

技术讲座

充气轮胎配方设计

第6讲 轮胎胶料的补强与填充

王名东

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

据日本汽车轮胎协会的报道,1989年汽车轮胎是由100多种原材料组成的复合体,其重量份数依次为橡胶(50.6%)、炭黑(26.7%)、帘线(12.1%)、配合剂(5.9%)、胎圈钢丝(4.7%)。也就是说,轮胎中约一半是橡胶,而炭黑占1/4以上。到目前为止,还没有找到优于炭黑的其它橡胶补强剂。炭黑因具有适宜的价格功能比,预计到2004年(炭黑用于轮胎工业100周年)或更长一段时间,仍是起决定性作用的橡胶补强剂。而且,高性能橡胶用炭黑的需求量还将大幅度增加。

近些年来,随着世界性的能源紧张以及环保意识的增强,白色补强填料的研究受到世界各国的普遍重视。其中二氧化硅类白炭黑的应用尤为引人注目。其它白色无机填料的应用,作为降低轮胎制造成本的重要一环,也得到了广泛的关注。

1 炭黑及其在轮胎胶料中的应用

1.1 炭黑特性的表征

炭黑不是简单的,而是相当复杂的物料。它具有几个nm范围的准晶层内部微观结构;几十到几百nm范围的粒子形态以及粗大的附聚(成粒)形式(炭黑就是以这种形式运输和储存的),这时,它的特征尺寸已大到几mm了。

确定炭黑性质方面的各种差异,对于了解它在轮胎胶料中的性能是至关重要的。人们习惯把炭黑的基本性质概括为补强三要素:

(1)容量因子 填料的粒径(比表面积);

(2)几何因子 填料的结构,反映填料原始粒子聚集程度和聚集体的不规整性;

(3)强度因子 表面活性,取决于填料的表面物理化学特性。

表1给出了评价补强三要素的测量项目、研究方法。

炭黑对胶料性能的影响在不同程度上与各测定结果相关。关于粒径、结构对炭黑补强的影响已有相当深入的论述,而填料表面活性与补强间的关系却未完全阐明。这是由于填料颗粒一旦形成,粒径将难以改变,其结构也仅在混炼过程中稍有变化,而表面活性则可能因为配方和加工工艺的不同以及对填料的预改性而有很大差异,这就增加了表征表面活性的难度。近年来,国外学者采用反相气相色谱(IGC)表征炭黑表面活性获得成功,为揭示表面活性与填料补强间的关系创造了条件。

1.2 炭黑对胶料的补强作用

1.2.1 炭黑粒径形态的影响

炭黑粒径、表面积是决定自身类型和应用性质的首要指标。从表2中可以看出炭黑粒径、结构对橡胶补强的影响。

另外,考察形态参数对补强的影响也很有意义。Hess等各种炭黑在橡胶(包括并用胶)中的聚集体参数进行了测定,研究了聚集体分布与物性的关系。表3是聚集体分布宽窄不等的炭黑在SBR中的补强效果。结果表明,分布宽,则生热、撕裂能、拉伸强度、定伸应力低,但对回弹性影响不大。对于NR和BR,炭黑聚集体面积增加,胶料300%定伸应

表 1 炭黑特性的表征

炭黑的特性		测试表征方法
容量因子		
粒子大小及其分布	电子显微镜粒径	dn
	由计算所得粒径	AMD
	粒径分布	PSD
比表面积	吸碘值	IA
	氮吸附比表面积	N ₂ SA
	CTAB 比表面积	CTAB
	t-表面积	t-area
几何因子	电镜比表面积	Sem
	聚集体的大小与分布	
	离心沉降法	
	斯托克斯 (Stokes) 直径	Dst
	电镜聚集体直径	De
空隙体积 (结构)	聚集体分布	ASD
	吸油值	DBP
	压缩试样的吸油值	CDBP
	沉降体积	VV
	填充密度	
粒子聚集体	着色强度	Tint
强度因子		
表面化学性质	挥发分	VM
	pH 值	pH
	酸性官能基	全酸量强酸量
	真空热分解气体	H ₂ , CO, CO ₂
	红外线吸收强度	
	平衡吸水率	LTMA
	结合胶	结合胶
表面孔隙度	孔隙度	N ₂ SA-CTAB
	孔隙度	N ₂ SA/Sem

力提高;聚集体分布加宽,耐磨性下降,这与上述之撕裂能下降有关。可以认为,聚集体分布窄是新工艺炭黑耐磨性好的原因之一。

1.2.2 炭黑表面性质的影响

炭黑表面有极少量的羧基、醌基、内酯基等结合于粒子周边。表面官能团在混炼过程中能与橡胶反应,使结合胶增加,但官能团对橡胶补强作用随胶种而异。而且官能团对硫化也有影响。据报道,表面消除含氧官能团,会增加硫黄的反应速度和结合硫的数量,从

表 2 炭黑粒径、结构对橡胶补强的影响

胶料性能	粒 径 小	结构高
混炼胶		
负荷容量	减少	减少
混炼时间	增加	增加
充油能力	变化小	提高
分散性	减少	提高
粘度	增加	增加
焦烧时间	缩短	减短
硫化速度	减慢	变化小
挤出收缩	减少	减少
挤出光滑性	提高	提高
挤出速度	减慢	变化小
硫化胶		
定伸应力	增至最大后下降	增加
伸长率	减至最低后上升	减小
耐磨性	提高	增加
撕裂强度	提高	减小
抗割口增长	提高	降低
耐疲劳性	提高	降低
回弹性	减小	变化小
生 热	增加	增加
拉伸强度	增加	降低
压缩变形	变化小	变化小
导电性	增加	变化小
硬 度	增大	变化小

表 3 炭黑聚集体分布宽度对橡胶补强的影响(在 SBR 中)

炭黑	聚集体分布	回弹值 %	生 热 °C	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	撕裂能 kJ·m ⁻²
N119	正常	45.1	65.8	10.2	23.5	26.2
N220	正常	46.4	67.2	18.5	24.0	15.2
N231	正常	44.0	69.2	12.0	22.0	25.8
N231	较宽	48.7	63.1	12.5	20.0	20.1
N330	正常	52.0	64.7	15.7	23.0	16.2
N330	较宽	53.9	58.1	11.9	18.7	14.2
N351	正常	55.4	60.3	18.3	22.3	9.2
N650	正常	61.5	55.6	13.1	15.7	10.6

而减少膨胀。表面含氧官能团愈少,表面活性中心愈多。在硫化时,硫键形成的类型取决于炭黑表面化学性质,填充碱性炭黑的胶料比填充酸性炭黑的胶料有更多的交联键。填充硫化胶的硫键分解及重排速度大于未填充硫化胶。炭黑对胶料氧化有稳定作用,并可提高

抗返原能力。这是因为炭黑可阻止分子链上的双键迁移,阻止多硫键破坏。

从炭黑表面改性发展起来的氧化炭黑和氯化炭黑是值得重视的。在研究氧化炭黑过程中,找出氧化炭黑含氧量与胶料耐疲劳性能的关系是关键。图1是氧化炉黑的含氧量与胶料耐疲劳性能的关系,表明了酚类官能团可提高胶料耐老化、耐疲劳性能,而且可降低焦烧倾向,说明控制炭黑表面含氧量和含氧官能团的类型是重要的。氯化炭黑的主要特性是对CIIR的硫化起活化作用,提高硫化速度和交联密度,改善交联键的热稳定性。氯化炭黑还能促进BR结晶化,在某些胶料中有良好的耐老化性能及突出的耐疲劳性能。

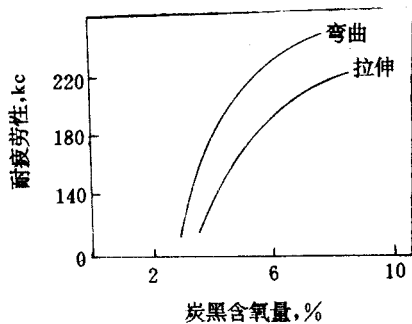


图1 炭黑含氧量与胶料疲劳性能的关系

炭黑表面粗糙对橡胶补强是不利的,因为粗糙度大,减少了与橡胶的接触面,不仅对补强不利,同时也降低了炭黑的分散度。

炭黑胶料在溶剂中的不可抽提橡胶(结合胶)不能用物理吸附或多点接触层吸附理论来解释,这是一种化学吸附。炭黑-橡胶间相互作用而形成的结合胶具有高能吸附或化学吸附性质。影响结合胶的因素很多,诸如粒径、结构(形态及其是否破坏)、微结构(结晶取向或缺陷)、橡胶结构参数等。结合胶含量高,对胶料物性有利,特别能提高耐磨性能和大变形下的应力(300%以上),但可能对混炼分散不利,因为混炼时若迅速形成结合胶,使炭黑-橡胶间形成新接触面,这些不可动橡胶

降低了粒子间通道横切面,使炭黑混入速度下降。

在炭黑-橡胶体系中,填入炭黑聚集体空隙中的橡胶(包容橡胶),由于留在聚集体内部空隙处,在外力作用下不变形,所以包容橡胶起着炭黑的作用。但在大变形和高温下,其可动性增加,粒子外围的“壳层”稠度也会下降。包容橡胶这个概念可广泛用于胶料定伸应力、撕裂能、滞后损失、耐磨性等诸性能变化的解释。它对胶料流变性的影响也是明显的,这是因为它不可动性,使它事实上成为填料的一部分,相对减少了橡胶相的份额,产生应力放大效应的结果。

1.2.3 炭黑填充胶料的动态力学性能

所有硫化胶和未硫化胶(包括填充或未填充胶料)第一次伸张比第二次伸张需要更大的应力,即应力软化效应,这是能量耗散的一种反映,亦即滞后损失($tg\delta$)。一般认为,炭黑胶料的应力软化有3个部分,一是橡胶网络的重排,这与缠结点的滑移和胶料中网络结点位移有关;二是炭黑结构变化,这与炭黑结构的破坏和再形成有关,三是弱交联键破坏,这与氢键、离子型键及多硫交联键的变化有关。

炭黑胶料的滞后损失与炭黑类型、用量、分散性、结构破坏和再形成有关。滞后损失的测量方法不同,对炭黑粒径、结构的敏感性不同,常用方法如下:

试验条件	实例	炭黑影响
输入能量恒定	回弹性	随细度增加
	(Goodyear-Healey)	下降,结构影响小
恒定应变	疲劳生热	随细度增加
	(Goodrich)	而增强,结构影响小
恒定应力	滞后损失	随结构增加
	(Pirelli Indenter)	下降
可调节	动态粘弹谱仪	主要受细度影响

填充炭黑的胶料滞后损失增加,可用流

动力学效应及内耗原因获得解释。由于固相炭黑填充橡胶,使弹性下降,模量增大,加之炭黑结构、触变结构的破坏和再形成,使生热增加。细粒子高结构炭黑容易形成发展的触变结构,使生热更高。用固特里奇疲劳生热试验,粒子细、结构高,生热也高,但后者影响小,如 N121, N234 炭黑有最高生热,而 N330, N351 则最低,这正说明炭黑粒子细、触变结构发达,胶料生热更高。可见,炭黑粒径及结构(包括触变结构)对胶料应力软化或滞后损失($\text{tg}\delta$)的影响不可忽视,并随试验条件变异而反映出程度不同的影响。

炭黑特性等对橡胶磨损性能、滞后损失和抓着性能等物性的影响见表4。一般说来,为获得耐磨性能好的橡胶物性,炭黑的比表面积一定要大,若要取得滞后损失低的橡胶物性,则炭黑的比表面积一定要小。如要炭黑满足胶料耐磨性能的要求,则滞后损失等动态性能也会随之提高,由此可知,此二者的关系是矛盾的。为了在保持耐磨性能的同时降低滞后损失,就得采取控制炭黑聚集体分布的方法。这有待开发新的炭黑品种。另外,若要提高抓着性能,就要增大炭黑的比表面积,增加炭黑配合量等。但由于滞后损失和抓着性能两者之间有矛盾,要解决这个难题,也须研制新的炭黑品种。目前的办法是提高炭黑活性,使结合胶增多,从而降低滞后损失;结合胶含量高,可提高300%以上的大变形定伸应力,从而改善耐磨性,以协调滞后损失和耐磨性间的平衡。此外,在磨损苛刻度不高或磨损对炭黑结构的依赖性不强的情况下,把炭黑用量提高到一个极限水平,也能改善耐磨性,当然这也取决于炭黑类型,一般粗粒子低结构炭黑在高填充量下与细粒子高结构炭黑相比,能产生最佳的耐磨性能。

测定滞后损失 $\text{tg}\delta$ 是评价炭黑生热的好方法。有人认为对于轮胎胶料,在定变形、定伸应力不是明显决定因素的情况下(如胎侧),降低损失模量 E'' 即能降低生热,这时可

用低结构或粗粒子炭黑,以减小 $\text{tg}\delta$ 。反之,在定负荷的情况下(如胎面),则应使用高结构炭黑以降低生热或用粗粒子炭黑以降低损失柔量。

1.3 轮胎胶料中使用的炭黑品种

1943年开始生产油炉法炭黑,目前这种炭黑已占绝对优势,达炭黑总产量的90%以上。早期占优势的槽黑,由于天然气原料供应不足,价格上扬,而且污染空气,不如炉黑更适用于合成橡胶,所占比例日益下降,已逐步被性质近似的油炉法炭黑所取代。

新工艺炭黑自70年代初问世以来发展迅速。新工艺炭黑与传统工艺炭黑比,不但产品收率高、价格低,且有良好的补强性能。

橡胶用炭黑,在美国材料试验学会(ASTM)标准中,根据吸碘值、DBP吸收值等基本性质、用途进行品种分类,与轮胎工业有关的品种如表5所示。一般而言,轮胎胎面部位主要是使用粒径小、比表面积大、补强性能高的SAF, ISAF, HAF等硬质炭黑,总称为胎面炭黑;胎体部位所用炭黑主要是粒径大、比表面积小、滞后损失低的FEF, GPF, SRF等软质炭黑,总称为胎体炭黑。胎面炭黑中,以SR为主体的轿车轮胎,主要用高结构HAF炭黑;以NR为主体的高负荷载重车轮胎和公共汽车轮胎中,其胎面可用ISAF, SAF等炭黑。因此,在使用炭黑品种上,要根据轮胎的性能要求而相应变化。表6是目前欧美几种主要轮胎用炭黑介绍。

炭黑品种的发展经历了一个由简到繁,再由繁到简的过程。目前普遍认为有10种炭黑就能满足橡胶工业90%的需要。就胎面而言,3种炭黑就可满足要求,即N299(GPT)是最佳胎面用炭黑, N330(HAF-RS)用于生热低的越野轮胎中, N351(HAF-HS)兼顾了胎面耐磨性和低滚动阻力。对胎体而言, N660系列的4种炭黑,即N630(GPF-LM), N642(GPF-LS), N650(GPF-HS)和N660(GPF-RS)可满足需要。在填充量高的制品

表 4 炭黑对橡胶物性的影响

炭黑的主要因素	对磨损性能的影响	对滞后损失的影响	对抓着性能的影响
炭黑基本特性			
比表面积	随着比表面积增大,耐磨性提高,比表面积足够大时,其耐磨性达到饱和	随着比表面积增大,滞后损失增加	随着比表面积增大,干牵引性增加
结 构	随着结构增高,耐磨性能提高,若是磨损条件苛刻时,则结构耐磨效果比表面积耐磨效果更大	滞后损失对炭黑结构的依赖性不如比表面积显著,而结构增高,可以看出其滞后损失有变小倾向	结构较低时,湿牵引力增加,与比表面积比较,依赖于结构关系较小
着色强度	着色强度高时,耐磨性提高,但结构损失是例外	着色强度越高,滞后损失越大	
炭黑形态			
粒子大小及其分布	随着粒子变小,耐磨性提高。粒径分布范围狭窄的,耐磨耗性也提高	粒子变小,滞后损失趋大,粒径分布范围愈狭,滞后损失有趋高倾向	
聚集体大小及其分布	聚集体变小,耐磨性能提高。聚集体的分布对耐磨性能影响小	随着聚集体变小,滞后损失增大,聚集体分布狭窄的,滞后损失则增大	
炭黑的用量	配合量递增时,耐磨性能提高,至最高点,然后下降,从而可找到最佳配合量	配合量增加时,滞后损失增大	油配合量增加,滑动阻力增大,炭黑配合量比油配合量的影响程度更低

中, N700 系列的 N754 (SRF-LS), N762 (SRF-LM)和 N990(LPF)也就够了。

1.4 轮胎胶料用炭黑的发展趋势

从现在起直到 2004 年或更长时间,炭黑仍将是起决定性作用的橡胶补强剂。

轮胎工业的发展带动了炭黑工业的发展。第一代炉法炭黑和以炭黑结构性不同而开发的第二代炉法炭黑的生产,正值斜交轮胎生产时期,具有较高的比表面积和结构性的炭黑,可有效地降低轮胎磨耗,并适用于新型充油合成橡胶。随着世界范围的轮胎生产由斜交轮胎向子午线轮胎逐步转化,1972 年问世的第三代橡胶用炭黑(“改良的”或“新工艺”炭黑),进一步提高了轮胎的耐磨性,使胎面磨耗量下降了 5%—20%。

目前,轮胎工业的注意力已集中到橡胶补强上,主要要求是降低油耗、保护环境、延长使用寿命及改善汽车驾驶安全性,即磨耗(寿命、环保)、滚动阻力(油耗)和干湿路面的

牵引力(安全性),这相互矛盾的 3 者如何均得到改善是个难解之题。所幸的是,不同地区对轮胎胶料的性能有不同的要求(见表 7),使我们在配合设计上可以有所侧重,有的放矢。轮胎胎面和胎体用炭黑的重量百分比也不尽相同:西欧约为 62%和 35%,美国约为 57%和 43%,日本约为 62%和 38%。所有 N100 系列炭黑的使用比例有很大增长,反映了高性能轮胎全球化的趋势。

在炭黑的研究开发方面,仍将集中于性

表 5 炭黑品种分类及在轮胎中的用途

分 类	ASTM原符号	粒 径 CTAB		轮胎用途
		nm	m ² · g ⁻¹	
胎面炭黑	N100 SAF	11—19	123—250	超耐磨胎面
(硬质炭黑)	N200 ISAF	20—25	100—123	胎面
	N300 HAF	26—30	70—100	胎面
胎体炭黑	N500 FEF	40—48	40—55	胎面、胎体
(软质炭黑)	N600 GPF	49—60	34—40	胎体、胎侧、内胎
	N700 SRF	61—100	20—34	胎体、内胎

表 6 目前欧美几种主要轮胎用炭黑介绍

炭黑品种	特 点	性能及应用
N121	结构高,粒径分布宽,粒子细	优异的耐磨性能,低滞后性,低滚动阻力,高动态模量,欧洲主要胎面炭黑
N234	结构高,粒径分布宽	耐磨性能好,湿抓着性能优,加工方便,欧洲主要胎面炭黑
N351	粒子粗,结构高	滚动阻力极低,耐磨性和湿路面抓着性能欠佳,美国主要胎面炭黑
N299	结构高,分布窄	美国最主要胎面炭黑,兼有低滚动阻力、低滞后和良好耐磨性能
N375	改进的高耐磨	高定伸应力,耐磨,低滞后,湿路面抓着性能优,欧洲最主要胎面炭黑
N326	结构低,高耐磨	加工性能佳,低滞后性,欧洲主要钢丝胶炭黑
N339	改进的高结构高耐磨	高定伸应力,动态性能好,欧美应用最广泛炭黑品种
N660		橡胶用炭黑中,高性能轮胎用的 N220 系列和加工性能优异,欧美主要帘布层用炭黑

表 7 欧美轮胎工业对胶料性能的要求

条 件	性能要求
美国	
有速度限制 能源消耗少	滚动阻力低
欧洲	载重轮胎
无速度限制 或高速	改善耐磨性,滞后性低,易加工, 撕裂强度高,滚动阻力低
优良操纵性能	轿车轮胎
	易加工,耐磨性能好,湿路面 抓着性强

表 8 适应于轮胎性能要求的炭黑的开发

轮胎分类	轮胎要求性能			炭黑开发 的方向
	耐磨 耗性	滚动 阻力	抓着力	
轿车轮胎				增大比表面积
高性能轮胎	+	+	++	增加填充量等
低能耗轮胎	+	++	+	调整结构
载重轮胎				表面活化等
公共汽车				增大比表面积
轮胎	++	+	+	表面活化等

表面积来减小滚动阻力,并保持较高的耐磨性。

2 白炭黑及其在轮胎胶料中的应用

2.1 白炭黑的特性和品级

作为填料的白炭黑,其质量的主要评价指标是用 BET 法测出比表面积,也可用 CTAB 法测定。通常白炭黑的结构和表面化学性质亦起很大作用。

一般橡胶填料都是以其粒度和表面积的大小来分级。但白炭黑按原生粒子来分级是不适合的。这是由于白炭黑的原生粒子会团聚成次生粒子,这种次生粒子在橡胶混炼中还会分裂成原生粒子。所以橡胶用白炭黑,粒子大小并不重要,主要是它的比表面积(BET)。尽管“BET”比表面积与“挂胶”有效面积并没有关系,但在一定程度上可以反映出白炭黑的表面“活性”。“活性”高的白炭黑,

能更好的胎面炭黑,这些炭黑要进一步提高表面活性,特别重要的是要具有变化的二次结构(附聚体)的分散性。表 8 给出了适应于轮胎性能要求的炭黑的开发方向。

炭黑聚集体原生粒子的数量和排列形式决不是均匀的,可通过聚集形态分布来测定。分布窄的炭黑比分布宽的炭黑将导致更高的滚动阻力。目标必须是开发具有相同表面积和空隙体积(结构性),但聚集体分布不同(单峰或双峰)的炭黑。这样既能降低滚动阻力又可保持较低的磨耗,但此方法可能会影响牵引力。另一个研究方向是改变炭黑的表面活性,即增大炭黑的表面活性,则可能通过降低

其硫化胶的拉伸强度和撕裂强度也高,并具有较好的耐磨性,但硬度提高、弹性降低,未硫化胶粘度大。

白炭黑的“结构”要比炭黑高。以比表面积相同的 N110 炭黑与 VN₂ 白炭黑相比, N110 的 DBP 吸收值是 113mL · (100g)⁻¹, 而 VN₂ 是 231mL · (100g)⁻¹。产生高结构的原因在于其极性硅烷官能团的数目多(46 个 · nm⁻²)。这种官能团会导致微粒间氢键的形成。这种高的二次结构和很大的比表面积,使未硫化胶粘度增大。

白炭黑的本体结构可为互联的四氧化硅四面体。表面上有硅氧烷或硅烷醇官能团,与炭黑的表面官能团不同,也表现出了与炭黑完全不同的表面特性。一般炭黑是疏水的,而白炭黑则是亲水的。这是由于白炭黑表面的硅烷醇基团很容易吸收水。在与橡胶混炼时,白炭黑表面的极性基团会吸收极性硫化剂,特别是对次磺酰胺类、二硫化物和胍类促进剂的吸附作用,从而导致硫化诱导时间加长、硫化速度降低。

国际市场上的白炭黑分成 4 个品级,其活性与粒径有关:

品 级	HS-100	HS-200	HS-300	HS-400
粒径,μm	11—19	20—25	26—30	31—39

HS-100 型是最贵的、活性最高的白炭黑; HS-200, HS-300 型为中等补强填料; 而 HS-400 型白炭黑活性最小, 价格与炭黑相近。

2.2 白炭黑在轮胎工业中的应用

白炭黑之所以能在整个轮胎工业中大量使用,是因为它的补强性和无污染性。

在炭黑胶料中,最早使用白炭黑的大概是在早期的无内胎载重轮胎的胎圈包布胶,用它可以防止包布胶变形、减少与模型的滑动并防止漏气。白炭黑在硫化胶和未硫化胶中的这个特有的刚化效应,使其发展使用到胎圈和下胎侧部位中去。

白炭黑在轮胎中的作用,通常是改善耐

撕裂性能。采矿、伐木和挖土等使用条件下的越野轮胎胎面胶需要有很好的耐切割和耐冲击性能,白炭黑胶料抗撕裂特性确保了它能部分取代越野轮胎胎面胶中的炭黑而得以广泛应用。

在现在的轮胎胶料配方中,沉淀法白炭黑的用量能够增长,是由于白炭黑粒子的表面化学性质不同于炭黑粒子的表面化学性质而产生的某种特殊效应,如降低滚动阻力、增强胶料与帘线的粘合以及改善轮胎牵引性能等等。一般是在配方中用等量的补强白炭黑代替 10—25 份的炭黑。白炭黑可用于轮胎的所有部件中,应用较多的部件有胎面、胎体、带束层和缓冲层等胶料(如表 9 所示)。

值得一提的是,在胶料中加入白炭黑,提高了胎面的抗撕裂和抗花纹裂口性能,却降低了磨耗性能。或者是在改善了轮胎与路面的抓着性能的同时,使磨耗性能有所降低,而且增加了胶料的生热。直到 70 年代末,人们

表 9 白炭黑在轮胎胶料中的应用

轮胎 部件	轮胎胶料组成(重量份)			改善的 性能
	轿车轮胎	载重轮胎	拖拉机轮胎和 工程轮胎	
带束层	NR(100)	NR(100)	NR(100)	与钢丝帘 线的粘合
	炭黑(45)	炭黑(45)	炭黑(45)	
	白炭黑(10)	白炭黑(10)	白炭黑(16)	
胎面	无	NR(100)	NR(100)	抗崩花
		炭黑(30— 35)白炭黑	炭黑(30— 35)白炭黑	
		(20—25)	(10—25)	
胎侧	SBR 和/或 NR(100)	NR 和/或 炭黑(30—35)SBR(100) 白炭黑(15— 20)	无	滚动阻力 抗屈挠及 抗冲击 强度
			白炭黑(15— 20)	
			SBR 和/或	
			SBR 和/或	
			SBR 和/或	
			NR(100)	
			NR(100)	
			炭黑(40)	
			白炭黑(10)	

才开始将双官能团硅烷改性的白炭黑用于轿车和载重车轮胎的胎面。硅烷改性的白炭黑能保证较低的生热;在保持炭黑所达到的耐磨水平的前提下,改善了与路面的抓着性能(见表 10)。最广泛使用的改性剂是活性添加剂 Si-69[双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物],亦称 TESPT。含 Si-69 的胶料,工艺性能好;硫化胶的回弹性高、生热低;动态性能与炭黑填充的硫化胶相似;压缩变形小,老化稳定性优。

表 10 白炭黑经双官能团硅烷
改性后对胶料性能的影响

性 能	影响	性 能	影响
结合胶	增加	抗撕裂性能	提高
混炼胶粘度	降低	压缩变形	减小
定伸应力	提高	滞后和屈挠	降低
拉伸强度	提高	回弹性	提高
扯断伸长率	降低	动态模量	提高
硬度	不变	耐磨性	提高

与炭黑比,调整白炭黑改性剂用量或显著地增加胶料中白炭黑的含量,可获得炭黑所达到的最佳耐磨性,这种途径,对炭黑而言是完全达不到的。例如,用 100 重量份 HiSiL-233(HS-200 型)白炭黑取代 70 重量份的 N339 炭黑,可以保持耐磨性;而要将炭黑含量增加至 100 重量份,则会导致耐磨性下降 23%。无论是改性还是增加胶料中炭黑含量,都不能像白炭黑那样显著改变硫化胶性能。

2.3 轮胎胶料中白炭黑的应用趋势

近年来,白炭黑在轮胎工业中的应用工作按下面 4 个方向进行:

- (1)更深入地研究双官能团硅烷的应用;
- (2)寻找用于白炭黑的新型改性剂;
- (3)寻找以白炭黑和炭黑填充的胎面胶最佳硫化体系;
- (4)寻找在含白炭黑的胎面胶料中,保证有最佳综合性能的改性橡胶。

在现阶段的轮胎工业发展中,提出了这

样的任务,即通过用白炭黑部分取代炭黑,使轮胎胶料的性能比仅含炭黑的好得多。目前已有明显的趋势,当提高与湿路面抓着性能的同时又要避免高的滚动阻力时,不仅可以通过各种聚合物的并用,而且也可以十分有效地通过填料的并用——炭黑/白炭黑/Si-69 并用来达到(如图 2 所示)。白炭黑各种改性在这方面的应用潜力是很大的。

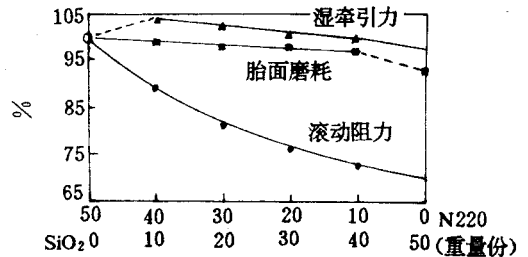


图 2 轮胎参数的相互影响

各项性能以 50 份 N220,0 份 SiO₂ 为 100% 计

对于轮胎胶料而言,需要两类白炭黑,即用于胎面的高活性补强白炭黑和用于胎体的半补强白炭黑。半补强白炭黑实际上可以获得与高补强白炭黑相同的橡胶/帘线粘合性,但半补强白炭黑要便宜得多。因此,它在这方面的应用特别经济。

目前看来,白炭黑的应用只涉及到对炭黑的部分取代,至于用活性二氧化硅全部取代炭黑的课题,尚未在世界范围内提到日程上。现在人们普遍认为白炭黑比起对地面严重污染的炭黑而言,是较干净、无害的产品。这一思想是特别有吸引力的。看来制造最佳补强填料的关键,将是在白炭黑领域内继续进行研究。

3 其它补强填充剂在轮胎胶料中的应用

3.1 无机填料在轮胎胶料中的应用

无机填料的应用领域主要是非轮胎类的各种橡胶制品,特别是用于制造白色和浅色橡胶制品。无机填料用于轮胎制造主要是考虑降低成本,这一点对于当今的轮胎制造行业来讲,是至关重要的,因此,无机填料的应

用研究同样受到世界各国的普遍重视。

填料的种类繁多,图 3 所列举的仅仅是橡胶行业常用的部分品种。据了解,至今开发的所有无机填料虽然其补强性能没有哪一种能超过半补强等软质炭黑,但这些填料在弹性体材料中具有相当多的优点,表现在吃料快、生热低、弹性高、老化性能好、价格低廉及原材料丰富等。

我们知道,小粒径填料会提高强度,而大粒径填料仅起增量剂作用,甚至对胶料产生有害影响。由于各种无机填料的表面极性和亲水性较强,它们与烃类橡胶的相容性不好。用各种表面处理法可以改善含无机填料胶料的加工性能、拉伸强度、回弹性、动态性能和压缩变形等。其明显缺点就是增加胶料成本。无机填料的各种表面处理方法详见表 11。

无机填料的开发利用要适合国情。例如日本以开发碳酸钙为主,一方面是资源丰富,再者是历史上 NR 用量较多;而美国则以开发陶土为主,主要是合成橡胶(SBR 等)耗量大,陶土的补强效果好。我国的轮胎制造厂家则应切合本厂实际,建立稳定的原料基地,提高填料性质的稳定性。

3.2 短纤维在工程轮胎胎面胶中的应用

在轮胎胶料中使用短纤维补强是一个有

表 11 橡胶填料的表面处理方法

表面处理法	填 料
一般处理剂	
脂肪酸	碳酸钙,滑石粉,氧化锌
硬脂酸锌	滑石粉
树脂酸类	碳酸钙
木质素	碳酸钙
烷基胺	陶土、白炭黑
季铵类	陶土、白炭黑
烷醇	白炭黑
烷基硅烷	陶土、白炭黑
六甲基二硅氮烷	气相法白炭黑
硅油	陶土、白炭黑
偶联剂	
非硅烷偶联剂	
羧基化聚丁二烯	碳酸钙
羧基化聚丁二烯/ 甲苯二异氰酸酯	碳酸钙
氨基塑料树脂	陶土
巯基改性木质素	陶土
对叠氨基苯甲酸	碳酸钙
硅烷偶联剂	
巯基硅烷	白炭黑、陶土、硅酸盐
四硫化二甲硅烷	白炭黑、陶土、硅酸盐
乙烯基硅烷	白炭黑、陶土、硅酸盐
甲基丙烯酰氧基	白炭黑、陶土、硅酸盐
丙基硅烷	
环氧硅烷	白炭黑、陶土、硅酸盐
叠氮基硅烷	白炭黑、陶土、硅酸盐
氨基硅烷	白炭黑、陶土、硅酸盐
氯丙基硅烷	白炭黑、陶土、硅酸盐

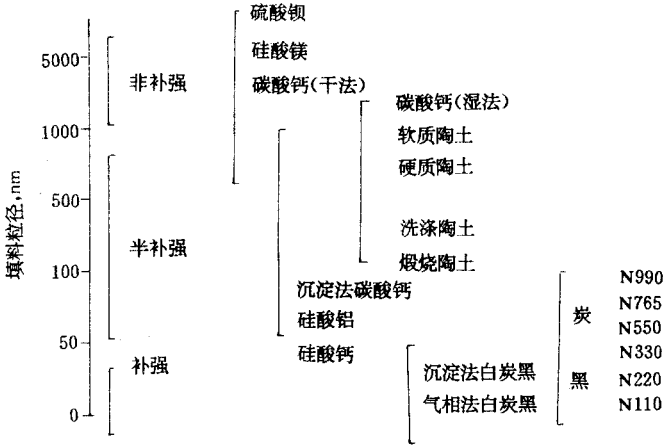


图 3 填料分类图

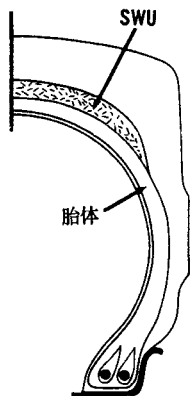


图4 短钢丝增强胎面下层胶

(SWU)结构示意图

意义的研究方向。在大型轮胎胎面中加入少量人造短纤维(TCF),它与活性二氧化硅并用能使轮胎耐磨性提高50%—100%。据孟山都公司报道,在大胎面胶中加入50—60份炭黑的基础上,再加2份Santoweb DX短纤维,可提高轮胎寿命5%,特别是对于胶料

的耐撕裂和抗崩花掉块性能有明显提高。

在固特异等公司的大型工程轮胎胎面下层的“SWU”结构(见图4),即在胎面下层胶中加入短钢丝增强,对于提高胶料耐切割、耐刺扎等性能有特殊的效果。

4 结语

今后对补强理论和性能的研究将涉及复合材料的微观结构、工艺过程和产品宏观性能,且需把三者作为一个整体来研究。

本文的论述,仅限于补强填充剂方面,对于另一个补强组分——聚合物并未论及。实际上,从聚合物的角度,人们正在利用一些新型的、改进的合成橡胶。如何将新品种的补强填充剂与新型橡胶相结合,从而得到真正的低磨损、高牵引力和低滚动阻力的轮胎胶料是一个新的课题。

相关行业

轿车进入家庭: 2000年后

最近,《汽车之友》杂志就汽车进入家庭的问题进行了一次广泛的社会调查,共收到选票15000余张,其中有效选票14251张。统计结果显示:

多数人表示2000年后可购买轿车 在14251张选票中表明,2000—2005年(极少数2005年的后以包括在内)可购车的占76.7%,1997—1999年占13.8%,1997年前占8.2%。该数据与专家们的分析相符,轿车大量进入家庭至少在2000年以后,这只是“有能力购买”,是否真正购买,还要看城市停车场、交通状况和税费情况。抽样显示有相当一部分人近两年内就具有购买轿车的能力。

大部分家庭年收入在3万元以下 被调查的家庭年收入在1.5万元以下的占46.6%,1.5万—3万元的占36.1%,3万—5万元的占13%,5万元以上的占8.4%。这次统计表明大部分家庭年收入在3万元以下,

绝大多数为3—4口之家。

期望购买8万—15万元轿车者近半

期望购买8万—15万元轿车的占45.6%,5万—8万元的占43.6%,15万元以上的占4.1%,5万元以下的占6.65%。从人们选择8万—15万元车选票最多看,大部分人追求的将是舒适,性能、质量、安全性较为完善,而且价格又不太高,且不受大城市交通管理限制的车,现实条件对调查有影响。选择5万元以下的人普遍来自小城镇,那里对这种车没有交通限制,购买15万元以上的家庭年收入都在3万元以上,而且轿车进入家庭时间选为1999年之前,许多已处于待购状态。

价格、质量、安全性为首要考虑因素 每项占调查表总数之比:价格占68.4%,质量54.4%,实用性41.5%,安全性43.6%,节能33.1%,性能19.7%,款式7.3%,舒适性7.9%,公司品牌6%,技术先进7.9%,环保4.1%,颜色4%。以上项目除实用性条款较为笼统外,基本能反映出未来顾客买车时首先考虑项目。 (本刊讯)