

黑白填料与轮胎胶料

Donnet J B 著 许炳才摘译 涂学忠校

摘要 对填料在胶料中作用的研究进行了评述与讨论。介绍了本实验室尚未正式发表的结果,特别提到了利用原子力显微镜与扫描探针显微镜对白炭黑的观测情况以及新近利用透射电子显微镜对炉法炭黑的初始与生长过程的观测结果。

Motte Ch 通过实验发现,硫化前在橡胶基质中加入填料会引起轮胎胶料力学与动态性能的改变。这个现象的发现对现代轮胎技术来说是至关重要的,尽管在这方面已做了大量的研究工作,但尚未能得出一个完全令人满意的结论。这里先简要地对此进行分析然后对两种在轮胎生产上最重要的填料(即炭黑与白炭黑)进行评述。

1 补强

过去 10 年中已发表了很多评述性文章,这些文章详述了补强机理。但由于 Payne 的基础性工作,对胶料中加入填料能增强力学性能这一令人困惑问题众说纷纭的状况才基本得到澄清。我们现在已经能够有把握地采纳如图 1 所概括的“叠加效应”这一概念。加入填料能补强硫化橡胶的力学性能,首先是因为流体动力学效应,其次是各种相互作用(包括橡胶与填料粒子表面以及填料粒子表面之间的相互作用)的影响。

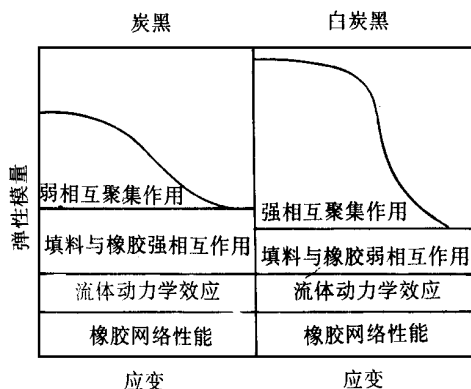


图 1 Payne 补强概念

1.1 流体动力学效应

将固体颗粒分散到流体中,如果该流体是

液体,会导致粘度增大;如果该流体是橡胶,则会引起模量增大,这一点是毫无疑问的。

Einstein 在 1906 年首先提出了对牛顿流体里粘度增大的纯理论解释,假设填料完全被无限稀释分散,即每一个粒子的行为是独立的(没有相互作用),而且假设它被液体完全浸润的刚性的完美球体,则粘度增大满足公式(1):

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi) \quad (1)$$

式中 ϕ 是体积分数, η 与 η_0 分别是纯液体与悬浮液的粘度。

据此类推,马上可以写出应用于含填料橡胶的弹性模量的公式(2) [Guth-Gold 公式适用于与公式(1)粒子刚性、浸润程长及稀释度条件相同且在非常低剪切应力作用下的流体]:

$$E = E_0 (1 + 2.5 \phi) \quad (2)$$

需要考虑的是实际剂量下,特别是胶料中使用的填料剂量(用量达到 50 份,有时甚至更高)下分散粒子的相互作用。还需考虑粒子形状因素的影响,通常粒子是偏离完美球形的。Guth E 推出公式(3)如下:

$$E = E_0 (1 + 2.5 \phi + 14.1 \phi^2) \quad (3)$$

考虑这些重要偏差的经验方法是提出一个与 ϕ^2 成正比的因数来反应剂量的相互作用效应,且用一个形状因子代替 Einstein 公式中的 2.5。它可以用公式(4)表示:

$$E = E_0 (1 + 0.67 f \phi + 1.62 f^2 \phi^2) \quad (4)$$

该式可以用来描述直到填料体积分数相当大 ($\phi = 0.2$) 的胶料的模量。

1972 年 Eirich 的工作对此进行了实验验证(见图 2),其它有关的工作包括我们和最近 Wolff S 与 Donnet J B 以及 Wolff S 与王梦蛟 (Wang M J) 的系统性工作。

所有已发表的结果表明:当填料剂量在通

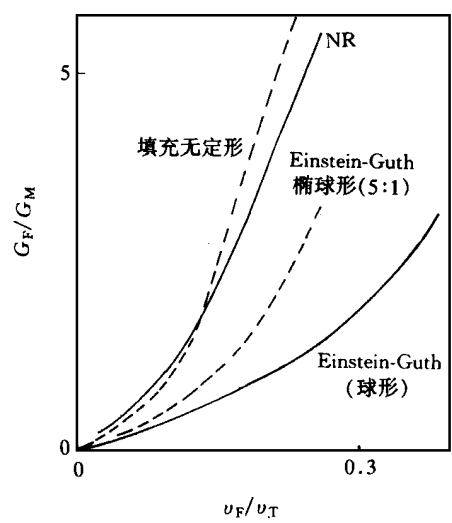


图 2 填充胶料的相对弹性模量增大与理论值

表 1 填料在橡胶中的补强理论的提出者

补强理论	理论提出者
流体动力学效应	Smallwood W M; Guth E; Burgers K A and Scott C E; Medalia A; Wolff S
与橡胶链有关的力学效应	Mullins L and Tobin N R; Blanchard A; Parkinson D; Bueche F
粒子之间(网络)的表面相互作用	Payne A R; Gerspacher M; Wang M J
粒子与橡胶链的表面相互作用	Blanchard A; Alexandrov A P and Lazurkin J S; Fujiwara and Fujimoto K; Gessler A; Dannenberg E M; Freund B; Gronski W; McBrierty V S; Donnet J B; Wang M J; Wolff S; Leblanc F L; Göritz D

受到高频(1 ~ 10 MHz)动态变形,这一点还没有人探讨过。低频动态应力可看作中高温变形,而高频应力可视为低温动态变形。

鉴于这一概念已经得到认可,我们必须考虑也存在某种一致的两个范畴。

(1) 低温或高频变形。这是橡胶起主要作用的区域。王梦蛟认为,在这一区域增大填料剂量减小胶料中橡胶的份数会使总的补强效果降低(还有与此相关的滞后效应); Gerspacher M 在他的评述中认为橡胶仍是填料-橡胶网络的一部分,其作用受填料子网络的影响。

(2) 中-高温或低频形变。在这一领域,不仅前面已提到的两位作者,还有 Schuster R 都同意填料之间的相互作用对补强与滞后效应起主要作用。考虑到其体积分数,填料粒子处于渗透状态亦即处于网络之中,这已通过其电学及力学性能的测试而独立地得到证实。

近年来, Gerspacher 首先提出了这种网络(填料粒子之间及填料与橡胶链之间)特性效应,并得到了 Kluppel, Schuster R 及其他人的响应。这种有趣的思潮非常活跃。

常范围内时,不加经验因数,理论公式不能完整地预测模量的值。

当外加应力时,始终存在的“流变效应”确实能释放掉一部分能量。这虽然不应该被忽略,但是肯定还有其它的重要效应。

1.2 相互作用

如表 1 所示,上述的“其它”效应主要归结为相互作用,不管这发生在橡胶链之间,还是在橡胶链与填料粒子之间以及填料粒子之间。

过去 20 年探讨补强的文献特别多,对其作出全面评述是不可能的。我们在表 1 中列出了一些重要作者的名字。可以这样说,在此领域相当数量的实验工作已经对问题有所澄清。

轮胎在使用时大多受到低频区(10 ~ 50 Hz)的动态应力,只是与路面接触的外胎表面

Göritz 等最近的工作提出了一个概念,它与 Bueche 及 Blanchard 的概念相差不大。Goritz 假设填料表面被完全浸润,我个人认为这一点是讨论填料对橡胶力学性能影响的先决条件,这与援引自 Dannenberg E M 的链的“表面分子链滑移”的概念相差不大,而且假设橡胶链与填料表面是弱或强的键合。据此他提出了一个理论来解释贮存模量(G')和损耗模量(G'')值。他在不同温度下进行实验,并测出了不同橡胶的活化能(0.15 ~ 0.18 eV)。这与 Gerspacher M 已发表的用不同方法测得的值很一致,这表明不管引用什么机理,实验事实确证了这种相互作用的本质是范德华力。

这种考虑促使我们利用扫描隧道显微镜探测纳米级炭黑的轮廓,测定表面的平均粗糙度,像 Dannenberg 一样假设炭黑粒子为橡胶链所浸润,并将胶料的力学性能以及滞后效应的增强与之相联系。图 3 ~ 6 展示了对 OE-8 和 OE-9 胶料进行实验的结果及原理,该工作是与大陆碳公司合作进行的,这些令人鼓舞的结果还有待于进一步证实。

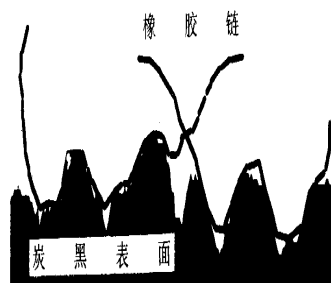


图3 纳米级炭黑粒子表面的粗糙度

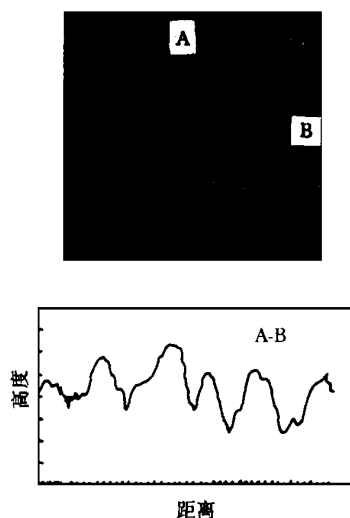


图4 扫描隧道电子显微镜估算粗糙度

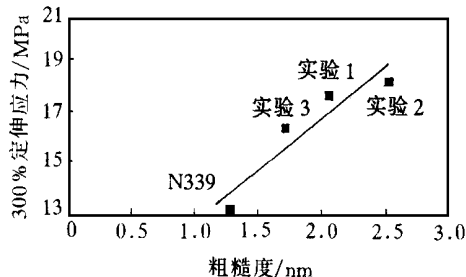


图5 OE-9 胶料 300 %定伸应力与粗糙度的关系

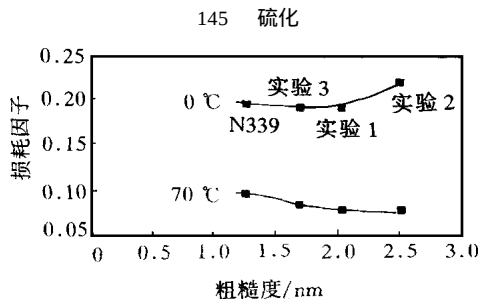


图6 OE-8 胶料的损耗因子与粗糙度的关系

160 硫化

这里也引用了 Leblanc L 近期的一篇文章,该文献涉及对贮存期结合胶含量变化的影响以及它对橡胶链相互作用的影响。

本评述认为有关填料补强的研究尽管取得了很大进展,但还有很多工作有待进行。我认为可能没有一个唯一或统一的机理,根据状态、胶料组成的不同,几种不同的机理或多或少起主要作用。总的来说,我们对此的理解在加深。

2 填料

迄今为止,炭黑是唯一大规模工业化应用于轮胎胶料的填料。但是,也有相当数量的沉淀法白炭黑作为填料使用。尽管最近有人提出使用氧化铝,但它仍局限于实验室研究阶段。白炭黑与炭黑是目前仅有可考虑的填料,我们将评述本实验室的研究进展,尽可能地概括我们已发表的工作报告。

2.1 白炭黑

Wolff S 在他获 Goodyear 奖章时发表的演说中对过去 15 年的白炭黑的研究与进展作了详尽的评述。虽然我们对此很有兴趣,但本文将把重点放在 Wolff S 评述中未提到的方面。Wolff S 及王梦蛟对白炭黑表面与硅烷醇基团的化学反应进行了充分的探讨,尽管本实验室对此领域也做了较多的工作,但是我们不再对此进行回顾。在这里要指出的是电子显微镜与光谱能示出不同浓度(游离的、重叠的、基本偶联的)下简单粒子的大小、聚集程度,表面硅烷醇功能团以及它们的真实状态。这一活跃的领域仍然处在进展中。表面硅烷醇在气相法白炭黑中大多以游离态出现,这使我们能进行非常精确的表面改性,如图 7 所示。我们发现,这大大地改变了白炭黑的表面能,见图 8。当用足够长的烷基链接枝覆盖在白炭黑表面使得其它分子难于接近时,我们通过实验看到接枝白炭黑表现出有机化合物的行为。

将这样的接枝白炭黑分散到有机介质(角鲨烯)中,我们进一步观察到流变行为也大大改变(见图 9)。虽然未接枝的白炭黑表现出非牛顿流变行为,剪切应力随剪切速率增大而非线性减小,但是剪切应力的变化有助于形成低剪切速率。大的滞后证实有完整的周期性:当表面接枝 $-\text{CH}_3$ 基团时,滞后作用大幅度减小,而

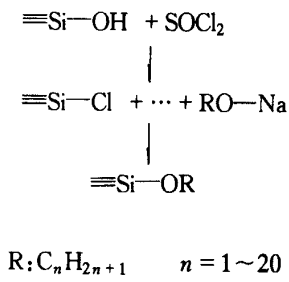


图 7 烷基接枝白炭黑表面

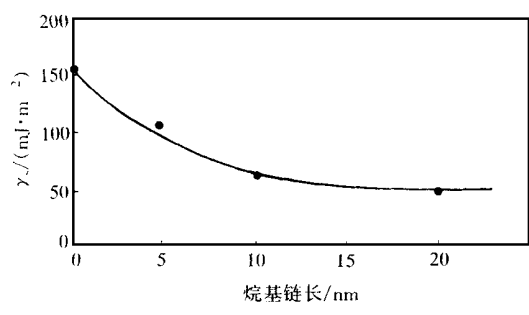


图 8 白炭黑表面能与接枝链长的关系

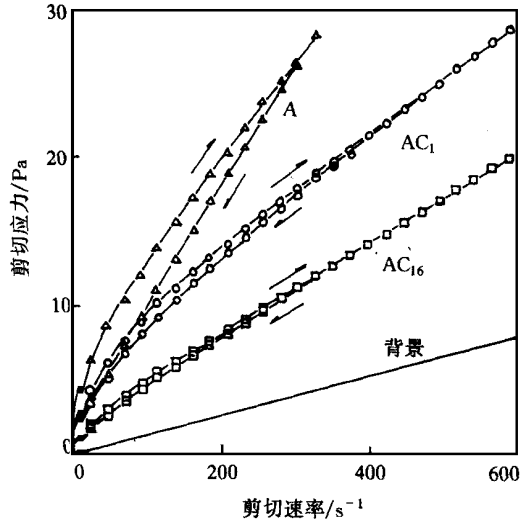


图 9 气相法白炭黑与接枝白炭黑-角鲨烯分散体系的粘度(剪切应力与剪切速率的关系)

接枝 C₁₆基团时,滞后作用则基本消失,悬浮液的行为几乎表现出牛顿行为(与纯角鲨烯比较)。

有证据表明分散体系也存在“网络”,当剪切应力增大时网络破坏,提高剪切速率使网络破坏形成子网络,这些行为的滞后作用能够模拟出橡胶胶料在动态应力作用下的行为。

本实验室独立地及与 Wolff S 合作广泛研

究了白炭黑的表面能。我认为这一工作还没有完全完成。图 10 表明了表面能分布与节点数的关系。该曲线能引起各种议论,特别是有关这些峰的重要性。但是我们最近看到,根据基本假设对反相气相色谱实验结果进行数学处理,曲线的形状发生改变,有关白炭黑表面特性这一重要工作需要深入进行下去。

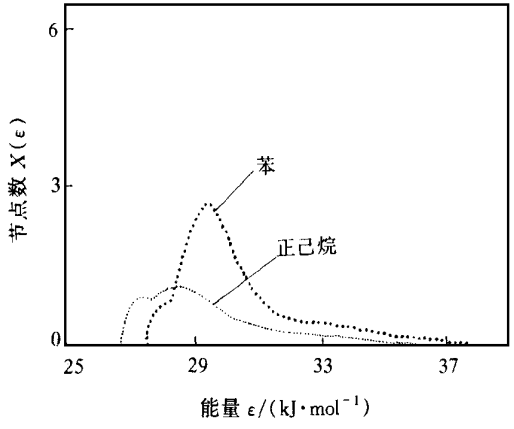


图 10 白炭黑表面能的分布曲线
(节点数与能量的关系)

我们也观察到接枝白炭黑损失了一部分补强能力。我们对此效应进行了多次研究,虽然接枝白炭黑与胶料的掺合更容易,需要的时间与能量更少,但是硫化后胶料的性能却明显变差。在工业上,特别是 Wolff S 的工作已经多次证实了这种矛盾,对于接枝炭黑也有类似的行为,后面我们将提到它。最后,我们试图用原子力显微镜对白炭黑表面显像,图 11 和 12 描述了低倍与高倍放大的结果。从显微图上来看,到现在为止,由这些结果还不能获得很多的信息。我认为应该在特殊的条件(完全无水等)下进行观测以得到更详细与更有意义的表面成像。

2.2 炭黑

自从 1904 年炭黑引入橡胶中以来,人们利用各种物理、化学及光谱方法对其进行了研究。表 2 列出了一些重要的作者。在我们的书中能够得到相关的信息。

30 年代,利用 X 射线衍射与透射电子显微镜透视了粒子的内在组织以及单个粒子的形状大小与聚集态。我们已评述了这些结果,下面仅讨论最近进一步的结果。

60 年代至 80 年代初,很多实验室仔细研



图 11 AFM(低倍)观察到的白炭黑表面

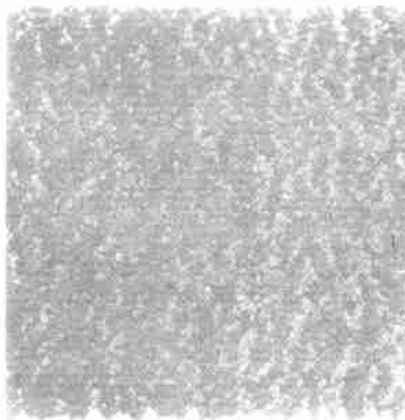


图 12 AFM(高倍)观察到的白炭黑表面

表 2 研究过炭黑特性的一些著名学者

研究方法或研究领域	研究者姓名
X 射线	Austin A E; Warren B E
电子显微镜	Hess W M and Ban-Heidenreich L L ;Donnet J B; Heckman F A; Bourrat X
表面化学(表面基团接枝)	Garten V A; Weiss D E; Studebaker M L ;Boehm H P; Voll M; Puri B R and Bansal R C; Rivin D; Dannenberg E M; Medalia A; Okita K; Papirer E; Vidal A; Donnet J B
反气相色谱	Papirer E; Donnet J B; Lansinger C M; Wang M J and Wolff S
气体吸收量热法	Stoeckli F
电性能	Voet A; Janzen J; Carmona F; Probst N; Schwob Y
核磁共振	Brierty M; Gronski D
二次离子质谱	Bertrand P
扫描隧道显微镜	Custodero E; Donnet J B; Wang M J; Wang T K; Hess W M
原子力显微镜	Göritz D; Gronski W; Custodero E; Wang T K; Donnet J B

究了炭黑的表面化学。我们已评述了接枝小分子与大分子的结果,这里不想再重复。与白炭黑一样,检测角鲨烯悬浮液中未接枝与接枝炭黑的流变行为是可能的。

我们又观察到不同链长的烷基接枝覆盖在炭黑表面,基本阻止了炭黑粒子形成网络(见图 13)。

上述结果以及我们已观测到的接枝填料即白炭黑与炭黑都一致引起补强的损失这一点似乎验证了填料粒子形成网络的能力以及这种能力在补强中的重要性。

本实验室的 Custodero 对炭黑的表面能进行了广泛的研究,我们的发现有待发表。图 14 描述了表面能-节点数分布曲线的大致形状。对于白炭黑来说,本工作还远未完成。

从图 14 可以看出以下几个重要事实:

- (1) 定性地看,炭黑的吸附是一样的;
- (2) 分辨三个组成是可能的,即石墨层在 $16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 处,石墨层末端在肩部,表面官能

团在 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 处;
(3) 接枝掩盖了某些吸附节点。

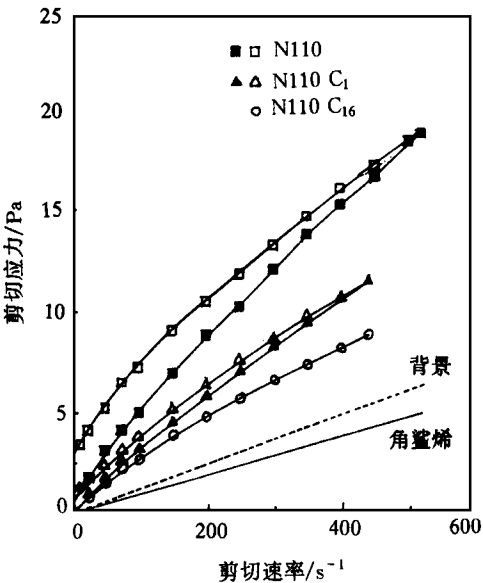


图 13 炭黑-角鲨烯分散体系(烷基接枝前与接枝后)剪切应力与剪切速率的关系

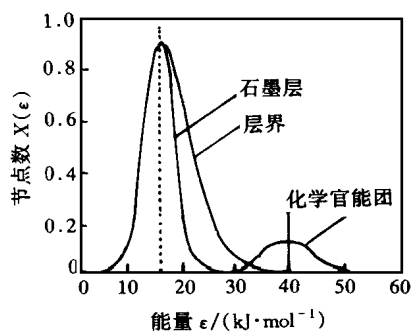


图 14 炭黑表面能的分布曲线

我们之所以重新研究早期曾评述过的炭黑表面化学,是因为如今生产的炭黑的含氧量已比 60 年代生产的炭黑大为减少(从百分之几到千分之几)。我们可以证实以前的结果与表面酸性基团有关(如图 15 所示),这种观点以 Boehm H P 为代表。

在同一系统研究中,我们利用经典方法对表面进行还原、氧化以及接枝处理,并进行热处理(有关表面石墨化可参阅 Dannenberg 早期的结果)。然后将经过这些处理的炭黑与一种力学性能已经测定出的典型胶料掺合在一起,这

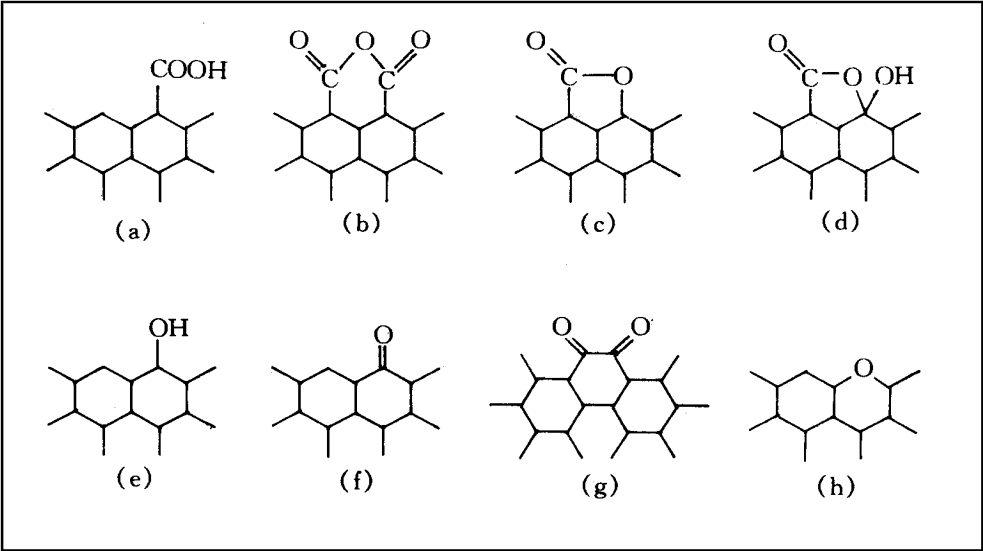


图 15 Boehm H P 所示的表面酸性氧化基团

个工作可以由轮胎生产商很方便地完成。

图 16 证实了 70 年代与 80 年代初已发表的结果:除了能改善低伸长下的定伸应力以外,一切化学与热处理基本上都严重破坏了炭黑的补强性能。

为了说明炭黑粒子的组织及其在补强中的重要性,我们由电子显微镜的结果引出了如图 17 所示的模型。扫描探针显微镜的应用使获得重要进展成为可能。我们能够得到炭黑表面组织的显像,从图 18 可以推出图 19 所描述

模型。

当然,如上所示,还应该考虑炭黑表面的粗糙度。如果浸润度好且认同 Dannenberg 的“分子滑移”概念,通过测定粗糙度,我们能够估计影响炭黑补强性能的粗糙度指数。

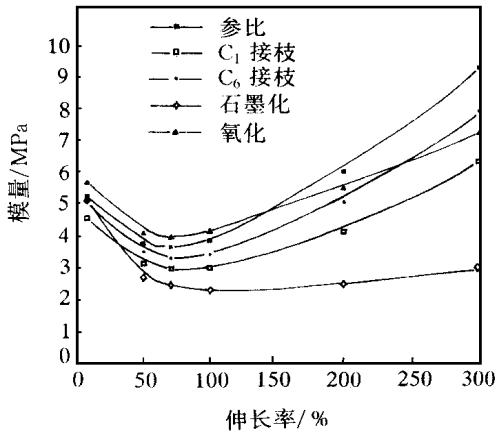


图 16 不同方法处理(还原、氧化、接枝和热处理)的炭黑填充轮胎胶料模量与伸长率的关系

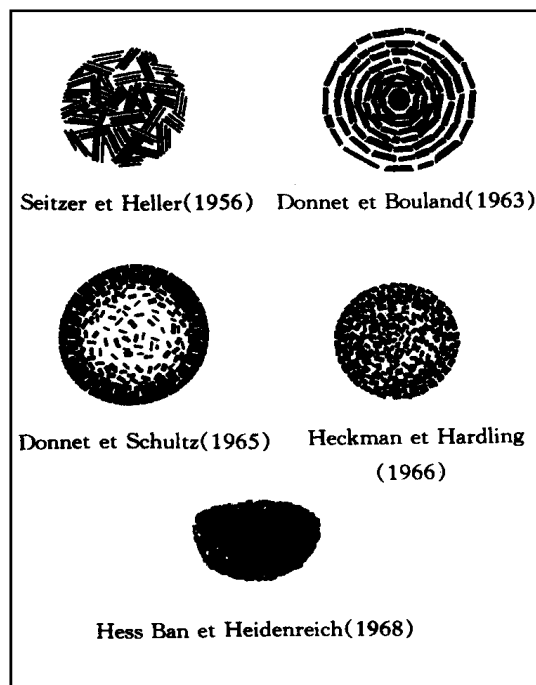


图 17 炭黑粒子内部组织模型序列



(a) 炭黑 N110



(b) 炭黑 N234

图 18 STM 观察到的炭黑粒子(N110 和 N234)

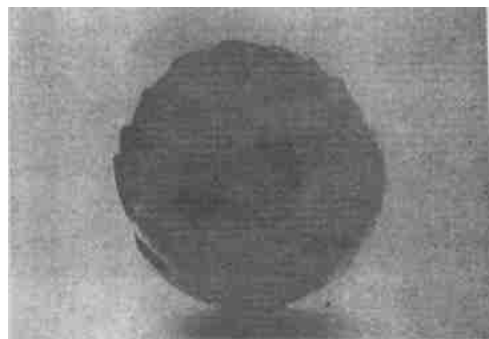


图 19 炭黑粒子模型

本实验室还成功地将原子力显微镜 (AFM) 应用于研究炭黑的聚集形态及其在胶料中的分散状态。图 20 描述了获取的用传统方法和传统配方制取的轮胎胶料中白炭黑或炭黑的显像。



图 20 AFM 观察到的轮胎胶料中的炭黑分散性

从这些图片可以看出“深层渗透”显然还没有达到,尽管这个概念很有说服力,而且如前所述,它正是以在轮胎胶料中的填料浓度范围内电学和力学性能为基础。图 21 描述了 AFM 对表面的观测,这能解释我们的结果。

2.3 炭黑形成机理

在结束前,我希望能说明典型的炭黑 N339 以及一些实验用炭黑(大陆碳公司产品)的高分辨 TEM 显微图,这是正在发展的“知识前沿”,处理与未处理的炭黑图像其组织形成了鲜明的对照。

我们在 60 年代宣布氧化介质中的炉法炭黑粒子独立单元有多个核,Bourrat X 最近提出这些核属于富勒烯系。从图 22 和 23 可以得出结论:由于富勒烯系的尺寸正好处于我们所观测的粒子(见图24)或其表面的核的范围内,因



图 21 炭黑在胶料中的渗透及其表面可能的图像

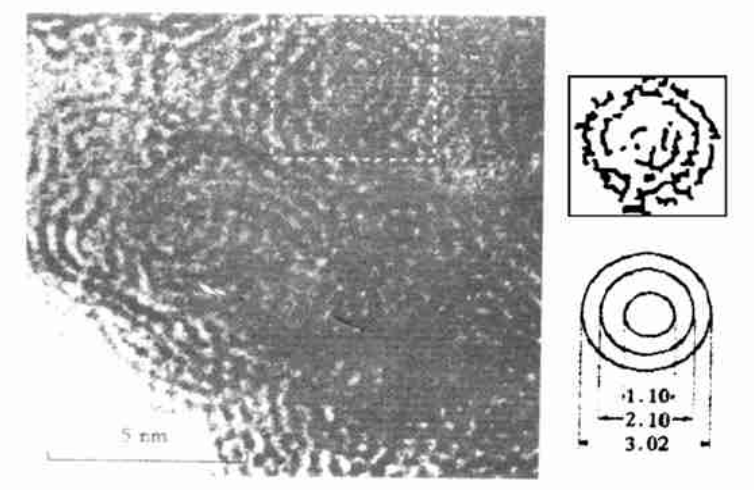


图 22 一个实验用炭黑(大陆碳公司)的高分辨率 TEM 显像

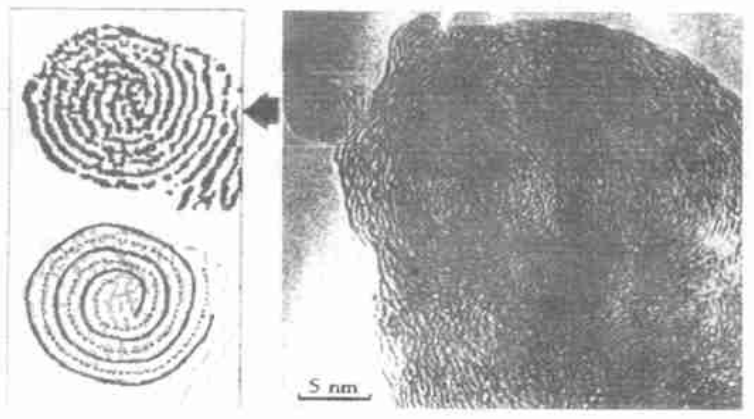


图 23 另一个实验用炭黑(大陆碳公司)的高分辨率 TEM 显像

此它能对炭黑的形成机理给予间接说明。这与在火焰中发现富勒烯系这一事实是相吻合的，也能够对我们数年前的提议给出实验支持。炭黑属于普通炭族。最近我们在炭黑表面能够分辨出 C_5 环(见图 25)，这也是支持我们提议的

一个观测结果。

3 结语

本实验室的工作是由一批合作者持续 45 年以上时间共同完成的，他们的名字列在表3

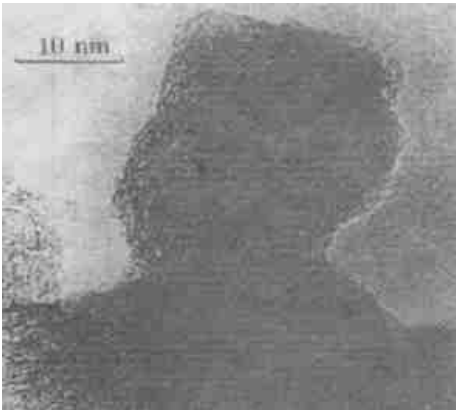


图 24 商用炭黑 N39(大陆碳公司)的高分辨率 TEM 显像

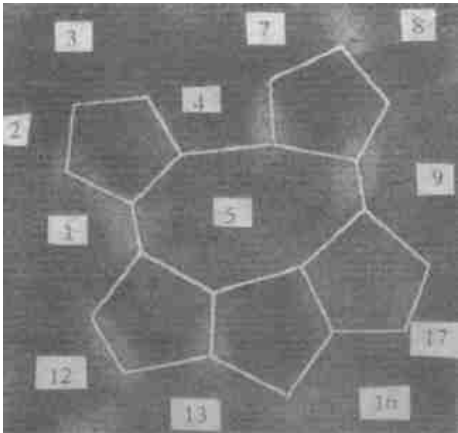


图 25 STM 观测到的炭黑表面 C₅ 五边形

表 3 在结语中要感谢的与本实验室在填料与橡胶补强这一领域完成论文的同事及合作者

同事及合作者姓名	论文答辩年份	同事及合作者姓名	论文答辩年份
Baudru B	1970	Lansinger C	1990
Bernardin J	1968	Lecomte N	1990
Berrod G	1979	Libis L A	1966
Biermann J C	1980	Majowski G	1969
Bouland J C	1964	Metzger J	1965
Coran A Y	1992	Nguyen V T	1972
Custodero E	1992	Ou Y C	1995
Dard D	1966	Papirer E	1962
Dannenberg E M	1973	Peter G	1968
Eckhardt A	1979	Prado G	1972
Eckhardt C	1968	Probst N	1991
Ehrburger F	1976	Qin R Y	1992
Ehrburger P	1971	Rahmani Y	1985
Ferry D	1960	Rigaut M	1971
Fritschy G	1979	Schultz J	1969
Furstenberger R	1971	Shi Z H	1989
Geldreich	1965	Soos I	1987
Gerspacher M	1996	Tan E H	1992
Guyon E	1975	Vidal A	1970
Haidar B	1982	Wang M J	1985
Henrich G	1962	Wang T K	1995
Hueber F	1961	Wang W D	1992
Kessaissia Z	1979	Wolff S	1987
Lacroix R	1992	Zindy B	1963
Lahaye J	1964	Johnson M P	1998

中,我在此对他们表示感谢,Goodyear 奖章事实上是他们的。

译自美国“Rubber Chemistry and Technology”,
71,323 ~ 341(1998)

微型轮胎试验机

英国《国际轮胎技术》1999 年 1 期 7 页报道：
德国 Beissbarth 公司开发了一种称作 MTT 2100 微型轮胎试验机的新型轮胎试验装置。该装置的工作方式是在轮胎充满气时对其

每个断面成一次像,然后将气压降至预定的水平,再成一次像。用软件对所得信息进行对比和解释,以图像显示结果。轮辋和轮胎都不取下便可完成分析,而且可以看到割伤、撕裂和机械损伤等轮胎内部缺陷。
(涂学忠摘译)