

新型橡胶补强填料在绿色轮胎中的应用

薛风先 张竞楠 韩善灵*

(山东科技大学交通学院, 青岛 266590)

摘 要 以绿色轮胎为切入点,以传统补强填料与新型补强填料的对比为重点进行介绍,综述了传统补强填料的研究现状和性能不足,然后概述了短纤维、木质素和碳酸钙等新型补强填料的优越性能,并指出以短纤维、木质素和碳酸钙为代表的新型补强填料的使用,加快了橡胶配方优化的进程,凸显了绿色轮胎技术的发展方向,是发展绿色橡胶行业的新需求。

关键词 绿色轮胎,补强填料,炭黑,白炭黑,短纤维

Application of new reinforcing filler of rubber in green tire

Xue Fengxian Zhang Jingnan Han Shanling

(College of Transportation, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590)

Abstract Taking green tire as the starting point and focusing on the comparison between the traditional and the new reinforcing filler, the research status and disadvantage of traditional reinforcing filler were introduced. Then the superior properties of new reinforcing fillers such as short fiber, lignin and calcium carbonate were summarized. It was pointed out that the application of new reinforcing fillers represented by short fiber, lignin and calcium carbonate accelerated the process of rubber formulation optimization, highlighted the development direction of green tire technology, and new reinforcing fillers were a new demand for developing green rubber industry.

Key words green tire, reinforcing filler, carbon black, white carbon black, short fiber

在节能环保和对轮胎高性能要求的两大旗帜下,开发一种绿色环保、节能高效的高性能轮胎成为轮胎行业的研究热点。随着欧盟轮胎标签法的实施,绿色性能的标准得以明确化,进而将绿色轮胎的研究热点推向高潮。以新材料、新技术、新配方设计的绿色轮胎,秉承绿色制造理念,以高效应用的特点赢得人们青睐^[1-2]。传统轮胎的橡胶补强填料因技术落后、性能不足无法满足绿色轮胎的需求。因此,绿色轮胎的发展引起了轮胎橡胶补强填料的研究热潮。

橡胶填料以提高橡胶力学性能、降低生产成本为目的,以大剂量添加到橡胶中,优化轮胎的加工性能。而补强剂是以增强橡胶机械性能(如耐磨性、抗撕裂强度、拉伸强度等)为目的,它的用量通常比填料少得多。橡胶补强填料是具有补强作用的填充剂,同时融合了填充剂和补强剂的特性。通过特殊加工工艺和化学改性等方法,橡胶补强填料所得材料的性能和使用效果方面与使用橡胶填料、补强剂

相近,而成本却得到降低^[3]。笔者以绿色轮胎的发展为出发点,以传统补强填料与新型补强填料为核心进行对比介绍,为补强填料发展提供一定的理论依据。

1 绿色轮胎

所谓绿色轮胎是指节能、环保、安全的子午线轮胎产品,拥有滚动阻力低、油耗量低、稳定性高、耐磨性好、可多次翻新等突出的动态产品特性。绿色轮胎的原材料及生产工艺遵循绿色制造理念,应用过程践行了节能减排、绿色环保的科学发展的理念,是符合社会化可持续发展的新型轮胎^[4]。实验数据表明^[5-6],绿色轮胎材料的轻量化减少了材料的能耗(滞后损失),与同等规格的传统轮胎相比,可降低22%~26%的滚动阻力,轿车燃料消耗降低3%~5%,货车燃料消耗降低6%~8%,而其他性能如耐磨性、抓地摩擦性均保持良好。发展绿色轮胎是未来轮胎行业的主导趋势之一。

基金项目:山东省科技重大专项(2015ZDXX0601C01);山东省高等学校科技计划(J17KA018)

作者简介:薛风先(1977-),女,讲师,主要研究方向为轮胎有限元研究。

联系人:韩善灵(1972-),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为汽车安全及轻量化技术。

中国汽车技术研究中心(CATARC)的研究报告表明^[7]:2015 年轮胎市场绿色化率突破 20%, 预计 2020 年, 绿色轮胎将占到全国轮胎市场的 60% 以上。绿色轮胎的发展对于世界各国的轮胎行业既是挑战, 又是机遇, 各国紧跟发展步伐, 不断取得新的突破。我国虽是轮胎生产大国, 但在技术方面与国外知名轮胎企业依旧存在较大的差距。只有创新方法、优化工艺、改进设计才能缩短与国外先进技术的差距。

2 橡胶补强填料

橡胶是轮胎胶料的基体, 具有抵抗阳光及臭气的良好性能; 变形恢复迅速, 弹性性能良好。且橡胶可人工合成, 生产成本低, 在物理力学性能和化学稳定性等方面均有良好性能。由于橡胶分子自由体积大、相互作用力小, 导致橡胶制品机械性能差且不易加工, 因此需要在生胶中加入配合剂以改善橡胶性能, 来满足产品在实际使用中的需求。橡胶配合剂种类繁多, 作用机理错综复杂, 作用效果也不尽相同。不仅影响着胶料的制作工艺和制品的加工性能, 也间接决定了胶料的物理机械性能和寿命。根据配合剂在橡胶中所起作用的不同, 将它们分为硫化剂、补强剂、填充剂、硫化促进剂、硫化剂活性剂、防老剂、防焦剂、软化增塑剂和其他专用配合剂等^[8-9]。

2.1 传统橡胶补强填料

2.1.1 炭黑

多年来, 炭黑一直是轮胎的主要增强材料。基于炭黑分散度高、抗撕裂性好的特性, 作为补强填料, 不仅可以降低橡胶的用量, 还可以提高橡胶的耐磨性、抗撕裂强度等机械性能。研究表明, 胶料磨耗量随着炭黑用量的增加呈现负相关, 增加到相应的阈值, 胶料磨耗量会随炭黑用量的持续增加而增大, 导致填充体系产生热量和增加轮胎的滞后损失^[10]。由于炭黑的粒径小, 比表面积大, 易团聚, 导致在聚合物基体中难以均匀分散, 从而限制了它的补强效果^[11]。绿色轮胎的发展促使炭黑技术的发展, 通过

对炭黑表面进行改性, 如接枝改性炭黑, 使得改性后炭黑在橡胶基体中的分散性得到改善, 与基体的相互作用力得到增强, 补强效果有所提高^[12-16]。

2.1.2 白炭黑

最初的绿色轮胎技术主要采用白炭黑代替炭黑作为补强填料进行配方设计。白炭黑是一种不依赖石油资源的无机补强填料, 与炭黑相比, 粒子更细, 内表面积更大, 具有超强的粘附力。实验表明, 在橡胶胶料中加入白炭黑, 胶料的可塑性提高, 加工性能增强, 胶料的拉伸强度、抗撕裂强度和耐磨性增加。用白炭黑代替炭黑不仅可以改善轮胎的耐磨性和抗湿滑性, 同时可以降低生热和滚动阻力。由于白炭黑分子间极易发生团聚, 且与橡胶无法直接结合, 需要添加其他助剂和附加的加工工序, 使得白炭黑的生产成本较高, 限制了其应用^[17-19]。白炭黑作为绿色轮胎的重要原料之一, 研究者仍需加大对其表面属性的研究, 进一步发挥白炭黑作为补强填料的优势, 扩大其在绿色轮胎中的应用。

2.1.3 炭黑-白炭黑双相补强填料

炭黑-白炭黑双相补强填料兼备炭黑和白炭黑的优良性能, 提高了橡胶与填料的相互作用, 降低了填料间的相互作用。炭黑-白炭黑双相补强填料比单独使用炭黑或者白炭黑胶料具有更好的力学性能, 尤其体现在胎面胶的滞后损失与温升的关系。在保证传统炭黑耐磨耗性能的基础上, 又降低了滚动阻力, 从而提高轮胎的牵引性能^[3, 20-22]。目前, 炭黑-白炭黑并用的补强填料是应用最广泛的补强填料, 较好地提高了轮胎的综合性能。

传统补强填料性能分析结果见表 1。由表可知, 填料粒子的形状、直径大小、粒子间相互凝聚程度及结构等因素决定了补强填料的补强效果^[6]。以新技术、新工艺加强传统橡胶填料对胶料的补强效果与探索新型补强填料是补强填料的发展方向。通过进一步优化绿色轮胎的性能, 加快橡胶配方优化的进程, 是橡胶轮胎行业向低能耗、低污染、多循环、高效率的发展方向。

表 1 传统补强填料性能分析结果

传统橡胶补强填料	比表面积(N_2)/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	硅质量 所占比重	特性	对环境的影响
炭黑	123.3	0.03	分散度高, 抗撕裂性好; 粒度细, 比表面积大, 原子配位不足, 易团聚, 不易均匀分散	生产过程产生粉尘颗粒, 污染环境
白炭黑	165.0	—	提高胶料的可塑性高, 增强加工性能; 容易团聚, 生产过程会有残留的酸根, 使得容易变黄, 耐候性不好	粉尘极细, 比表面积达到 $100g/m^2$ 以上, 对人体健康造成威胁
炭黑-白炭黑双相补强填料	154.3	4.77	有黑白炭黑混合而成, 减小团聚作用, 表面粗糙, 着色点低, 对轮胎的滞后损失降低; 特性受温度变化波动较大	生产过程依旧产生粉尘颗粒, 对环境和人体健康造成影响

2.2 新型橡胶补强填料

绿色轮胎以节能环保理念为中心,使用环保、无污染的材料制造轮胎。传统补强填料基于加工时间长、污染较大、性能不完善的不足,并符合绿色轮胎的发展理念。在提升轮胎性能的同时,确保节能、环保问题的完善,以新材料作为补强填料进行加工生产,因此出现了一批新型橡胶补强填料。

2.2.1 短纤维

短纤维作为补强填料,自身的刚性与橡胶的高弹性得以互补。既保持了橡胶原有的高弹性性能,又使胶料具有高弹性模量、高抗刺扎性和较好的耐磨性,同时还减小了轮胎的滚动阻力,进而降低了轮胎自身的质量^[23-25]。短纤维补强橡胶的特性因橡胶种类、纤维品种、用量以及纤维与胶料的粘合性而有所不同。天然纤维虽然模量较低,易于集束,分散效果和补强性也低于合成纤维,但活泼的化学性质与橡胶基质粘合性好,且可保持加工时的连续性。最重要的是天然纤维是可再生资源,可自行降解,对环境无污染。以天然植物纤维作为橡胶补强剂顺应绿色轮胎发展的需求,具有广阔的应用前景。与炭黑补强剂不同,在胎面胶中加入短纤维是在不增加轮胎能量损耗的基础上,通过降低能量损耗来获得较低滚动阻力,显著提升胎面花纹的抗撕裂性和抗割口增长性,从而提高胎面抗崩裂口能力,延长轮胎的使用寿命^[26-27]。短纤维种类不同,所能达到的补强效果也存在很大的不同。补强填料通过增加橡胶材料的抗撕裂性与耐磨性进而改善轮胎的操纵性和抓着力。张峰等^[28]分别用短玻璃纤维和短碳纤维进行了增强天然橡胶复合材料的实验,以撕裂性、耐磨性为指标进行验证,实验结果见表 2。由表可知,两种纤维均能起到补强的作用,但是短玻璃纤维增强效果要优于碳纤维。

表 2 不同种类短纤维的复合材料力学性能对比

	添加量/ %	拉伸强度/ MPa	断裂伸 长率/%	撕裂强度/ (N·mm ⁻¹)	邵氏 硬度 A
短玻璃 纤维	0	16.92	807.03	52.99	52
	1	20.11	933.28	72.34	53
	2	20.20	863.55	49.63	52
	3	20.25	825.28	39.37	53
短碳 纤维	0	16.92	807.03	52.99	52
	1	11.32	728.67	20.6	53
	2	11.99	723.52	18.55	53
	3	12.22	721.66	16.13	52

短纤维的使用虽然可以大幅改善轮胎性能,但是实际应用中还有很多问题亟待解决,如短纤维在加工过程中易断裂,表面粘性差,与橡胶不易结合,在橡胶中的分散不均匀等。短纤维作为绿色轮胎重要原料,目前仍处于初始研发阶段,需投入大量精力解决不足、完善性能。

2.2.2 木质素

木质素是自然界中含量仅次于纤维素的第二大天然高分子材料。以木质素作为橡胶补强填料可减少橡胶用量和降低生产成本,起到补强、阻燃、抗老化的作用。相比炭黑以及白炭黑,木质素是造纸业的副产物,来源丰富,并可循环再生,不依赖石化资源。既可以充分利用木质素废料,减少造浆造纸过程中的环境污染和资源浪费,又可提高固体废弃物的附加值^[29-33]。李海江等^[34]进行了木质素增强丁苯橡胶复合材料的研究,结果表明,木质素/天然橡胶复合物代替白炭黑后,橡胶材料的滚动阻力及耐寒性均得到改善,但抗湿滑性能有一定程度下降。

目前以木质素为主要填料的橡胶制品,在性能方面与炭黑、白炭黑为填料的橡胶制品仍有一定差距,其补强效果也不如炭黑等传统填料理想。但是,在石油资源日益匮乏的今天,木质素作为天然洁净填料呈现出良好的应用前景。随着技术的改进,现阶段木质素在极性的丁腈橡胶中已实现了工业化的生产,相信随着研究深入和技术进步,木质素在高性能轮胎工业的应用难题将逐步得到解决。

2.2.3 碳酸钙

碳酸钙是一种无机材料,具有成本低、制备过程污染小、毒性低、资源丰富、填充量大的优点。通常以纳米碳酸钙和轻质碳酸钙的形态作为补强填料加入胶料中。纳米碳酸钙黏性强,补强效果显著,在天然橡胶胶料中的分散效果较好,其填充的橡胶胶料抗老化性能好,综合力学性能较高;而轻质碳酸钙主要起到填充胶料、降低成本的作用^[35-37]。

然而未经表面活性处理的碳酸钙由于亲水疏油的特性,会影响其分散效果和与高聚材料结合的效果。在橡胶行业中作为补强填料使用时需采用高效的表面改性技术,目前碳酸钙作为新型补强填料的研究仍处于不成熟阶段,使用范围窄小,但其应用前景仍不容小觑。

3 总结

基于节能环保政策的号召,橡胶补强填料的发展是绿色轮胎领域的一个重要方向。补强填料的优

越性不仅仅体现在橡胶制品的性能,在性价比、节能环保等方面也得以体现。基于绿色轮胎技术简述的基础上,重点对比了传统橡胶补强填料与新型橡胶补强填料的优缺点及发展现状。随着橡胶补强填料的改进,产生了众多新型橡胶补强填料,拓宽了橡胶补强技术与绿色轮胎发展的道路。结构工艺逐步升级,加强了粒子与胶体的作用机理,扩大了绿色轮胎发展的前景。随着新型补强填料的完善,绿色轮胎的发展将进入新的阶段。

参考文献

- [1] 赵菲,黄琪伟,高洪娜,等.绿色轮胎原材料研究进展[J].科学通报,2016,61(31):3348-3358.
- [2] 郭鹏,赵文权,吴刚.我国绿色轮胎的发展现状[J].化工环保,2014,34(4):332-335.
- [3] 魏绪玲,付含琦,郑聚成,等.橡胶补强填料的研究进展[J].高分子通报,2014(2):31-35.
- [4] Job K A. Trends in green tire manufacturing[J]. Rubber World,2014,249(6):32-38.
- [5] 朱寒,张树,吴一弦.绿色轮胎用高性能丁二烯基橡胶合成技术进展[J].科学通报,2016,61(31):3326-3337.
- [6] 李花婷,赵天琪,陈名行.绿色轮胎与橡胶新材料[J].科学通报,2016,61(31):3297-3303.
- [7] 王晨.朗盛携手中国汽车技术研究中心开展中国绿色轮胎发展研究[J].精细与专用化学品,2015,23(1):36.
- [8] 叶为标.橡胶填充增强剂的研究概况[J].粘接,2008,29(12):36-41.
- [9] 胡育林,赵志超,杨丽芳,等.橡胶增强材料要素分析及发展趋势[J].高分子通报,2014(2):36-40.
- [10] 董月,周睿,辛振祥.炭黑对天然橡胶性能的影响[J].橡塑技术与装备,2017,43(11):1-5.
- [11] He X, Peng Z, Yu N, et al. Poly(sodium 4-styrenesulfonate) modified carbon nanoparticles by a thermo-mechanical technique and its reinforcement in natural rubber latex[J]. Composites Science & Technology, 2008, 68(14):3027-3032.
- [12] 廖宁,李亚伟,桑绍柏,等.炭黑种类对低碳铝碳材料显微结构和力学性能的影响[J].硅酸盐学报,2014,42(12):1591-1599.
- [13] 付文,刘安华,杨军.原位接枝改性炭黑对天然橡胶性能的影响[J].华南理工大学学报(自然科学版),2014,42(6):51-56, 72.
- [14] 付文.接枝改性炭黑、白炭黑应用于天然橡胶的性能研究[D].广州:华南理工大学,2014.
- [15] 李庆,杨晓翔.炭黑填充橡胶复合材料的宏观力学行为研究[J].机械工程学报,2013,49(18):132-139.
- [16] 张劲,孙汝楠,孟思伟,等.炭黑/高分散白炭黑对丁腈橡胶耐热及耐油性能的影响[J].硅酸盐通报,2014,33(12):3159-3165,3176.
- [17] Hosseini S M, Torbati-Fard N, Kiyani H, et al. Comparative role of interface in reinforcing mechanisms of nano silica modified by silanes and liquid rubber in SBR composites[J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23(9):203.
- [18] 张小兵,张洪影,闫发辉,等.白炭黑改性及其对橡胶应用性能的影响[J].科学通报,2016,61(31):3338-3347.
- [19] 梁爱民.绿色轮胎用溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系的研究技术进展[J].轮胎工业,2016,36(5):267-272.
- [20] 张帅,赵素合,吴友平,等.不同填料填充集成橡胶对复合材料动态粘弹性能的影响[J].橡胶工业,2015,36(5):261-266.
- [21] 臧亚南,刘琼琼.炭黑/白炭黑双相填料补强 BIIR/PP 热塑性弹性体的性能研究[J].弹性体,2011,21(3):19-21.
- [22] 汤琦,刘大晨,梁雨,等.稻壳源白炭黑/炭黑并用对天然橡胶协同补强作用研究[J].材料导报,2016,30(S2):345-348.
- [23] 蒋鹏程,陈福林,曹有名,等.绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J].合成橡胶工业,2009,32(4):332-338.
- [24] 汪传生,侯垣圻,李真.短纤维增强橡胶复合材料在轮胎中应用的研究概况[J].橡塑技术与装备,2009,35(10):16-19.
- [25] 于海琴,王金刚,闫良国.短纤维增强橡胶复合材料研究进展[J].材料科学与工程,2002,20(2):287-289,234.
- [26] 李华峰.高性能短纤维在工程机械轮胎配方中的应用[J].轮胎工业,2017,37(5):285-288.
- [27] 李福强,陈福林,岑兰,等.天然短纤维增强橡胶复合材料的研究进展[J].合成橡胶工业,2009,32(6):517-521.
- [28] 张峰,索全伶.短纤维增强天然橡胶复合材料的性能研究比较[J].中北大学学报(自然科学版),2007,28(S1):152-154.
- [29] 路瑶,魏贤勇,宗志敏,等.木质素的结构研究与应用[J].化学进展,2013,25(5):838-858.
- [30] 喻鹏,蒋灿,姚晓杰,等.木质素在橡胶中的应用研究进展[J].高分子通报,2015(3):26-35.
- [31] 高磊,魏绪玲,龚光碧,等.木质素补强乳聚丁苯橡胶研究进展[J].高分子通报,2014(11):116-121.
- [32] 徐蓓玉,罗琼林,段锦华,等.木质素-白泥复合物的制备及其在丁腈橡胶中的应用研究[J].精细化工中间体,2016,46(5):48-52.
- [33] 焦高健,贾润礼.植物纤维填充橡胶复合材料的研究进展[J].中国胶粘剂,2017,26(4):55-59.
- [34] 李海江,姚翔,黄实,等.木质素增强丁苯橡胶复合材料研究[J].高分子通报,2013(5):40-46.
- [35] 王永昌,王庆,王二伟.纳米碳酸钙在橡胶中的应用[J].特种橡胶制品,2014,35(3):47-50.
- [36] 罗琼林,段锦华,李涛利,等.木质素-碳酸钙复合物的制备及其在丁腈橡胶和丁苯橡胶中的应用研究[J].精细化工中间体,2016,46(3):57-62.
- [37] 黄家明,胡浩,朱嘉.新型橡胶补强填料的应用研究进展[J].橡胶科技,2015,13(5):5-10.

收稿日期:2017-10-10

修稿日期:2017-11-27