

白炭黑在轮胎中的应用的现状

White L 著 宋凤珠摘译 涂学忠校

1 白炭黑的崛起

按照德国德固萨公司 Wilhelm Wolff 的观点,同时提高轮胎寿命(改善耐磨性)和安全性(改善抗湿滑性)、降低燃油消耗(降低滚动阻力)的迫切要求使得白炭黑替代炭黑作为轮胎胎面补强填料得到广泛推广。

Wolff 是 1996 年 5 月底在赫尔辛基召开的北欧橡胶研讨会上说这番话的。他认为,应用沉淀法白炭黑的真正突破是随着双官能团有机硅烷的开发成功而来的,这些硅烷的使用促进了白炭黑和橡胶表面之间的结合。

随着硅烷的发展,白炭黑填充的轮胎成为一种可行的商业产品,且目前已实现了工业化生产。

在 1996 年 6 月的曼彻斯特国际橡胶会议上,世界最大的炭黑生产商卡博特公司的王梦蛟先生评论说,炭黑作为轮胎补强填充剂的统治者第一次遇到了严峻的挑战。

王先生说,来自欧洲的绿色运动对燃油经济性的压力,加上美国在轮胎上标注燃油经济性的可能性,意味着白炭黑轮胎可能是汽车生产商和汽车用户的首要选择,炭黑生产商会损失很大一部分市场,转让给白炭黑。

目前估计的白炭黑实际用量是:3 万 t 用于轿车轮胎胎面;6 万 t 用于载重轮胎,以提高抗割口增长性能。

按照 1996 年年初在法国尼斯召开的 1996 年世界炭黑会议上行业专家的看法,白炭黑在轮胎中的最大市场份额预计将达到 15 万 t。

普遍认为白炭黑是胎面专用填料,通常与炭黑并用。白炭黑也可以单用,但一般用于特殊情况,如某些冬用轮胎胎面和高性能

轮胎。

似乎在轮胎胎面填料中白炭黑的市场份额相对较小,但最终的结果还很难说。

1995 年,德固萨和 OSI 都扩大了其双官能团硅烷的产量,以迎合轮胎工业的需要;各主要白炭黑供应商,如罗纳普朗克、德固萨和 PPG 工业公司,也都宣布扩大了白炭黑产量。

面对这一威胁,炭黑供应商都做了什么?王梦蛟先生说,来自轮胎制造行业的压力促使炭黑行业做了相当多的工作,主要是通过改变传统的生产参数和反应炉设计来改进炭黑的形态和表面活性。

王先生说,虽然取得了一定的进展,但这并不能阻止轮胎生产商用白炭黑替代炭黑作为胎面胶料的主要填料,尽管白炭黑的成本较高,加工性能较差。

王先生特别提到了米其林的欧洲专利,在 1996 年尼斯国际炭黑会议上,行业观察家说,米其林在轿车轮胎胎面中使用了 2 万 t 白炭黑,这是白炭黑的最大用户。

2 偶联剂的应用

王梦蛟先生与 Wolff 先生的观点一致:白炭黑取代炭黑的成功主要取决于偶联剂的应用。

在赫尔辛基会议上,拜耳公司的 Wilfried Braubach 也说,在偶联剂用于轮胎之前,由于白炭黑价格较高,用于乳液聚合丁苯橡胶(E-SBR)胶料中磨耗性能较差,因此白炭黑只能在胎面胶料中部分替代炭黑。但是当它与硅烷并用使胶料补强性能得到改进时,如果使用得当,结果是很吸引人的。

Wolff 先生说,低滚动阻力的冲击导致轮胎技术人员开发新的胶料配方,包括使用高乙烯基溶聚丁苯橡胶、白炭黑和双(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物(TESPT,也称 Si69),结果使滞后性、湿滑性和磨耗性得到更好的平衡。

Wolff 探讨了 TESPT、白炭黑和橡胶相互作用的反应机理。他总结说,硅烷偶联剂与白炭黑之间的两段反应是很容易理解的,而覆盖了一层聚合硅烷的白炭黑与橡胶之间的反应却复杂得多。

拜耳公司的 Braubach 考察了通过改变聚合物和填料来达到降低滚动阻力的方法。“绿色轮胎”配方设计的目标是打破现存的滚动阻力和抗湿滑性能之间的关系,因为抗湿滑性能通常随着回弹性的提高而下降。轮胎胎面的最新趋势是提高 NR、BR、溶液聚合丁苯橡胶(S-SBR)和高乙烯基 BR 的用量,使胶料的回弹性提高。

3 静电问题

在绿色轮胎中,胎面填充白炭黑引起的静电聚集问题是一个众人皆知的现象。地处新泽西州贝永的 Kenrich 石化公司的总裁 Salvatore Monte 说,减少静电聚集是一项重大课题。

已有一些轮胎配方技术人员对使用该公司的 Ken-Stat 抗静电剂表示出兴趣,这是一种无污染、不喷霜的新烷氧基锆酸盐和钛酸盐类材料。

Monte 说,由于白炭黑存在于高速滚动的轮胎中,因此无法耗散其静电。填充白炭黑的轮胎具有极好的抗湿滑性能,但必须克服静电问题。

使用 Kenrich 公司的锆酸盐类抗静电剂可以使白炭黑消除静电。这种材料可以是如氨基锆酸盐和磺酰锆酸盐的专利混合物。Kenrich 的技术文献中说,锆酸盐材料是一种透明、无色的新产品,它可以形成永久性的抗

静电表面薄膜。

Kenrich 的材料也可以用作橡胶偶联剂,它可以降低混炼胶粘度,改善加工性能。

Monte 在曼彻斯特国际橡胶展览会上说, Kenrich 材料的抗静电性是由不同的新烷氧基(NEOAL KOXY)有机金属化合物形成的双极性层而提供的,它可形成如 Monte 描述的“聚合物内部的电子传输回路”。

静电荷可以通过从衍生的金属有机化合物流向邻近相反的衍生的金属有机化合物而消除。

4 改善加工性能

在赫尔辛基会议上,来自曼海姆莱茵化学公司的 Lothar Steger 博士说,早在 70 年代,冬用轮胎胎面中就已开始使用白炭黑,其发展之所以受阻,部分原因是胎面胶料混炼困难。

Steger 解释说, Metzeler 公司于 1973 年获得了以白炭黑为填料的胎面胶的德国专利,事实上其当时已完成商业化并已售出 40 万条“蓝色轮胎”(Blue Tyre),该轮胎为蓝色的白炭黑胎面冬用轮胎。但是这家公司已停止了该轮胎的生产,部分原因是加工问题——胶料混炼非常困难,而且在模内流动性差。此类白炭黑胶料的加工性能比同等的炭黑胶料要差得多,它会影响到混炼、挤出和模内流动性,因此他接着介绍了改善白炭黑胶料加工性能的加工助剂。

Steger 回顾了在白炭黑填充的胎面胶料中使用该公司的加工助剂 Aktiplast GT (Green Tyre)和 ST 的情况并总结说,混炼中只需增加一个反应步骤。使用 4 份加工助剂 ST,可提高胶料的焦烧安全性,降低粘度,显著地提高模内流动性;硫化胶的湿牵引性可提高 5%并保持其它物理性能不变。

Schill & Seilacher 公司的 Karl-Heinz Menting 博士在一份国际橡胶会议论文中指出,轮胎行业的一致看法是,白炭黑填充混炼

的加工难题是需要更长的混炼和挤出时间。现代高度自动化的轮胎生产要求胶料易于挤出、压延和贴合。良好均匀性、分散性和挤出性及适宜的粘度是非常必要的。

Menting 说,对各种加工助剂的试验表明,S & S 公司的芳香族(Struktol Aktivator 73A 和 Struktol VP1215)及其脂肪酸锌皂(Struktol EF44)可对绿色轮胎胎面胶胶料提供适宜的加工性能。这些特制加工助剂可解决加工难题而不引起新的问题。

白炭黑在轿车轮胎中的应用得到众多的关注。罗纳普朗克公司最近评价了 3 种沉淀法白炭黑——高分散性白炭黑、普通白炭黑和高比表面积白炭黑在载重轮胎胎面中的应用。在载重子午线轮胎中,NR 是低滚动阻力轮胎的主要聚合物。

在不损害磨耗和牵引性能的前提下,燃油经济性对载重轮胎也是十分重要的。

罗纳普朗克公司研究小组的一份国际橡胶会议论文表明,使用白炭黑可使滚动阻力降低 10% 并保持良好的湿滑性能,但胎面磨耗性能不如参比胶料。炭黑、白炭黑并用的胶料具有最好的滚动阻力、湿滑和磨耗综合性能。

5 价格堡垒被打破

王梦蛟先生说,绿色轮胎也许同时为炭黑工业提供了有益的刺激。如果表面改性是白炭黑成功的关键因素,那么白炭黑不仅是炭黑的威胁,同时也是炭黑发展的一个很好机遇,这是因为轮胎行业不愿支付更高的价格一直是新炭黑品种发展的一个重大障碍,如今填充白炭黑轮胎的开发扫清了这一障碍。

王先生引用数据说明,填充白炭黑的轮胎每条成本额外增加 4.75 美元,其中约 1 美元为原材料增加的费用,其余为设备和加工增加的费用。

6 炭黑的新机遇

Braubach 说,减小炭黑用量也能提高胶料的回弹性,但会降低抗湿滑性能并影响其它性能。已开发出克服了这些缺点的新炭黑,但它们需要具有复杂结构和改性链段的聚合物。但是,王先生指出,如果白炭黑是由于表面改性使其性能超过了炭黑,那么问题就自然归结到炭黑是否能通过表面改性来提高它的性能。

他评价了炭黑表面改性的几种方法:改变反应炉设计和加工工艺、氧化及等离子处理。他认为尽管这几种方法还存在一些缺点,但炭黑制造者应该抓住这一由白炭黑轮胎造成的机遇,使炭黑重新恢复其轮胎填料的统治地位。

在新加坡亚洲轮胎技术交流会上,德国萨公司的 Ewe-Hong Tan 先生讨论了几种为降低滚动阻力开发的新炭黑品种的性能。他介绍了对超活性炭黑(超高表面积和超高结构)以及倒相炭黑的初步研究成果。

德国萨的一位代表在曼彻斯特国际橡胶会议上说,倒相炭黑是针对滚动阻力问题并为寻找比白炭黑更便宜的填料而开发的。传统炭黑品种原本就有较大范围的表面积和多种结构,另外,倒相炭黑还改变了表面活性。

使用这些炭黑是为了打破 Tan 先生所称的胎面性能——磨耗、湿滑性和滚动阻力的“魔三角”。按照传统方法,提高其中一项或两项性能,会导致其它性能的损失。

所有的试验炭黑均表现出类似硅烷白炭黑填充胎面的潜力。Tan 先生总结说,这一性能差距将越来越小,最终全白炭黑、炭黑与白炭黑并用、全炭黑补强填充将达到一个共存状态。

7 炭黑需求增长 4% 的可能性

据 Freedonia 集团公司最新调查预测,全

(下转第 625 页)

(上接第 607 页)

世界炭黑需求量将以每年 4 % 的速度增长,到 2000 年将达到 800 万 t。

Freedonia 称,炭黑需求增长的因素是轮胎产量增长,因为轮胎的炭黑用量占炭黑总需求量的 70 %。

按地区划分,北美市场主要由于 1992 年以来一直在持续增长,因此到本世纪末其增长将比较缓慢;与之相反,西欧市场尽管在 1994 和 1995 年已有适当恢复,但仍需弥补经济衰退时期需求量的下降;在亚洲,由于中

国和韩国轮胎持续增长而一跃成为轮胎生产大国,加上马来西亚和泰国橡胶和轮胎制造的增长,炭黑需求量将大大增长;南美也呈现出良好的增长势头,这主要是由于巴西轮胎生产能力的扩大。

目前全球炭黑需求量为 660 万 t,其中北美 27 %,西欧 18 %,东欧 5 %,亚太地区 41 %,非洲和中东 3 %,中南美洲 5 %。

译自英国“European Rubber Journal”,
178[8],46~52(1996)