

增强填料-聚合物相互作用降低轮胎滚动阻力

Daniel F. Graves

(Firestone Polymers, LLC, 美国)

中图分类号: TQ330.38+7

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2005)01-0008-05

轮胎结构设计工程师宣称, 他们已竭尽所能通过减小轮胎质量和改进轮胎设计降低滚动阻力, 因此他们已转向请求胎面配方设计人员通过制造低滞后胎面胶料来完成这项工作。他们面临的问题是, 如果简单地选择 T_g 较低的聚合物来获得理想的滞后, 则必须牺牲某些其它性能, 如湿牵引性, 因此他们已致力于另一机理的研究。该机理试图通过弹性体与炭黑或白炭黑填料的化学键合降低填料的附聚作用, 而这种附聚作用是高填充胶料滞后的主要来源。

实际上探索工作开始于被称作补强增进剂的化学助剂, 这种补强增进剂可以使弹性体与炭黑表面产生键合, 而不会增加多余的聚合物-聚合物交联键。这些材料大多有潜在的毒性问题, 因此大多数公司逐渐放弃了这项研究。

20 世纪 80 年代中期, 焦点转向了使用官能化聚合物获得聚合物-填料的相互作用。开始使用的是锡偶联 S-SBR, 后来涉及到复杂得多的化学反应。大多数配方人员比较喜欢采用成功的助剂, 通过调整配方控制滞后, 但是改性聚合物解决了毒性问题, 而且加工储运比较安全。

补强增进剂的作用是作为一种化学助剂, 它本身既能与聚合物主链连接, 又能与填料(炭黑)表面连接, 不会引起聚合物-聚合物交联。确定补强增进剂是否发挥既定作用的最好方法是观察动态力学应变曲线中下降的佩恩效应(见图 1)。

高填充量(>20 份)的反应性炭黑在橡胶基质内形成了三维链状网络, 它提高了低应变下(<5%)填充炭黑胶料和硫化胶的刚度。这种炭黑网络结构是轮胎胎面滞后的主要来源。网络效应在反应性 SAF 和 HAF 炭黑中非常突出, 而在

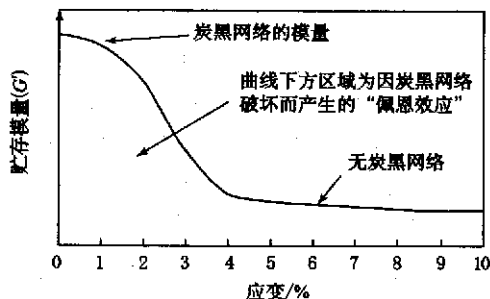


图 1 佩恩效应下降的动态应变曲线

N990 MT 炭黑中不存在。氧化炭黑形成非常牢固的网络, 而且与化学补强增进剂有很强的反应性。将弹性贮存模量(G')对应变作图可以作为网络的结构化量度, 65°C 下应变的范围约为 $0.01\% \sim 15\%$ 。由于炭黑网络遭破坏, G' 随应变增大急剧下降被称作佩恩效应。与滚动阻力相关的滞后制造者通常是约 65°C 下的动态损耗因子, 即 $\tan\delta$ 。因为 $\tan\delta$ 是损耗模量(G'')与弹性贮存模量(G')的比值, 因此任何提高交联度的助剂也将降低 $\tan\delta$ 。这就是当判断一种助剂实际上具有补强增进剂的作用, 还是仅仅只是另一种交联剂时, 注意由 G' 或硫化仪最大转矩所预测交联度的变化是十分重要的原因。简单提高交联度, 不降低佩恩效应, 总是会引起撕裂强度显著下降, 可能还使硬度出现不希望有的提高。

1 降低滚动阻力的补强增进剂

第一批真正的补强增进剂之一是孟山都的 Nitrol, 由于加工问题, 它于 1980 年退出市场。它在载重轮胎胎面以及其它要求低生热的胶料中找到了用武之地, 但是它的确提高了胶料粘度, 使加工非常困难。有许多有关应用类似于 Nitrol 的芳

烃亚硝基化合物作补强增进剂的报道。一种特别有效的化合物是 N-甲基对亚硝基苯胺,但它也有潜在的毒性问题。

1982 ~ 1987 年,费尔斯通非常积极地研发化学补强增进剂以降低滚动阻力。其中最成功的补强增进剂之一是 BFO (Benzofuroxan),一种邻-二亚硝基苯的互变体,它不仅是一种极有效的补强增进剂,而且还对 SBR 和 NR 有塑解作用。因此除了提高填充剂-聚合物键合作用外,它实际上还降低了胶料粘度。BFO 已成功地用于轮胎生产,与不含补强增进剂的轮胎相比,其滚动阻力约降低 8%,使其成为当时试验的最有效的补强增进剂。但是在轮胎厂中,任何一种新化学助剂出现问题都是司空见惯的。BFO 与聚合物的反应中生成一种副产品,它在混炼中产生虽未发现对人体有害的物质,但却有很难闻的气味。BFO 本身在混炼过程中被完全消耗掉了。一些年以后,费尔斯通发现了另一类可

作为有效化学补强增进剂的杂环二-N-氧化物。其中特别有效的一种是苯吩嗪二-N-氧化物(BPD),其效率与 BFO 相当,但没有异味问题。由于 $\tan\delta$ 及滚动阻力急剧下降,人们对这种助剂的兴趣日益增大。但是这种材料需要采用特殊的储运措施。尽管类似的 N-氧化物已得到工业化应用,但由于要增加储运和鉴定费用,不主张推广应用 BPD,因而该项产品在试验阶段便夭折了。

从过去 20 年发表的文献可以清楚地看出,氮化合物在实现与炭黑相互反应中起着关键作用,最有效的化合物似乎涉及到某种或是硝酰基游离基,或是简单氧化胺的氮氧化物化学。从前孟山都曾证实,炭黑活性表面对硝酰基游离基有亲合性,因此这一结果并不令人惊讶。图 2 示出了各种补强增进剂的结构,表 1 示出了典型全炭黑胎面胶中 $\tan\delta$ 和佩恩效应的平均下降幅度。

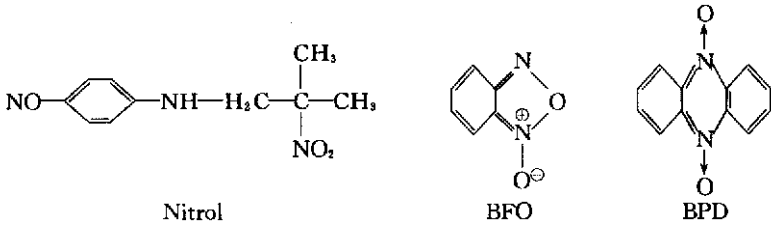


图 2 不同补强增进剂的结构

表 1 不同炭黑胎面胶性能

补强增进剂	65 °C $\tan\delta$	G' 降幅	硫化速度提高	交联密度
	降幅/%	/%	(佩恩效应)	提高
Nitrol	10 ~ 20	20 ~ 40	否	是
BFO	20 ~ 30	40 ~ 60	否	否
BPD	20 ~ 30	40 ~ 60	否	否
锡偶联				
S-SBR	10 ~ 20	20 ~ 40	否	否
米蚩酮	20 ~ 30	40 ~ 60	否	否
NMP	20 ~ 30	40 ~ 60	否	否
席夫碱	10 ~ 25	20 ~ 40	稍提高	稍提高
PY-Li	10 ~ 25	20 ~ 40	是	是
TBT-Li	20 ~ 30	40 ~ 60	否	稍提高
TEOS	20 ~ 30	40 ~ 60	否	否
CO ₂	10 ~ 15	10 ~ 20	否	否

注 TEOS(四乙氧基硅烷)和 CO₂ 采用并用比为 50/50 的炭黑/白炭黑配方。

2 端基官能化的聚合物

发现简单的锡偶联 SBR 比普通 S-SBR 具有

更突出的补强增进剂效应后,研究工作从开发化学助剂转向了开发端基官能化的阴离子聚合物。1970 年菲利浦石油公司富有创造性的研究小组采用阴离子技术制造了锡偶联 BR,因为聚合物-锡键在混炼过程中很容易断裂,产生比较好加工的聚丁二烯。活跃的阴离子聚丁二烯简单地以四氯化锡为终端,生成氯化锂和以锡为中心的四臂星形聚合物(见图 3)。

该研究小组指出,优先于滚动阻力改善生热是一个问题,但是从未将它与佩恩效应,即炭黑-聚合物的相互作用相关联。他们不过试图制造一种易加工的 BR。直到 1985 年普利司通一个研究小组才报道锡偶联聚合物极大地降低了佩恩效应,提高了炭黑-橡胶键合作用。他们推断,混炼过程中锡-聚合物键断裂生成的反应性聚合物链端附着到炭黑表面上。尽管一些日本合成橡胶专

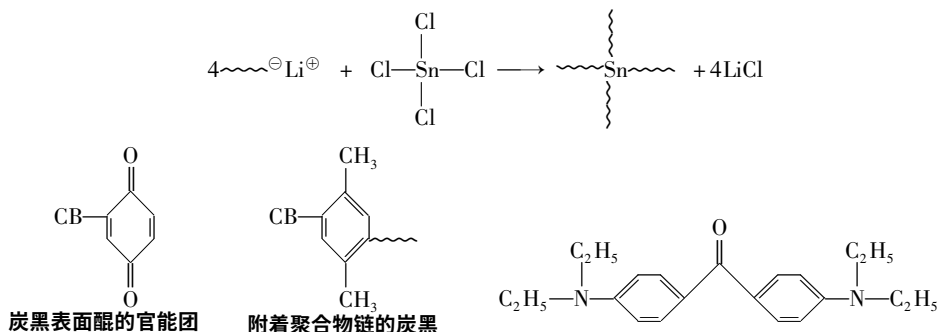


图3 锡偶联 S-SBR 的结构及聚合物与高补强炭黑表面的反应式

家认为附着涉及高补强炭黑表面上的酮类基团,但是没有人提出附着的机理。酮类基团说法源于用烯丙锡化合物进行的研究工作。诸多聚合物公司,包括费尔斯通聚合物公司已工业化生产锡偶联 S-SBR,目前这种聚合物被广泛用于低滚动阻力轮胎胎面,通常与 NR 并用以改善撕裂强度。图3示出了锡偶联 S-SBR 的结构,同时还示出了聚合物与高补强炭黑表面的反应式。

自从 1985 年发明低滚动阻力锡偶联 S-SBR 以来,人们争先恐后地进行大量研究,以发现可附着到炭黑上使丁二烯和苯乙烯产生阴离子聚合的其它端基生成剂。尽管有许多可在链端产生官能团的阴离子聚合链终止剂,但真正能起补强增进

剂作用的却较少。图4示出了一些很有效的链终止剂以及使用它们终止活性锂聚合反应得到的聚合物结构。

值得注意的是,与助剂或“化学补强增进剂”一样,最有效的端基不是含氮就是含锡。对补强增进剂效果反复研究表明,炭黑对锡或氮化合物(及其氧化物)特别有亲和力。也有报道其它应用硫化学的补强增进剂,但结果总是这些胶料的交联度还提高了,因此不是真正的补强增进剂。图4示出的 NMP,席夫碱和米蚩酮在所有炭黑胎面胶中都显示出优异的补强增进效果。所有胶料

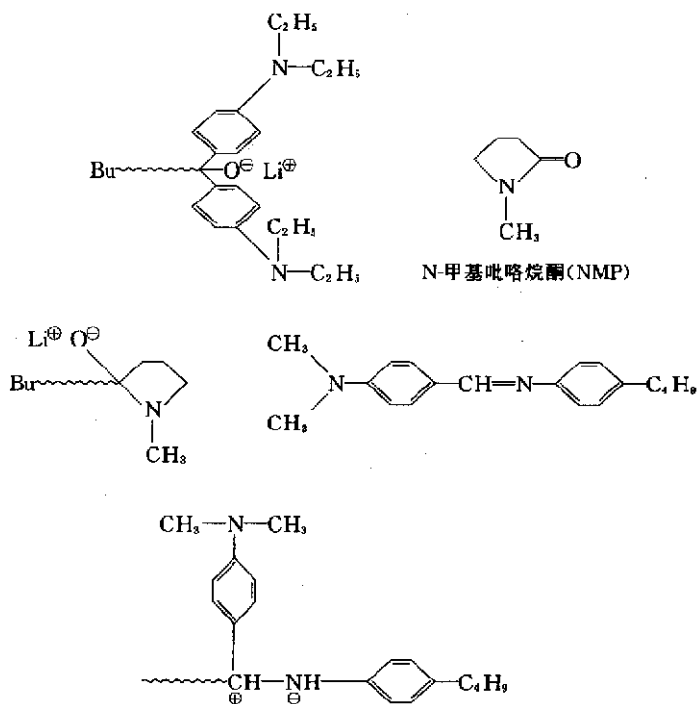


图4 有效链终止剂以及使用它们终止活性锂聚合反应得到的聚合物结构

65 °C 下 $\tan\delta$ 下降幅度都大于 20% ,表明实际胎面的滚动阻力将大大降低。上述链终止剂的另一个重要优点是反应在活性链端进行,而不会发生偶联式侧基反应,生成一种高官能度的聚合物。许多其它潜在的链终止剂,如酮、二氧化碳和醛会产生有害的副产物和聚合物链的偶联。为了提高经济效益,潜在的链终止剂还必须能经受聚合物胶浆在反应高峰时的高温 (>100 °C) 以及在工厂中蒸汽脱溶剂工艺的高温。如果聚合物胶浆在反应终止前必须冷却到低温,或链终止剂不耐水解,则该工艺在经济上是不可行的。

已证明氯化三丁基锡是用作阴离子链终止剂另一种极有效的补强增进剂,但炭黑附着机理仍不得而知。

通常上述链终止剂中任意一种用于线形聚合物时,将出现冷流问题。用四氯化锡或其它偶联剂部分偶联聚合物可以解决这一问题。

除了端基生成剂以外,还有一些用于将补强增进剂基团附着到聚合物链端上的引发剂。再次发现两个最有效的物质是某种胺类和锡化合物。尽管两种看上去都大幅度地降低了 $\tan\delta$ 和佩恩效应,但是填料附着的实际机理有相当大的差异。

某些氨基锂是苯乙烯和丁二烯有效的引发剂,可使四元胺基团附着到链端上。当然,这将通过与四氯化锡偶联或使用某些其它活性补强增进剂型链终止剂提供使链端官能化的机会。得到的双官能聚合物由于门尼粘度非常高,因此通常有难加工的问题。出现这一问题的原因是炭黑在理论上附着到链两端,并形成了网络。但是,因为这不仅降低了佩恩效应,而且还消除了滞后的链端,所以当用于高填充炭黑胶料时,这些双官能聚合物具有可能最低的 $\tan\delta$ 值。胺端基的作用像硫磺硫化胶中的常量促进剂,因此焦烧时间缩短了,而且与非官能的对比聚合物相比,这些聚合物的交联度总是比较高。后面将讨论的有机锡引发剂没有这一效应,而仅看到佩恩效应显著降低。

用五元杂环胺——吡咯烷 (PY) 制造了一种特别有效的催化剂。PY 原位与丁基锂反应,生成氨基锂——一种丁二烯和苯乙烯聚合非常有效的引发剂。用这种催化剂引发聚合反应,在每个聚合物链端上都有一个叔环胺基团。从炭黑填充胶

料的 $\tan\delta$ 和佩恩效应大幅度下降可以看出,这种结构对炭黑表面有很高的亲合性。使用官能性引发剂保证每个链都将含有一个官能团,而不像官能链终止剂那样取决于保存的活性端。

发现费尔斯通开发的锡-锂催化剂是一种加强与炭黑相互作用最有效的“补强增进剂”型催化剂(见图5)。这种催化剂的制造方法是用氯化三丁基锡与锂反应生成三丁基锡-锂。与苯乙烯和丁二烯的反应过程就像丁基锂与每个链端含有三丁基锡基团(TBT)所得聚合物的反应。以氯化三丁基锡为链终止剂时,聚合物链端都有高活性的 TBT 基团,使炭黑填充胶具有很低的 $\tan\delta$ 和佩恩效应。在实际轮胎试验中证实降低了滚动阻力。

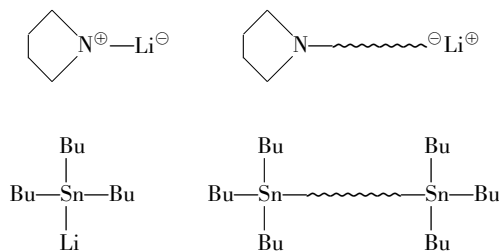


图5 降低滚动阻力聚合工艺使用的官能阴离子催化剂

上个世纪90年代,在不断降低滚动阻力潮流的推动下,越来越多的白炭黑替代炭黑用于轿车轮胎胎面胶。日前,轿车轮胎胎面胶总填料中可以用20%甚至将近100%的白炭黑与炭黑并用以获得低滚动阻力。显然,为与炭黑相互作用开发的官能聚合物未必适用于白炭黑。为此,开发了具有有机硅烷端基或其它专用于与白炭黑相互作用的其它端基,有时利用这些端基代替通常胶料配方里为相同目的添加的昂贵的硅烷。具有端羧基的聚合物也被证明有一些补强增进剂作用,但活性不如硅烷。简单采用二氧化碳为活性锂阴离子聚合物的链终止剂制造了端羧基聚合物。硅烷可以具有非常复杂的结构,也可以简单如TEOS。硅烷端基与白炭黑表面的Si—OH基团缩合,产生聚合物-填料键,减轻了填料附聚作用,因而降低了滞后。这一化学反应的问题包括因硅烷端基的水解和缩合造成聚合物稳定性差。已开发出有助于减轻这种“门尼增高”问题的稳定剂。图6示出了一些与白炭黑有反应活性的聚合物,表1示

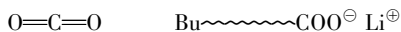
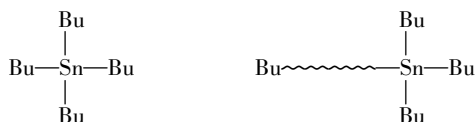


图 6 为与白炭黑相互反应开发的具有有机硅烷端基的聚合物(有时用于取代硅烷)

出了补强增进剂效应的数据。

3 结语

表 1 示出了助剂和改性聚合物用作填料-聚合物相互作用补强增进剂的作用。尽管补强增进剂品种不多,但它示出了一些最有效的化学结构。经过 20 年研究,补强增进剂的品种在不断增多,因为对降低滚动阻力的要求一直未有穷期。只要我们使用汽车,那么胎面配方设计人员就将继续

寻求低滚动阻力的最佳聚合物,而轮胎设计人员将继续设计低滚动阻力的轮胎。

令人失望的是,经过许多年努力,对助剂和改性聚合物与炭黑表面结合的机理仍不甚明了。白炭黑化学似乎比较简单易懂。还有一点令人失望的是,市场上还没有安全、高效的补强增进剂,以致配方人员无法使用普通 S-SBR 通过调整助剂添加量控制滞后降低幅度。

如专利申请所证实的,普利司通/费尔斯通的科学家通过不懈地努力开发阴离子聚合物的改性引发剂和链终止剂,似乎已成为低滞后聚合物领域的带头人。令人感兴趣的是,将看到这项技术的下一步是完全消除炭黑胶料和白炭黑胶料的佩恩效应。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International 2003”,P10 ~ 14

米其林推出全新客/货车冬季轮胎

中图分类号 U463.341 文献标识码 D

近日,米其林公司在中国市场推出客/货车冬季专用轮胎。这一新系列产品使客/货车驾驶员在冬季的驾驶更加安全。

“尊重客户”是米其林公司长期奉行的宗旨。在中国推出客/货车冬季专用轮胎正是这一理念的最好体现。

此次新产品的投放主要集中在冬季气候比较恶劣、路面状况比较复杂的东北地区。轮胎全部从意大利进口,有冰捷 XDW 和冬跃 XJS 两种花纹。特别为冬季路面设计的花纹和胶料配方使轮胎的抓着力性能达到最佳,大大提高了安全性和操纵性能,同时,特别耐磨的胎面可保证行驶里程更长。

冰捷 XDW 轮胎胎面花纹块大,有多方向的胎面细小沟槽,而且花纹棱角特别鲜明,加深的波浪形花纹沟可减少车辆在加速、制动以及转向时的橡胶块蠕动,提高耐磨性。新型的胶料配方可提高轮胎在冰雪路面上的抓着力性能和安全性。精心设计的胎肩可提高轮胎在冰雪路面上的抗不规则磨损能力,使驾驶更为舒适顺畅。

冬跃 XJS 轮胎胎面独特的纵向和横向 Z 字形

花纹沟设计可改善轮胎在冰雪路面上的抓着力性能,具有与防滑钉同样的抓着力,不仅能提供很好的操纵和稳定性能,同时可以提高制动和牵引性能,具有防滑链(防滑钉)轮胎在冬季冰雪路面上无法达到的高性能。

在北美和欧洲,使用冬季专用轮胎已经成为冬季道路运输安全的有力保障。随着中国道路交通的迅猛发展,客/货车驾驶员对轮胎的要求越来越专业,对冬季驾驶的安全性也越来越关注。米其林将客/货车冬季轮胎引入中国,就是为了使中国的驾驶人员冬季出行更安全和更方便。

(本刊编辑部 吴秀兰供稿)

风神轮胎将与倍耐力合作

中图分类号 T276.43 文献标识码 D

风神轮胎股份有限公司近日与意大利倍耐力公司签署了《拟组建合资企业意向书》。倍耐力公司轮胎事业部官员认为,选择风神作为合作伙伴,具有使合资公司走向成功所需要的所有条件。根据《意向书》,双方将在焦作市设立合资公司,产销全钢载重子午线轮胎、轻载子午线轮胎、轿车子午线轮胎和钢丝帘线。

(摘自《中国化工报》,2004-11-22)