *Kauts. Gummi Kunstst.*, 1995, 48(2): 82-87.

[24] Mandal S K, Basu D K. Reactive compounds for effective utilization

- tion of silica [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67 (4) :672-686.
- [25] Ou Y C, Yu Z Z. Effects of alkylation of silica filler on rubber reinforcement [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67 (5) :834-844.
- [26] Wolff S. Silica-based tread compound: background and performance [A]. Tyre Tech. '93, No. 10.
- [27] Ahmad A. Energy saving tire with silica-rich tread [P]. USA, USP 4 519 430. 1985.
- [28] Evans L R, Waddell W H. Ultra-high reinforcing precipitated silica for tire and rubber applications [J]. Kauts. Gummi Kunstst., 1995, 48(10) :718-723.
- [29] Byers J T. Silane coupling agents for enhanced silica performance [J]. Rubber World, 1998, 218(6) :38-47.
- [30] Rijpkema B A. The use of short fibers to reduce the rolling resistance of tires [J]. Kauts. Gummi Kunstst., 1994, 47(10) :748-752.
- [31] Kikuchi N. Tires made of short fiber reinforced rubber [J]. Rubber World, 1996, 214(3) :31-32.

收稿日期:2000-01-13

Progress in applied theory study of rubber composite materials for performance tire

YOU Chang-jiang, JIA De-min, ZHAO Xu-sheng, NING Kai-jun

(South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The progress in the applied theory study of rubber materials for performance tire is reviewed with the emphasis on the application of new rubbers, carbon black, silica, rubber/short fibre composite and so on to performance tire.

Key words: performance tire; rubber; carbon black; silica; short fibre; composite material

普利司通积极扩张

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2000年3期89页报道:普利司通花费7500万美元从韩国锦湖公司手中购买了生产轿车和轻型载重车子午线轮胎的天津锦湖轮胎公司94.5%的股份,其余5.5%的股份仍属中国天津轮胎和橡胶工业公司。这次兼并不仅使日本普利司通获得了轮胎厂,而且还获得了销售网。早在去年7月普利司通兼并了中国沈阳三泰轮胎公司,该公司生产公共汽车和载重车子午线轮胎。

天津锦湖轮胎公司创建于1995年,两年后投产。该厂现在成为普利司通在世界上的第46家工厂,年产能力为350万条轮胎。

普利司通是世界上最大的橡胶制品生产厂家。尽管其销售额中有78%来自轮胎,但是橡

胶制品的范围还包括体育用品和化学用品,特别是其橡胶工业制品分部通过与TotaFina建立战略伙伴关系得到了进一步加强。在生产汽车工业用减震制品领域,普利司通与Paulstra公司建立了合作关系,Paulstra是Hutchinson公司的子公司,而Hutchinson又是TotaFina集团的下属公司。

普利司通在日本、泰国和美国生产减震制品,而且占有日本市场很高份额。Paulstra在法国、西班牙、英国、阿根廷、巴西和美国生产类似产品,而且在欧洲和南北美占有领导地位。

互换股份不是预想方案,双方都将继续经营自己的业务。但是交换技术诀窍和利用合作伙伴的生产设施将有助于降低双方的生产成本。

(涂学忠摘译)