

白炭黑补强的轮胎胎面胶料

S. Wolff *et al* 著 涂学忠译

自从1984年细粒子白炭黑和硅酸盐首次大批量生产以来,白炭黑的生产厂一直在想方设法使它们的产品用于轮胎。

白炭黑很快在鞋大底胶料中百分之百地代替了炭黑,而且还在橡胶工业制品方面找到了用途。但是它们在轮胎中的主要用途长期一直局限于两种胶料:

- 工程轮胎胎面胶料,含有10~15份白炭黑,与炭黑并用以改善撕裂性能;
- 与织物和钢丝帘线粘合的胶料,含有15份白炭黑,与炭黑(往往是N326)并用,同时采用间苯二酚/甲醛体系。

在导致炭黑价格剧增的70年代两次石油危机期间,人们询问白炭黑是否能在轮胎中代替炭黑。当石油价格跌落后,尤其是因为至少在日本和美国白炭黑的价格总是高于炭黑,这一问题不久就被人们所遗忘。现在我们相信,只有白炭黑的技术性能优于炭黑,它才能用于轮胎。

两项发展为白炭黑用于轮胎创造了新的机会:

- 公众和工业界增进了必须保护环境意识,引起了对使用寿命长、行驶安全和油耗低的轮胎的需求。
- 采用双官能有机硅烷作为偶联剂使得白炭黑的补强作用能够用化学手段控制。

但是现代工艺水平是否已发展到足以使配方人员能够按照日益高涨的环保意识要求行事?最近的专利和专利申请似乎已表明答案是肯定的。

1 补强白炭黑

我们花了很长时间才了解到影响炭黑和

白炭黑补强效果的因素在定性上没有多大差别,但在定量上却有很大差别。毋庸赘述,决定填充剂补强作用的因素可以概括如下:

- “结构”,亦即聚集体中粒子的立体构造,通过白炭黑的空隙能够对之进行粗略的估价。
- 比表面积,只要能得出以 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 为单位的数据,可以用任何一种可接受的手段测量。
- 表面能,利用标准物质的反向气相色谱法测定。

炭黑的结构和表面积变化范围很大。沉淀法和气相法白炭黑的情况也可能如此,但是气相法白炭黑用作橡胶填充剂其价格太贵了。

表1列出N110和沉淀法白炭黑P1(Ultrasil VN2)的参数。这两种填充剂的表面能不能通过改变它们的化学和物理表面特性在生产过程中加以充分地调节。

表1 白炭黑和炭黑的差异

填充剂	表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		DBP
	CTAB	BET(N ₂)	$\text{mL} \cdot 100^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
N110	127	135	115
P1	140	131	183

炭黑表面不仅含有氢(大多在芳环内),而且还含有许多不同的氧官能团。

就化学组成而言,白炭黑表面的特点是有一层均匀的硅氧烷和硅烷醇基团,这些基团具有强烈的吸水性(产品技术条件:吸湿率为4%~7%)。硅烷醇易于进行化学反应,从而使白炭黑表面比较容易改性。

尽管解释相当专业化,我们还是选择了

对两个参数加以量化:填充剂-填充剂相互作用和填充剂-橡胶相互作用。改变白炭黑这些相互作用的相对强度的能力是它们能否取代白炭黑的键。

填充剂用量超过一个临界点,填充剂-填充剂的相互作用才能生效。它是由特定相互作用系数以及胶料中填充剂聚集体之间的距离决定的。它主要在不变形范围内才能测量到。

图1示出了含50份填充剂的NR胶料动态模量 E' 和 $\tan\delta$ 与双应变振幅(DSA)对数的关系。 E' 高度依赖于变形,而且在较高应变下下降。这一现象称为Payne效应,它归因于在动态变形过程中填充剂网络的存在和破坏。

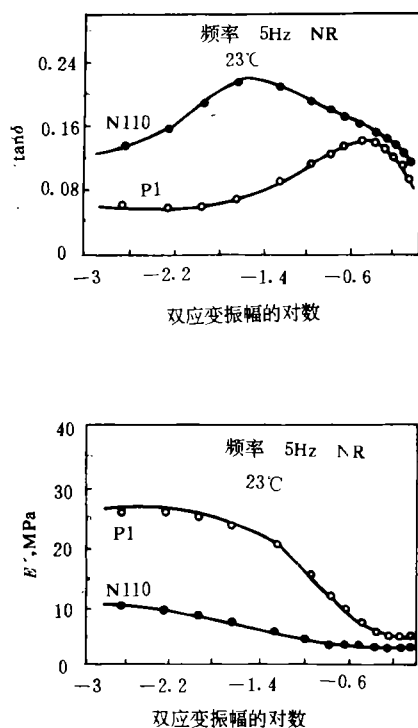


图1 E' 和 $\tan\delta$ 与双应变振幅对数的关系

高水平的 E' 以及在较高应变振幅下 E' 的下降证明了由白炭黑形成的稳定的填充剂网络的存在。

$\tan\delta$ 的曲线还示出了N110和白炭黑之间特性的差别。白炭黑网络的稳定性是变形周期中白炭黑网络破坏程度较轻并且又重新形成的原因,它还决定了 E'' 。因此,低 E'' 和高 E' 总是伴随着低 $\tan\delta$ 而出现, $\tan\delta$ 仅随着变形增大而增大,但时间比炭黑滞后很多。

不幸,轮胎不能利用填充白炭黑胶料 $\tan\delta$ 值较低,而同时又保持了相应硫化胶性能的优点,因为未改性白炭黑性能差,而且需要用能克服这一缺点的硫化体系。

2 用TESPT补强

如果所研究的硫化胶交联密度保持恒定,则对炭黑和白炭黑进行的对比仅能得到前面所述的结果。同时,只有用过氧化二枯茗作硫化剂才能得到这一结果。如果用硫黄/促进剂体系进行硫化,则白炭黑将干扰反应历程,引起:

- 焦烧时间缩短;
- 硫化速度降低;
- 交联密度降低,且不能通过提高硫化剂用量加以补偿。

目前还没有一种硫黄硫化体系可以使白炭黑胶料产生令人满意的硫化特性。即使通过提高硫黄硫化体系用量将含有炭黑/白炭

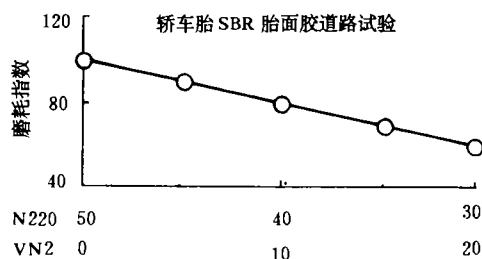


图2 轿车轮胎胎面中N220/VN2并用的道路试验结果

黑并用胶料的 300% 定伸应力调至不变,但仍导致了图 2 所示的结果。即使仅用表面积为 $125\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑代替 10~20 份 N220 炭黑,轿车胎的胎面磨损指数也要约下降 20%~40%。

概括起来,可以说过去白炭黑主要有两项性能阻碍了它在轮胎,特别是胎面中的应用:

- 干扰硫黄硫化过程;
- 橡胶-填充剂相互作用较弱,从而使胎面耐磨性能较差。

采用专门为用于硫黄硫化体系而设计的有机硅烷提供了这两个问题的解决办法。这类硅烷要满足的要求是相当高的,因为它们必须具备下述功能:

- 使硫化特性,即焦烧、硫化和交联密度正常化;
- 减轻或消除填充剂-填充剂相互作用;
- 在填充剂和聚合物之间引入共价键以改善聚合物-填充剂的相互作用。

现有 3 种商品双官能有机硅烷: γ -巯丙基三甲氧基硅烷, γ -硫代硫氰丙基三乙氧基硅烷和双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷(TESPT)。第一种硅烷由于硫化动力学差,因而对所要求的目的是不适宜的。第二种硅烷也是如此,因为橡胶-填充剂之间只形成单硫共价键。但是, TESPT 满足了所有要求,这种硅烷的结构如图 3 所示。

TESPT/Si69

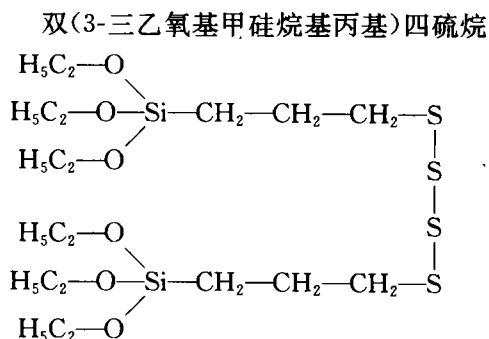


图 3 TESPT 的化学结构

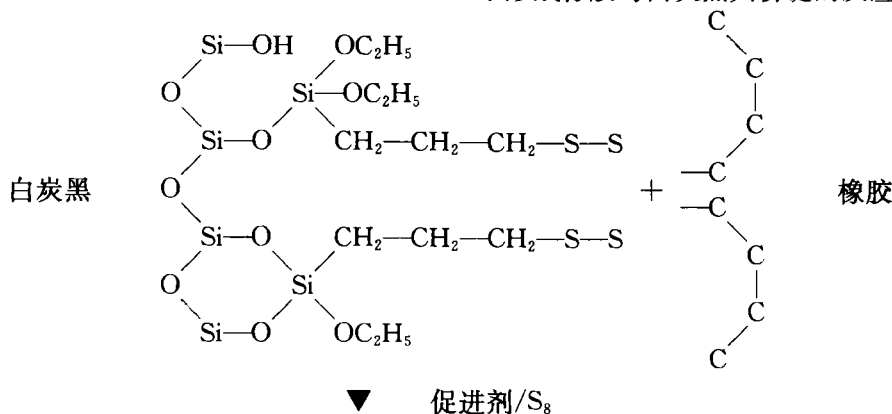
用 TESPT 使白炭黑硅烷化能够克服到目前为止一直阻碍了白炭黑应用于轮胎胎面胶的障碍吗? 由于下述原因,回答是肯定的。

- 与 TESPT 反应后,只有很少的硅烷醇基团存在,由于有 TESPT 层,这些残留的硅烷醇基团不太容易进入橡胶链。因此,这时如果与影响硫化动力学的胺类助促进剂并用,则使用硫黄/次磺酰胺硫化体系就是可行的。

- 残留的少量不容易进入橡胶链的硅烷醇基团将减弱白炭黑强烈的填充剂-填充剂相互反应的趋势,从而抑制或阻止了白炭黑网络的形成。

- 硅烷化不会增大表面能的分散分量。

但是,白炭黑和橡胶之间形成的共价键产生了最强的橡胶-填充剂相互作用,受其影响,硫化胶的性能将获得显著改善。图 4 示出了形成橡胶与白炭黑共价键的反应机理。



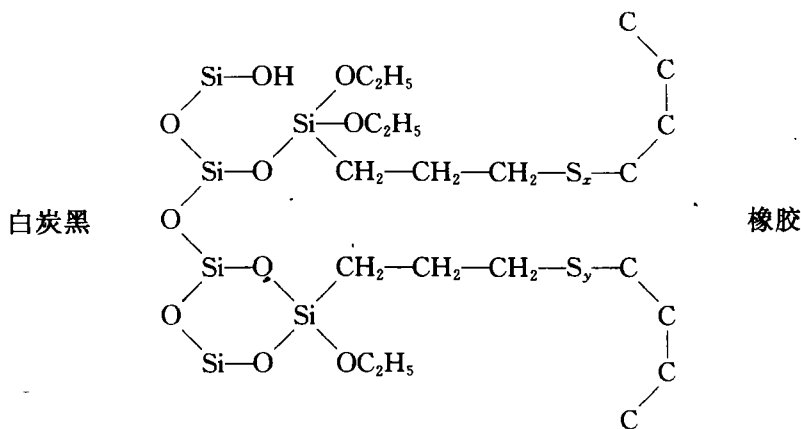


图4 橡胶与白炭黑键的形成

由于在干、湿路面上的滚动阻力和牵引性能都取决于 $\text{tg}\delta$, 所以 $\text{tg}\delta$ 在轮胎胎面胶的研制中起着关键作用。本研究中, 以 60°C 下的 $\text{tg}\delta$ (按照 DIN53513) 为滚动阻力的量度, 以 0°C 下的 $\text{tg}\delta$ 为牵引性能的量度。

3 实际使用试验

实际使用试验将最后证实用 TESPT 改性白炭黑可以获得不寻常的胎面级填充剂。

在含有 60 份填充剂的 SBR1500/SBR1712 并用轿车胎胎面胶料中, 用 TESPT 改性的 VN3 白炭黑成功地代替了 N339 炭黑。

在道路试验中, 这种胶料显著降低了滚动阻力, 而且对湿牵引性能没有不利影响, 胎面磨损指数下降了 6%~7%。在规格为 11R22.5 的翻新载重胎天然胶胎面胶中进行上述替代获得了更有利的结果。

不同炭黑/白炭黑比的轿车胎胎面胶和载重胎胎面胶的磨损性能、牵引性能和滚动阻力试验结果分别示于图 5 和图 6。

当 N220 全部被 TESPT 改性的 VN3 (50 份) 取代时, 湿牵引性能实际上保持不变, 胎面磨损指数仅下降 5%。这些结果证实了上述方法的有效性, 而且还有进一步优化的余地。

随着白炭黑不仅在胎面中, 而且在整个

轮胎中用量逐步增大, 这些试验结果已公

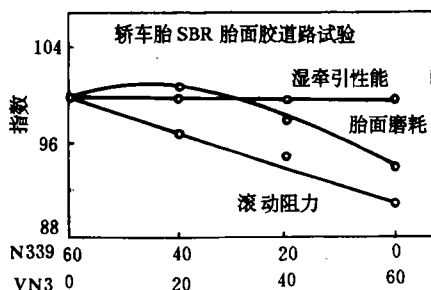


图5 轿车胎胎面胶试验结果与 N339/白炭黑使用比例的关系

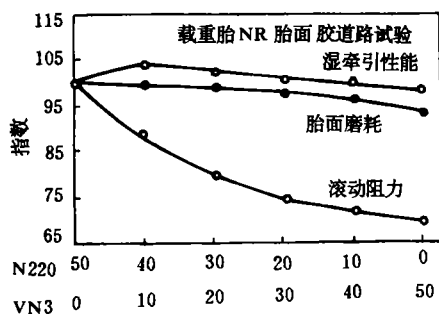


图6 载重胎胎面胶试验结果与 N220/白炭黑使用比例的关系

诸于世。但是胶料价格不可避免的升高阻碍了全面突破: 平衡总是向经济学而不是生态

学倾斜。

如果这一形势目前正在发生缓慢的变化,从积极方面讲这是行政当局和公众舆论向汽车工业以及汽车部件供应者施加压力的结果。而从消极方面讲,使用白炭黑,它们的搬运、现场改性和工业规模的硫化都需要比使用炭黑做更多的预备性开发工作和花费更多的时间。

第一批胎面胶填充白炭黑的轮胎刚刚投放市场,它们引发了旨在利用新的和现有原材料,主要是白炭黑和各种聚合物,以寻求胶料开发中最佳解决办法的新活动。

在设计和优化胎面胶配方时,配方人员可以相信,前面所述方法在原则上可适用于任何一种聚合物,因为改善滚动阻力和耐磨性能的效果是仅仅通过改性填充剂获得的。

4 其它助剂

必须特别注意混炼工艺。这是因为白炭黑比表面能很高,非常容易结团,所以很难在胶料中分散,而且在混炼后又很快重新聚集结团。

另一方面,在现场用 TESPT 改性白炭黑是一种化学反应,须遵循温度-时间定律,而且应发生于混炼过程中的分散阶段。改性温度应低于由所用聚合物决定的混炼温度上限。如果超过最高容许温度,则硅烷中的四硫烷基团可能会引起热交联,导致胶料粘度增大,使温度进一步升高。与之相反,如果温度过低,则改性可能不完全,这一点可从硫化胶物理性能下降得到反映。

关于硅烷用量,没有统一的规定。耐磨性能差的聚合物需要的 TESPT 用量比耐磨性好的聚合物需要量大。聚合物-填充剂相互作用越大,胶料耐磨性能越好。如果用 TESPT 改性白炭黑,则聚合物-填充剂的相互作用取决于 TESPT 的用量。但是图 7 表明,耐磨性能的改善不是线性的。当增加硅烷用量时,效果反而减小。

同样,硫化胶其它重要的物理性能,如 $\text{tg}\delta$ 也取决于改性的程度。 60°C 下 $\text{tg}\delta$ 持续下降(图 8),而 0°C 下的 $\text{tg}\delta$ 开始时显著上升,然后通过一段平坦的最大值。这两个数据都证明了要获得相对性能最佳化需要了解 TESPT 与这些性能的关系。

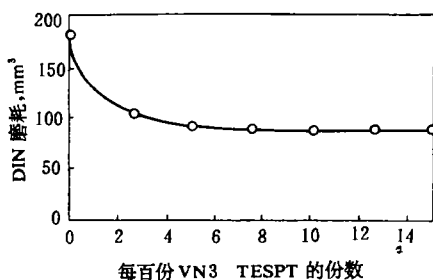


图7 TESPT 用量对 DIN 磨损性能的影响

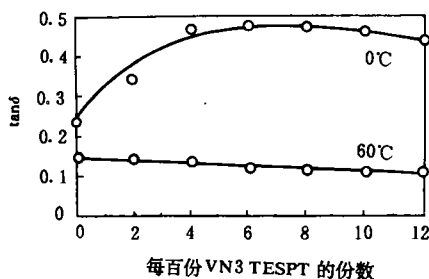


图8 TESPT 用量对 0°C 和 60°C 下 $\text{tg}\delta$ 的影响

在二段混炼时也可添加氧化锌。它不但可以确保填充剂充分分散均匀,而且还可稍微改善动态性能。建议不要像有时在使用 γ -硫丙基三甲氧基硅烷时所推荐的那样将氧化锌和硫化剂一起添加。

TESPT 是硫化体系的一部分。与硫黄硫化体系相比, TESPT/ S_8 /促进剂体系的焦烧时间仅受到轻微影响。偶尔才能观察到焦烧时间稍稍缩短。另一方面,根据所用聚合物品种不同,硫化速度通常也有所下降。建议使用胺类助促进剂来抵消这一影响,例如使用

(下转第 477 页)

二段成型充气时,此眼就成了排气孔,越撑越大,以致劈缝裂口。

10 子口处漏气

胎筒置于二段成型法兰盘上,如果设计有误,导致子口处材料厚度不够或者钢圈直径过大,充气后都可能造成子口处漏气。操作工一时弄不明白,就反复充气膨胀,自然就造成帘线劈缝。

此时如果子口护胶厚度、帘线层数、法兰盘间距都无问题,那就得改变钢圈直径。

11 气压过高

在一段成型中,当第一层帘布贴合,底压辊开始滚压时,若气压过高,轻则帘布顺着滚

压方向规律性地弯曲,使帘线角度有所变化,重则帘布受压后形成兜状,继而起鼓,严重者打褶。起鼓后,操作者往往用手辊反复滚压,将表面压平,结果胶线竟被压散,在二段成型充气膨胀时就容易劈缝。

从实践得知,滚压的气压若超过0.15MPa,就会出现这种现象;一般应控制在0.08~0.12MPa。气压过低,则胎体会产生气泡。

总之,在生产轿车子午线轮胎时,要想成型优质的胎坯,不仅成型要步步精心操作,胶料、挂胶帘布和帘布筒等半成品也都要项项达标,检查工作必须特别仔细,做到无一疏漏。

收稿日期 1994-02-19

(上接第466页)

从上述4家轮胎厂的试验结果可以看出,TKO系列产品的流变性、硫化特性、硫化胶物理性能和未硫化胶粘性,与美国DUREZ19900, Dyphene8318 和 SP-1068 处在同一水平上,而粘性较纯碳氢结构的石油烃树脂有显著提高。

6 结语

上述试验结果表明:TKO系列产品具有与国外先进同类产品相一致的红外光谱特征;具有有效的增粘作用;加工温度为80~180℃时,可以满足各种橡胶和各类橡胶制品的要求;在轮胎用胶料中,TKO最佳用量为2~6份。TKO系列产品质量已经得到意大利皮列里公司认可,并达到了英国登录普公司的技术标准要求。

致谢 在橡胶增粘剂TKO系列开发过程中,北京轮胎厂、辽宁轮胎厂、青岛第二橡胶厂、上海大中华橡胶厂、上海正泰橡胶厂、广州轮胎厂、河南轮胎厂、沈阳第三橡胶厂、贵州轮胎厂、上海胶带厂给予了大力支持,对产品进行了胶料物理性能试验与评价,在此

一并致谢。

收稿日期 1994-04-18

(上接第471页)

DPG可显著提高硫化速度,但随着其用量增加,会缩短焦烧时间。另外,添加DPG还会影响硫化胶动态性能。随着DPG用量增大,0℃下的 E' 和60℃下的 E' 均下降,而60℃下的 $\tan\delta$ 保持不变,但0℃下的 $\tan\delta$ 却下降。硫化动力学方面的优点伴随着胶料物理性能方面的缺点。因此在选择DPG用量时必须达到平衡。

对硫化胶性能影响最大的白炭黑参数之一是比表面积。当使用相同用量的TESPT对比表面积不同的白炭黑进行改性时,橡胶与填充剂之间共价键的分布主要取决于白炭黑的比表面积或聚集体的尺寸。白炭黑比表面积越大,对硫化胶性能越有利。

在讨论混炼和改性工艺时曾指出,白炭黑的填充剂-填充剂相互作用强,而橡胶-填充剂相互作用弱是造成白炭黑在胶料中要获得良好分散比炭黑困难的原因。

译自“European Rubber Journal”,

176[1] 16(1994)