

以沉淀法白炭黑为载体的六甲氧基甲基三聚氰胺干浓缩物

Charles M. Hoff 等著 赵增芬编译 涂学忠校

摘要 沉淀法白炭黑具有吸附橡胶的特性,它可以改善胶料的撕裂强度和耐割口增长性能,而六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)树脂能够改善多种老化条件下胶料与钢丝的粘合强度,导致了 HMMM/白炭黑干浓缩物的广泛应用。这些浓缩物通常是附着在粉状材料上具有 50%~70%有效成分的制剂。介绍一种以独特的白炭黑为载体的新型 HMMM 浓缩物,它无粉尘,因而有利于安全卫生,即使在 HMMM 有效成分达到 72%时也具有优异的自由流动性,有利于提高生产效率。试验数据将说明与使用其它常用载体,如硅藻土硅酸钙的相同 HMMM 相比,在胶料中使用这种新产品能获得的性能改善。讨论了在工业生产中的优点,包括易加工、可流动以及适于散装和运输。

若干年来,轮胎工业一直将各种难加工的液体混到高比表面积的载体,如沉淀法白炭黑或硅藻土硅酸钙中,制成易加工的干浓缩物。这些液体/粉料混合物的有效成分一般在 50%~70%之间。文献^[1,2]证实,白炭黑赋予胶料许多理想的性能,其中包括提高了耐割口增长性、硬度、耐撕裂性、回弹性和粘合强度等物理性能。

PPG 公司的 Hi-Sil 233 沉淀法白炭黑因比表面积高而成为 Cytec 公司 Cyrez 963 液体树脂的理想载体。轮胎厂和橡胶制品厂已成功地应用了这种称作 Cyrez 964RPC 的产品。最近又推出了新一代白炭黑,它除了可提高胶料的物理性能外,还具备以往白炭黑所不具备的许多优点。这些优点包括较高的载有液体的能力、较高的堆积密度、低粉尘、较好的流动性和对胶料的高补强效果。

本文重点研究 Cyrez CRA100RPC,这是一种使用 Hi-Sil SC72^[3]白炭黑作 Cyrez 液体树脂载体的新产品。结果表明,这种新的白炭黑使配方人员获得了以前使用 Hi-Sil 233 白炭黑获得的全部物理性能,且胶料物理性能超过使用其它常用液体载体,如硅藻土硅酸钙所提供的性能。Cyrez CRA100RPC 的应用使 Cytec 公司能够满足

用户对低粉尘和高流动性产品的要求,这样的产品易分散,较适于散装,例如装在 1t 柔性中转散装容器(FIBC)里。

1 树脂在钢丝覆胶胶料中的应用历史

对钢丝有机粘合增进剂的早期研究导致了“HRH”体系的出现。“HRH”表示该体系的 3 个组分^[4]:六亚甲基四胺(HEXA)、间苯二酚和 Hi-Sil 233 白炭黑。HEXA 常常被称作甲醛给予体,因为它能与水反应生成甲醛和氨。用六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM,即 Cyrez)替代 HEXA 被看作是原始 HRH 体系的发展。HMMM 的显著优点是不用甲醛作为中间体就可生成亚甲基交联键,因此 HMMM 可适当地归类于亚甲基给予体^[5]。

多年来,HMMM 用量在不断增大,到目前为止它已替代了大部分 HEXA,特别是在分散有困难、有毒性问题和硫化中释放出胺不适于采用 HEXA 时^[6],都使用 HMMM 替代 HEXA。

试验结果表明,与 HEXA 相比,采用含有 HMMM,即 Cyrez 的粘合体系可使胶料在热老化、湿老化和蒸汽老化等条件下具有更高的抽出力和覆胶率^[7]。

目前新型轮胎粘合体系中,一般含有 HMMM(其中 Cyrez 是一例)、间苯二酚或预反应的间苯二酚甲醛组分和沉淀法白炭黑,例如 Hi-Sil 233 白炭黑。

优化的体系可能含有的组分:

- (1) 3~6 份 Cyrez ;
- (2) 2~3 份甲醛或 3~4 份酚醛树脂;
- (3) 10~15 份白炭黑。

Cyrez / 间苯二酚之所以能起作用,主要是因为它们具有极性,向高能钢丝界面迁移并在钢丝表面黄铜上形成一富树脂层。这样,树脂体系防止了钢丝受到湿气和氧的侵袭,减轻了脱锌作用,稳定了界面 $Cu_{(2-x)}S$ 键,提高了初始和湿老化后的粘合强度。最后,树脂提高了胶料撕裂强度和抽出力^[8]。

2 试验

用表 1 所示方法鉴定了载体材料的物理性能。

表 1 载体材料物理性能测量方法

试 验	方 法	分析性能
BET 氮吸附	ASTM D 5604—95	比表面积
pH 值	ASTM D 1512—90	酸度
透射电子显微镜	ASTM D 3849—89	聚集体形态
DBP 吸附	ASTM D 2414—92	附聚物空隙容积
休止角	—	流动性
树脂吸收率	TGA	树脂百分含量
X 射线荧光	ASTM C 575—86	盐含量

研究的典型钢丝覆胶配方如表 2 所示。胶料按照 ASTM D 3182—89 在密炼机里用两段法混炼。试样在 150 下硫化,硫化时间为 t_{90} 加上适当的装卸模时间。试验按表 3 所列方法进行。采用轮胎帘线粘合强度试验(TCAT)^[9~13]测定与镀黄铜(铜含量 64%)钢丝的粘合强度。

在硫化后以及按下列条件老化后测定钢丝复合物试样:(1)在 90 循环空气老化箱中老化 5d;(2)在 90 和 90%相对湿度下老化 5d;(3)在 32 的 5%盐雾中老化 2d。

表 2 典型钢丝覆胶胶料配方

组分/份	胶料配方					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
NR	100	100	100	100	100	100
炭黑 N326	55	40	40	55	55	55
Hi-Sil 233	0	15	0	—	—	—
处理硅藻土	0	0	15	—	—	—
Cyrez						
963 RPC	—	—	—	4.2	0	0
964 RPC	—	—	—	0	4.6	0
CRA100RPC	—	—	—	0	0	4.2
N-环己基硫 代邻苯二 甲酰亚胺	0.2	0	0	0.2	0.2	0.2

注:其它组分为:环烷酸钴(10.5%钴) 1.5;硬脂酸 1.2;聚三甲基喹啉 3.5;芳基对苯二胺 0.3;Penacolite B19S 3.0;氧化锌 8.0;硫黄 3.8;Cyrez 963(纯) 3.0;OBTS 0.7。

表 3 胶料物理试验方法

试 验	方 法	分析性能
硫化	ASTM D 2084 —92	最小转矩 M_L
		最大转矩 M_H
		焦烧时间 $t_{\leq 2}$
		硫化时间 t_{90}
应力-应变	ASTM D 412 —87	扯断伸长率
		拉伸强度
		定伸应力
撕裂	ASTM D 2262 —83(改进型)	模压沟撕裂
Zwick 回弹仪		硬度 回弹值
疲劳	ASTM D 813 —87	割口增长
钢丝粘合强度	TCAT (9~13)	初始粘合强度
		湿老化后粘合强度
		老化箱老化后 粘合强度
		盐老化后粘合强度

3 结果与讨论

3.1 轮胎钢丝覆胶胶料中的非炭黑填充剂

业已证实,白炭黑可以改善含间苯二酚/甲醛给予体树脂胶料与钢丝的粘合强度^[4,14~17]。Tate^[16]发现,在含有有机钴粘合增进剂的胶料中使用白炭黑可明显改善湿老化和蒸汽老化后的粘合强度。据 Evans,

Waddell 及其同事报道^[17],使用白炭黑使界面粘合强度提高不单单是提高了胶料撕裂强度的结果,而且还由于白炭黑影响了胶料硫化过程中镀黄铜钢丝粘合界面层形成的无机化合物的相对浓度^[18]。用白炭黑替代炭黑改善了撕裂强度、耐割口增长性能和与毗邻胶料的粘合强度^[2,17]。

表 4 示出了分别用 15 份白炭黑 (2[#] 胶料)和硅藻土 (3[#] 胶料) 替代 15 份炭黑 N326 时,表 2 所示典型钢丝覆胶胶料性能对比结果。

表 4 炭黑白炭黑和硅藻土性能对比			
性 能	N326 55 份	N326/ Hi- Sil 233 40/ 15	N326/ Microc el E 40/ 15
t_{90}/min	4. 4	5. 2	4. 8
t_{90}/min	25. 0	31. 2	29. 9
$M_L/\text{dN}\cdot\text{m}$	3. 1	3. 3	3. 1
$M_H/\text{dN}\cdot\text{m}$	36. 8	31. 5	30. 3
拉伸强度/ MPa	24. 3	23. 6	21. 1
扯断伸长率/ %	506	532	445
300 %定伸应 力/ MPa	10. 9	10. 0	10. 9
硬度 (23)	76	75	76
回弹值(100)/ %	53. 6	54. 4	52. 9
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	9. 6	12. 2	7. 0
耐割口增长 (10 万次) / mm	11. 5	8. 8	破坏
TCAT 粘合强度/ α 初始	3. 7 (90)	5. 8 (90)	3. 5 (90)
湿老化	2. 2 (90)	3. 8 (90)	2. 0 (80)
老化箱	2. 5 (90)	2. 8 (95)	2. 4 (90)
盐老化	3. 9 (80)	8. 6 (95)	4. 0 (90)

注:湿老化条件为 90 ×120h,相对湿度为 90 %;老化箱老化条件为 90 ×120h;盐老化老化条件为 32 ×48h;括号内数据表示覆胶率, %。

用白炭黑替代炭黑有利于延长胶料的焦烧时间,提高胶料撕裂强度、耐割口增长性能和钢丝与胶料的粘合强度,但是也延长了胶

料的硫化时间,降低了硫化仪最大转矩和胶料的定伸应力。用硅藻土替代炭黑不利于胶料的撕裂强度、耐割口增长性、拉伸强度和扯断伸长率。这与以前报道指出的硅藻土达不到典型沉淀法白炭黑在胶料中的分散度相一致^[19]。因此,与硅藻土相比,沉淀法白炭黑是一种较优异的橡胶补强剂。

3. 2 HMMM 载体材料的物理性能

Cyrez 树脂常用载体的物理性能列于表 5。

表 5 载体材料的物理性能			
性 能	Hi-Sil SC72	Hi-Sil 233	硅藻土
BET 吸附值/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	150	150	133
DBP 吸收值/ $\text{mL}\cdot(100\text{g})^{-1}$	250	200	269
pH 值	7	7	8. 8
堆积密度/ $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0. 1961	0. 1621	0. 1297
> 100 目/ %	84. 93	0	2. 1
< 200 目/ %	0. 51	100. 0	94. 1
休止角/($^{\circ}$)	29	60	60

Hi-Sil 233 白炭黑和硅藻土硅酸钙的粉尘高 (200 目筛分),休止角值高,表明其流动性差。图 1 (略) 示出了在实验室试验中 Hi-Sil 233 的倾倒性能,图 2 (略) 示出了当倾倒 Microcel E 硅藻土硅酸钙时产生的粉尘。图 3 (略) 和 4 (略) 示出了硅藻土硅酸钙的大休止角。硅藻土的另一个问题是,根据其来源和提纯方法不同,它可能含有可测定量的怀疑可致癌的 α -石英。而无定形的沉淀法白炭黑,因其 $(\text{O}-\text{Si}-\text{O})_n$ 单元中没有长距离的结构,因而在 X-射线衍射时没有测到可测定量的 α -石英^[20]。

Hi-Sil 233 的一个局限性是为了保持产品的流动性,对 Cyrez 的最大承载能力为 65 %。Hi-Sil SC72 的粉尘量低于 1 %,而小休止角表明它具有良好的流动性 [见图 5 (略) 和 6 (略)],它不含可测定量的 α -石英,能承载 72 %重量份的 Cyrez 。细粒子材料在重力流动装置中常出现起拱断料现象,而

Hi-Sil SC72 与之相反,即使在 Cyrez 达 72 %重量份时仍具有优异的流动性。图 7 (略) 示出了 Cyrez 963RPC (左)、Cyrez 964RPC(中)和 CRA100RPC(右)通过试验室漏斗的流动情况。图 8 (略) 表明,与 Cyrez 963(左)相比,CRA100RPC 不但流动性好,而且粉尘量低。表 6 示出了各种粉状树脂浓缩物的物理性能。

表 6 粉状树脂浓缩物的物理性能

性 能	CRA100	Cyrez 964	Cyrez 963
	RPC	RPC	RPC
树脂含量/ %	73.66	65.21	72.76
堆积密度/ Mg·m ⁻³	0.7165	0.5933	0.3971
休止角/(°)	29	62	59
筛分/ %			
> 100 目	94.8	46.6	46.4
< 150 目	0.8	14.2	32.3
< 200 目	0.1	0.3	9.6

特别有意义的是,与其它两种粉状商品材料相比,CRA100 的休止角非常小(29°),而堆积密度又比较高。图 9 (略) 示出了 CRA100RPC 产品的休止角。如图 10(略)所示,与 Cyrez 964RPC (左) 相比,CRA100RPC(右)粉尘小,流动性好的原因在于白炭黑载体具有尺寸均一的球形粒子,即使经过工厂螺杆混合机混合后粒子仍具有完整性。

3.3 掺用 RPC 型 HMMM 的胶料性能

将 RPC 材料的样品混入表 2 所示的典型钢丝覆胶胶料中。为了保持相当 3 份 Cyrez 的用量,使用了下列用量的浓缩物: Cyrez 963RPC 4.2; Cyrez 964RPC 4.6;CRA100 4.2。

胶料硫化和物理性能以及与钢丝的粘合性能列于表 7。

含有白炭黑作载体的 Cyrez 的 5[#]和 6[#]胶料的撕裂强度和粘合抽出力明显高于含硅藻土硅酸钙的 4[#]胶料。表 8 归纳了置信水平为 95 %时下列胶料性能的对比:A 为用 15

表 7 含 RPC 材料的典型钢丝覆胶胶料的物理性能

性 能	4 [#] 胶料	5 [#] 胶料	6 [#] 胶料
	Cyrez 963	Cyrez 964	CRA100
	RPC	RPC	RPC
t ₉₀ / min	5.6	5.2	5.5
t ₉₀ / min	22.8	24.2	25.0
M _L / dN·m	3.6	3.5	3.6
M _H / dN·m	35.6	38.7	37.9
拉伸强度/ MPa	25.5	23.3	24.9
扯断伸长 率/ %	523	488	526
100 %定伸 应力/ MPa	2.5	2.5	2.3
硬度(23 °)/ 度	75	77	77
回弹值 (100 °)/ %	56.4	55.4	55.0
撕裂强度/ kN·m ⁻¹	11.8	19.5	14.2
耐割口增长性 (10 万次) / mm	13.3	13.5	11.4
TCA T 抽出力/ N			
原始	523(75)	656(87)	738(91)
湿老化	607(72)	682(87)	672(84)
老化箱老化	636(82)	765(83)	721(87)

注:湿老化条件为 90 ×120h,相对湿度为 90 %;老化箱老化条件为 90 ×120h;括号内数据表示覆胶率(%)。

份 Hi-Sil 243LD 白炭黑替代 15 份炭黑 N326;B 为用 4.2 份 Cyrez 963RPC 替代 3.0 份液体 Cyrez 963;C 为用 4.6 份 Cyrez 964RPC 替代 3.0 份液体 Cyrez 963;D 为用 4.2 份 CRA100RPC 替代 3.0 份液体 Cyrez 963。

用白炭黑替代炭黑有利于胶料焦烧安全性、撕裂强度、耐割口增长性以及和钢丝的粘合性能,而对硫化时间、胶料定伸应力和硬度有不利影响。使用 Cyrez 963RPC 延长了胶料硫化时间,降低了回弹值。使用 Cyrez 964RPC 延长了胶料硫化时间,提高了焦烧安全性,如所预料,还提高了胶料撕裂强度和耐割口增长性,降低了回弹值。使用 CRA100RPC延长了胶料硫化时间,降低了

表 8 不同配方的胶料性能对比

性 能	胶料			
	A	B	C	D
硫化时间	+	+	+	+
焦烧安全性	+	0	+	+
粘度	+	0	0	0
M _H	-	0	0	0
拉伸强度	0	0	0	0
扯断伸长率	+	0	0	0
定伸应力	-	0	0	0
硬度	-	0	0	0
回弹值	+	-	0	0
撕裂强度	+	0	+	+
耐割口增长性	+	0	+	+
粘合强度				
初始	+	0	0	0
湿老化后	+	0	+	+

注:表中的减号表示胶料性能值下降,零表示没有统计意义上的差异,加号表示胶料性能测试值提高。

回弹值。使用 Cyrez 964RPC 和 CRA100 的好处是在钢丝覆胶胶料中即使用量很低,也能对白炭黑的应用产生积极作用,因为当用白炭黑替代炭黑时,它们能带来十分显著的性能变化。

4 结论

与目前粉状载体相比,使用 Hi-Sil SC72 白炭黑作 72 %Cyrez 树脂高承载量载体的优点已得到证实。含有用 Hi-Sil SC72 作载体的 Cyrez CRA100RPC 的休止角为 29°,与目前商品材料的 60°休止角相比,这种新产品在流动性方面有明显的优越性,且其堆积密度提高,将带来包装和运输的便利,而且可以采用散装运输和称量系统。粉尘量低于 1 %有利于室内和环境卫生,加上没有潜在的 α-石英,使它们特别有利于人体健康。最后,由于在胶料中使用了沉淀法白炭黑,胶料的物理性能,尤其是钢丝覆胶胶料的撕裂强度和耐割口增长性有了很大提高,使用 CRA100RPC 还使钢丝覆胶胶料与钢丝湿老化前后的粘合强度获得改善。

参考文献(略)

译自“Tyre Tech Asia 96”,No. 22

改进操作工艺提高 4.00 - 12 轮胎质量

由于当前原材料紧张,资金周转困难,帘布原材料购进产地杂、批次多,帘布压延过程中帘布性能不易掌握,因而下角料较多。为减少损失,山东泰山轮胎厂将部分下角料改用在 4.00 - 12 规格拖拉机轮胎上,2[#]帘布筒使用改用料生产。在胎坯生产过程中,由于成型时胎坯原来不割边,胎侧边缘不能完全压实,定型时空气易从边缘进入胎坯,形成气泡,影响胎坯质量,甚至造成胎坯报废。

为此,我们改进了成型工艺,成型时由只用底压辊改为底压辊压完胎面后,再用后压

辊从肩下滚压到胎圈处,并设置了割边刀增加割边工序。对原来的胎面宽度也进行了调整,由 265mm 增大到 285mm,使成型中易于割边操作。

初期试制时割边刀仿制了其它成型机上的割边刀,形状为直形,生产中较难使用。经过反复观察和试验,将割边刀顶端弯成了一定的角度,试用效果很理想,彻底解决了胎坯定型时由于成型时气泡进入引起的质量问题,1996 年全年胎坯合格率平均达到 99.4 %。

(山东泰山轮胎厂 张 文供稿)