

专论与综述

轮胎胎面胶料性能及其机理研究进展

马建华, 张立群, 吴友平*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能是轮胎使用过程中最重要的三项性能,然而它们之间存在着严重的相互制约关系,同时提高这三项性能对胎面材料研发仍是一个挑战。本文从橡胶复合材料黏弹性的角度,综述了填料网络结构、填料-橡胶相互作用等对胎面胶料的滚动阻力、抗湿滑性能、耐磨性能的影响及其机理研究进展。通过橡胶分子结构优化以及填料改性,降低胶料中的填料网络结构,提高填料-橡胶相互作用,有利于提高胎面胶料的综合性能。

关键词:胎面胶料; 滚动阻力; 抗湿滑性能; 耐磨性能

引言

轮胎是汽车组成部件中唯一与路面直接接触的部分,它具有承受载荷、驱动制动及缓冲吸震等诸多功能,是关系到车辆行驶安全的最重要部件之一^[1,2]。胎面胶料位于轮胎的最外层,是轮胎承受外部应力最为苛刻的部分,应同时具有低滚动阻力、高抗湿滑性能以及高耐磨性能,它们分别与轮胎的油耗、安全性及寿命密切相关。但是,这三项性能之间存在着严重的相互制约关系,被人们形象地称为“魔三角”^[3,4]。例如,减少胎面胶料的滞后生热(滚动阻力),通常会降低其抗湿滑性能和耐磨性能;提高胶料的抗湿滑性能和降低滚动阻力,可能会使其磨耗性能下降。因此,针对胎面材料的研发,同时提高这三项性能至今仍是一个挑战。本文主要从橡胶复合材料动态黏弹性的角度,具体包括弹性模量(G')、粘性模量(G'')以及损耗因子($\tan \delta$),综述了橡胶分子链微观结构、填料网络结构、填料-橡胶相互作用等对胎面胶料的滚动阻力、抗湿滑性能以及磨耗性能的影响及机理研究进展。

1 滚动阻力

汽车运行过程,除了高速行驶中的空气阻力,在一般情况下,轮胎的滚动阻力会占到整车行驶阻力的三分之一左右,而当轮胎的滚动阻力降低10%,则汽车的燃油消耗就可以降低1%~2%^[5,6]。作为轮胎最大组成部分的胎面,其对整个轮胎滚动阻力的影响约占50%,因此在研发低滚动阻力轮胎的过程中,对胎面材料的研究显得尤为重要。通常情况下,胎面胶料的滚动阻力源于动态变形过程中材料内部的摩擦,其表现为材料动态变形产生的滞后损失,使材料生热,即以热能的形式耗散,因此降低胎面材料的滞后是降低轮胎滚动阻力的一种有效途径^[7]。同时大量的实验证明,胎面胶料在50~80℃温度范围和10~100Hz频率范围条件下的 $\tan \delta$ 值,其与轮胎的滚动阻力具有较好的相关性^[8,9]。

1.1 橡胶对滚动阻力的影响

从基体橡胶角度来看,滞后生热主要源于橡胶动态变形过程中橡胶分子链运动时的摩擦,其摩擦力的大小与分子运动能力的强弱相关,是由分子链的化学结构决定的,具体包括分子主链的柔顺性、侧基的

收稿:2013-07-15;修回:2013-10-28;

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0202);国家自然科学基金项目(51073009);

作者简介:马建华,男,博士,研究方向为填料增强橡胶复合材料的制备、结构与性能及其应用;

* 通讯联系人, E-mail: wuyp@mail. buct. edu. cn.

体积、空间位阻、对称性以及极性，例如橡胶的玻璃化转变温度 (T_g) 会随着聚合物主链刚性的增加、侧基体积与空间位阻的增大、极性基团的引入而增加^[10]。天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)是胎面橡胶材料的主要胶种，其分子结构上的差异也决定了它们黏弹滞后特性的不同；上述三种橡胶中，具有较低 T_g 的 BR 通常会表现出最低的滚动阻力，由于刚性苯环的存在导致 SBR 的滚动阻力最大^[11]。另外，对于 BR 而言，使用稀土催化剂可以进一步提高其分子结构中的顺式含量，从而降低滚动阻力^[12]；报道称通过溶液聚合方法制备的与 NR 具有相同分子结构异戊橡胶(IR)，较 NR 的滞后生热更低^[13]。众所周知，SBR 是轮胎工业中用量最大的合成胶种，通过分子设计，优化分子链中苯乙烯、乙烯基含量等可改善其滞后性能。目前，溶液聚合丁苯橡胶(SSBR)已成为高性能轮胎胎面胶料主要选择的胶种。SSBR 的 T_g 会随着苯乙烯含量的增加而增加，材料的路面抓着性能和滚动阻力也随之增大^[14]。除了苯乙烯含量，乙烯基含量也会影响 SSBR 的 T_g 。在 T_g 相同的条件下，乙烯基含量较高的 SSBR 通常会比苯乙烯含量较高的橡胶具有更低的滞后生热和更高的回弹性^[15]。为了进一步降低 SSBR 的滞后，在合成过程中还可通过锡偶联^[4]或者使用 EAB[4,4-二(二乙氨)二苯酮]等^[16]对 SSBR 进行分子链末端改性。

1.2 填料对滚动阻力的影响

除橡胶基体外，填料的加入也会对轮胎材料的动态滞后性能产生很大影响^[17,18]。通常来讲，未填充胶料的 G' 随动态应变增加变化不大，但是填充胶料的 G' 却呈典型的非线性下降，这一现象被称为 Payne 效应^[19]，如图 1(a) 所示。其原因是：随应变增加，胶料中的填料网络被破坏，导致 G' 降低。随填料用量的增加，填料网络增强，胶料的 Payne 效应也越强。 G'' 在中等应变下会出现极大值，如图 1(b) 所示，对于炭黑填充胶而言，70℃ 条件下这一中等应变大约为 2%~5%。Payne 认为，填充橡胶随动态应变增加产生的 G'' 变化规律主要是由填料网络的破坏与重建控制^[20]，在填料网络迅速破坏的中等应变下出现峰值，当应变振幅达到足够高，填料网络被破坏到动态应变时间范围内无法重建的程度，此时填料网络对 G'' 的影响消失。由于 $\tan \delta$ 是 G'' 与 G' 的比值，表示动态应变过程中的滞后损失，也在中等偏高的应变下出现峰值，如图 1(c) 所示。 $\tan \delta$ 出现峰值的应变比相应的 G'' 出现峰值的应变略高。

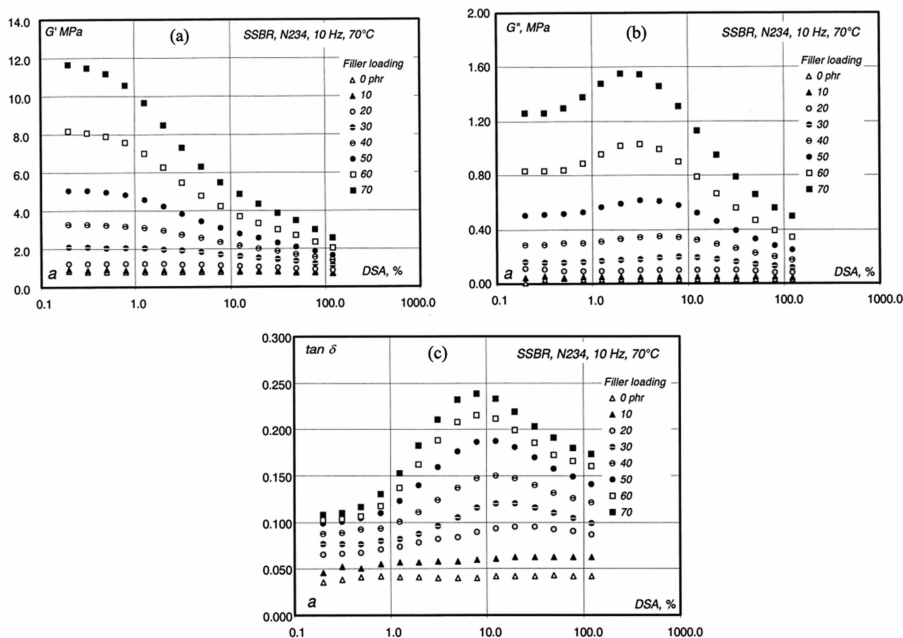


图 1 SBR 中填充不同分数炭黑 N234 制备硫化胶的 G' (a)、 G'' (b)、 $\tan \delta$ (c) 随应变的变化曲线^[17]
 Figure 1 Strain dependence of G' (a), G'' (b), $\tan \delta$ (c) at 70°C and 10Hz for SBR compounds with different loadings of carbon black N234^[17]

由以上机理可以看出，提高填料的分散，抑制填料在橡胶基体中聚集形成的填料网络结构，可以有效地降低胶料滞后生热，这一思路在低滚动阻力胎面材料中得到了印证。典型的例子是使用硅烷偶联剂改

性的白炭黑作为主要填料制备的“绿色轮胎”胎面胶料。白炭黑是一种具有极性表面的填料,没有使用硅烷偶联剂改性时,白炭黑聚集体之间具有较强的氢键作用进而产生很强的填料网络结构。然而,当白炭黑表面通过硅烷偶联剂原位改性后,其表面能会大大降低从而有效地减轻了填料网络化,显著降低了胶料的滞后生热^[21]。随着白炭黑填充橡胶滚动阻力优势的凸显,炭黑厂家也相应地积极开发可以降低滚动阻力的低滞后炭黑,这类炭黑通过改变表面结构度、增加反应性官能团以及调整粒径分布来达到减小滞后的目的。于宝林、范汝新等^[22, 23]研究发现与通用耐磨型炭黑(N330和N234)相比,使用低滞后炭黑DZ-13的载重胎面胶料的生热可降低15%~25%。这种炭黑具有表面活性较高,聚集体直径较大且分布较宽等特点。Mahmud等^[24]在炭黑的生产过程中引入含硅化合物,使炭黑表面覆盖一定数量的硅元素,开发出了炭黑-白炭黑双相填料(CSDPF)。CSDPF填充到橡胶基体中时,相邻CSDPF粒子中白炭黑部分与炭黑部分之间的相互作用较弱,而且相邻CSDPF粒子的相同部分(炭黑与炭黑部分,或白炭黑与白炭黑部分)直接接触的机率也降低,从而大大减弱了填料网络结构^[17]。无论何种填料,影响胎面滞后生热的根本原因均来自于填料聚集体之间以及填料与橡胶之间的内摩擦,由图2中不同填料与橡胶的界面作用可以分析出炭黑与白炭黑填充橡胶滞后生热差别的本质原因。对于炭黑填充橡胶,橡胶分子链是通过炭黑粗糙表面的拓扑作用与其产生较强的物理结合;对于白炭黑填充橡胶,橡胶分子链则是通过硅烷偶联剂的桥联锚固在白炭黑表面^[25]。与偶联作用导致的化学结合相比,炭黑与橡胶之间的物理作用更容易破坏与重建,因此其表现出的滞后生热更高。

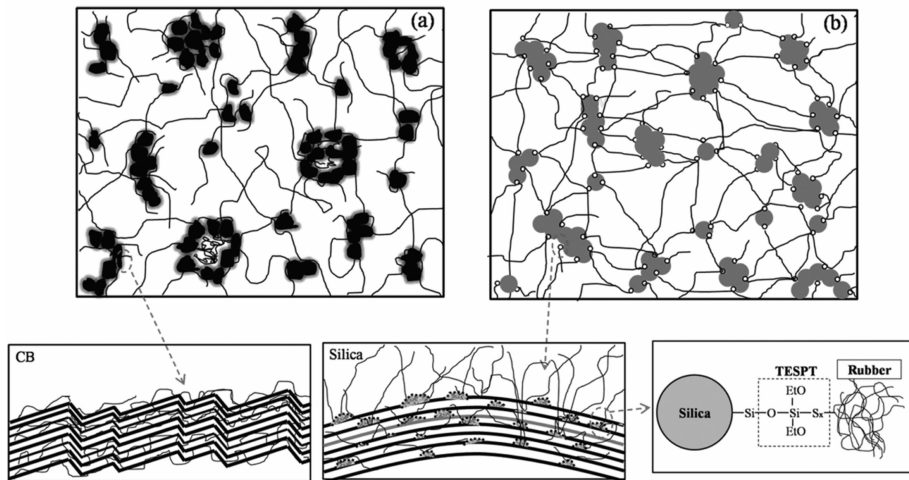


图2 炭黑(a),白炭黑(b)填充橡胶中的填料-橡胶网络结构示意图^[25]

Figure 2 The schematic for the network structure of the CB system (a) and silica-silane system (b) as well as sketches of the micro surfaces of CB and silica particles^[25]

2 抗湿滑性能

抗湿滑性能是衡量轮胎行驶过程安全性,尤其在雨天行驶安全的重要指标。随着汽车(尤其是乘用车)行驶速度的提高,轮胎抗湿滑性能的优劣显得更加重要。在干燥路面上,轮胎牵引力由胎面胶料与路面的摩擦产生,然而当汽车在湿路面行驶时,由于水的存在,轮胎胎面与路面之间存在一层水膜间隔,进而大大降低了轮胎的抓着力。Moore^[26]将湿滑路面上滚动轮胎的接地区域划分为3个显著不同的区域,分别为挤出水膜区、过渡区以及牵引区,如图3所示^[27]。在3个区域中,只有牵引区内的润湿水膜基本上被排除,此区域以界面润滑(与干摩擦相似)为主,几乎所有抗湿滑性能以及牵引力均产生在此区,因此改善轮胎抗湿滑的关键就是尽可能减小挤出水膜区以及过渡区从而使牵引区最大化,即增加胎面与路面的真正接触面积才是提高轮胎抗湿滑性能的关键。

影响轮胎抗湿滑性能的因素比较复杂,包括轮胎表面的花纹类型、胎面胶料的性质等。对胎面胶料本身而言,其动态黏弹特性、材料的表面粗糙度以及填料的微观硬度是当前对抗湿滑机理研究的主要内

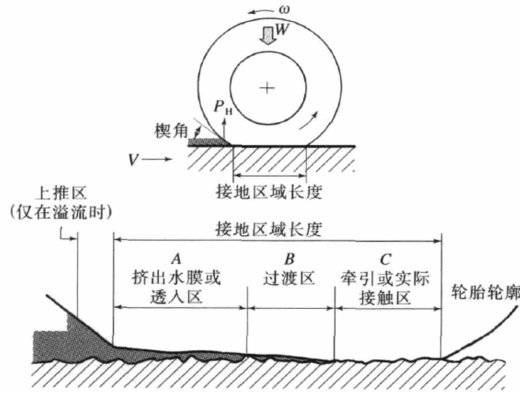


图 3 在湿条件下滚动轮胎与路面接触区域的三区概念^[27]

Figure 3 The three-zone concept of rolling tire contact with road under the wet condition^[27]

容。按照 Heinrich^[28]对抗湿滑性能的定义:抗湿滑性能为在粗糙的路面上,轮胎表面产生的摩擦损失。可见,胎面材料的摩擦力与抗湿滑性能之间是正比关系。直接通过路面测试评价轮胎的抗湿滑性能不仅费时费力价格高昂,同时由于路面水膜厚度无法有效地控制导致测试结果的稳定性与一致性常常遭到质疑。因此,很多研究者更倾向于通过研究不同橡胶的其它性能参数来间接地与材料抗湿滑特性获得相关性,从而对抗湿滑性能进行较好的预测表征。

2.1 材料的动态黏弹性与抗湿滑性能之间的关系

对于橡胶材料抗湿滑性能与动态黏弹性的关系,Grosch等^[29]首先在这方面做了相关研究,系统地研究了温度、速度等因素对抗湿滑性能的影响,这两个因素的影响均可归结到黏弹性上,参照 WLF 方程,获得了温度和滑动速度对抗湿滑性能影响的主曲线。随着温度和速度的变化,橡胶材料的摩擦力存在先增大后减小的趋势。通过测算,轮胎胎面在路面上摩擦产生的振动频率在 $10^4 \sim 10^8$ Hz 范围内,在这一频率下橡胶分子链与路面间存在粘着与滞后作用^[30, 31]。粘着作用的主要来源于抓着路面的橡胶分子链随惯性不会迅速脱离路面,产生类似的粘附效应,在轮胎继续滑移的过程中,这种粘着变形又进一步产生了能量上的滞后效应。通过时温等效将橡胶材料高频下($10^4 \sim 10^8$ Hz)的动态性能转换成可以测量的温度(0°C)及频率(10Hz)下的动态性能,成为目前最常用的抗湿滑性能的评价标准: 0°C 下具有较高 $\tan \delta$ 值的胎面橡胶材料通常具有较好的抗湿滑性能^[32, 33]。

通常来讲,炭黑填充的橡胶复合材料体系中,动态黏弹性与抗湿滑性能表现出了很好的一致性^[34]。值得注意的是:由于填充橡胶的 Payne 效应,使用不同应变下 0°C 的 $\tan \delta$ 比较胶料的抗湿滑性可能会得到不一致的结论^[35],因此,测试时应根据轮胎实际的变形情况选择合理的应变范围。随着白炭黑填充橡胶制备具有低滚动阻力高抗湿滑性能的“绿色轮胎”胎面材料的出现,仅仅使用黏弹性来评价胎面橡胶材料的抗湿滑性能(即抗湿滑性能的黏弹性机理)受到了很大挑战。尤其是比较不同类型的补强填料如炭黑和白炭黑分别增强胶料的抗湿滑性能时,其动态黏弹性 0°C 的 $\tan \delta$ 值与抗湿滑性能之间不再表现出相关性^[35, 36]。由此可以看出,除了胶料的黏弹特性外,必然还存在其它影响抗湿滑性能的因素,而符合新材料发展的抗湿滑机理研究也成为轮胎性能研究领域的一个重要问题。

2.2 胎面胶料表面粗糙度与抗湿滑性能之间的关系

路面粗糙度对抗湿滑性能的影响早已被人们关注和认识,对不同路面的粗糙度可从宏观和微观两种不同尺度上对其进行描述,如图 4 所示^[37]。就不同路面的抗湿滑性能而言,材料在宏观光滑微观粗糙路面的抗湿滑性能明显优于宏观粗糙微观光滑的路面,其原因是不同尺度的粗糙度所起的作用是不同的:路面的宏观粗糙度级别为 $10^{-2} \text{ m} \sim 10^{-4} \text{ m}$,主要起排水和储水的作用,不能刺破水膜;微观粗糙度的级别为 $10^{-4} \text{ m} \sim 10^{-6} \text{ m}$,微米级别,具有刺破水膜作用,使轮胎和路面间产生有效接触点。也就是说,与宏观级别的粗糙度相比,微米级的微观粗糙度对路面的抗湿滑性能影响更大。与路面的微观粗糙度类似,与路面直接接触的胎面材料表面粗糙度、表面微观硬度等表面形貌特征,对抗湿滑性能的影响也是很重要的。

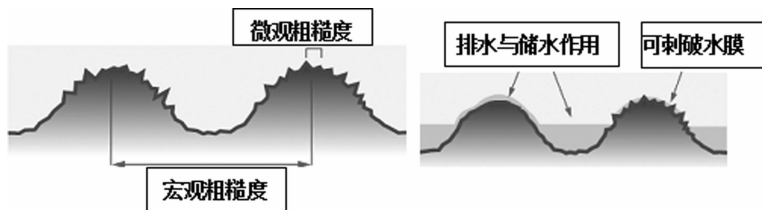


图 4 宏观粗糙度和微观粗糙度示意图^[37]

Figure 4 The pictures of surface roughness in microscopic and macroscopic scale^[37]

Riadh 等^[38]研究橡胶表面粗糙度对摩擦的影响时发现,胶料表面粗糙度增大不利于提高其与干路面的摩擦系数,而湿路面的情况恰好相反。在干路面上,宏观粗糙度起着主要作用,因为在压力作用下,路面与橡胶面总能完全接触,故微观粗糙度几乎不起作用,但是在湿路面上,对抗湿滑起主要作用的是橡胶表面排开水膜的能力,微米级的微观粗糙度起到主要作用。王梦蛟等^[39~41]认为白炭黑填充硫化橡胶的抗湿滑性能比炭黑填充硫化橡胶更好主要是由于两种胎面胶料表面特性不同。这两种硫化胶中,炭黑聚集体被橡胶覆盖,而白炭黑则会在硫化胶料表面裸露,由于橡胶的模量比白炭黑裸露表面模量低得多,使得白炭黑填充胶更容易破坏水膜从而增加牵引区的所占据的比例。王元霞等^[42]采用划痕法对炭黑和白炭黑填充胶料的表面微观硬度进行了表征和比较,发现白炭黑胶料表面微观硬度明显高于炭黑胶料;另外,采用纳米压痕计测试的白炭黑和炭黑两种填料的维氏硬度分别为 80.4 和 1.6,可见白炭黑粒子的维氏硬度远高于炭黑粒子。摩擦过程中硬度较高的白炭黑比炭黑更容易刺破水膜(如图 5 所示),因此白炭黑填充胶料具有了更加优异的抗湿滑性能。

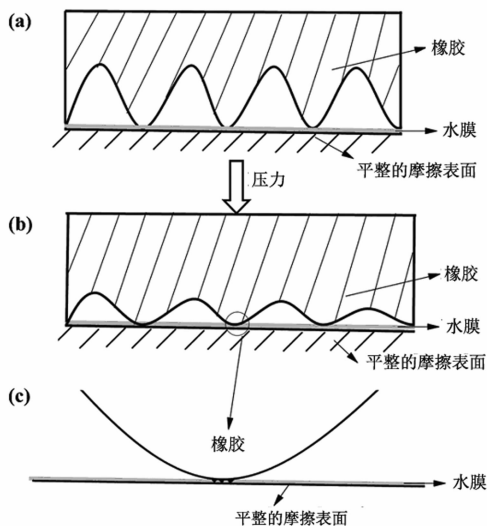


图 5 湿摩擦条件下橡胶复合材料中刚性填料粒子的状态^[42]

- (a) 粗糙的橡胶表面与光滑平整的摩擦面接触,无压力;
- (b) 粗糙的橡胶表面与光滑平整的摩擦面接触,有压力;
- (c) 橡胶表面的刚性粒子破坏水膜的过程

Figure 5 Breaking of water film by stiff particles on composites^[42]

- (a) rough rubber on smooth road surface, no pressure;
- (b) rough rubber on smooth road surface, with pressure;
- (c) the stiff filler particles on rubber surface break the water film^[35]

3 磨损性能

轮胎磨损是车辆行驶过程中胎面摩擦产生的一种多因素控制的材料破坏现象^[43]。由于橡胶材料独特的高弹性,轮胎使用环境中的复杂性(随季节、地区的不同,温度、路况变化的幅度较大),使得胎面橡胶磨损过程的普适性机理很难建立。尽管如此,随着材料磨损性能表征手段的发展,对橡胶磨损本质的认

识也逐步加深。

3.1 低苛刻度下的疲劳磨耗机理

1952 年 Schallamach 等^[44~46]进行的有关橡胶磨损方面的开拓性工作表明,在平滑磨耗试验中产生的磨耗图纹跟所施加的摩擦应力垂直,这种不同于塑料或金属摩擦所产生的表面图纹后来被命名为沙马赫条纹。通过对图纹形貌及其产生条件的分析,以机械疲劳-断裂为代表的磨耗理论建立起来。Johnson 等^[47, 48]在实验中观察到磨耗产生的最初阶段,由于微撕裂作用首先在橡胶表面形成许多小颗粒,颗粒脱落的同时造成表面坑洞,表面坑洞又会在进一步的磨损过程中联在一起形成磨耗图纹。Gent 等^[49]也观察到类似的现象,在磨耗过程中,首先是 1~5 μm 的橡胶微小颗粒从表面除去并留下一些小麻点,而后由于橡胶表面连续地磨蚀,尺寸为 100 μm 数量级的较大的胶粒被磨掉,形成磨耗图纹。Southern 和 Thomas^[50, 51]采用剃须刀片在橡胶表面上刮削来研究磨耗,并提出了磨耗图纹形成的疲劳裂纹增长机理。作为机械疲劳-断裂机理的延伸,疲劳裂纹增长的第一步是橡胶材料中微裂纹根部的增长,当裂纹发展到临界长度后起皱部分断裂,形成颗粒脱落,如图 6 所示^[52]。在这一过程中,摩擦力是产生裂纹的最初原因。而针对胶料而言,抵抗微裂纹的引发与增长,即胶料的抗微撕裂能力是影响磨耗的主要因素。

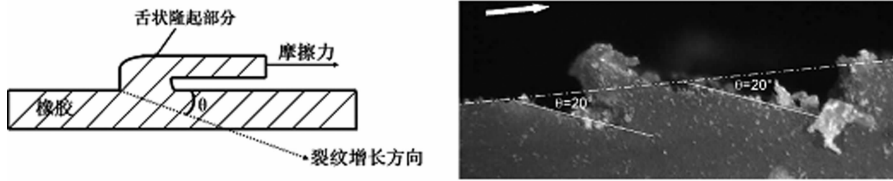


图 6 磨耗图纹形成的疲劳裂纹增长机理示意图及稳态下的实际磨耗过程图
(白色箭头代表摩擦刀片的滑动方向)^[52]

Figure 6 The schematic of fatigue crack growth during the wear process of rubber composite and the abrasion pattern observed at the steady state (the arrow indicating the sliding direction of abradant)^[52]

在磨损过程中微裂纹向胶料内部扩展,并且裂纹的位置始终在隆起部分的根部。在胶料表面形成稳定状态的表面图纹后,可由垂直于表面的龟裂增长的分量计算刀片磨耗过程中每刮擦一次的体积磨耗损失,如下式:

$$V = (2\pi rh)\text{Sin}\theta dc/dn$$

式中, $2\pi rh$ 是试样的表面积, r 为半径, dc/dn 是裂纹增长速率, θ 是裂纹与表面的夹角。

由上式看出,将复杂磨耗过程通过撕裂模型的简化,可很容易得出稳态条件下体积磨耗损失与磨耗图纹之间的关系。即在测试温度保持恒定的前提下,磨耗过程基本由裂纹增长率决定,裂纹增长率是撕裂能的非线性函数,因此磨耗也是能量耗散的非线性函数。磨料颗粒尖端的应力越集中,磨耗过程就越接近于直接断裂过程。Yoshihide 和 Fukahori 等^[52~55]通过实验研究提出橡胶磨耗是由两种周期性的运动——黏着滑动和微振引起的。磨耗过程与橡胶表面因摩擦产生的应变振幅有很大关系,在小应变振幅下,磨耗图形中基本不会出现沙马赫条纹,这说明大程度的磨耗并没有发生,当平均应变振幅增长,开始出现脊状图纹,而这些图纹在开始阶段形成过程中并不是一直不变的,脊的高度(深度)、宽度以及并排脊的间隔都会向增大的趋势发展。然而随着应变振幅进一步扩大,脊的各项参数将趋于一个临界值,即达到脊的临界高度、宽度以及间隔,形成稳定的沙马赫条纹。

3.2 高苛刻度下的抗切割性能机理

轮胎胎面在使用过程中会遇到各种磨损情况,其中不可避免会有尖锐石块、凹凸不平路面等对橡胶材料造成大形变的冲击或切削破坏。而这种切割破坏往往是造成越野轮胎、工程机械轮胎胎面报废的主要原因。橡胶材料的抗切割过程是一种在反复冲击条件下的大形变疲劳过程,因而大变形下的裂纹扩展速率是影响材料抗切割性能的主要因素,因此具有拉伸结晶性的 NR 在此条件下会具有较好的抗破坏特性^[56]。在提高橡胶材料抗切割性能方面, Larry 等^[57]用 30 份的沉淀法白炭黑,同时配合使用白炭黑用量 1% 的巯基硅烷偶联剂,替代胎面胶中的 N231 炭黑后,轮胎的耐刺穿和抗崩花掉块性能明显提高。

Beatty 等^[58]认为影响轮胎胎面材料的抗切割性能的物理因素包括橡胶的撕裂性能、拉伸性能、扯断伸长率和滞后损耗。随着抗切割性能表征手段^[59]逐步完善,人们对橡胶材料抗切割性能有了更深刻的认识,其中认为 Goodrich 切割试验机测试获得的轮胎材料抗切割性能实验结果与轮胎实际使用情况的结果具有比较一致的规律。Gent^[60]认为橡胶复合材料的抗切割性能与材料的黏弹滞后关系密切,因为橡胶的撕裂过程是一种能量损耗过程。Ma 等^[61]在研究中发现使用少量粘土替代炭黑填充 SBR 可以显著改善材料的抗切割性能,认为胶料的抗切割性能过程分为两个阶段,第一阶段冲击能量主要转化为滞后生热,橡胶材料没有发生明显的断裂破坏;第二阶段材料发生断裂并有部分碎屑脱离胶料表面,这一过程的冲击能量更多的转化为对材料的破坏能。由此可知,具有较高的滞后生热,较大的扯断伸长率和撕裂强度的橡胶材料通常会具有较好的抗切割性能。

4 结 语

作为轮胎最重要的三项使用性能指标——滚动阻力、抗湿滑性能以及磨耗性能有着不同的发生机理以及影响因素。胎面材料动态滞后可以很好地预测滚动阻力,例如在 50~80℃ 和 10~100Hz 条件下具有较低 $\tan \delta$ 值的胶料通常会具有较低的滚动阻力。值得注意的是,基于填料网络结构的应变依赖性,动态黏弹性的测试过程需要选择合适的应变。抗湿滑性能不仅仅与橡胶复合材料的黏弹性有关,还与填料的微观硬度密切相关。对于不同种类的炭黑填充同一种橡胶,在 0℃ 条件下具有较高 $\tan \delta$ 值的胶料拥有更优异的抗湿滑性能,但是白炭黑填充橡胶拥有较炭黑填充橡胶更优异的抗湿滑性能的根本原因在于白炭黑具有更高的微观硬度。橡胶磨耗机理的研究历史最长,普遍认为磨耗过程与橡胶的机械疲劳-断裂有关,减少胶料内在缺陷可以降低摩擦过程中微裂纹的出现几率,提高橡胶的耐撕裂能力可以有效的阻碍磨耗过程中的微裂纹增长。基于对轮胎使用性能机理的研究,可以从橡胶和填料两个方面着手探索有效提高胎面胶综合性能的方法。从黏弹性的角度看,在 0℃ 具有较高 $\tan \delta$ 值的同时具有 60℃ 条件下较低 $\tan \delta$ 值的橡胶材料会同时兼备良好的抗湿滑性能以及较低的滚动阻力,这一目标的实现需要橡胶具有一个较宽温域的玻璃化转变区,而为了获得良好的耐磨性,橡胶需要具有较高的分子量以及较窄的分子量分布。为实现这一理想目标,当前的研究主要集中在集成橡胶(SIBR)的结构设计与应用开发。加入填料后,材料的滚动阻力主要来源于填料网络的破坏与重建,通过硅烷偶联剂原位改性的白炭黑可以很好的分散在橡胶中形成弱于等体积炭黑形成的填料网络结构,因此更多的使用白炭黑作为主要填料是低滚阻胎面橡胶开发的重要方向。而在炭黑填充胶料中,通过延长混炼时间使橡胶和炭黑之间形成结构均匀的稳定体系,从而降低填料网络结构也可以有效降低材料的滞后损失。填充胶料的磨耗除了由聚合物的分子量及其分布决定外,提高胶料的热稳定性以及填料与橡胶之间的相互作用可以有效提高胎面胶料的耐磨性能。

参 考 文 献:

- [1] 刘霞. 世界橡胶工业, 2011, 38(3): 30~35.
- [2] 叶可舒. 橡塑技术与装备, 2001, 27(3): 1~11.
- [3] Liu X, Zhao S H, Yang Y, Zhang X Y, Wu Y P. Polym Adv Technol, 2009, 20(11): 818~825.
- [4] Wang L, Zhao S H, Li A, Zhang X Y. Polymer, 2010, 51(9): 2084~2090.
- [5] 那洪东. 世界橡胶工业, 2006, 33(7): 22~26.
- [6] Bomal Y, Touzet S, Barruel R, Cohet P, Dejean B. Kautsch Gummi Kunstst, 1997, 50(6): 434~439.
- [7] 颜晋钧, 陈宏. 轮胎工业, 2007, 27(1): 11~14.
- [8] Futamura S. Rubber Chem Technol, 1996, 69(4): 648~653.
- [9] Futamura S. Rubber Chem Technol, 1991, 64(1): 57~64.
- [10] 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2006, 160~179.
- [11] 吴清洁, 赵建青, 贾德民. 弹性体, 2001, 11(2): 34~38.
- [12] 宋玉萍, 华伦松, 雷娟, 孙翠云, 侯胜秀. 合成橡胶工业, 2012, 35(5): 339~342.
- [13] 于琦周, 李柏林, 张新惠, 张学全, 白晨曦. 特种橡胶制品, 2010, 31(5): 7~11.

- [14] 程锐. 轮胎工业, 2008, 28(8): 481~483.
- [15] 赵志正. 橡胶参考资料, 1998, 28(7): 42~46.
- [16] Nagata N, Kobatake T, Watanabe H, Ueda A, Yoshioka A. Rubber Chem Technol, 1987, 60(5): 837~855.
- [17] Wang M J. Rubber Chem Technol, 1998, 71(3): 520~589.
- [18] Wang M J. Rubber Chem Technol, 1999, 72(2): 430~448.
- [19] Payne A R. J Appl Polym Sci, 1962, 6(1): 57~63.
- [20] Payne A R. Rubber Chem Technol, 1966, 39(2): 365~374.
- [21] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Kautsch Gummi Kunstst, 1994, 47(17): 873~878.
- [22] 于宝林, 范汝新, 刘敏, 聂绪建. 轮胎工业, 2008, 28(1): 26~31.
- [23] 范汝新. 中国橡胶, 2004, 20(1): 7~9.
- [24] Mahmud K, Wang M J, Francis R A. US Patent 5830930, 1998.
- [25] Ma J H, Zhang L Q, Wu Y P. J Macrol Sci Phys, 2013(8): 1113~1126.
- [26] Moore D F. Wear, 1965, 8(4): 245~263.
- [27] 王梦蛟. 轮胎工业, 2007, 27(11): 648~656.
- [28] Heinrich G. Prog Colloid Polym Sci, 1992, 90: 16~26.
- [29] Grosch K A. Proc R Soc Lond A, 1963, 274(1356): 21~39.
- [30] Pan X D, Kelley E D, Hayes M W. J Polym Sci Pol Phys, 2003, 41(8): 757~771.
- [31] Takino H, Nakayama R, Yamada Y, Kohjiya S, Matsuo T. Rubber Chem Technol, 1997, 70(4): 584~594.
- [32] Wang M J. Kautsch Gummi Kunstst, 2008, 61(1): 33~42.
- [33] Takino H, Takahashi H, Yamano K, Kohjiya. Tire Sci Technol, 1998, 26(4): 241~257.
- [34] Heinrich G, Rennar N, Dumler H. Kautsch Gummi Kunstst, 1996, 49(1): 32~37.
- [35] Wang Y X, Ma J H, Zhang L Q, Wu Y P. Polym Test, 2011, 30(5): 557~562.
- [36] Ma J H, Zhao S H, Zhang L Q, Wu Y P. Rubber Chem Technol, 2013; doi: 10.5254/rct.13.87956.
- [37] 王元霞. 轮胎胎面胶抗湿滑性能及其机理研究. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [38] Elleuch R. Mat Sci Eng A, 2007, 465(1): 8~12.
- [39] Wang M J, Kutsovsky Y. Rubber Chem Technol, 2008, 81(4): 552~575.
- [40] Wang M J, Kutsovsky Y. Rubber Chem Technol, 2008, 81(4): 576~599.
- [41] Wang M J. Kautsch Gummi Kunstst, 2008, 61(1): 33~42.
- [42] Wang Y X, Wu Y P, Li W J, Zhang L Q. Appl Surf Sci, 2011, 257(6): 2058~2065.
- [43] 王贵一. 特种橡胶制品, 1994, 15(1): 42~47.
- [44] Schallamach A. J Polym Sci, 1952, 9(5): 385~404.
- [45] Schallamach A. J Appl Polym Sci, 1968, 12(2): 281~293.
- [46] Schallamach A. Wear, 1971, 17(4): 301~312.
- [47] Johnson K L. Proc R Soc Lond A, 1997, 453(1956): 163~179.
- [48] Uchiyama Y, Ishino Y. Wear, 1992, 158(2): 141~155.
- [49] Gent A N, Nah C. Rubber Chem Technol, 1996, 69(5): 819~833.
- [50] Thomas A G. Rubber Chem Technol, 1994, 67(3): 50~67.
- [51] Tsunoda K, Busfield J, Davies C K L, Thomas A G. J Mater Sci, 2000, 35(3): 5187~5198.
- [52] Liang H, Fukahori Y, Thomas A G, Busfield J J C. Wear, 2009, 266(2): 288~296.
- [53] Fukahori Y, Yamazaki H. Wear, 1994, 171(1): 195~202.
- [54] Fukahori Y, Yamazaki H. Wear, 1994, 178(1): 109~116.
- [55] Fukahori Y, Liang H, Busfield J. Wear, 2008, 265(3): 387~395.
- [56] 郭瑞堂. 合成橡胶工业, 1983, 6(1): 6~9.
- [57] 邓海燕. 轮胎研究与开发, 1999, 2(1): 18~25.
- [58] Beatty J R, Miksch B J. Rubber Chem Technol, 1982, 55(5): 1531~1546.
- [59] Manas D, Stanek M, Manas M. Kautsch Gummi Kunstst, 2009, 62(5): 240~245.
- [60] Gent A N, Lai S M, Nah C. Rubber Chem Technol, 1994, 67(4): 610~618.
- [61] Ma J H, Wang Y X, Zhang L Q, Wu Y P. J Appl Polym Sci, 2012, 125(5): 3484~3489.

Properties of Tire Tread Composite and their Mechanism

MA Jian-hua, ZHANG Li-qun, WU You-ping*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology; Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Material, Beijing 100029, China)

Abstract: Rolling resistance (RR), wet skid resistance (WSR) and wear resistance (WR) are the most important properties for the tires, while they are conflicting criteria in designing the tire tread composites, and so improving the above three properties at the same time is still a challenge to the tread composites. In this paper, from the viewpoint of viscoelasticity of the rubber composites, the effects of filler network structure and filler-rubber interaction on RR, WSR and WR and their mechanism are reviewed. By the methods of rubber molecule structure optimization and filler modification, decreasing the filler network structure and enhancing the filler-rubber interaction can improve the overall performance of the tire tread composites.

Key words: Tire tread composite; Rolling resistance; Wet skid resistance; Wear resistance