

产品应用

低滞后炭黑的开发及在轮胎中应用

周志敏 邓毅 李安 聂绪建 范汝新

(中橡集团炭黑工业研究设计院 四川自贡 643000)

1 绪言

炭黑作为橡胶的补强材料,在轮胎中的应用已有近百年的历史。大量的物理、化学性能方面的研究表明,炭黑所特有的基本性质决定其对轮胎的补强作用,如炭黑粒子越细,结构越高,补强

性越好。实验证明,只有当炭黑比表面积每克大于 50m^2 时,才具有较好的补强性能。即炭黑粒径小于 50nm 时,聚集体进入硫化胶的交联网络之间,橡胶分子才能充分吸附在炭黑粒子表面,并牢牢地结合在一起。

基础性研究课题。其配合技术不仅可用于高模量、高强度硅橡胶,高导热性硅橡胶,高导电性硅橡胶,高阻燃性硅橡胶,低压缩永久变形、高弹性硅橡胶,耐油性硅橡胶,耐 300°C 高温硅橡胶(要求加工性能与普通硅橡胶一样)等特殊品级的高性能硅橡胶,而且对改善和提高普通硅橡胶的性能也是适用的。但自 1986 年以后,随着国家科研体制的改革,分配方式的效益化,出现工程技术人员不愿从事基础研究的现象。据笔者了解,目前国内多数硅橡胶加工企业仍采用的是第 3 代的高性能硅橡胶的配合技术,即采用乙烯基硅油作为集中交联剂的技术,而第 4 代高强度、高抗撕硅橡胶的配合、加工技术仅仅掌握在极少数甚至个别人的手里。

对高性能硅橡胶的研究,除需要正确的理论指导外,新材料的应用也是非常重要的。由于硅橡胶胶料的配合体系不同于其他橡胶,配方比较简单,所用原材料仅仅 4~6 种,所以要想同时解决多方面的问题,就必须采用多功能性的原材料(生胶、白炭黑、结构控制剂、硫化剂等)。否则,将是非常困难的。

5 发展建议

以上,本文从技术的角度,以国外同品级的高性能硅橡胶为例,就高强度、高抗撕硅橡胶 AT-

1060 的开发及其应用进行了介绍。与国外相比,我们还有许多特殊品级(耐油性、高导热性、低压缩永久变形和高弹性、高导电性、高阻尼性、耐 300°C 高温等品级)的高性能硅橡胶亟待开发。但从目前的发展趋势来看,随着我国加入世贸组织和国外几家经济实力强大的有机硅公司(美国道康宁和 GE、日本东芝、德国威凯)纷纷在华落户,这使受冲击的国内有机硅行业将面临着严峻的考验,前景不容乐观。其主要表现在以下两个方面:

1. 基础课题的研究基本上处于停顿状态,技术上无力与国外公司抗衡,特别是技术含量高的特殊品级的高性能硅橡胶,他们仍采取的是垄断性的营销方式。一旦使用了他们的产品,就像套在脖子上的一根绳索,愈勒愈紧,付出的代价将是昂贵的。尤其军工产品,更应该引进足够的重视。

2. 合成技术落后,原材料品种少,性能波动性大,成本高,透明度差(纯度低)。即使普通硅橡胶也很难在价格和品质上与国外产品竞争。

因此,我们必须清楚地认识到,不搞基础性课题的研究,就没有高新技术,也就没有能力与他人竞争。中国人在这块贫瘠的土地上创造了许多举世闻名的奇迹,希望在有机硅行业也有像美国道康宁公司那样的奇迹(胶料存放 20 年后,其物性、工艺性能基本上保持不变的高性能硅橡胶)在中国出现。

在早期的研究中,基于 X 射线衍射研究,人们认为单个炭黑粒子内是随机取向的微晶排列,与石墨的类似于“卡片”式堆积不同,炭黑的“乱层”结构中石墨层面偏转或沿层面方向水平移动。1968 年赫斯和班恩以及哈林和赫克曼用相衬电子显微镜对所有的商品炭黑进行的研究都清晰地表明,炭黑中石墨层围绕一个或几个中心形成连续的同心取向网络,它构成了粒子的基础,而不是石墨微晶体组合或堆砌。

在 2700℃ 高温下对炭黑进行热处理后,从相衬电子显微镜照片上可以明显地看到,由于炭黑石墨化,表面逐渐形成多面体结构。

扫描隧道电子显微镜法 (STM) 的出现虽然仅仅十几年,但它已被认为是研究固体导电材料表面的一种可选技术。近年来,Donnet 等人用 STM 系统地研究了炭黑的表面。得到了炭黑粒子的表面结构,是由许多石墨层末端相互重叠而形成的,它们组成鳞状排布,是一种纳米级的精细结构。由于独立鳞片的原子矩形排列具有相同的方向,可以假定它们的排布不是偶然形成的。

在油炉法炭黑工业化的 50 年中,以性能表征区分,走过了三个阶段:第一阶段以比表面积大小(吸碘值)表征,超耐磨、高耐磨、中超耐磨炭黑等;第二阶段以结构 (DBP 吸收值) 表征,低结构、正常结构、高结构炭黑等;第三阶段,同样比表面积,性能高一个档次的改进炭黑——新工艺炭黑,以着色残差,聚集体多分散性量度表征。现在步入以降低轮胎滚动阻力,提高轮胎环保要求的第四阶段——低滞后炭黑系列品种的开发和应用阶段。

2 低滞后炭黑的纳米结构对橡胶 300% 定伸应力、拉伸强度的作用

在橡胶中加入炭黑之后,由于橡胶网络缠绕在炭黑表面的纳米结构上,当橡胶制品在受外力作用而产生形变时,即受到炭黑与结合胶产生的阻障作用,外力要使橡胶制品发生较大的变形,就必须用更大的作用力先将网眼较小的分子链拉断,橡胶制品才能进一步变形。橡胶靠炭黑的纳米结构所赋予的,对橡胶分子链活动范围的限制来抵御外力的作用,从而使橡胶

制品获得较高的 300% 定伸应力和拉伸强度,即炭黑对橡胶产生了补强作用。同时扯断伸长率降低。

2.1 纳米结构与橡胶其它机械性能的关系

1. 耐磨性 橡胶的磨耗机理与拉伸强度之间有着密切的相关性。炭黑表面的纳米结构使胶料的抗拉伸破坏能量与拉伸强度一起增加,故磨耗量减少。而且,在苛刻的条件下,只有具有丰富的纳米结构的炭黑,才可以为胶料提供足够的抗撕裂能量。总之,炭黑的纳米结构对橡胶耐磨性的影响是至关重要的,也是极其复杂的。

2. 滞后性能 在交变应力作用下,聚合物的应变总是落后于应力的现象称之为滞后。滞后的结果是使所损耗的功全部用于克服内摩擦力,并转化成热量而使橡胶温度升高。所以,滚动中的轮胎,要求具有较低的滞后性,使轮胎在滚动时生热量较低,可延长轮胎的使用寿命和防止轮胎在运行中发生爆胎。滞后性一般用损耗角的 $\tan \delta$ 来表示, $\tan \delta$ 越小,转化成热能的应变能越少,即生热小。表 1 列出了三种常规炭黑与相应低滞后炭黑填充橡胶中不同部位的含胶量值。

表 1 三种低滞后炭黑与相应传统炭黑中
橡胶含量的测量值

试样	f1	f2	f3
N220	0.20	0.19	0.59
低滞后-1	0.27	0.15	0.57
N234	0.15	0.17	0.67
低滞后-2	0.16	0.20	0.62
N339	0.17	0.17	0.64
低滞后-3	0.22	0.20	0.56

表 1 中 f1 是弹性体中固定不动部分橡胶分子的百分含量, f2 是其中可中度松动部分的百分率, f3 是可活动的橡胶所占百分率。从表中可以看出,低滞后炭黑的 f1 值都比相应的传统炭黑大,在低温条件下(如 0℃),传统炭黑对橡胶的填充都将使胶料的粘度增大,内摩擦力增加,损耗模量 E'' 增加, $\tan \delta$ 值较大,故应变滞后大。而在填充了低滞后炭黑的橡胶中,由于分子链的运动比传统炭黑更困难,损耗模量 E'' 和

$\text{tg}\delta$ 值增大更多, 滞后性欠佳; 而当温度升高时 (如 60°C), 体系的粘度普遍下降, 胶料中所有橡胶分子链的运动都较自由, $\text{tg}\delta$ 值亦下降。而低滞后系列炭黑的表面比传统炭黑缠绕了更多的橡胶分子链, 使较多的橡胶分子链的运动受到限制, 处于“壳层结构”中的准玻璃态, 这些处于准玻璃态的分子几乎不参加橡胶的应变。由于橡胶中 f3 部分含量相对较少, 使得橡胶中应变产生的内摩擦生热量相对较低, 损耗模量 E'' 减少, 使它们具有较低的 $\text{tg}\delta$ 值。故低滞后炭黑在高温条件下, 其低滞后性方面的显著优势主要归因于畸变的粗糙表面可以阻止较多的橡胶分子链参与应变, 从而降低了弹性体的生热量。如表 2 所示。

表 2 不同温度下炭黑表面突出物高度与 $\text{tg}\delta$ 的关系

试验样品	N339	低滞后-1	低滞后-2	低滞后-3
突出物高度/nm	1.25	2.1	2.5	1.7
$\text{tg}\delta$	0°C	0.195	0.195	0.22
	70°C	0.10	0.08	0.08

在相等硬度和相同应力—应变下, 60°C 时低滞后炭黑的 $\text{tg}\delta$ 相对于参比炭黑来说下降 $12\%\sim 14\%$, 其古德里奇屈挠生热低 10°C 以上。

3 汽车、轮胎行业现状及发展趋势

中国的汽车工业近 20 年发展很快, 平均每年以 10% 以上的速度增长, 九五期间增长率为 12.5% , 至 2001 年, 我国汽车产量已达到 233.44 万辆 (其中轿车 70 多万辆, 客车 80 多万辆, 货车 80 万辆) 同比增长 12.81% , 销售 236.47 万辆, 同比增长 13.29% , 2001 年我国汽车保有量约为 1800 万辆。

2002 年是我国汽车行业增长最快的一年, 全年产量约 325 万辆。预计至 2010 年, 我国汽车产销量仍将以 20% 的年增长率增加, 2005 年将达到年产 500 万辆。汽车工业的高速发展, 促进了轮胎工业的稳步、健康发展。

据不完全统计, 我国共有轮胎生产企业 360 多家, 产量超过 200 万条的有 20 家, 2001 年产轮胎 1.33 亿条, 比 2000 年增长 8.24% , 生产规模居美、日之后, 居世界第三。子午线轮胎 2001 年生产 4260 多万条, 其中, 全钢子午线轮胎 470

多万条, (预计 2002 年全钢子午线轮胎能达到 600 万条) 据轮胎行业估计, 今后几年我国轮胎产销量仍将以 $6\%\sim 8\%$ 的增长率增长。

2001 年, 轮胎行业共完成销售收入 374.2 亿元, 同比增长 7.95% , 实现利润 10.8 亿元, 应收帐款下降 7.2% , 销售收入利润率由 2000 年的 -0.74% 增长为 2001 年的 1.85% , 表明了轮胎行业自 2000 年下半年开始全行业生产运行平稳, 产品销售明显好转, 经济效益明显回升。

轮胎行业经济效益较好的企业中, 外资企业占绝大多数, 主要原因是外资企业子午线轮胎产量所占的比例比全行业子午线轮胎平均比例高出 50% 。近年来, 随着用户对子午线轮胎优越性认识的不断提高, 子午线轮胎生产和销售保持较高的增长速度, 特别是全钢丝载重子午线轮胎和中、高档轿车子午线胎更是供不应求。许多厂家一直是现款提货, 与斜交轮胎货款回收困难形成鲜明的对比。

目前, 随着我国经济的高速发展, 汽车工业和轮胎工业取得了上述的可喜成就, 同时, 我国的公路建设得到了突飞猛进的发展, 特别是高速公路的建设里程已达世界第二。但由于管理上的因素, 我国公路运输, 特别是汽车货运存在的超速、超载现象十分普遍, 而且由于我国的公路许多路面质量较差, 对轮胎的滚动十分苛刻。这样, 使用常规炭黑生产的轮胎在运行时, 因超载轮胎变形大, 滚动阻力增大, 耗油量增加, 加大了对环境的破坏; 又因超速行驶使得轮胎生热量增大, 轮胎易老化, 机械强度下降, 胎面易崩裂、爆胎, 轮胎使用寿命缩短, 安全性下降。

4 国外低滞后炭黑的研发及在应用情况

如上所述, 随着现代化的交通运输条件的变化, 以及人们对环境保护认识的提高, 在 ASTM 及 GB 3778—1994“橡胶用炭黑”标准中所列的常规炭黑在轮胎中的使用性能已满足不了新一代轮胎的需要。人们对轮胎提出了更高的要求, 要求轮胎的耐磨性能不下降的同时, 要有更低的滚动阻力, 更低的耗油量和更高的安全性。90 年代以来, 围绕环保和安全两大主题发展了许多子午线轮胎新品, 绿色轮胎、高性能轮胎等等。

1990 年米其林公司提出了绿色轮胎概念, 1992 年研制成功产品, 1995 年投放市场。第一代绿色载重子午线轮胎的滚动阻力比普通子午线轮胎降低 20%, 节油 4%~6%。1999 年又推出第二代绿色载重子午线轮胎, 在不影响滚动阻力变化的基础上可提高行驶里程 35%。

“绿色轮胎”其实是轮胎市场上的会意称谓。它是指这种轮胎的滚动阻力比普通轮胎低, 这样就降低了车辆的燃油消耗, 从而减轻了汽车排放废气对环境的污染, 有利于保护环境, 称之为绿色轮胎。

“高性能轮胎”和“绿色轮胎”一样, 也是一种商业的会意称谓, 系指“有很高使用性能”的轮胎。

随着民众环境、安全观念的提高, 环保、安全法规的日趋严格, 对轮胎性能提出了新的要求: 胎面耐磨, 有良好的耐磨性和较高的行驶里程; 滚动阻力, 有低滚动阻力, 从而节省燃油减轻对环境的影响; 耐久性, 提高耐老化性、气压保持性和较高的翻新性, 以延长轮胎使用寿命; 牵引抓着力, 提高干湿路面及冰雪路面上的轮胎抓着力, 保证行车安全性。

轮胎技术明确的开发目标, 为总量 80% 以上用于轮胎和车用橡胶制品的炭黑的开发和利用提供了发展机遇。

20 世纪 80 年代开始, 在轮胎中炭黑的使用由新工艺炭黑取代并得到普遍推广时, 研究人员就注意到新工艺炭黑胶料的高生热和可能引起轮胎质量缺陷的问题, 由此引起了开发新一代炭黑的思考。为获得高性能的“绿色轮胎”的使用, 轮胎用低滞后炭黑作为第四代橡胶用炭黑的开发成为国外 90 年代技术发展的方向, 各炭黑制造商相继进行了研发实践并商品化: 卡博特公司的 Vulcan 系列、Ecoblack 系列; 德固萨公司 EB 系列 Inversion Black; 哥伦比亚公司的 CD 系列; 大陆碳公司的 LH 系列低滞后炭黑; 以及卡博特公司近年开发的炭黑/白炭黑双相填料、掺硅炭黑或多相炭黑等。这一类炭黑, 其胶料温度- $\text{tg}\delta$ 关系曲线中 0°C 的 $\text{tg}\delta$ 值和 60°C 时 $\text{tg}\delta$ 值的性能与 ASTM 普通炭黑的方向趋势相反, 又称之为“反性炭黑”。目前, 美国的低滞后炭黑用量已占胎面用炭黑总量的 20%, 还有

继续扩大的趋势。

这类炭黑也可以用于生热要求更低的橡胶制品(如减振器)中。

5 国内 DZ 系列低滞后炭黑的开发及在应用情况

中橡集团炭黑工业研究设计院于 1996 年开始进行低滞后炭黑的研发, 已研发出了国产的 DZ 系列低滞后炭黑, 产品属国内首创。该新品炭黑从技术上革新了原有的生产工艺, 研发出的 DZ 系列低滞后炭黑在耐磨性和安全性不低于传统炭黑的同时, 而生热量低于传统炭黑。其主要应用性能已突破国际 ASTM 标准和国标 GB 3778-1994 中限定的范围, 达到美国卡博特公司低滞后炭黑 V5H 相当的水平。

该院研发的 DZ 系列低滞后炭黑, 其代表品种主要是 DZ-11、DZ-13(补强性与 V5H 相当)和 DZ-14, 在炭黑表面结构上具有“纳米结构”的特性。众多轮胎厂家应用试验结果表明, 无论是在天然橡胶、合成橡胶或是胎面胶生产配方中, 该院的 DZ 低滞后炭黑可等量取代 N234 炭黑, 在保证原配方胶料基本性能的前提下, 可降低胶料生热 15%~25%, 生产的轮胎具有低滚动阻力、低生热、低油耗、且轮胎耐久性和胎面耐磨性显著提高等诸多优点。DZ 系列低滞后炭黑的研发成功和工业化生产, 打破了国外少数大公司对低滞后炭黑生产技术及产品的垄断, 为国内轮胎行业解决了斜交轮胎因高速和超载引起轮胎使用寿命缩短, 性能下降所面临的问题, 亦为开发高性能轮胎和“绿色轮胎”提供了良好的技术条件。低滞后炭黑与传统炭黑性能比较见图 1。

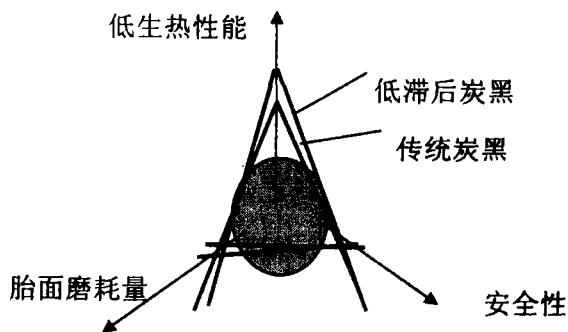


图 1 传统炭黑和低滞后炭黑在轮胎中应用性能比较

由于 DZ 系列低滞后炭黑可降低硫化胶的压缩生热 15%~25%，用于减振器橡胶配方中，可显著提高产品的耐疲劳性能和老化性能。

试验表明，用 DZ-13 与 N330 制造的减振器胶圈，两者在同等压缩量下进行压缩试验，开始出现裂口的压缩次数，DZ-13 比 N330 多 20%，而出现制品破裂的压缩次数，DZ-13 比 N330 多 50%。

目前，已有多家轮胎厂与该院进行国产低滞后炭黑的轮胎应用性能试验，包括进行轮胎速度、

里程试验，现在已有 3 家橡胶厂成批购进低滞后炭黑产品。与我院进行高性能轮胎研发合作的轮胎厂从地理上覆盖了东北、西北到华南、华东的广大区域。

另外，已有 2 家生产减振器的橡胶制品企业使用我们的低滞后炭黑批量生产出口减振器产品。

DZ 系列低滞后炭黑在轮胎厂应用主要橡胶物理性能见表 3。

表 3 低滞后炭黑主要物理性能

轮胎厂	A 厂		B 厂		C 厂	
炭黑	N234	DZ-13	N234	DZ-13	N234+N339	DZ-13
拉伸强度/MPa	20.8	18.7	15.8	16.1	25.3	25.0
扯断伸长率/%	392	336	535	495	560	550
300%定伸应力/MPa	13.8	16.4	6.6	7.4	12.5	12.1
温升/℃	39.5	33.5	55	47	40	35
阿克隆磨耗/cm ³	0.113	0.133	0.09	0.07	0.320	0.304

5 结束语

50 年前，TEM 提示了炭黑的内在结构是由小球状粒子串组成的聚集体。这些观察导致了许多观点的改变，并发现了炭黑的许多新知识。STM 技术对炭黑的研究应用，揭示了炭黑粒子表面深层次的纳米结构。利用这种炭黑的纳米结构，可以得出下列定性的结论：

1. 炭黑正是由于表面的纳米结构，使橡胶分子链网络缠绕、“挂”着在炭黑表面，并将外来应力分散到其它分子网络上，共同分担应力，使橡胶弹性体体系不至于迅速被破坏。由此，炭黑为橡胶提供了补强作用。而其它填料，如滑石粉等，由于没有表面的纳米结构，故不能为橡胶补强。

2. 低滞后炭黑表面纳米结构更发达，相应地减少了橡胶体中的可自由活动的基材，应变时内摩擦力小，生热低。从而呈现出 0℃ 时 tgδ 较大，

60℃ 时则下降的反性特征，这就有利于轮胎在高速滚动时生热较低。同时，由于 300% 定伸应力提高，胎面变形小，可以降低轮胎滚动时的阻力，而耐磨性并不受到影响，相反有所提高。有利于环境保护。

3. 在安全性方面，当轮胎在湿路面行驶时，由于水能使轮胎的温度下降，tgδ 值增大，轮胎恢复到传统炭黑填充时的安全状态，具有可靠的附着力。

所以，用低滞后炭黑填充的轮胎，具有安全性好、滚动阻力小、生热低、寿命长的综合优势，并能很好地适应现阶段国内交通运输领域中普遍存在的超速、超载、路面质量差对轮胎的苛刻要求。中橡集团炭黑工业研究设计院研发的低滞后炭黑及实现工业化生产的产品，具有优良环保效应，是我国炭黑工业在技术上的又一大成就，并为我国轮胎工业的发展提供有力的物质支持。

《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售

为满足广大技术人员的需要，我站特举办《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售活动，每套原价 300 元，现优惠价 200 元(含邮费)。欢迎广大业内人士踊跃订购！

银行汇款请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部，开户行：北京工行翠微路支行永定路分理处，帐号：02000049090033009-53(配方手册)。

邮局汇款请汇至全国橡胶工业信息总站，详细地址：北京市海淀区阜石路早 19 号 北京橡胶工业研究设计院内，邮编：100039。

联系人：杨 静 电话：(010)51338150
传真：(010)68164371

全国橡胶工业信息总站