

轮胎用新补强材料的发展

王梦蛟,张 平,Khaled Mahmud,Thierry Lanoye,Viktor Vejins
(卡博特公司 商务和技术中心,美国马萨诸塞州比勒丽卡)

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2004)08-0482-07

对轮胎耐久性、燃油经济性和安全性要求的不断提高,需要不断开发新的轮胎胶料,特别是胎面胶料。只有改善胎面的耐磨性能、降低滚动阻力,尤其是改善抗湿滑性能才能满足这些要求。此外,从轮胎使用寿命和安全性考虑,生热也是一个引人关注的焦点,因为它是引起轮胎胎面、胎肩和帘布层脱层等破坏的主要原因之一。胶料生热较低可提高轮胎的翻新率,对提高轮胎总里程非常重要。人们已经认识到,填料与聚合物一样,是影响轮胎使用性能的决定性因素。

业已确认,填充橡胶的耐磨性能主要取决于填料的形态和聚合物-填料的相互作用。对于具有类似形态的填料,通过加强聚合物链在填料表面的物理吸附,或通过聚合物与填料之间的化学交联来提高聚合物-填料的相互作用对提高耐磨性能是至关重要的。此外,填料的分散也很重要,它直接关系到聚合物与填料的接触面积,即关系到聚合物-填料的相互作用。

众所周知,胎面胶料的滞后损失是一个关键参数,它用高温下的损耗因子($\tan\delta$)表征。它不仅决定胶料在动态应变下的生热,而且与轮胎的滚动阻力相关。而滞后损失又取决于填料网络,即由聚合物-填料,特别是填料-填料相互作用支配的微观分散。填料-填料相互作用越强,填料网络就越发达,即填料的微观分散越差,滚动阻力和生热也就越高。

有关轮胎抗湿滑性能的机理比较复杂。现已了解,滑动过程涉及的动态应变的高频性质引起的低温下动态滞后损失很重要,而弹性-流体动力学润滑(EHL)和界面润滑(BL)在微观范围内也非常重要。除了动态性能,即动态滞后损失和模

量外,试验条件,如车辆类型(轿车与载重车)、制动系统(抱死车轮与防抱死车轮)、速度、温度、路面情况和载荷等对微观-弹性-流体动力学润滑(MEHL)和 BL 也有很大影响。MEHL 的相对作用还取决于胎面胶的成分,如聚合物和填料及其相互作用。虽然白炭黑胶料有利于降低 MEHL,但炭黑有利于界面干摩擦。

过去几年,卡博特公司做了大量的工作,以开发新产品来满足轮胎行业越来越高的要求。已商品化的产品包括炭黑 CRX™ 1436、炭黑-白炭黑双相填料(CSDPF)CRX2124 和 CRX4210 以及炭黑-NR 母胶——卡博特弹性体复合物(CEC)。这些材料及其普通对应产品的理化性能见表 1。

表 1 各种填料的理化性能

项 目	N134	N234	CRX 1436	CSDPF CRX2124	CSDPF CRX4210
STSA ¹⁾ / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	134	118	95	134	119
DBP/ [$\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	127	125	143	135	157
CBDP/ [$\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	104	100	111	112	108
硅质量分数	—	—	—	0.041	0.102
硅表面覆盖率/%	—	—	—	21	55

注:1)统计密度表面积。

1 新材料的特点

1.1 CRX1436

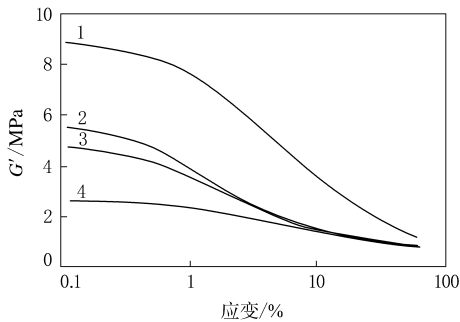
CRX1436 是一种具有优化形态的炭黑,它改善了载重轮胎滚动阻力与耐磨性能的平衡。与载重轮胎胎面胶中使用的普通炭黑相比,这种材料的特点是表面积较小、结构较高且聚集体尺寸分布较宽。

1.2 CSDPF CRX2124 和 CRX4210

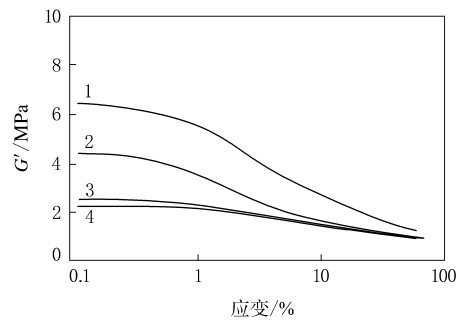
CSDPF CRX2124 和 CRX4210 两种炭黑-白炭黑双相填料是采用独特的共烟化工艺生产的, 分属两个不同的产品类别。CRX2124 是生态炭黑 Ecoblack CRX2XXX 中的一员, 其中白炭黑微区精细地分散于填料的聚集体中。CRX4210 属于另一个家族, 其白炭黑在聚集体表面, 从而具有较高的白炭黑表面覆盖率。CRX2124 适用于载重轮胎胎面胶, 用以大幅度降低滚动阻力, 同时保持耐磨性能; CRX4210 是专为轿车轮胎设计的, 主要用于改善抗湿滑性能。这两种 CSDPF_s 的共同特点是填料-填料相互作用较弱, 而聚合物-填料相互作用较强。

通过对比填料表面聚合物类似物的吸附能, 可以证实这两种填料在烃类聚合物中具有较强的聚合物-填料相互作用。图 1 示出了反气相色谱 (IGC) 测量的典型烃类聚合物胶种的正庚烷吸附自由能。众所周知, 当胶料中没有使用硅烷偶联剂时, 白炭黑明显缺乏聚合物-填料相互作用。同样, CSDPF_s 上的白炭黑微区呈现出较弱的聚合物-填料相互作用。因此, CSDPF_s 与烃类聚合物具有较强的聚合物-填料相互作用应归因于其炭黑表面较高的活性, 而这种活性与炭黑微区独特的微观结构有关。

应变与弹性模量(G')的相互关系(如图 2 所示)可以证实, CSDPF_s 的填料-填料相互作用较弱。图 2 为两种 CSDPF_s, 即 CRX2124 和 4210 分别用于载重轮胎和轿车轮胎的实例。由图 2 可以看出, 填充橡胶的 G' 随应变的增大而减小, 该



(a) 充油 SBR/BR(70/30)胶料
1—白炭黑; 2—炭黑 N234; 3—CRX4210; 4—CRX 4210/TESPT(2.7 份)。等体积填料。



(b) NR 胶料
1—白炭黑; 2—炭黑 N134; 3—CRX2124; 4—CRX 2124/TESPT(1 份)。填料 50 份。

图 2 填充各种填料的充油 SBR/BR 和 NR 胶料的 G' -应变关系曲线
温度 70 ℃; 频率 10 Hz。

现象称为佩恩效应。此效应通常用作填料网络化的量度, 主要受填料-填料相互作用的控制。尽管从化学成分来看, 两种 CSDPF_s 填料之间的相互作用介于炭黑和白炭黑之间, 但实际观察到的却是两种新填料的佩恩效应均最小。这两种新材料独特的性能可以解释为它们具有混杂的表面, 因此填料-填料相互作用弱。业已确认, 从表面能观点看, 不同类表面之间的相互作用小于同类表面之间的相互作用。

1.3 CEC

CEC 是为了改善填料分散度采用液相混合工艺生产的炭黑-NR 母炼胶。其工艺为, 先将炭黑用机械方法(不加表面活性剂)均匀分散于水中, 制成炭黑淤浆, 然后在高速下将淤浆注入一个特制的混合器中, 连续与 NR 胶乳流混合。在强有力的湍流条件下, 不借助化学药品, 聚合物与填

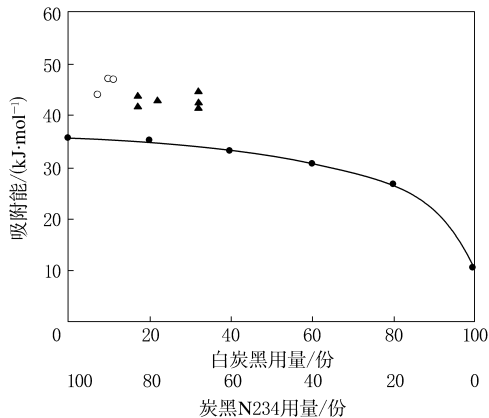


图 1 各种填料 180 ℃ 下正庚烷吸附能
●—炭黑+白炭黑; ▲—CSDPF4000; ○—CSDPF2000。

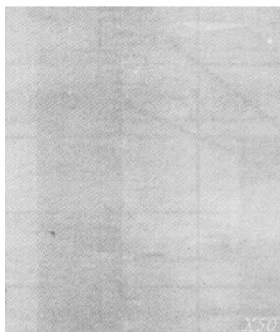
料在室温下不到 0.1 s 便实现机械混合和凝固。CEC 最大的优点之一是在宏观上(如图 3 所示的炭黑 N134 填充胶料)还是在微观上(如图 4 所示的炭黑 N234 填充胶料),炭黑在聚合物中都具有优异的分散性。

2 新材料使用性能

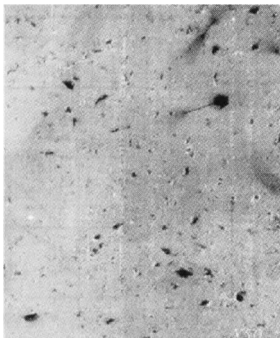
2.1 滚动阻力

如前所述,滚动阻力和生热与胶料的滞后损失相关,而胶料的滞后损失又取决于填料在聚合物基体中的网络化。除了初始分散度以外,聚集体之间的平均距离和引力也是控制填料网络化的关键参数。改善填料分散度、加大聚集体之间的距离(d)和减小填料-填料相互作用均有利于减弱填料网络化,降低滞后损失。在这方面,与普通填料相比,4 种新产品通过不同机理作用均有很大优势。

用于载重轮胎胎面胶时,与普通胎面胶炭黑相比,CRX1436 表面积较小、结构较高、聚集体尺寸分布较宽。填料表面积较小导致了聚集体之间

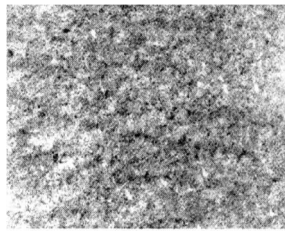


(a)二段法混炼的 CEC

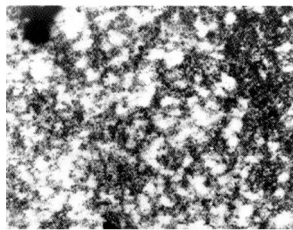


(b)四段法混炼的干法混炼胶

图 3 炭黑 N134 在 CEC 和干法混炼胶中的分散
炭黑 N134 用量为 50 份。放大 50 倍的照片。



(a)含 50 份炭黑 N234 的脱水 CEC



(b)含 47 份炭黑 N234 的干法混炼胶

图 4 脱水后 CEC 和干法混炼胶的 TEM 照片
放大 1 000 倍。

的平均距离增大,由于 d 与填料的表面积成反比,而结构的影响要小得多,因此与大表面积的炭黑相比,CRX1436 填料网络化程度较低,导致较低的滞后损失。CRX1436 聚集体尺寸分布宽也有利于降低胶料的滞后损失,因为其胶料中聚集体之间的平均距离较大,这可以从图 5 所示的 70 °C 下应变扫描图获得的最大损耗因子($\tan\delta_{\max}$)得到证实。在相同填充量下,CRX1436 的滞后损失比载重轮胎胎面胶常用填料大表面积炭黑 N134 低约 15%。

至于 CSDPF_s,由于填料-填料相互作用弱,聚合物-填料相互作用强,填料的微观分散得到显著改善。双相填料填充胶料中填料网络化程度低

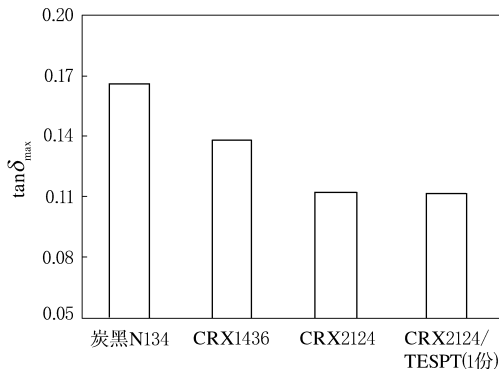


图 5 载重轮胎 NR 胎面胶中各种填料的 $\tan\delta_{\max}$ 对比
条件:温度 70 °C;频率 10 Hz。

对硫化胶的滞后损失将产生巨大影响。从图 5 和 6 可见,与具有类似形态的炭黑相比,在典型载重轮胎胎面胶中,CRX2124 的 $\tan\delta_{\max}$ 和轿车轮胎胎面胶中 CRX4210 的 $\tan\delta_{\max}$ 分别降低了 33% 和 49%。在轿车轮胎胎面胶中,填充 CRX4210 胶料的滞后损失可与同一聚合物体系填充白炭黑的胶料相当。

与提高了微观分散度有关,CEC 胶料的滞后损失显著低于干法混炼胶料。填充炭黑 N134 的 CEC 与干法混炼胶料在 60℃ 下的 $\tan\delta_{\max}$ 对比如图 7 所示。当两种胶料的硬度调节至相同时,CEC 的滞后损失总是较低,因此 CEC 有利于增大填料和油的用量。

简而言之,根据滚动阻力与高温下 $\tan\delta$ 之间的相关性,可以预料安装胎面胶中含 CRX1436, CRX2124 和 CEC 轮胎的载重汽车的燃油经济性可以获得显著改善。就轿车轮胎而言,CRX

4210 胎面胶的滚动阻力与白炭黑胶料相当,比炭黑胶料低得多。

2.2 生热

填充胶料的生热也与滞后损失密切相关。因此,使用新填料和 CEC 生产的胶料预期生热也较低。当这些材料用于轮胎胎面胶时,轮胎预期行驶温度较低。从图 8 和 9 可以看出,在载重轮胎胎面胶中使用 CRX1436 和 CRX2124,在轿车轮胎胎面胶中使用 CRX4210,可使胶料生热显著降低。在静态负荷为 20 kg、动态负荷为 80 kg、频率为 15 Hz 的条件下,15 min 以后,填充 CRX1436 胶料的温度比填充炭黑 N134 的胶料降低 13℃,而不加偶联剂的 CRX2124 胶料降低 18℃,仅加 1 份偶联剂 TESPT 的 Ecoblack 胶料降低 23℃。

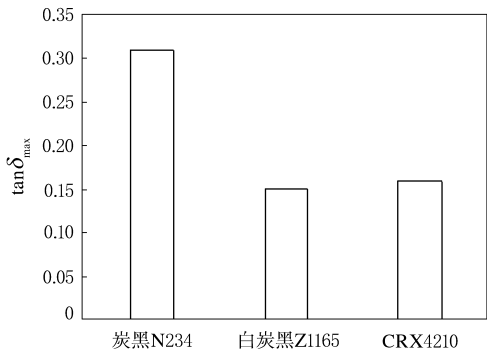


图 6 各种填料在轿车轮胎 S-SBR/BR/NR 胎面胶中的 $\tan\delta_{\max}$ 对比

注同图 5。

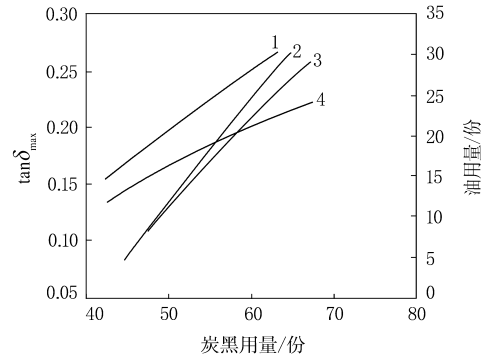


图 7 炭黑 N134 和油对硬度为 65 度胶料滞后损失的影响

1—SMR20 干法混炼胶的滞后损失;2—SMR20 干法混炼胶中油用量;3—CEC 中油用量;4—CEC 的滞后损失。

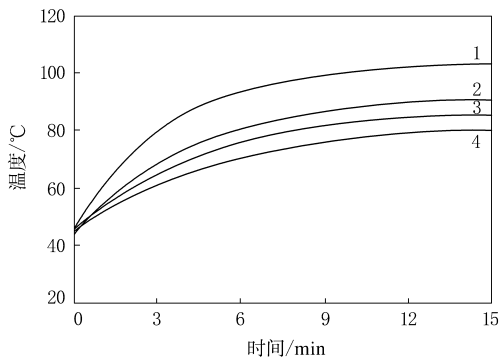


图 8 添加各种填料的载重轮胎胎面胶料(NR)的生热

1—炭黑 N134;2—CRX1436;3—CRX2124;4—CRX2124/TESPT(1 份)。条件:静态负荷 20 kg;动态负荷 80 kg;频率 15 Hz。

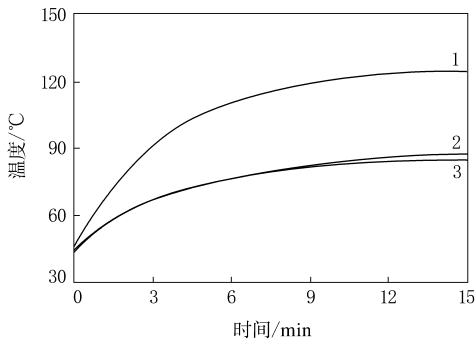


图 9 添加各种填料的轿车轮胎胎面胶料的生热(S-SBR/BR/NR)

1—炭黑 N234;2—白炭黑 Z1165;3—CRX4210。条件同图 8。

对轿车轮胎来说,当用含 3.1 份偶联剂的 CRX4210 替代炭黑时,硫化胶的温度降低 40 °C,相当于含 6.6 份 TESPT 白炭黑胶料的效果。

同样,由于滞后损失较低,CEC 用于不同轮胎胶料,包括胎面基部胶和钢丝覆胶,都会产生较低的生热。如图 10 所示,屈挠疲劳试验 15 min 后,与同样配方的干法混炼胶料相比,CEC 胎面胶料的温度低 8 °C。

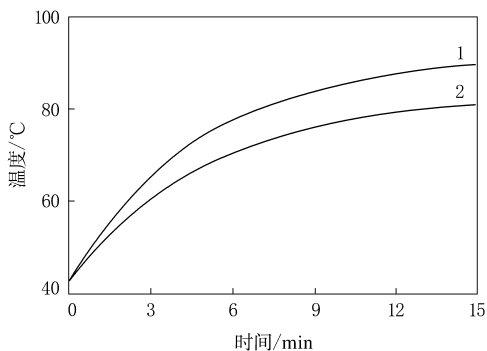


图 10 CEC 和干法混炼胶(炭黑 N234, 50 份)载重轮胎胎面胶的生热

1—干法混炼胶;2—CEC。条件同图 8。

人们普遍认为,生热与轮胎的使用寿命密切相关。一方面,胎面、胎肩和帘布脱层的引发和增长在高温下大大加快,因此高生热将引起轮胎破坏。据报道,轮胎带束层边缘温度升高 10 °C,将使轮胎使用寿命缩短 60%~70%。实际上在典型的耐久性试验中,与现有商品轮胎相比,具有类似配方的 CEC 胎面胶轮胎的行驶温度下降了 10 °C,耐久性提高了 17%。另一方面,轮胎行驶温度降低通过机械化学降解机理解释发现也有利于胎面耐磨性能。从聚合物稳定性来看,降低轮胎行驶温度可以大大减轻聚合物的机械氧化作用。

2.3 耐磨性能

众所周知,填充胶料的耐磨性能主要取决于聚合物-填料的相互作用,而这种相互作用与填料的特性,特别是表面活性、形态以及填料在聚合物中的分散有关。普通炭黑的耐磨性能和滞后损失之间存在着折衷平衡。高表面积炭黑在填料和聚合物之间的界面面积大,与轮胎中所用烃类聚合物的相互作用强。另一方面,如前所述,高表面积炭黑由于聚集体之间平均距离短、引力大,因此无论在宏观上还是在微观上的分散都差,因而更容

易形成填料网络,增大滞后损失。使用炭黑 CRX1436 可以改善胶料耐磨性能与滞后损失之间的折衷平衡。CRX1436 表面积小有利于降低滞后损失,而其耐磨性能方面的缺点可由其高结构得到补偿。这一点可能与不同的机理有关。首先,由于聚合物在聚集体中的吸附作用使高结构炭黑的有效容积较大,这将有利于耐磨性能,因为在实用填充量范围内,随着填料用量增大,耐磨性能将获得进一步改善。这一论断在苛刻磨耗条件下尤为符合实际情况。其次,高结构产品在混入聚合物中时通常要产生较强的聚合物-填料相互作用。此外,CRX1436 表面积较小而结构较高,非常有利于其在聚合物基体中的分散,这是改善磨耗所需要的。因此,尽管聚集体尺寸分布窄有利于耐磨性能,但以 CRX1436 为基础的胶料仍可望获得较好的耐磨性能。载重轮胎的道路试验证实,尽管与大表面积炭黑 N134 胶料相比,CRX1436 胶料的耐磨性能稍差,但其优于或相当于商品载重轮胎中广泛应用的炭黑。

CSDPF_s 炭黑微区的高表面活性对胶料的耐磨性能有积极作用。由于表面能低,白炭黑的聚合物-填料相互作用非常弱,在 NR 胶料中尤为如此。在 NR 胶料中,白炭黑的缺陷不能被聚合物和白炭黑表面之间通过偶联剂产生的化学交联键补偿,因为反应性基团(白炭黑表面的硅醇)可能被吸附的非橡胶物质屏蔽。这一点也适用于 CS-DPF_s 的白炭黑微区。但是如图 11 所示,用卡博特磨耗试验机在 7% 滑动率下测量的填充 CRX 2124 胶料的磨耗指数仅比对应的炭黑低 13%。

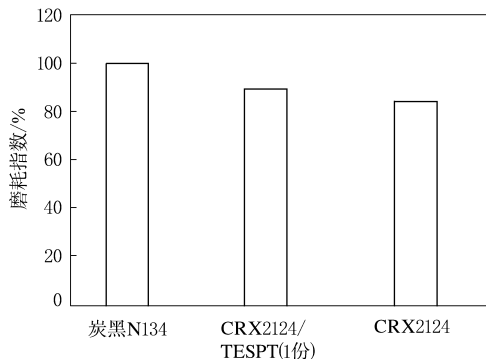


图 11 含不同填料的载重轮胎胎面胶料耐磨性能对比

NR, 填料 50 份。

白炭黑微区对耐磨性能的负面影响似乎部分地被聚集体炭黑微区的高表面活性所抵消。加入 1 份 TESPT, CRX2124 胶料的耐磨性能可以进一步获得改善, 使其更接近炭黑 N134 的水平。

白炭黑和烃类橡胶之间聚合物-填料相互作用弱对胶料耐磨性能的负面影响在 CRX4210 中更为明显, 因为聚集体上白炭黑的覆盖率要大得多(见表 1)。虽然这一缺陷可由这种 CSDPF 炭黑微区的高表面活性得到部分补偿, 但要进一步提高聚合物-填料相互作用, 使之能与 CRX2124 相比, 则需要添加更多的偶联剂。

图 12 所示为 14% 滑动率下测量的轿车轮胎胎面胶料的耐磨指数。尽管填充 CRX4210 和 3.1 份 TESPT 胶料的耐磨指数不能完全达到炭黑胶料的水平, 但显著优于添加了高用量偶联剂的白炭黑胶料。

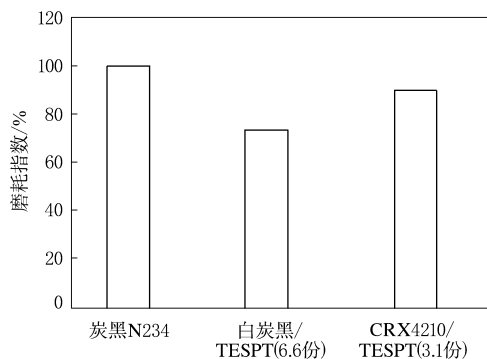


图 12 添加不同填料的轿车轮胎胎面胶料耐磨性能对比

CEC 优异的填料分散性使胎面胶耐磨性能获得改善, 对分散性很差的大表面积、低结构炭黑来说尤为如此。在高填充量下这一效果更加突出。但是对易分散炭黑来说, 在较低填充量下, CEC 的耐磨性能与对应的干法混炼胶料相当。

图 13 示出了炭黑 N134 填充量对 7% 滑动率下胶料耐磨性能的影响。用 SMR20 制备的 CEC 和干法混炼胶料, 其耐磨性能均随填料用量增大而升高, 达到最高点后下降。在高填充量下, 胶料耐磨性能下降可能涉及几种机理。这些因素包括含胶率下降、硬度迅速增大和耐疲劳性能下降。在高填充量下, 炭黑分散差在耐磨性能下降中也起着重要作用。与高填充量的干法混炼胶料相比, CEC 即使在高填充量下也具有优异的炭黑分

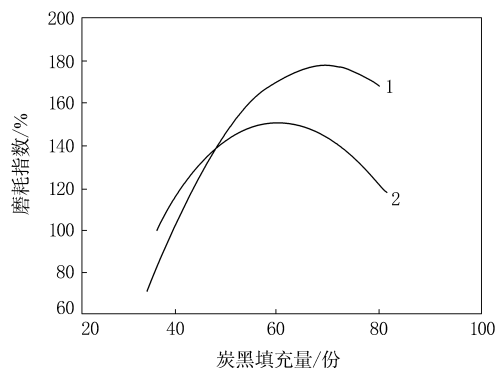


图 13 炭黑 N134 填充量对胶料耐磨性能的影响

1—CEC; 2—SMR20 干法混炼胶。

散性, 这使其有着较好的耐磨性能, 从而使最高耐磨性能和填料最佳填充量都能升至更高水平。

业已发现, 在恒硬度下, 胶料的耐磨性能随填料和油的填充量变化而变化。图 14 示出了炭黑 N134 和油的填充量对硬度为 65 度的胶料在 7% 滑动率下耐磨性能的影响。干法混炼胶料的耐磨性能随炭黑和油用量的增大单调下降, 而 CEC 硫化胶的耐磨性能经历了一个最大值。其原因是油吸附对聚合物-填料相互作用有影响, 而吸油值是控制耐磨性能最关键的参数之一。在干法混炼胶料中, 油吸附干扰了聚合物-填料相互作用, 而 CEC 中聚合物-填料相互作用受混炼中添加油的影响要小得多, 因为聚合物分子链已经完成了在炭黑表面的吸附。含高填充量油和炭黑的 CEC 胶料耐磨性能的下降主要是由于硫化胶中主要成分聚合物的含量急剧下降引起的。

2.4 抗湿滑性能

图 15 示出了用 Grosch 磨耗和摩擦试验机

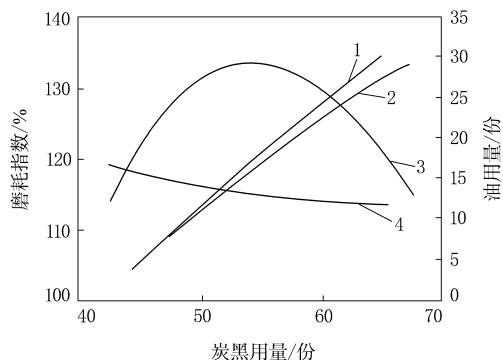


图 14 炭黑 N134 和油对硬度为 65 度胶料耐磨性的影响

1—SMR20 干法混炼胶中油用量; 2—CEC 中油用量; 3—CEC 磨耗指数; 4—SMR20 干法混炼胶磨耗指数。

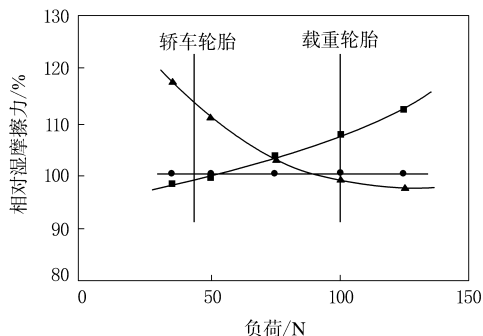


图 15 GAFT 测量的加入不同填料胶料的
抗湿滑性能与负荷的关系

■—CRX2000; ●—炭黑; ▲—白炭黑。S-SBR/BR(并用比 75/25)并用胶, 填料 80 份, 油 32.5 份。条件: 温度 3 °C; 速度 1.44 km·h⁻¹; 偏离角 25°。

(GAFT)测试的填充炭黑、白炭黑和 Ecoblack 等填料的胎面胶在不同负荷下的抗湿滑性能, 试验以光滑的磨砂玻璃作摩擦衬底。由图 15 可以看出, 在以界面润滑相对为主的载重轮胎对应的高负荷下, 炭黑的湿摩擦因数与白炭黑类似, 而 Ecoblack 要好得多。这可能是由于其动态性能与流体动力学润滑之间有较好的平衡。与炭黑相比, CSDPF_s 低温下的滞后损失较高。在以微观弹性-流体动力学润滑起主导作用的轿车轮胎对应的低负荷下, 白炭黑明显优于炭黑和 Ecoblack 填料, 表明使用 Ecoblack 填料可以使载重轮胎的抗湿滑性能获得显著改善; 而对于轿车轮胎, 与白炭黑相比, 炭黑和 Ecoblack 填料有一定的缺陷。

从一系列有关含白炭黑填料以及炭黑的研究中发现, 用改进型英国便携式抗滑试验机(BPST)在平滑的湿玻璃表面上测量的抗湿滑性能与轿车轮胎胎面胶中白炭黑聚合物界面面积密切相关。界面面积越大, 抗湿滑性能越好。据报道, BPST 指数与轿车轮胎在湿路面上抗湿滑性能试验中获得的最大摩擦因数存在着良好的相关性。图 16 示出了 BPST 指数与白炭黑单位质量表面积的关系。填料用量相同的单位体积胶料中白炭黑-聚合物界面面积与白炭黑的表面积成正比, 这一点可以通过 BPST 涉及的润滑机理解释。由于试验垫与较平滑的玻璃在 BPST 滑动方向的接触长度非常短, 因此 EHL 和 MEHL 在抗湿滑性能中起决定作用。由于白炭黑表面在降低 EHL 和

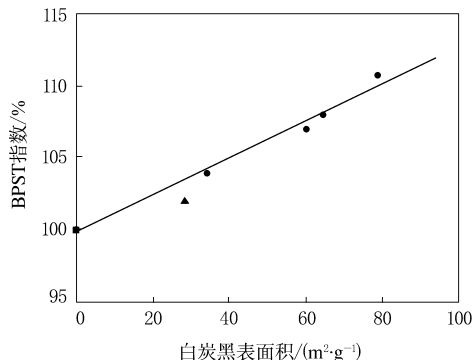


图 16 填料中白炭黑表面对胶料抗湿滑性能的影响

■—炭黑 N234; ●—CSDPF4000; ▲—CSDPF CRX2000。
S-SBR/BR(并用比 70/30)并用胶料, 填料等量。

MEHL 中的高效性, 抗湿滑性能随胶料中白炭黑界面面积线性提高, 而与动态性能无关。因此, 与炭黑和 Ecoblack 填料相比, CRX4210 由于具有较高的白炭黑表面覆盖率, 可以预料其抗湿滑性能较好。

应当指出, EHL 和 BL 在抗湿滑性能中的相对作用随试验条件改变而变化。随着路面粗糙度增大、车辆速度下降、水膜减薄、负荷加大和温度升高, BL 的重要性将提高。因此, CRX4210 由于其混杂表面和动态性能, 可望在道路试验中获得较好的平衡结果。

3 结论

由于炭黑形态得到优化, 特别在用于载重轮胎胎面胶时, 炭黑 CRX1436 可显著改善滚动阻力与耐磨性能的折衷平衡。

由于加强了聚合物-填料相互作用, 减弱了填料-填料相互作用, 炭黑-白炭黑双相填料 Ecoblack CRX2124 和 CRX4210 都能大幅度降低滚动阻力, 同时提供良好的耐磨性能。对于轿车, 尤其是装有 ABS 的车辆轮胎胎面胶, 采用 CRX 4210 替代普通填料可以显著提高其抗湿滑性能。

CEC 技术简化了混炼工艺, 使填料分散获得了很大改善。由于炭黑在聚合物中分散性好, 与对应的干法混炼胶料相比, 滚动阻力和生热均获得显著改善。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International 2002”, P54~59