

优化胎面牵引性、磨耗和滚动阻力的新填充剂概念

Freund B 等著 曾泽新 綦福华摘译 涂学忠校

摘要 一组含普通炭黑、低用量试验超高表面积/高结构炭黑及白炭黑的胎面胶料测试结果表明,超高结构炭黑与白炭黑并用效果较好。就滚动阻力而言,与实验室测试数据的相关性良好,但磨耗的相关性则很差,耐湿滑的相关性似乎还可以,但需要进一步研究。在第 2 部分,讨论了新一代转化炭黑(inversion black)的分析性能和补强机理。业已证实它们在橡胶中的特殊性能,即与普通炭黑相比,在 60 °C 下 $\tan \delta$ 低,而在 0 °C 下的 $\tan \delta$ 没有变化,使轮胎滚动阻力降低,而对轮胎抗湿滑性能和磨耗没有影响。

在轮胎所有部件的胶料中,只有胎面胶与路面接触,其组分基本上确定了胎面磨耗、湿牵引性和滚动阻力等性能。这三项关键性能不可能单独地优化,因而寻找一种良好的折衷是一重要的研究目标。

鉴于轮胎试验耗时又费钱,因此可靠的实验室相关性对直接成功的胎面胶料的研制,当然,还有填充剂的研制是极有帮助的。过去曾对与轮胎性能相关的实验室试验提出许多看法,见下面各节。

总的来说,实验室试验似乎很难反映复杂的轮胎磨耗,但是据报道,高温下的滞后现象看来与滚动阻力的相关性甚好。可惜,关于湿牵引性没有大家都认可的相关性,而且没有多少文献报道。考虑了 ABS(防抱死)制动这一正在汽车中获得突破的技术。

本研究的目的,一方面是检验或确定实验室试验结果与实际轮胎试验数据之间的相关性,另一方面是开发和提出具有改善性能的新胎面配方。新的专用炭黑是达到后一目标的重要工具。在本研究的第 1 部分,对几个胶料进行了实验室和轮胎试验,这些胶料包括试验炭黑、参比炭黑和参比白炭黑,对结果的相关性进行了讨论。在第 2 部分,对一类新的补强炭黑品种——转化炭黑(inversion black)进行了介绍。业已证明,它们改变

了的实验室补强性能在实际轮胎试验结果中得到了反映。

1 轮胎试验和实验室试验结果的相关性

1.1 用超高表面积/高结构炭黑配合研究

用普通胎面炭黑和白炭黑作为参比填充剂,对几个添加试验超高表面积/高结构炭黑的胶料进行了试验。表 1 列出了使用的重要胶体填充剂分析参数。依靠实验室数据,采用统计平均法以及“经验的配合诀窍”对试验炭黑配方进行了一定程度的优化。

表 1 使用的填充剂重要的分析参数

性 能	N234 参比 炭黑	炭 黑		3370 GR 参比 白炭黑
		EB095	EB109	
CTAB 比表面积/ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	122	166	113	165
吸碘值/(mg g^{-1})	118	216	114	—
氮比表面积/ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	122	235	118	175
DBP 吸附值/ [$\text{mL} \cdot (100 \text{g})^{-1}$]	126	154	155	200
CDBP 吸附值/ [$\text{mL} \cdot (100 \text{g})^{-1}$]	102	126	131	—
着色度/ %	125	137	112	—

本试验中 6 个胶料的配方见表 2。试验配方组包括聚合物变化、填充剂类型和填充量。表 3 列出了重要的实验室胶料数据,表

4 列出了轮胎关键性能指数值。试验采用翻新轮胎 , 磨损试验在试验车队进行。测定湿

牵引性的试验场试验和测定滚动阻力的转鼓试验由德国 TUV (德国国家试验局) 进行。

表 2 配合研究的配方													份
组 分	配 方 编 号						组 分	配 方 编 号					
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
S-SBR	96	58	69	67	69	96	硬脂酸	2	2	2	2	2	2
3,4-IR	0	28	20	16	19	0	油	36	21	21	23	28	36
1,4-BR	30	30	30	35	30	30	防老剂 6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
炭黑	80	56	54	55	29	0	石蜡	1	1	1	1	1	1
白炭黑	0	0	0	0	40	80	促进剂 CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
偶联剂 X50S	0	0	0	0	6.4	12.8	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
氧化锌 RS	3	3	3	3	3	3							

注 : 6 种配方使用的填充剂为 : 1[#] N234 参比炭黑 , 2[#] EB095 转化炭黑 , 3[#] EB095 转化炭黑 , 4[#] EB109 炭黑 , 5[#] EB095/ 3370 GR 白炭黑 , 6[#] 3370 GR 参比白炭黑。

表 3 实验室试验结果						
性 能	配 方 编 号					
	1	2	3	4	5	6
动力学值						
$t_{10}(165)$ / min	5.3	6.3	6.5	6.9	5.3	5.5
$t_{90}(165)$ / min	8.5	9.8	9.9	9.7	9.1	13.2
静态值						
门尼粘度 [ML (1 + 4) 100]	62	81	80	66	75	60
300 %定伸应力 / MPa	8.1	8.7	8.5	9.9	10.4	11.3
拉伸强度 / MPa	16.3	15.3	10.2	15.4	17.9	15.3
扯断伸长率 / %	480	455	340	420	455	365
邵尔 A 型硬度 / 度	65	66	66	63	67	62
Gesotec 分散度	8	8	8	8	8	7
F ² H 分散度	9 550	14 970	17 820	16 560	17 040	21 250
DIN 磨耗 (10 N) / mm ³	110	95	89	76	92	90
皮克磨耗 / mm ³	0.019 9	0.025 9	0.027 2	0.024 5	0.022 1	0.020 0
阿克隆磨耗 / mm ³	4.30	5.69	6.71	5.12	6.15	8.39
撕裂强度 (B 型裁刀) / (kN · m ⁻¹)	40	24	28	24	28	27
撕裂强度 (裤型试样) / (kN · m ⁻¹)	16	14	13	10	20	18
动态值						
落球回弹值 (60) / %	38.5	41.7	43.1	51.9	48.7	61.6
$\tan \delta (0^{\circ} , \text{恒定力}) ^{1)}$	0.525	0.562	0.536	0.526	0.568	0.492
$E^{*} (0^{\circ} , \text{恒定力}) ^{1)}$ / MPa	39.4	45.2	37.6	22.0	27.7	17.3
$\tan \delta (0^{\circ} , \text{恒应变}) ^{2)}$	0.475	0.473	0.458	0.353	0.387	0.302
$E^{*} (0^{\circ} , \text{恒应变}) ^{2)}$ / MPa	17.7	20.0	18.7	13.1	16.0	12.0
$E'' (0^{\circ} , \text{恒应变}) ^{2)}$ / MPa	7.6	8.6	7.5	4.4	5.8	3.5
$D'' (0^{\circ} , \text{恒应变}) ^{2)}$ / MPa ⁻¹	0.024 3	0.021 5	0.021 5	0.025 6	0.022 7	0.024 3
$\tan \delta (60^{\circ} , \text{恒定力}) ^{1)}$	0.272	0.250	0.235	0.182	0.194	0.134
$E^{*} (60^{\circ} , \text{恒定力}) ^{1)}$ / MPa	9.4	10.0	9.5	8.0	8.9	7.5
德墨西亚屈挠 ³⁾ / 万次	4.76	1.23	1.19	2.13	1.19	2.86
屈挠疲劳 ⁴⁾ / 万次	8.21	5.68	3.34	43.88	10.47	2.05
固特里奇温升 ⁵⁾ /	141	141	140	132	121	85
固特里奇永久变形 ⁵⁾ / %	30.8	30.7	26.3	19.0	19.4	8.9

注 : 1) MTS, (50 ± 25) N , 16 Hz ; 2) MTS, (1 ± 0.250) mm , 1 Hz , $D'' = E'' / (E^{*}) ^2$; 3) 用龟裂开始的试样 ; 4) 孟山都 Excen-ter 16 ; 5) 屈挠仪试验 , 4.445 mm , 18 h , 室温 , 108 N。

表 4 轮胎试验结果(关键性能指数值)

性 能	配 方 编 号					
	1	2	3	4	5	6
滚动阻力 ¹⁾ / %						
50 km·h ⁻¹	100.0	99.1	99.3	107.8	106.7	114.2
120 km·h ⁻¹	100.0	98.7	99.5	108.0	102.5	112.2
湿牵引性 ²⁾ / %						
用 ABS 在 80 km·h ⁻¹ 下制动	100.0	99.7	96.6	94.0	102.4	107.7
不用 ABS 在 80 km·h ⁻¹ 下制动 ³⁾	100.0	97.3	98.9	94.9	98.8	102.3
横向湿牵引性 ⁴⁾	100.0	97.4	95.9	95.3	101.5	107.1
胎面磨耗 ⁵⁾						
总苛刻度/(km·mm ⁻¹)						
第 1 次试验	3 444	—	—	3 326	3 342	3 201
第 2 次试验	3 713	3 711	3 692	—	—	3 507
总磨耗(8 000 km)/ %						
第 1 次试验	100	—	—	97	97	93
第 2 次试验	100	100	99	—	—	94

注:1)由德国 TUV 测试,滚动阻力按 ISO 8767 在 80 %额定负荷下测量;2)由德国 TUV 测试,用翻新轮胎(Golf Variant GT);3)锁住前轮(去除后轮制动线路);4)在环形路上行驶;5)用翻新轮胎(福特 Scoopio 185/ 70R14)在法国南方标准公路上行驶(每种轮胎测试两条,分别在两辆车上试验。轮胎每行驶 500 km 改换一次轮位)。

从应用观点看,超高表面积炭黑没有显示出改善胎面胶料性能的潜力。然而超高结构炭黑(EB109),特别是与白炭黑并用,可以有效地用于低滚动阻力轮胎。

本报告的目标是寻找实验室数据和轮胎试验结果之间的相关性。

1.2 耐磨性能的相关性

轮胎磨耗是一种相当复杂的现象。至少已鉴别出 5 种极不相同的磨耗机理。

(1) 磨蚀或切割磨耗(在应力方向因摩擦造成的较大体积的磨损)。

(2) 固有的或小块磨损(微小胶粒无规则地撕脱)。

(3) 磨纹磨耗(在垂直于应力方向形成规则凸纹)。

(4) 卷曲磨耗(机械-化学降解,橡胶卷成小圆柱体掉落)。

(5) 剥落磨损(与越野轮胎的崩花掉块有关)。

轮胎在实际使用中,磨耗很少由单一机理支配,大多是几种疲劳型磨耗 [(2) ~ (5)] 机理和(1)相结合。机械降解的总量助长了所提出的大多数机理。每个磨耗机理对于轮

胎总磨耗作用的大小取决于各种因素,例如路面、速度、负荷、偏离角和温度,总而言之,取决于各种条件的苛刻度。

胎面磨耗中的复杂情况之一是,不同胎面胶料的磨耗值可能强烈地依赖于苛刻度(例如高结构胎面炭黑仅在高苛刻度下才对胎面磨耗有明显好的效果)。

本研究的道路试验是在法国南部,在适宜的温度(12 ~ 22)和中等苛刻条件(3 200 ~ 3 700 km·mm⁻¹)下进行的。

尽管已经知道实验室试验不总是与轮胎磨耗有良好的相关性,但是实验室试验仍在频繁地进行,并希望通过它们至少能获得正确的定性指标。即使这样想,在我们的试验中已证明是过于乐观了。三项实验室试验,即 DIN 磨耗(得到的主要是磨蚀或切割磨耗)、皮克磨耗(得到的主要是磨纹磨耗)和阿克隆磨耗,试验结果表明,没有一项磨耗试验与实际胎面磨耗有良好的相关性(见图 1)。DIN 和皮克磨耗甚至得出负的相关因数,即得出相反的磨耗指数!这个结果与以前公布的结论正相反。至少在对不同聚合物、不同品种和用量填充剂的配方进行对比

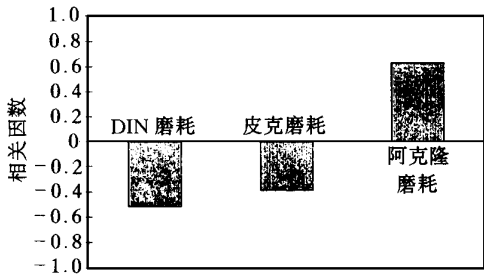


图 1 胎面磨损与实验室磨损的相关性

时,根据在本研究中所用的任何实验室试验推断道路磨损结果看来是极端危险的。

1.3 滚动阻力的相关性

轮胎的滚动阻力与其周期变形中的机械能损失有关。有人认为轮胎在行驶中的胎面变形过程既不发生在相等应变条件下,也不发生在相等应力或应变能条件下,而是发生在它们的复合条件下。曾有人报道,在胎面小弯曲的情况下(高充气压力和低负荷下),在 50 ~ 60 ,1 ~ 100 Hz 条件下进行恒应变甚至更好的恒应变能变形试验,可以获得良好的滚动阻力相关性。

本研究中,在 3 种不同变形条件下 60 的 $\tan\delta$ 和 60 的落球回弹值都得出接近 1 的正相关性因数(见图 2)。例如,常使用的恒定力变形下,60 $\tan\delta$ 测量值(DIN 53513)或 60 的落球回弹值已证实是胶料对滚动阻力贡献的适宜指标(见图 3)。据认为,3 种炭黑胶料间轮胎滚动阻力的微弱差别(图 3)反映的是胎体滚动阻力的偏差,而不是实际相关性的欠缺。

1.4 湿牵引性的相关性

与滚动阻力一样,胶料在湿表面上的摩擦也与滞后损失有关,然而所涉及的频率要高得多(锁定制动为 $10^3 \sim 10^6$ Hz,ABS 制动为 $10^6 \sim 10^9$ Hz)。为了克服明显的试验问题(高频),通常建议采用 WLF 频率/温度转换。因此,几次试图使湿牵引性与粘弹性相关的试验都采用了在 0 附近的低试验温度和低频率(1 ~ 100 Hz)。在这种条件下,滞

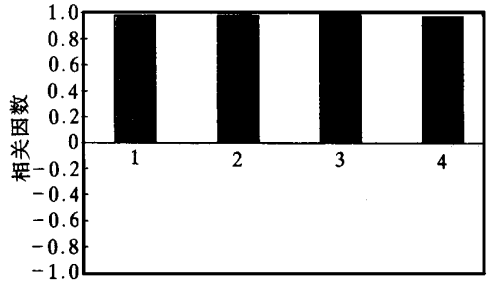


图 2 滚动阻力与实验室试验结果的相关性

1—60 $\tan\delta$ (恒定力,DIN 53513);2—60 $\tan\delta$ [恒应变(约 2.5%),预应变 10%];3—60 $\tan\delta$ [恒应变(0.12%),无预应变];4—60 落球回弹值

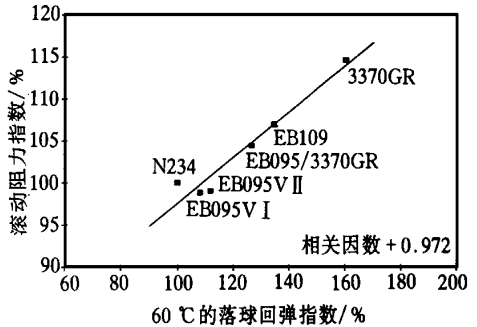
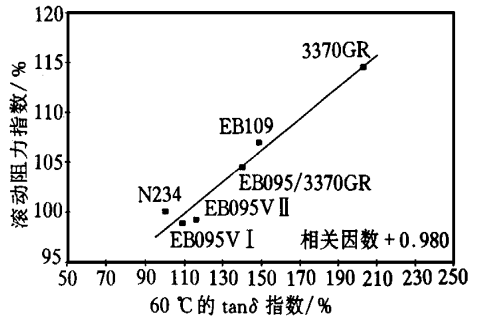


图 3 滚动阻力与实验室试验结果间的相关性

后损失应当很高,以获得良好的湿牵引性,但所选定的这种滞后参数和试验条件与其它文献报道很不一致。

在本研究中,动态粘弹性能是在恒定力、恒应变和恒能量变形下测试的。在恒应变下,采用了小变形(0.12%)和大变形(2.5%),后者具有预应变,而前者没有。

所采用的滞后参数包括 $\tan\delta$, E'' , D' 和落球回弹值。全部粘弹性均在 0 压缩条件

下测试。

图4总结了与轮胎试验结果的相关性。在所有参数中,只有 $\tan\delta$ 和在低应变(0.12%)范围的 D'' 以及落球回弹值得到了正的相关因数。抱死制动(无ABS)的意义比较差,ABS制动和横向牵引性仅有中等意义(落球回弹值的相关性最好)。看一下单项相关性曲线图(图5~7),EB109胶料在所有情况下,具有最差的轮胎湿牵引性,严重地减弱了相关性。忽略这个值,ABS制动结果获得了极好的相关因数,不用ABS的相关性也大大改善,但仍不能令人满意(见图5~7)。

对于湿牵引相关性的结论,鉴于可利用的试验数量有限,因此要得出总的和可靠的结论看来还太早。然而看来虽然在恒应变范围的 $\tan\delta$ (约2.5%时 $\tan\delta$ 最大), E' 和 D'' 试验或在恒定力(DIN 53513)下0℃的 $\tan\delta$ 与轮胎湿牵引性试验结果没有相关性,至少在像本研究中用不同性质填料比较的不同配方中没有相关性。在无预应变和恒定小变形(0.12%)范围的 $\tan\delta$ 或 D'' 试验,与用ABS

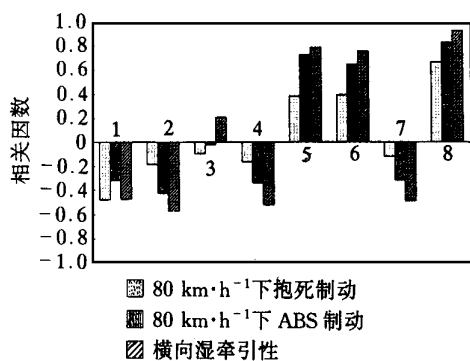


图4 湿牵引性与实验室结果间的相关性

- 0 $\tan\delta$ (恒定力,DIN 53513); 2—0 $\tan\delta$ (恒应变(约2.5%),预应变10%]; 3—0 D'' (恒应变(约2.5%),预应变10%]; 4—0 E' (恒应变(约2.5%),预应变10%]; 5—0 $\tan\delta$ (恒应变(0.12%),无预应变]; 6—0 D'' (恒应变(0.12%),无预应变]; 7—0 E' (恒应变(0.12%),无预应变]; 8—0 落球回弹值

制动或横向滑移获得的湿牵引结果似乎有令人满意的相关性。0℃的落球回弹性测量值

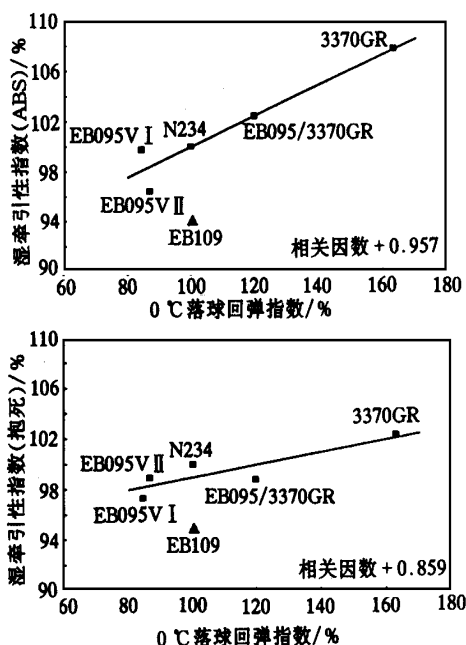


图5 湿牵引性与落球回弹值间的相关性

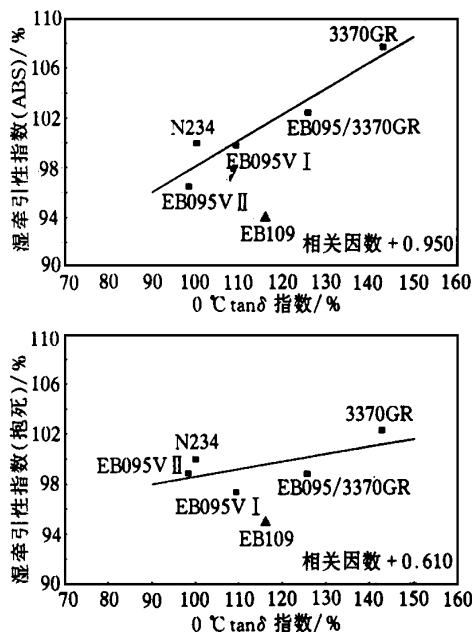


图6 湿牵引性与滞后损失间的相关性
恒应变(0.12%)、无预应变的0℃ $\tan\delta$

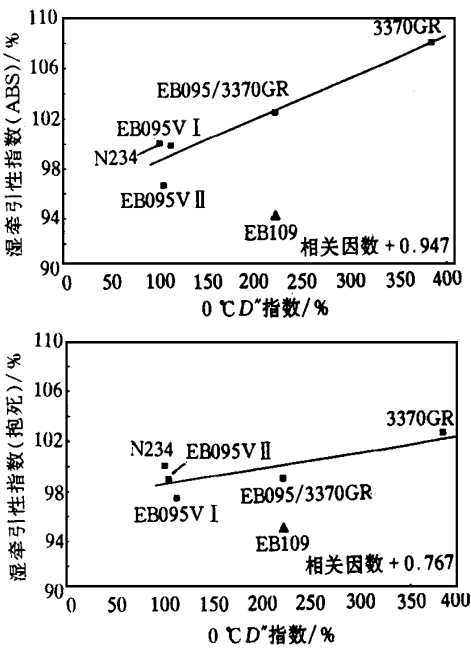


图 7 湿牵引性与损耗柔量间的相关性
恒应变(0.12%)、无预应变的 0 °C D''

表 5 转化炭黑和 ASTM 炭黑分析参数

性 能	EB118	EB122	EB111	EB123	N347	N220	N234	N115
CTAB 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	91	105	112	124	88	109	119	128
吸碘值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	98	115	113	131	89	119	118	157
氮比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	96	111	115	130	88	116	120	148
DBP 吸附值/[$\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$]	111	113	108	104	122	112	123	114
CDBP 吸附值/[$\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$]	102	97	94	93	99	98	102	98
着色度/%	102	98	103	108	106	119	123	126
D_m/nm	101	79	73	71	92	77	70	68
$\Delta D_{50}/\text{nm}$	99	92	76	69	64	58	52	62

变:表面活性,这个参数初看好像有点使人不得要领。

直到近几年,特别是通过使用分辨率极高的扫描隧道电子显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM),才有可能较好地了解炭黑表面的微观结构。

Goritz 根据 AFM 结果推断,炭黑表面由许多小的石墨立方晶粒组成,其所有晶粒尺寸都相同(根据炭黑类型不同,边长为 1 ~ 2.5 nm)。这些晶粒用不规则方式连结(见图 8)。普通和转化炭黑在它们的 AFM 和

(在恒能量变形下)具有最好的相关性。为验证这个结论,需要做进一步试验。

从实际使用看,EB109 胶料的湿牵引性比试验结果可能更好。

2 转化炭黑

“转化炭黑”这一术语涉及能够在某些橡胶配方中提高 $\tan\delta$ 对温度依赖性的新型补强炭黑。使用这类不是用普通炉法制造的产品,有可能打破一开始述及的“魔三角”。仅仅用具有相同比表面积和结构的相同量转化炭黑替代普通胎面炭黑,而配方中其它组分不变,便可以改善胶料的性能。表 5 示出普通 ASTM 炭黑和转化炭黑重要的分析性能比较。

2.1 特性

本研究使用的转化炭黑具有着色度低和聚集体尺寸分布相对宽的特点。但是还有一个参数决定了这些炭黑在橡胶中性能的改

STM 扫描线(图 9 和 10,图 10 略)的粗糙度中显示出特性差异。转化炭黑中的石墨晶粒较小,似乎是以较不规则的形式排列。这会遗留下大量的边和不重合的平面,可以假定它们具有特别高的能量。使用改良的接触角法测量高表面能获得的结果令人鼓舞,但需要做进一步工作。

2.2 在橡胶中的性能

为了找出普通炭黑和转化炭黑在胶料中的性能差异有多大,对以 S-SBR/BR 为基础的轿车轮胎胎面胶配方(表 6)进行了对比。

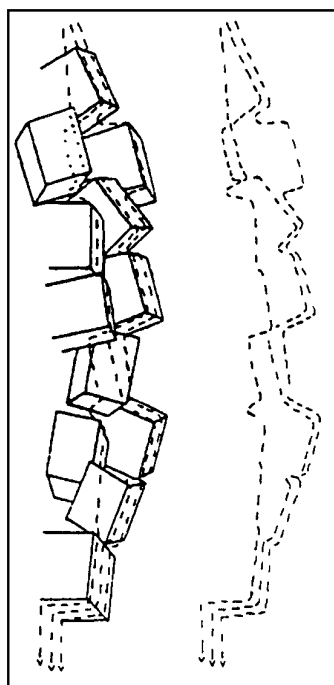


图 8 转化炭黑——仿炉法炭黑表面

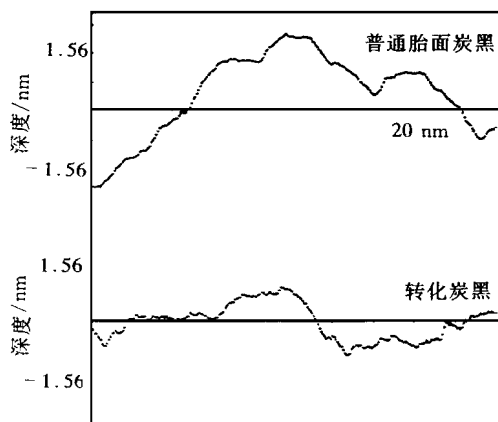


图 9 ASTM 炭黑和转化炭黑的 AFM 扫描线
再次分别在 60 和 0 ° 测量了所研究炭黑的 $\tan\delta$ 值,并绘出了与影响最大的参数(CTAB 表面积)的关系图(见图 11 和 12)。只有转化炭黑在 60 ° 下的 $\tan\delta$ 值有明显的下降(达 17%),而在 0 ° 的 $\tan\delta$ 实际上不变。

结果转化炭黑的 0 与 60 ° 下的 $\tan\delta$ 之比大大高于所有普通炭黑(图 13)。

表 6 试验配方

组 分	用量	组 分	用量
S-SBR(苯乙烯 25 %, 乙烯基 73 %)	96	芳烃油	10
顺式-1,4-BR	30	防老剂 6PPD	1.5
炭黑	80	石蜡	1
氧化锌 RS	3	促进剂 CBS	1.5
硬脂酸	2	硫黄	1.5

注:硫化条件:165 °C × t_{95} 。

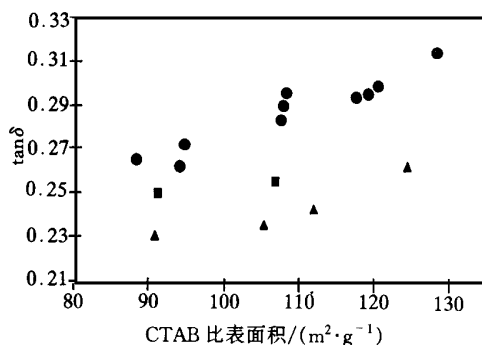


图 11 60 ° 下的 $\tan\delta$ (恒定力,DIN 53513)
与炭黑比表面积的关系

●—ASTM 炭黑; ■—普通炭黑(LH);
▲—转化炭黑

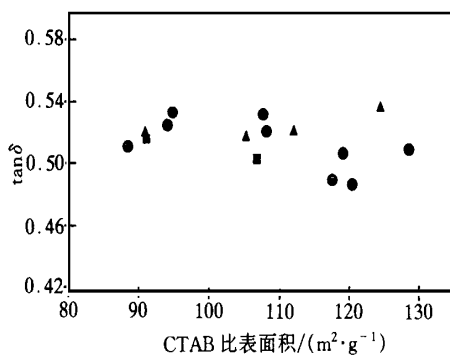


图 12 0 ° 下的 $\tan\delta$ (恒定力,DIN 53513)
与炭黑比表面积的关系

注同图 11

图 14 说明转化炭黑 EB111 的 $\tan\delta$ 对温度的依赖关系。这种温度依赖关系提高幅度很大,因而导致了该炭黑定名为“转化”炭黑。然而转化炭黑在湿牵引性和磨损方面变化不大,有望导致胎面胶滚动阻力显著降低。当

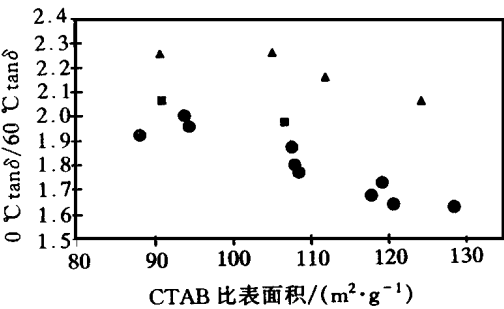


图 13 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\tan\delta/60\text{ }^{\circ}\text{C}\tan\delta$ 与比面积
的转换因数
注同图 11

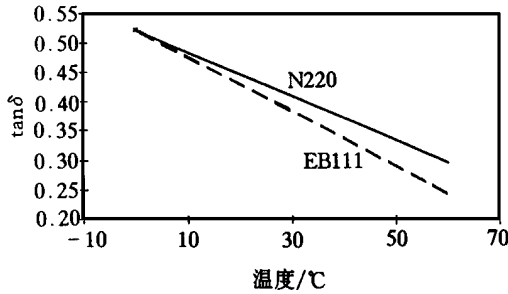


图 14 转化炭黑的 $\tan\delta$ 对温度的依赖关系
恒定力, DIN 53513

然,这些炭黑也能用于提高其它轮胎部件的弹性而不影响其它性能。

2.3 转化炭黑 EB111 和 N220 胶料的现场试验

EB111 和 N220 胶料的重要实验室数据列于表 7。

表 7 N220 和 EB111 的胶料性能			
性 能	N220	EB111	
0 落球回弹值/ %	11.6	11.5	
0 $\tan\delta$ (DIN 53513)	0.522	0.523	
0 $\tan\delta$ (应变幅度 0.12 %)	0.185	0.194	
0 D' (应变幅度 0.12 %)/ MPa	0.002 05	0.002 63	
60 落球回弹值/ %	37.8	44.2	
60 $\tan\delta$ (DIN 53513)	0.296	0.243	

为了检验与令人鼓舞的实验室结果的相关性,再次进行了轮胎试验。与以前的试验类似,在法国南部进行了车辆上的胎面磨损测量,所用的轮胎是用各种胎面胶料翻新的。

滚动阻力(在转鼓试验机上)和湿牵引性试验由德国 TUV 进行。表 8 包括了所有轮胎试验结果。

表 8 轮胎试验结果		
性 能	Corax N220 参比	EB111
滚动阻力 ¹⁾ / %		
50 km·h ⁻¹	100.0	106.4
90 km·h ⁻¹	100.0	107.1
120 km·h ⁻¹	100.0	106.1
湿牵引性 ²⁾ / %		
用 ABS 在 50/80 km·h ⁻¹ 制动	100.0	100.0
不用 ABS 在 50/80 km·h ⁻¹ 制 动 ³⁾	100.0	100.4
横向湿牵引性 ⁴⁾	100.0	98.3
胎面磨损 ⁵⁾		
总苛刻度/(km·mm ⁻¹)	4 521	4 678
总磨损(10 000 km)/ %	100	103

注:同表 4。

胎面磨损表明,EB111 和 N222 间差别很小(转化炭黑值较高)。不管是否使用 ABS 制动系统,湿滑性能实际上都相同。然而滚动阻力获得重大改善,约为配合研究中白炭黑/硅烷获得改善(见表 4)的 50%。

用相关曲线的斜率(见图 5~7),计算出轮胎的湿牵引性和滚动阻力的指数值(见表 9)。仅考虑了在以前的研究中具有良好相关性的实验室数据。

与轮胎试验结果比较表明,湿牵引性有极好的对应性。EB111 滚动阻力的计算优点小于实际试验值。

3 关于补强机理的模型

为数不多的晶体角和棱边是造成转化炭黑高表面活性的原因,而且认为聚合物链和炭黑间有较强的吸附键。此外,较不规则表面存在力学作用,这种作用阻碍了聚合物键在炭黑表面滑移。这样抑制了主要滞后机理,导致在 60 °C 下的 $\tan\delta$ 较低(反之,如果炭黑表面活性和表面粗糙度由于石墨化作用而降低,那么滞后作用将增高,即 $\tan\delta$ 将增

表 9 EB 111 的轮胎性能计算和测量指数值

轮胎性能	实验室试验		轮胎试验 / %
	试验项目	计算值 / %	
湿牵引性 (防抱死制动)	0 落球回弹值	100	100
	0 $\tan\delta$ (应变幅度 0.12 %)	101	
	0 D' (应变幅度 0.12 %)	101	
	0 落球回弹值	100	100
湿牵引性 (抱死制动)	0 $\tan\delta$ (应变幅度 0.12 %)	100	
	0 D' (应变幅度 0.12 %)	100	
	60 落球回弹值	105	107
	60 $\tan\delta$ (DIN 53513)	105	

高)。然而在 0 下,聚合物键合力不再决定 $\tan\delta$ 的高低,因为这种胶料在玻璃化温度附近聚合物链段移动性差,决定了聚合物的滑移速率和滞后。

图 15 说明转化炭黑另一特性特征,即在小应变范围动态模量低,佩恩(Paye)效应弱。

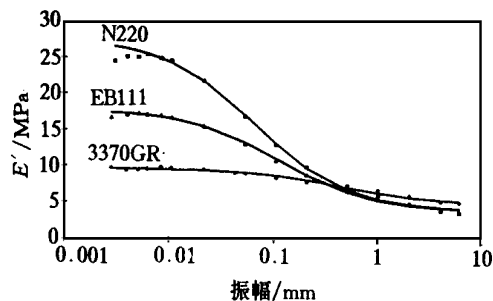


图 15 佩恩效应测量值(60)

配合研究的全白炭黑胶料(添加硅烷)曲线图显示出更弱的佩恩效应。

与众所周知的填充剂网络概念相反,一种新的分子应变软化效应解释认为聚合物链

段在填充剂表面的吸附与气体的 Langmuir 吸附相类似。稳定的和不稳定的聚合物/填充剂键合在理论上的区别在于,后者造成了低应变动态模量和滞后,因此很容易明白,相应较少量的不稳定聚合物/填充剂键合引起按照普通炭黑、转化炭黑和白炭黑/硅烷的顺序成功地降低低应变模量和滞后。

4 结语

利用包括改变聚合物、填充剂类型和用量的胶料配合研究的实验室和轮胎试验结果建立了相关性。

就磨损来说是失败的,但对滚动阻力(在 60 的 $\tan\delta$ 或落球回弹值)和湿牵引性(0 的 $\tan\delta$ 或在小变形范围 0 的 D' 或 0 的较好落球回弹值)是成功的。

依靠实验室胶料数据,已研制出一类新的炭黑,即转化炭黑。在这类新的补强炭黑中,不仅比表面积和结构,而且第 3 补强参数——即表面形态,在一特定方向受影响。就在橡胶中的性能而言,这些炭黑的更为无序的表面导致 $\tan\delta$ 对温度较高的依赖性。转化炭黑胶料的滚动阻力显著降低,达到白炭黑/硅烷降低量的 50 % 之多。在第 1 部分建立的相关性,使得用实验数据计算轮胎试验结果成为可能。

转化炭黑对降低滚动阻力提供了廉价的手段。因此转化炭黑单用或与白炭黑/硅烷并用,对轮胎配方设计者都是有意义的可供选择的填充剂。

译自“美国化学学会橡胶分会会议论文”,1996, No. 4