

组 分		表 4 E-SBR胎面胶配方 份				
		胶料编号				
		14	15	16	17	18
SBR1502		50	50	50	50	50
BR1207		25	25	25	25	25
NR		25	25	25	25	25
炭黑 N330		58.3	44.9	26.5	8.7	0
白炭黑 A		0	12.7	30.0	47.3	60.0
X50S 偶联剂		0	2.0	4.8	7.6	9.6
芳烃油		7	7	7	7	7
氧化锌		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
防老剂		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 NS		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DPG		0	0.30	0.75	1.20	1.50

偶联剂、双(3-三乙氧基硅基丙基)四硫化物以及促进剂 DPG 的用量都需根据白炭黑的用量进行调整,以尽量使每个胶料的交联密度相近。

所有胶料均按 ASTM D 3182 标准用实验室密炼机和开炼机制备。胶料的加工性能按

ASTM D 1646 标准用门尼粘度计测定。白炭黑的分散性用放大倍率为 1 000 倍的 Dispergrader 1000 分散仪(按白色区域的百分比)来评价,白炭黑比例任选。胶料的硫化特性按 ASTM D 2084 标准用振荡式模头硫化仪(ODR)测定。胶料的硫化时间均为 t_{90} 加上一定的模压滞后时间。硫化胶的物理性能按表 5 所示的方法测试。

2 结果与讨论

炭黑和白炭黑用量不同的 S-SBR 胎面胶(胶料 1~13)硫化特性如表 6 所示。

表 5 胶料物理性能测试方法			
性 能	方 法	性 能	方 法
应力/应变	ASTM D 412	回弹值	D 1504
撕裂强度	ASTM D 624	$\tan\delta(60^\circ)$	孟山都 RPA
耐磨性	ISO 4649		

项 目	表 6 S-SBR胎面胶硫化特性												
	胶料编号												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
白炭黑品种	—	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
白炭黑替代炭黑比/ %	0	25	25	25	50	50	50	75	75	75	100	100	100
ODR 硫化仪数据(160)													
M_L / (dN ·m)	5.8	6.4	6.6	7.0	8.1	8.6	8.6	9.0	10.3	10.8	12.2	14.8	15.7
M_H / (dN ·m)	46.7	45.5	45.3	47.8	47.7	46.6	50.2	53.6	53.0	48.1	60.0	60.8	66.6
$M_H - M_L$ / (dN ·m)	40.9	39.1	38.7	40.8	39.6	38.0	41.6	44.6	42.7	37.3	37.8	46.0	50.9
t_{50} / min	3.8	3.3	3.4	3.3	3.0	3.0	3.2	2.1	2.2	2.1	1.7	1.9	1.9
t_{50} / min	5.2	4.6	5.0	4.5	4.6	5.3	4.5	3.9	4.9	3.7	3.0	3.4	3.3
t_{90} / min	6.3	5.5	6.4	5.6	6.1	10.9	6.1	9.0	15.8	7.8	7.8	12.8	11.0
分散仪白色区域比率/ %	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.29	0.81	1.27

表 6 数据示出的白炭黑替代或部分替代炭黑对胶料硫化特性影响的趋势与以前的报道基本一致,其中包括硫化时间延长和 M_L 增大。图 1 示出了胶料的门尼粘度与白炭黑替代炭黑的关系。

由图 1 可见,当白炭黑替代炭黑的比率超过 75 %后,胶料门尼粘度几乎呈线性升高,而且升高速度很快。这种现象与以前提出的胶料中白炭黑粒子之间形成的填料网络的相互作用和(或)填料与聚合物之间的静电吸引,即与 S-SBR 的乙烯基团与填料表面有特殊作用力的机理相符合。HDS(白炭黑 A)填充的 E-SBR 胶料(胶料 14~18)所显示的门尼粘度则没有如此迅速上升,抑制这种特殊作用力的因素虽然还不十分清楚,但有可能与聚合物链与白炭

黑表面的静电吸引作用减弱和残余表面活性剂对白炭黑表面或聚合物形态静电作用的干扰(即对填料网络形成的干扰)有关。

胶料 1~13 的物理性能如表 7 所示。

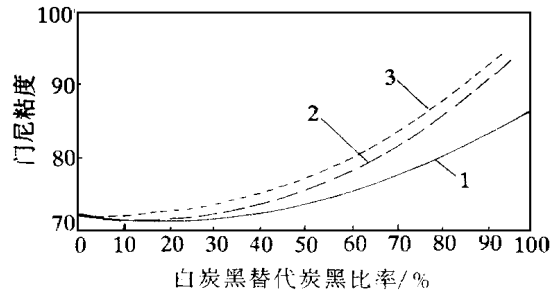


图 1 S-SBR胎面胶门尼粘度与白炭黑替代炭黑比率的关系

1—白炭黑 A;2—白炭黑 B;3—白炭黑 C

表 7 S-SBR 胎面胶物理性能

项 目	胶料编号												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
白炭黑品种	—	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
白炭黑替代炭黑比率/ %	0	25	25	25	50	50	50	75	75	75	100	100	100
硫化胶性能[160 $\times(t_{90}+5)$ min]													
邵尔 A 型硬度/ 度	68	66	66	67	66	66	66	64	67	69	72	71	72
100 %定伸应力/ MPa	2.47	2.07	2.14	2.19	2.12	2.29	2.56	2.28	2.76	2.47	3.40	3.52	3.85
300 %定伸应力/ MPa	10.70	9.79	9.96	9.89	10.60	10.30	11.40	11.90	12.20	12.50	14.30	—	—
300 %与 100 %定伸应力比	4.3	4.7	4.6	4.5	5.0	4.5	4.4	5.2	4.4	4.8	4.2	—	—
拉伸强度/ MPa	15.8	16.7	16.5	15.7	16.4	15.3	14.6	16.7	14.0	12.8	15.4	12.4	11.4
扯断伸长率/ %	432	458	407	430	416	347	363	378	340	300	309	290	261
撕裂强度/ (kN m^{-1})	7.0	12.1	9.2	8.9	15.2	10.4	9.9	21.1	18.9	13.4	28.7	20.6	15.0
DIN 磨损	164	168	158	157	147	140	138	152	144	140	146	133	128
$\tan\delta$ (拉伸 1 %, 1 Hz)	0.160	0.131	0.128	0.139	0.120	0.130	0.130	0.103	0.104	0.108	0.080	0.088	0.090

在表面积相同的情况下, HDS(白炭黑 A) 填充胶料的拉伸强度(见图 2)和扯断伸长率(见图 3)明显高于普通白炭黑(白炭黑 C)填充胶料, 易分散白炭黑(白炭黑 B)填充胶料的性能介于两者之间。这与分散性越好的白炭黑越能使直径大于 $1\ \mu\text{m}$ 的非分散白炭黑聚集体形成的破坏起始点减少相一致。HDS(白炭黑 A)填充胶料的定伸应力普遍地高于易分散白炭黑(白炭黑 B)和普通白炭黑(白炭黑 C)填充胶料, 这与门尼粘度值所表现出的变化趋势相符。图 4 清楚地显示出所有 S-SBR 胶料由全部填充炭黑到全部填充白炭黑时 100 %定伸应力的明显变化。E-SBR 胶料(胶料 14~18)的性能如表 8 所示。

很显然, 在低伸长情况下, E-SBR 胶料的定伸应力没有不连续行为。有必要进行深入研究以解释造成这种不连续行为的原因和 E-SBR 没有这种不连续行为的特定相互作用。S-SBR 胶料未硫化(粘度)和硫化状态(定伸应力)下均存在这种行为使这一点更为突出, 因为它排除了这种反常现象是由于加入白炭黑后胶

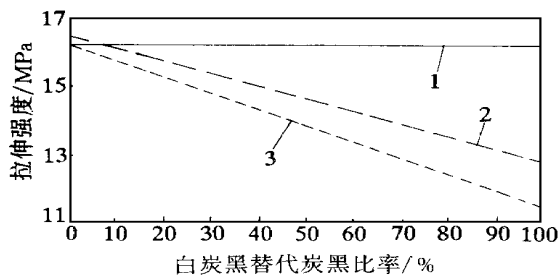


图 2 S-SBR 胎面胶拉伸强度与白炭黑替代炭黑比率的关系

注同图 1

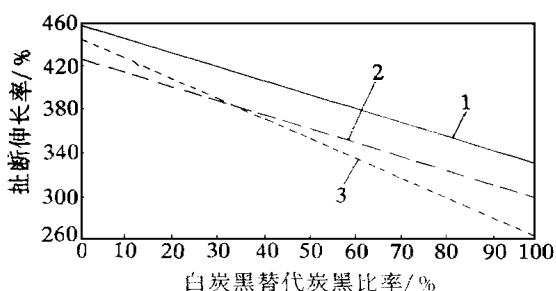


图 3 S-SBR 胎面胶扯断伸长率与白炭黑替代炭黑比率的关系

注同图 1

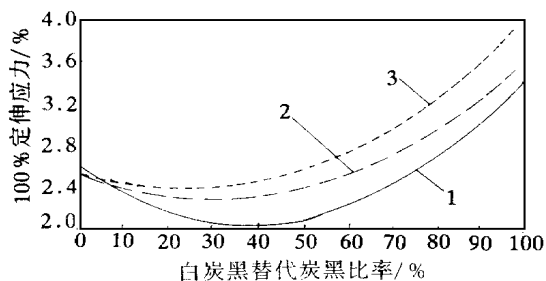


图 4 S-SBR 胎面胶 100 %定伸应力与白炭黑替代炭黑比率的关系

注同图 1

料交联密度和硫键长度变化所导致的可能性。

胶料 1~13 的撕裂强度如图 5 所示, 不出所料, 白炭黑替代或部分替代炭黑后, 胶料撕裂强度有所提高, 而且白炭黑 A 的胶料提高幅度最大。

$\tan\delta$ 值(60 $^\circ$, 拉伸 1 %, 1 Hz)可用于评价胎面胶对轮胎滚动阻力的贡献, 胶料 1~13 的 $\tan\delta$ 值如图 8 所示(原文缺, 图 7 也缺, 图 6 未提及)。由图 8 可以得出, 白炭黑替代或部分

项 目	胶料编号				
	14	15	16	17	18
白炭黑替代炭黑					
比率/ %	0	21	50	79	100
ODR 硫化仪数据(160)					
M_L / (dN ·m)	11.8	12.8	14.8	17.8	18.4
M_H / (dN ·m)	66.5	63.4	68.9	68.2	68.1
$M_H - M_L$ / (dN ·m)	54.7	50.6	54.1	50.4	49.7
t_{90} / min	3.9	2.9	2.9	2.8	3.4
t_{50} / min	6.5	5.0	4.5	4.6	5.4
t_{90} / min	8.3	6.5	5.8	5.6	6.9
门尼粘度	73.3	78.3	87.1	102.0	103.0
硫化胶性能[160 ×($t_{90} + 5$) min]					
邵尔 A 型硬度/ 度	72	71	71	70	70
100 %定伸应力/ MPa	3.78	3.13	3.38	2.84	2.97
300 %定伸应力/ MPa	18.3	15.6	16.4	14.9	15.1
300 %与 100 %定伸					
应力比	4.8	5.0	4.8	5.2	5.1
拉伸强度/ MPa	23.2	22.4	22.1	21.1	21.9
扯断伸长率/ %	373	409	388	391	397

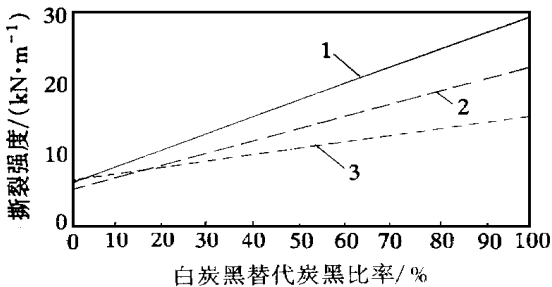


图 5 S-SBR胎面胶撕裂强度与白炭黑替代炭黑比率的关系

注同图 1

替代炭黑后, $\tan\delta$ 值呈线性下降趋势。另外, 胶料 14 ~ 18(原文为 14 ~ 25, 有误——译者著) 也表现出同样的趋势。

进行统计分析以考察填料体积分数 V_f , 炭黑体积分数 V_b 和白炭黑体积分数 V_s 对胶料

物理性能的影响。对于 E-SBR 胶料(胶料 14 ~ 18), 相同体积的炭黑和白炭黑对硫化胶性能的影响几乎一样, 因此, 观察到的炭黑胶料的定伸应力和拉伸强度高于白炭黑胶料是由于胶料中 V_f 增大, 相反, 白炭黑替代炭黑后胶料 $\tan\delta$ 值和耐磨性下降则可解释为胶料中 V_f 下降。应该注意到, 用白炭黑替代炭黑后, 尽管 V_f 有所下降, 但未硫化胶料的门尼粘度却有所提高。而对 S-SBR 胶料(胶料 1 ~ 13), V_b 和 V_s 对性能的影响并不相同。低伸长下的定伸应力提高与 V_s 的非线性作用有关, 同时, 定伸应力提高也归因于 V_f 和 V_b 的线性作用和总体斜率较小。 V_s 增大导致 $\tan\delta$ 升高的斜率远小于 V_f 和 V_b , 但 V_s 增大对门尼粘度升高的影响却远远超过 V_f 和 V_b 。

3 结论

对于 S-SBR 胶料, 在白炭黑的所有用量范围内, HDS 胶料均比普通白炭黑和易分散白炭黑胶料的性能好, 如拉伸强度、撕裂强度、定伸应力、扯断伸长率较高和 $\tan\delta$ 值较小。除了可用 V_s 的作用来解释这些差异外, 还可以确定 HDS 的这些优点是 由于 其 混 炼 时 产 生 的 数 量 较 大、尺寸较小的白炭黑粒子增强了白炭黑粒子之间特定的相互作用力导致的。对于 E-SBR 胶料, 可用没有这种缺乏证据的特定的相互作用力来解释为何还没出现商业上可行的白炭黑用量大的 E-SBR 胎面胶配方。进行有关相互作用力为何在 S-SBR 胶料中存在而在 E-SBR 中不存在的研究是有必要的。

译自美国“Rubber World”, 218[1], 39 ~ 42(1998)

1999 年全国更新汽车 40 万辆

1999 年汽车更新实施方案为 40 万辆。其中载重汽车 211 066 辆, 吉普车(轻型越野车) 41 409 辆, 轿车 81 025 辆, 旅行车(轻型客车) 36 214 辆, 其它车 30 286 辆。在省、市、自治区中, 1999 年计划更新汽车最多的是北京市,

为 28 000 辆(包括当地中央企业汽车更新数量, 下同); 其次是河北省, 为 25 000 辆; 山东、上海、山西、浙江、江苏、黑龙江、湖北、广东、湖南等 9 个省市更新汽车数量均超过万辆, 在 10 300 ~ 19 300 辆之间。

(摘自《上海汽车报》, 1998-12-20)