

# 采用特殊加工助剂改善绿色 轮胎胎面胶性能

Stone C R, Menting K H, Hensel M

(Schill & Seilacher GmbH & Co., 德国 汉堡)

**摘要:**混炼白炭黑补强的 S-SBR/BR 轿车轮胎胎面胶料时,采用特殊的混炼程序可以获得最佳硅烷偶联的效果。在此混炼程序中,一段混炼仅加入生胶、填料、硅烷和油,二段混炼添加氧化锌、硬脂酸、防老剂和蜡。采用这种程序虽然可以获得最佳硅烷偶联效果,但可能会引起填料分散差和硅烷降解,而且还有添加的低熔点材料的润滑效应引起返炼初始胶料包辊性差的问题。分别采用常规混炼程序和特殊混炼程序制备了胶料,在一段混炼中分别添加和不添加特殊加工助剂。采用特殊程序混炼的胶料,在二段混炼中分别添加和不添加表面活性剂类加工助剂。一段混炼添加的加工助剂是专为不影响硅烷偶联效果而开发的。由于添加剂的润滑作用使返炼时混炼效果差,可以通过用表面活性剂类加工助剂代替硬脂酸加以改善。

对未硫化胶的粘弹动态试验可以使混炼质量各个方面的单独量化成为可能。试验数据清楚地表明,在一段和二段混炼中添加的加工助剂对于白炭黑分散和硅烷偶联有积极的作用,而且它们的作用是叠加的。物理性能数据还显示出这些加工助剂的优点。对硫化样品进行的粘弹动态试验可用于预测轮胎使用性能,而且也再次证明了使用这些加工助剂的优越性。

中图分类号: TQ330.38<sup>+</sup>5 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2001)04-0220-10

1991年首次申请了一种低滚动阻力轮胎胎面胶的专利,这种胎面胶以 S-SBR/BR 并用为基础,以白炭黑为补强填料,同时加入了硅烷偶联剂。据称,这种白炭黑胎面胶胶料的抗湿滑性能可与炭黑胎面胶料相媲美,而冰上抗湿滑性能优于后者。这种胎面胶料现已在轮胎行业中推广使用,但是仍存在一些与之有关的问题。

(1) 耗能大,需要多段混炼才能得到便于后续加工的胶料,在许多情况下加工性能仍旧很差。

(2) 混炼期间需要进行严密的时间和温度控制,以实现白炭黑和硅烷偶联,避免硅烷降解。

(3) 胶料往往具有高粘度,而且随着储存时间延长,粘度将更高,从而导致加工更加困难。

(4) 胶料的焦烧时间往往较短。

(5) 某些用于改善混炼或加工性能的助剂会阻碍白炭黑与硅烷的偶联反应。

本文是有关这一题目系列论文的第3篇。

在第一部分中业已指出,混炼母炼胶时加入锌皂类硫化活化剂对胶料性能没有不利影响。尽管如此,许多轮胎公司还是不愿意在混炼母炼胶阶段使用这种加工助剂,因为它有干扰硅烷偶联反应的危险。但是有几家轮胎公司报道,这种母炼胶的加工,特别是高速轮胎胶料的加工存在着严重问题。

本文研究了两种新型加工助剂的影响,一种是并用树脂,另一种是脂肪酸酯,它们都是为了对硅烷偶联反应产生最小的影响而开发的。本文还研究了两段和三段(母炼、返炼和终炼)混炼方法之间的差别以及一种常规混炼程序和一种特殊混炼程序之间的差别。在常规混炼程序中,除硫化剂以外的所有配合剂都在母炼胶混炼阶段加入。在特殊混炼程序中,母炼胶混炼阶段仅加入聚合物、白炭黑、硅烷和加工油,而氧化锌、硬脂酸、防老剂和蜡在返炼时加入。据称这样可以提高硅烷偶联效果。许多轮胎公司均采用这种特殊混炼程序,但据报道有填料分散差和焦烧时间短的问题,并且由于添加的

低熔点材料的润滑效应,引起返炼开始时胶料粘着差的问题。

为解决这些问题,本文研究了在特殊混炼程序的返炼阶段用锌-钾皂加工助剂代替硬脂酸。

## 1 实验

### 1.1 胶料和混炼

所有试验胶料均采用低能耗胎面胶专利中列出的配方。它们都是用 Werner 和 Pfleiderer GK 1.5 L 实验室密炼机制备的。

排胶后立即用针式高温计测量胶料的实际排胶温度。排胶在室温下停放 1 d 后再进行下一段混炼。

所用胶料配方如表 1 所示。

在常规混炼程序胶料中,第 1 种胶料的母炼胶里未加加工助剂;第 2 种胶料的母炼胶里加入了 4 份并用树脂加工助剂 (Structol XP 1343);第 3 种胶料的母炼胶里加入了 2 份酯类加工助剂 (Structol XP 1335)。6 种特殊混炼程序胶料分为两组,每组 3 种胶料。两组胶料母炼胶中都含有与常规混炼程序胶料相同的加工助剂,但是第 2 组胶料的返炼胶中还含有代替硬脂酸的“锌-钾皂”类加工助剂。在常规混炼程序胶料的返炼胶中使用这种极性化较高的表面活性剂类加工助剂 (Structol EF 44) 的结果已有文献报道,这里不再重复。这种产品不得在混炼母炼胶的过程中加入,因为其极性使它和白炭黑表面有很强的亲和性,从而干扰硅烷偶联作用。

表 1 胶料配方

项 目	常规混炼程序			特殊混炼程序					
	对比	树脂	酯	对比	树脂	酯	锌-钾皂	树脂+锌-钾皂	酯+锌-钾皂
一段									
Buna VSL 402001	103.1	103.1	103.1	103.1	103.1	103.1	103.1	103.1	103.1
Buna CB 10	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
白炭黑	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
硅烷 X50S	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
高芳烃	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	0	0	0	0	0	0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	0	0	0	0	0	0
防老剂 6PPD	2.0	2.0	2.0	0	0	0	0	0	0
蜡	1.5	1.5	1.5	0	0	0	0	0	0
并用树脂	0	4.0	0	0	4.0	0	0	4.0	0
脂肪酸酯	0	0	2.0	0	0	2.0	0	0	2.0
母炼胶	232.6	236.6	234.6	225.6	229.6	227.6	225.6	229.6	227.6
二段									
母炼胶	232.6	236.6	234.6	225.6	229.6	227.6	225.6	229.6	227.6
锌-钾皂	0	0	0	0	0	0	3.0	3.0	3.0
氧化锌	0	0	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	0	0	0	1.0	1.0	1.0	0	0	0
防老剂 6PPD	0	0	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
蜡	0	0	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
返炼胶	232.6	236.6	234.6	232.6	236.6	234.6	234.6	238.6	236.6
三段									
返炼胶	232.6	236.6	234.6	232.6	236.6	234.6	234.6	238.6	236.6
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
促进剂 CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
促进剂 DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
终炼胶	237.7	241.7	239.7	237.7	241.7	239.7	239.7	243.7	241.7

常规混炼程序胶料母炼胶和返炼胶的混炼程序如表2和3所示,所有胶料终炼胶的混炼程序如表4所示,特殊混炼胶母炼胶和返炼胶的混炼程序示于表5和6。

表2 常规混炼胶母炼胶混炼程序

时间/ min	操 作	能耗/ (W·h)
0	转子转速 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 加生胶	0
1/2	加氧化锌, 80%白炭黑, 80%硅烷, 硬脂酸和并用树脂或酯类	35 ?
?	加剩余白炭黑, 剩余硅烷, 油, 防老剂 6PPD 和蜡	250
?	转子转速从 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 降至 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	600
?	扫清余料	700
?	排胶	750

注: 转子转速为  $64/45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 起始和循环水温度为  $65$ 。

表3 常规混炼胶返炼胶混炼程序

时间/ min	操 作	能耗/ (W·h)
0	转子转速 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 加母炼胶	0
?	转子转速从 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 降至 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	400
?	排胶	650

注: 同表2。

表4 所有混炼胶终炼胶混炼程序

时间/min	操 作
0	加 1/2 返炼胶, 然后加硫化剂, 再加其余返炼胶
1(最高)	在显示温度最高为 $80$ 或 $1 \text{ min}$ 后排胶

注: 转子转速为  $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 起始和循环水温度为  $50$ 。

表5 特殊混炼胶母炼胶混炼程序

时间/ min	操 作	能耗/ (W·h)
0	转子转速 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 加生胶	0
1/2	加 80%白炭黑, 80%硅烷, 并用树脂或酯类	35 ?
?	加剩余白炭黑, 剩余硅烷和油	250
?	转子转速从 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 降至 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	600
?	扫清余料	700
?	排胶	750

注: 同表2。

## 1.2 测试

使用门尼 MV2000 粘度计测定了粘度和焦烧时间。使用 MDR2000 硫化仪测定了硫化特性。两种仪器都是 Alpha 技术公司产品。使

表6 特殊混炼胶返炼胶的混炼程序

时间/ min	操 作	能耗/ (W·h)
0	转子转速 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 加 1/2 母炼胶, 然后加锌-钾皂或硬脂酸, 再加氧化锌、防老剂 6PPD 和蜡, 最后加剩余的母炼胶	0
?	转子转速从 $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 降至 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$	430
?	排胶	680

注: 同表2。

用 Alpha 技术公司的橡胶加工性能分析仪 (RPA2000) 测定了未硫化胶的粘弹性能。

使用 Instron 拉力试验机测定了在  $160$  下硫化至  $t_c$  ( $100$ ) 的样品的物理性能。用 FL EX 380. 600 型多利-固特里奇屈挠试验机测定了上述硫化胶样品的动态生热。试验条件为: 预负荷  $1 \text{ MPa}$ , 冲程  $6.35 \text{ mm}$ , 起始温度  $50$ , 频率  $30 \text{ Hz}$ , 试验周期  $30 \text{ min}$ 。德国橡胶研究院 (DIK) 使用  $150$  倍亮场显微镜测定了样品平滑剖面上的填料分散度。

德国橡胶研究院使用 MTS831. 50 伺服液压试验机测量了在  $160$  下硫化  $20 \text{ min}$  样品的粘弹性能。粘弹性能使用直径为  $15 \text{ mm}$ 、厚度为  $3 \text{ mm}$  的圆盘, 在  $20$  和  $10 \text{ Hz}$  的条件下, 用双剪切夹层测量。在材料加工过程流动的方向上施加剪切力。试验位移范围为  $17$  至  $20$  点, 从  $0.5\% \text{ DSA}$  (双倍应变振幅) 至  $50\% \text{ DSA}$  取对数。当主要性能差大于  $5\%$  时, 进行重复性和再现性试验。计算每个位移点的最大应力和能量输入, 以便绘出  $\tan$  与能量输入和损耗柔量与最大应力的关系曲线。根据连接图中各试验点的平滑线在  $X$  轴相应点处取  $Y$  轴值, 获得了单点数据值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常规混炼程序

常规混炼程序胶料母炼胶和返炼胶混炼过程混炼能与时间的关系表明, 并用树脂稍稍提高了母炼胶混炼过程消耗的混炼能, 从而具有将达到设定能量输入的混炼时间缩短  $0.25 \text{ min}$  的效果。两种加工助剂都引起了比较分明的第二功率峰。注意到下面这一点是很有趣的, 在本系列论文的第一篇里曾报道在白炭黑

补强胎面胶母炼胶混炼过程中没有观察到第二功率峰。那时尚不能得到已成为行业标准产品的高分散度白炭黑,在后来的研究里采用了这种特殊的白炭黑,目前在母炼胶混炼过程中通常可以看到第二功率峰。但是,在母炼胶混炼和返炼之间必定发生了网络化,因为在返炼开始后不久即可观察到第二功率峰。

两种加工助剂都加大了混炼能曲线分散混炼区的斜率,表明分散混炼获得了改善。使用加工助剂延长了混炼时间是因为能量输入比较迅速地下降。由于提高了混炼效率,因而有可能通过减少总能量输入而不牺牲混炼胶质量来取消延长的混炼时间。

排胶后,立即用针式高温计测量的常规混炼胶的实际排胶温度示于图 1。

添加两种加工助剂使母炼胶和返炼胶的排胶温度稍稍增高,可能表明混炼过程中生热速度加快了,也表明混炼效率提高了。

常规混炼胶 3 个混炼段的门尼粘度示于图 2,门尼粘度随时间的变化示于图 3。

试验使用了小转子,以便能够对 3 个混炼段的粘度进行对比。使用加工助剂时,母炼胶的粘度下降 15%,脂肪酸酯的效果要稍优于并用树脂。粘度下降 15%有助于减轻以前文献报道中提出的问题。返炼胶混炼后粘度下降虽然也值得注意,但下降水平只有 8%。而终炼后的粘度下降几乎可以忽略不计。

尽管由于高粘度发生于停放后,粘度随时间的变化仅针对终炼胶,但一直都使用了小转子。

添加两种加工助剂除了使终炼胶的粘度稍有下降外,还稍稍减小了粘度随时间推移升高的幅度。粘度这种随时间推移的升高有时称作“停放硬化”。并用树脂和脂肪酸酯的效果大致相同。这两种加工助剂对门尼焦烧(未示出数据)实际上没有影响。常规混炼胶硫化仪硫化曲线示于图 4。

含有加工助剂的胶料最大转矩较低并不表明其交联度较低。当解释硫化仪曲线时要记住硫化仪是在比较低的应变下测量粘弹性能-弹性转矩  $s$  的,这一点非常重要。这种性能既受

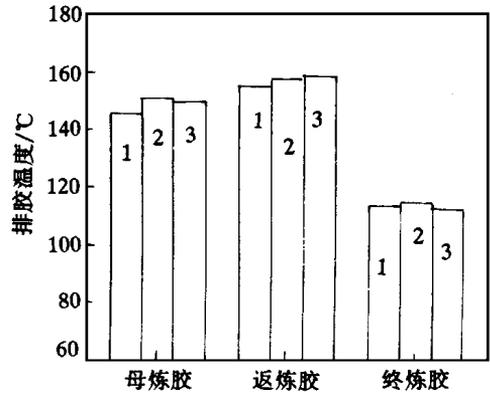


图 1 高温计测量的排胶温度  
1—对比;2—树脂;3—酯

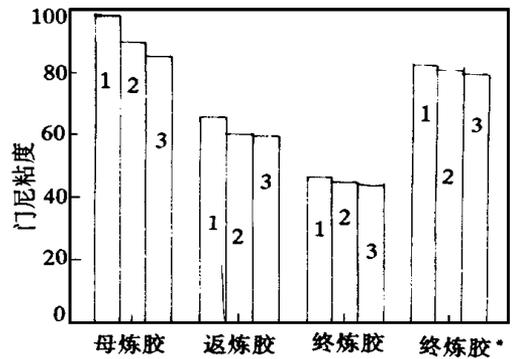


图 2 100 °C 下的门尼粘度[ MS(1+4)100 ]  
\* —ML(1+4)100 ;其余注同图 1

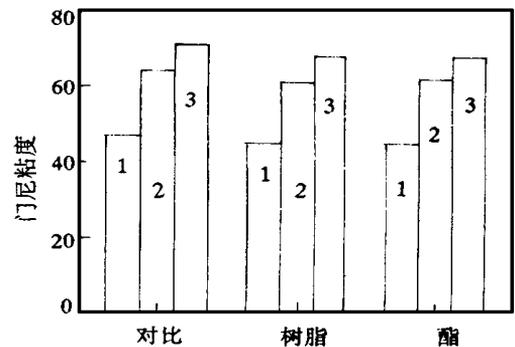


图 3 胶料门尼粘度[ MS(1+4)100 ]  
与存放时间的关系  
1—1 d;2—4 d;3—28 d

填料分散性的影响,也受聚合物与填料相互作用的影响。填料分散性好,聚合物相互作用强,最大转矩值将降低。这样,根据硫化仪曲线可以推断,含有这些加工助剂的胶料,或者具有较好的白炭黑分散性,或者具有较完全的硅烷偶联效果。

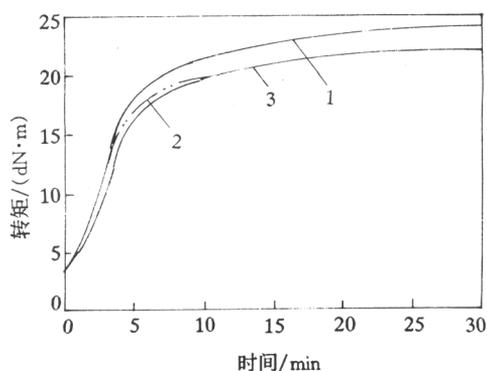


图4 160 °C下硫化仪硫化曲线  
注同图1

常规混炼胶硫化后的定伸应力值示于图5。

从图5可见,各定伸应力差异很小,但是存在添加加工助剂后300%与100%定伸应力比值较大的趋势。在这一方面,脂肪酸酯稍优于并用树脂。

常规混炼胶的固特里奇生热数据示于图6。虽然差距很小,但是存在添加加工助剂后生热降低的趋势,且脂肪酸酯优于并用树脂。这两种加工助剂都是原以为会提高动态生热的增量剂,而生热下降的原因可能也是提高了分散性所致。

想不到任何合乎逻辑的理由来说明使用这些加工助剂会使硅烷偶联效果获得改善,因此可以推断降低硫化仪最大转矩,提高300%与

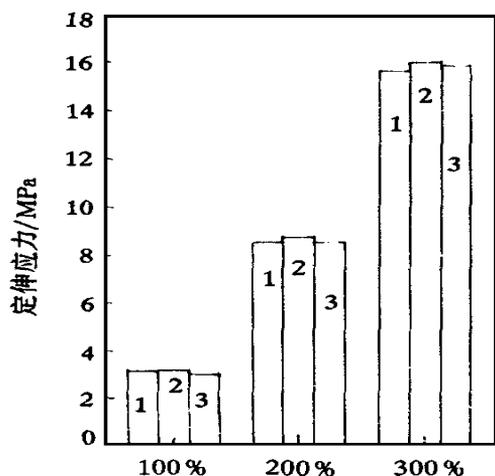


图5 硫化胶的定伸应力  
注同图1

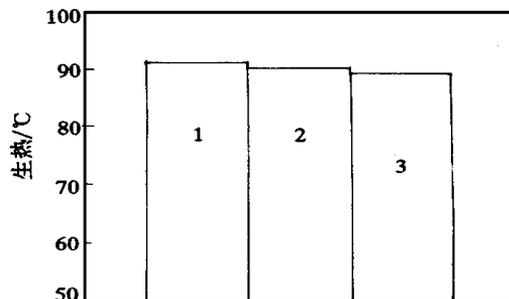


图6 固特里奇生热

预负荷 1 MPa,冲程 6.35 mm,频率 30 Hz,  
起始温度 50 ,试验周期 30 min。  
其余注同图1

100%定伸应力比值和降低生热效果可能得益于提高了白炭黑的分散度。常规混炼胶的填料分散度数据示于图7。这些混炼胶的分散因数没有差别,但两种加工助剂都引起附集体最大直径下降,脂肪酸酯添加剂还降低了附集体平均直径。

未硫化常规混炼胶不同应变下的弹性模量曲线表明,低应变下弹性模量下降。根据Coran和Donnet提出的原理和笔者以前的研究工作,低应变下弹性模量下降表明提高了白炭黑分散度和/或提高了硅烷偶联效果。两种加工助剂都有相同且显著的改进效果,但白炭黑优于硅烷。

未硫化胶常规混炼胶在不同应变下的弹性转矩曲线表明,高应变下弹性转矩较高。笔者以前的研究工作和Alpha技术公司的研究工作表明,高应变下的高弹性转矩表明硅烷降解加剧。含有加工助剂胶料的这项值稍有提高,其原因可能是这些胶料的排胶温度稍高。稍稍减少母炼胶和返炼胶的能量输入可以对此加以校正。

笔者最近的工作表明,在低应变下的低粘性模量表明硅烷偶联效果获得改善。另一发现是白炭黑分散度对这一项性能没有多大影响。

未硫化混炼胶在不同应变下的粘性模量曲线表明,两种加工助剂显然都可以改善硅烷偶联效果,但是如前所述,其原因尚不明了。

## 2.2 特殊混炼程序

特殊混炼胶母炼中混炼能与时间的关系表

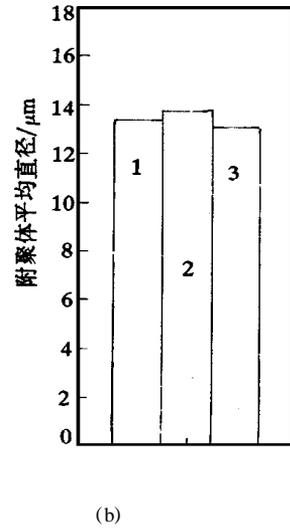
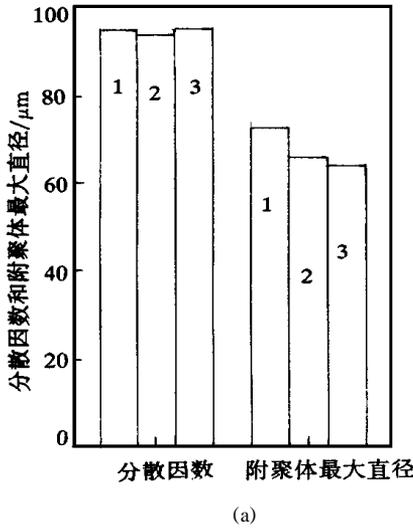


图 7 填料分散度

注同图 1

明,这 3 种母炼胶是完全相同的,两组特殊混炼胶的母炼胶也是相同的。由于采用了双速-能量控制混炼程序,明显提高了混炼的再现性。

这些曲线清楚地表明,特殊混炼工艺的混炼功效差,尤其是达到第一功率峰的功率上升缓慢。它们还显示出第二功率峰。两种加工助剂都不能改善能量与时间的关系。

为了进行比较,将特殊混炼胶和常规混炼胶的数据一并列出。同样理由,许多数据是两组胶料的数据。

不加锌-钾皂加工助剂的特殊混炼胶返炼胶的混炼能耗与时间的关系清楚地示出了这种方法存在的问题。在返炼开始时添加低熔点配合剂,如蜡和防老剂 6PPD 来润滑胶料,会严重延迟胶料的粘附。直到这些低熔点的助剂被胶料吸收,才会有大量能量进入胶料。两种母炼胶加工助剂都无助于解决这一问题。实际上,脂肪酸酯甚至还使这一问题变得更为严重。

当加入锌-钾皂加工助剂时,返炼开始时胶料的粘附获得改善,解决了这种混炼工艺的一个问题。此外,添加锌-钾皂后,并用树脂和脂肪酸酯都加大了曲线中分散混炼区的斜率。显然返炼是胶料温度出问题的阶段。在混炼过程的这一阶段,白炭黑完全被聚合物浸润,分散混炼的高剪切力促使温度升高。通常可以接受的硅烷降解起步温度为 160,超过这一限度的

胶料是加树脂的特殊混炼胶和加锌-钾皂的特殊混炼胶,这两种混炼胶刚刚超过上述温度限度。

常规和特殊混炼胶的高温计测量的排胶温度示于图 8。

所有胶料在不同混炼段的门尼粘度示于图 9,门尼粘度随时间的变化示于图 10。

有趣的是,不加加工助剂,特殊混炼胶母炼胶的粘度低于常规混炼胶。但是特殊混炼胶返炼胶的粘度高于常规混炼胶返炼胶,而特殊混炼胶终炼胶的粘度比常规混炼胶终炼胶高得多。

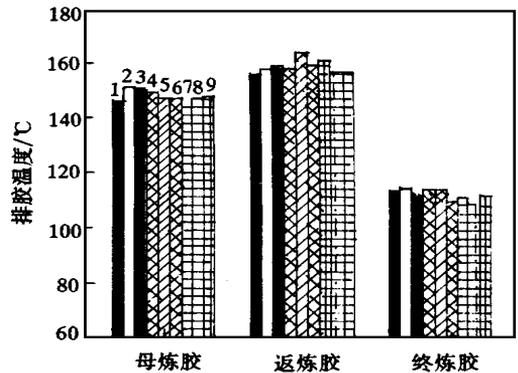


图 8 高温计测量的排胶温度

1—对比,2—树脂,3—酯;4—特殊对比,5—树脂,6—酯,7—锌-钾皂,8—树脂+锌-钾皂,9—酯+锌-钾皂

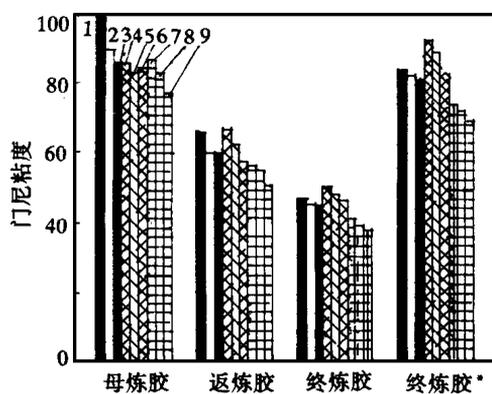


图9 胶料各混炼段的门尼粘度

[MS(1+4)100]

\*—ML(1+4)100 ;其余注同图8

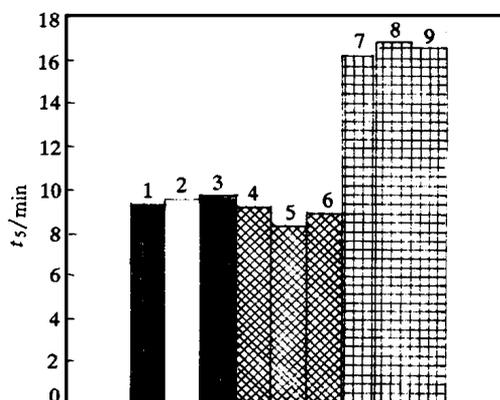


图11 135 下的门尼焦烧

注同图8

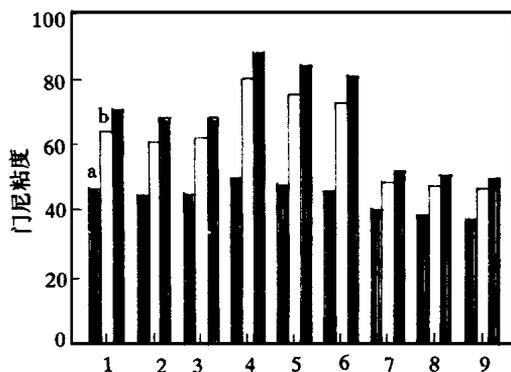


图10 门尼粘度[MS(1+4)100]随存放时间的变化

a—1 d; b—14 d; c—28 d; 其余注同图8

两种母炼胶加工助剂均使所有混炼段的粘度下降,酯在这方面稍优。锌-钾皂不但大幅度降低了特殊混炼胶返炼胶的粘度,还大大降低了特殊混炼胶终炼胶的粘度,使之从具有最高粘度降至具有最低粘度。母炼胶加工助剂进一步降低了粘度。

不加加工助剂的特殊混炼胶粘度最高,而且储存硬化最为严重。并用树脂、脂肪酸酯和母炼胶加工助剂可稍稍降低所有胶料的粘度并稍稍减轻储存硬化。

含有锌-钾皂加工助剂的特殊混炼胶的粘度要低得多,而且实际上消除了储存硬化现象。锌-钾皂再次将特殊混炼胶从最差的变为最好的。

所有胶料的门尼焦烧数据和硫化胶定伸应力数据见图11和12。

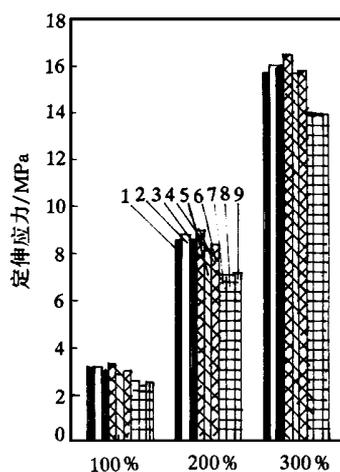


图12 硫化胶定伸应力

注同图8

特殊混炼程序显然对胶料的焦烧性能有不利影响。在这种特殊混炼胶中使用母炼胶加工助剂进一步缩短了原本已很短的焦烧时间,而对其原因尚不清楚。在返炼胶中加入锌-钾皂加工助剂使特殊混炼胶的焦烧性能提高75%,使其从最差变为最好。母炼胶加工助剂使焦烧性能获得进一步改善。

硫化仪曲线表明,如果不添加加工助剂,特殊混炼胶的最大转矩高于常规混炼胶。添加母炼胶加工助剂后,常规混炼胶和特殊混炼胶的最大转矩值类似,均保持在相当低的水平。含有锌-钾皂的特殊混炼胶最大转矩值最低,添加母炼胶加工助剂还可使其进一步降低。

不添加加工助剂,特殊混炼胶的定伸应力稍高于常规混炼胶,但是 300 %与 100 %定伸应力之比几乎没变。母炼胶加工助剂稍稍降低了特殊混炼胶的定伸应力,但提高了 300 %与 100 %定伸应力之比。使用锌-钾皂使定伸应力下降了约 12 %,但 300 %与 100 %定伸应力之比相当于或优于其它胶料。并用树脂和脂肪酸酯对含有锌-钾皂的特殊混炼胶的定伸应力几乎没有影响。

所有胶料的固特里奇生热数据如图 13 所示。从图 13 可见,不含锌-钾皂加工助剂的特殊混炼胶与含有脂肪酸酯加工助剂的胶料相

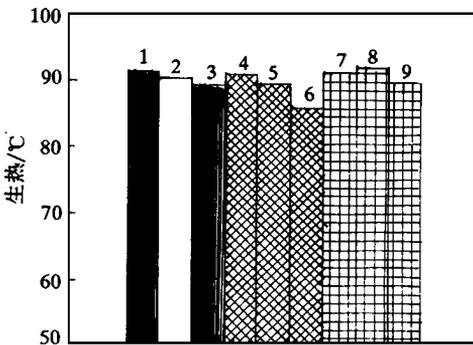


图 13 固特里奇生热

预负荷 1 MPa,冲程 6.35 mm,频率 30 Hz,起始温度 50 ,试验时间 30 min。其余注如图 8

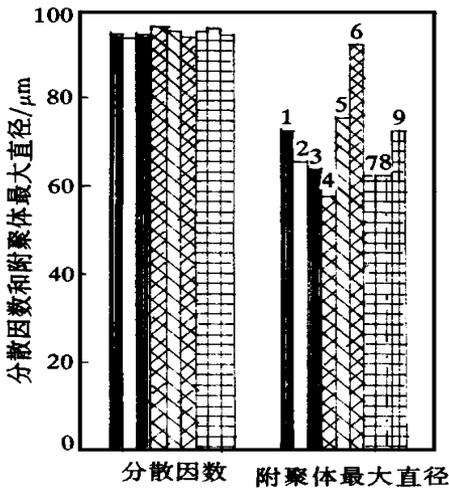
当,甚至优于常规混炼胶,结果得到一种动态生热极低的胶料。这种胶料添加树脂仅能使其稍优于常规混炼胶。添加锌-钾皂的特殊混炼胶也与含有脂肪酸酯加工助剂的胶料相当,动态生热大幅度下降。在含有锌-钾皂的特殊混炼胶中添加并用树脂实际上引起动态生热小幅度增高。

这些加工助剂对动态生热的纯效应可能是在白炭黑分散、硅烷偶联和延长效应之间复杂的折衷平衡。

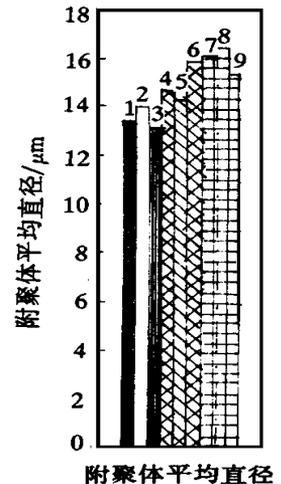
所有胶料填料分散数据示于图 14。这些分散数据表明任何胶料的填料分散性能数据几乎没有差别,分散因数数据尤为如此。似乎采用特殊混炼程序填料附聚体平均尺寸和最大尺寸都较大。

门尼粘度和白炭黑分散度之间的关系曲线示于图 15。有意义的是,曲线的确显示了胶料粘度和白炭黑分散度之间通常的关系。尽管存在胶料粘度和白炭黑之间通常的关系,但是显然不像 Bomal 等所说的那么简单。在每一个混炼段除白炭黑分散度外,其它因素对胶料粘度也有很大影响。

所有胶料的弹性模量与应变数据的关系表明,最好的一组胶料为含有锌-钾皂的特殊混炼



(a)



(b)

图 14 填料分散

注同图 8

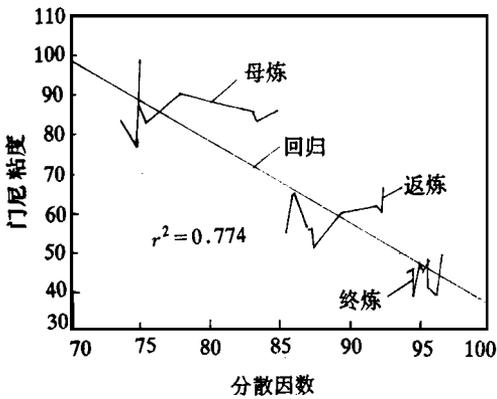


图 15 门尼粘度与填料分散度之间的关系

胶。母炼胶加工助剂可使弹性模量进一步改善,其中以脂肪酸酯最优。没有加工助剂的特殊混炼胶结果最差,添加母炼胶加工助剂使其弹性模量基本上和常规混炼胶一致。

所有混炼胶弹性转矩与应变的关系表明,没有添加加工助剂但是添加了并用树脂的特殊混炼胶结果最差,加有脂肪酸酯的特殊混炼胶结果与常规混炼胶类似,含有锌-钾皂的特殊混炼胶结果最好。母炼胶加工助剂使结果进一步改善,而脂肪酸酯结果最好。此项数据与焦烧数据一致。

所有胶料粘性模量与应变的关系表明,特殊混炼程序的硅烷偶联效果的确优于常规混炼程序。添加母炼胶加工助剂进一步改善了特殊混炼胶的硅烷偶联效果,但是常规混炼胶添加这些助剂有同样的效果。添加锌-钾皂的特殊混炼胶仍具有最佳结果,而添加母炼胶加工助剂可获得进一步改善。

通常用于预测轮胎使用性能的硫化胶粘弹性性能  $\tan \delta$  和损耗柔量示于图 16 和 17。

数据显示,常规混炼胶中添加母炼胶加工助剂使 70 °C 下  $\tan \delta$  值降低(滚动阻力降低),其中酯引起的下降幅度最大,但使 -20 °C 下  $\tan \delta$  值升高(湿滑性较好),并用树脂和脂肪酸酯效果相同。在特殊混炼胶母炼胶中添加树脂或酯类助剂对 70 °C 下  $\tan \delta$  值(滚动阻力)没有影响,但是可提高 -20 °C 下  $\tan \delta$  值(湿抓着力)。

在特殊混炼胶返炼胶中使用锌-钾皂加工助剂对 70 °C 下  $\tan \delta$  值没有影响,但是可降低

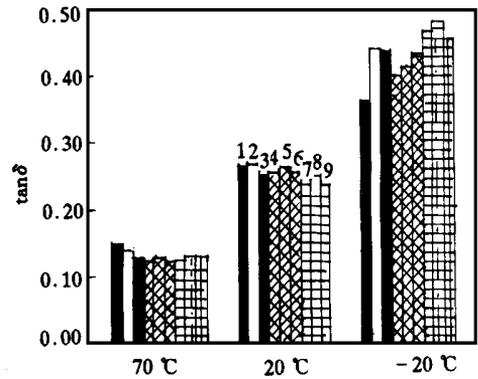


图 16 300 J·m<sup>-3</sup>下的  $\tan \delta$

频率:10 Hz;160 硫化 20 min;试样尺寸:15 mm × 3 mm;其余注同图 8

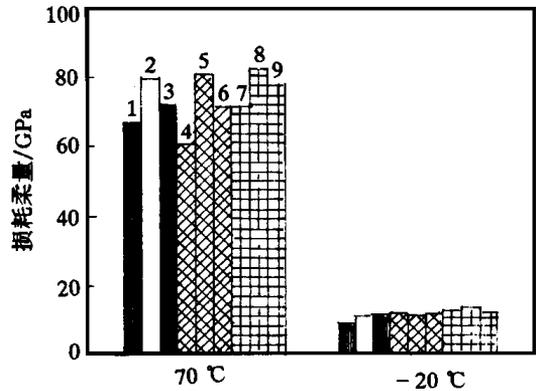


图 17 0.1 MPa 下的损耗柔量

注同图 16

70 °C 下  $\tan \delta$  值,提高 -20 °C 下  $\tan \delta$  值。加工助剂对  $\tan \delta$  的这些影响可能是白炭黑分散度和硅烷偶联作用造成的,而不是这些加工助剂本身的固有作用造成的。

特殊混炼程序通常可使胶料具有较好的综合性能,即使滚动阻力和耐湿滑性能得到了平衡。

所有胶料中添加并用树脂和脂肪酸酯都用于表征湿滑性能的 70 °C 下损耗柔量增大。在这种情况下,并用树脂优于脂肪酸酯。不加加工助剂,特殊混炼胶的湿滑性能比常规混炼胶差。但在特殊混炼胶返炼胶中添加锌-钾皂使其在 70 °C 下的损耗柔量值高于常规混炼胶。添加母炼胶加工助剂可使该项性能进一步获得改善。

在常规混炼胶中添加并用树脂和脂肪酸酯

均可使表征以上抓着力 $-20^{\circ}$ 下的损耗柔量增大。在这种情况下脂肪酸酯最好。通常特殊混炼胶 $-20^{\circ}$ 下的损耗柔量值高于常规混炼胶。并用树脂和脂肪酸酯对特殊混炼胶 $-20^{\circ}$ 下的损耗柔量几乎没有影响。加有锌-钾皂的特殊混炼胶在 $-20^{\circ}$ 下的损耗柔量值最高。

### 3 结语

- (1) 特殊混炼程序可改善硅烷偶联作用,但要以引起硅烷降解和白炭黑分散差为代价。
- (2) 硅烷降解会引起焦烧性能差和高粘度。
- (3) 在母炼胶中使用特殊加工助剂可改进

常规混炼工艺,降低母炼胶、返炼胶和终炼胶的粘度,提高分散度和硅烷偶联效果。

(4) 采用特殊混炼程序,在母炼胶中添加脂肪酸酯加工助剂,在返炼胶中加入锌-钾皂加工助剂的胶料可获得最佳效果。

(5) 这种最佳胶料母炼胶粘度低,返炼胶和终炼胶粘度极低,而且粘度具有长时间的稳定性。它还具有焦烧时间长和改善了性能等优点。

(涂学忠摘译)

译自美国“Rubber Division 156th Technical Meeting”, Paper No. 77

## 温州阿多威轮胎有限公司 推出翻胎新工艺

中图分类号: TQ336.1<sup>+</sup>6 文献标识码: D

温州阿多威轮胎有限公司成立于1994年,是马来西亚阿多威集团下属的一家合资公司。目前温州阿多威轮胎有限公司生产能力已初具规模,翻新轮胎在耐磨扎方面可与新胎媲美。

温州阿多威轮胎有限公司的翻胎新工艺包括下列步骤。

#### (1) 初检

检查轮胎的胎体是否有在制造时遗留下的瑕疵、无法修补的破损、脱空、缺气变形或严重老化等。

#### (2) 磨锉

磨锉机磨掉底胎上原来已磨损的花纹。磨锉时将底胎安装在磨锉机上,并使其充气膨胀,先削后磨。机器旋转时,锉刀磨锉残留胎面的橡胶表层,将其磨成规定的形状、大小及结构,以便接受新的花纹。每条轮胎都拥有其预定的胎冠宽度、侧面及半径。该底胎必须磨锉到一定的形状,以便它可以给予道路最佳的花纹接触面。

#### (3) 底胎的准备/修补

磨锉以后,底胎所受的损伤若是在可以被接纳的范围内,便可以进行修补,以恢复原有的

拉伸强力。

#### (4) 喷涂胶浆

将配制好的粘合胶浆通过高压喷嘴均匀喷射在打磨面上,使其自然干燥。为了使新鲜、活性的打磨面不被灰尘污染,应尽量缩短打磨后与喷射胶浆之间的时间。

#### (5) 花纹的准备

当所有的修补都完成后,被磨锉过的底胎其实已经准备好“迎接”新的花纹。阿多威胎面花纹胶是以其特制的配方加上高压硫化而成,不但耐磨和抗刺扎,而且可提供更佳的路面牵引力。垫胶是在预硫化翻新过程中贴于花纹胶与底胎之间。

#### (6) 硫化

硫化是在高压容器内进行的。将已经贴好新胎面花纹胶的轮胎放置在特制的包封套内,让底胎在松懈状态下硫化,使花纹和胎体牢固地结合在一起。由于不受模具限制和使用低温(仅为 $100^{\circ}$ ,又称低温翻新)硫化,不但不会破坏底胎,相反还会延长底胎使用寿命,大大提高翻新次数。

#### (7) 终检

通过最终检查,确保翻新轮胎既安全又具有吸引力。

(本刊讯)