

连续液相混炼工艺生产的NR炭黑母炼胶

王梦蛟,王 婷,王应龙, J. Shell, K. Mahmud

(卡博特公司商务和技术中心,美国马萨诸塞州比勒丽卡)

摘要:介绍了第一种用连续液相混炼工艺生产的NR填料母炼胶。生产时先将聚合物和填料迅速混合和凝固,然后在高温下进行非常短时间的干燥。此种材料具有优异的性能,聚合物与填料间的相互作用保持很好,基本防止了聚合物降解,填料分散卓越且不依赖于其形态,实现了简化的低能耗混合和无粉尘作业。采用这种方法可以扩大应用于橡皮的炭黑等级范围。与干法混炼胶相比,此种材料可显著提高硫化胶性能,包括减小滞后损失、改善耐切割性能和耐屈挠疲劳性能以及提高高填充剂量时硫化胶的耐磨性能。

关键词:连续法;液相法;混炼工艺;NR;炭黑;母炼胶

中图分类号:TQ330.1+1;TQ330.6+3 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)03-0135-09

在橡胶胶料加工过程中,混炼可以说是最关键的工序。此阶段除了材料基本的物理变化及有时发生的一些化学反应,最主要的作用还是将填料和其它成分吃入、分散和分布在聚合物中。传统上,多是通过填料与固体橡胶或颗粒料的分批混炼或连续混炼来实现,即干法混炼。

最近几十年,人们为实现采用混合聚合物胶乳和填料浆并化学凝固该混合物的方法制备聚合物炭黑母炼胶做出了巨大的努力。目前已商品化的产品无一例外地采用了分批法工艺。与干法混炼相比,采用这种工艺普遍地改善了填料的分散,但是较长的混合和凝固时间却降低了生产效率。对于NR,其胶乳中的某些非橡胶成分,特别是蛋白质,还会吸附在填料表面而妨碍聚合物与填料的相互作用。

卡博特弹性体复合材料(CEC)是采用独特的连续液相混合凝固工艺制备的NR炭黑母炼胶。在此工艺中,炭黑的吃入、分散和分布可在很短的时间内完成。与常用的干法混炼和分批湿法混炼工艺相比,这种液相混炼工艺具有如下优点。

- 简化的混炼程序。
- 由于减少了混炼设备、能源和劳动力投入,因此降低了混炼成本。
- 无需处理游离炭黑并减少了粉尘排放。
- 填料分散卓越且不依赖于填料形态。
- 改善了硫化胶性能。

- 提高了资金效率。
- 使连续混炼更容易。

本文除介绍了CEC的生产过程,还将就其加工和物理性能与干法混炼胶料进行对比。

1 CEC的生产过程

CEC的生产过程如图1所示。该过程包括炭黑浆制备、NR胶乳存放、炭黑浆与胶乳混合和凝固、凝固物脱水、干燥和整理及包装等步骤。

图1 CEC的生产工艺流程

炭黑以机械方式充分分散在水中(不加任何表面活性剂)制得炭黑浆。炭黑浆注入高速转动的搅拌机内与NR胶乳流连续地混合。在室温和强烈的紊流条件下,聚合物与填料的混合和凝固在不到0.1 s的时间内就机械地完成,此过程中不添加任何化学添加剂。

凝固物经挤出机脱水后,连续喂入干燥机进一步将其水分质量分数降低至0.01以下。材料在干燥机内停留的时间为30~60 s。在整个干燥过程中,材料温度只在很短的一段时间(5~10 s)内会达到140~150℃,也就是说在干燥过程中基本上可以避免NR发生热氧降解。在干燥过程中,还加入了少量的防老剂作为材料的贮存稳定剂。在此阶段还可选择性地加入一些小料,如氧化锌、硬脂酸、防老剂和蜡。

干燥后的材料即可进行压片、切割和造粒。目前 CEC 被包装为由扁平胶条组成的非常易碎的大胶包。

CEC 生产工艺的关键特征是快速的混合和凝固以及高温短时间干燥。这样可以更好地保持聚合物与填料间的相互作用和更有效地避免聚合物降解,从而获得优异的材料性能。

2 CEC 的混炼

CEC 的特点之一是填料已分散得非常好,因此,在采用 CEC 时,配方设计人员不再需要考虑炭黑的分散问题。因为普通橡胶与 CEC 的流变行为和要求不同,所以为了充分发挥 CEC 的独特性能,混炼其它配合剂,如防老剂、蜡、油、促进剂和硫化剂时,就需要采取与普通橡胶截然不同的程序。但具体的混炼参数还要依据胶料品种、混炼设备、后续工序的加工性能要求、产品性能要求及其它因素具体确定。

2.1 与混炼有关的特点

与纯胶和干法混炼的母炼胶相比,CEC 的粘度较高,这主要是存放过程中的胶料硬化引起的,特别是大量填充高比表面积炭黑的胶料,如胎面胶,其硬化更加明显。除了填料的这种流体动力学效应外,还有 3 种物理作用会导致 CEC 硬化,它们是聚合物凝胶化、生成结合橡胶和炭黑的絮凝,但这些作用都会在短时间内达到平衡。

• 聚合物凝胶化

这与纯 NR 贮存过程中的硬化一样,聚合物链上生化形成的醛基之间发生缩合,也可能是通过非橡胶成分的结合,导致橡胶粘度增大。CEC 也明显具有类似的效应。

• 结合橡胶的生成

这与在聚合物中加入炭黑后聚合物链会吸附在填料表面有关。干法混炼胶在贮存过程中不断有结合橡胶生成,只是在存放初期迅速增多,而大约 1 个月后逐渐达到平衡。结合橡胶的生成与有效填充体积增大一样,将显著提高胶料的粘度,因为吸附在填料表面上的聚合物链段的可运动性大大降低(固定化)。结合橡胶的生成还与被吸附的

聚合物链与网络中的聚合物分子的缠结有关。

• 炭黑的絮凝

已知胶料贮存过程中,填料通过彼此之间相互作用会发生附聚或絮凝。特别是在贮存早期,结合橡胶还未充分发育的情况下更是如此。被包围在附聚体中的橡胶(包覆橡胶)将失去,至少是部分失去。虽然其本质上还是橡胶,但是由于被固定化(附聚体在应力作用下无法打开),其行为上成为填料。这就导致填料的表观体积分数明显增大,因此胶料的粘度增大。

某些化学品,如羟胺,能与聚合物链上的醛基发生缩合反应,从而有效防止纯 NR 的贮存硬化效应。然而,CEC 中的填料将使这些化学品在防止 CEC 贮存硬化方面的效果大打折扣。

生成结合橡胶的多少表现出聚合物与填料相互作用的程度,而这种相互作用是决定橡胶补强效果的一个重要参数。任何减少结合橡胶生成的行为都将导致橡胶性能,特别是耐磨性能的劣化。

应当指出的是,在 CEC 中加入某些小料,如硬脂酸、防老剂、油和蜡时会使 CEC 的粘度有所下降,这有助于 CEC 的混炼。

2.2 塑炼效率

与干法混炼的母炼胶相比,CEC 有一个有利于混炼的特点,就是在塑炼或后续工序加工过程中 CEC 的门尼粘度下降得更快。这可能与 CEC 的高粘度有关,因为高粘度可使胶料在混炼中受到更大的剪切力,有利于机械-氧化塑炼和破坏附聚体,释放包覆橡胶。混炼后的 CEC 不但很容易达到与干法混炼胶同样的粘度水平,而且粘度的稳定性更好,这表现为贮存过程中胶料的门尼粘度变化很小(见图 2)。后面还将说明,如果不大幅度缩短混炼时间,迅速断链很可能导致 CEC 胶料过炼。

2.3 CEC 的包装形式

通常,将高粘度材料直接投入密炼机会产生很大的转矩。为了避免过度功率或难以接受的转矩峰,实际中常常先将材料在烘房内预热或在开炼机上塑炼以降低其粘度。为了简化混炼程序并将转矩降至最低,CEC 被制成“疏松”的胶包。除了易被破碎外,这种胶包中还有一定量的空隙。在破胶早期,CEC 被啮合在转子和密炼室壁间

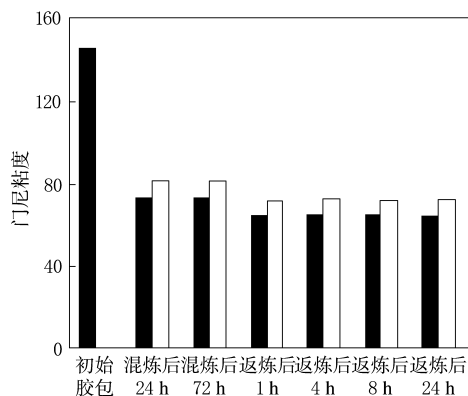


图2 密炼机混炼和开炼机返炼对胶料门尼粘度的影响
黑色—CEC;空白—干法混炼胶。CEC采用一段法混炼,混炼时间为2.5 min;干法混炼胶采用二段法混炼,混炼时间为5.5 min。胶料中炭黑N220用量为54份,油用量7份。

密炼机容积为1.6 L,返炼采用 $\Phi 152$ mm开炼机。

返炼时过辊10次。

时,这些空隙的存在可显著降低功率峰值。这样的CEC疏松胶包就可以不经预热或预塑炼而直接投入密炼机。商品化的CEC被制成低熔点袋装的16 kg易搬运疏松大胶包。对其它可选包装形式,如胶片和颗粒正在进行评估。

2.4 混炼设备

分批式密炼机主要有两种,剪切型密炼机和啮合式密炼机。这两种密炼机都可用来混炼CEC。这两种密炼机结构上的主要区别是看两个转子的大直径旋转轨迹是否交叉。剪切型密炼机的特点是炼胶室的有效容积大,填充因数高,喂料和排胶速度快,单位能耗生产效率高。啮合式密炼机的优点是塑炼效率高、温度控制好、油料吃料快和组分分散好。因此,与干法混炼一样,用不同密炼机混炼CEC时也要对填充因数、喂料时间、转子转速、压砣压力和混炼周期等混炼参数进行相应的调整。

此外,CEC可以在自由流动形态下造粒。颗粒胶可以方便地加入连续混炼机而使连续混炼更容易。

2.5 混炼程序

CEC混炼与常规混炼类似,也包括若干阶段。CEC投入密炼机后被破胶,经短时间塑炼后加入小料,如促进剂、防老剂、蜡和油。通常,加入小料后便排胶,并在下片机或第二段混炼时加入硫化剂,这被称为二段法混炼。有的时候,硫化剂

与小料一起或紧随小料之后加入,这就是一段法混炼。

(1)二段法混炼

• CEC塑炼

CEC投入密炼机后、其它成分加入前的CEC塑炼很关键。在此期间,CEC的粘度显著下降,这对添加化学添加剂和后续加工是十分必要的。塑炼时间的长短主要取决于目标门尼粘度,目标门尼粘度又取决于后续混炼和加工的要求。以轮胎胎面胶为例,采用冷喂料挤出机挤出,略微延长塑炼时间有利于提高挤出胶质量。塑炼时间还与其它成分的吃料时间和分散性有关。根据设备类型、转子转速和胶料配方不同,塑炼时间一般在30~90 s变化。如果投胶量和压砣压力发生变化,那么可能还有必要对塑炼时间再做微小调整。

• 添加小料和油

对于只包含橡胶和炭黑的CEC,塑炼后就该加入氧化锌、硬脂酸、防老剂和蜡等小料了。不溶的化学粉料在干法混炼胶料和CEC胶料中的吃料和分散没有明显差异,倒是油状材料的表现略有不同。这里的油状材料包括油、液体化学品和会在混炼温度下熔融的固体材料,如硬脂酸、蜡和某些防老剂。刚加入油状材料时,胶料不再受到转子凸棱尖端的拉伸和剪切,因此在转子之间和转子与密炼室壁之间就不再发生胶料的转移,也就没有能量输入到聚合物中去。油状材料实质上起到了润滑剂的作用。直到油状材料被吸收到橡胶中,橡胶才开始再受到混炼作用,因此油状材料的润滑时间,或称吃料时间,取决于它们在橡胶中的吸收速度。

在实践中,延长塑炼时间可缩短润滑时间。在有限的范围内增大投料量也可以加速油状材料的吃入。还发现,当捏炼温度相对较高时,润滑时间随温度的升高而缩短,如有可能,提高转子转速也可有效缩短润滑时间。图3所示为含50份炭黑N234的CEC在F270密炼机中的混炼功率曲线。

吃料完毕后,就可排胶到开炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机进一步混合,然后冷却并出片或造粒。这些都与干法混炼的操作一样。

CEC加工中添加油状化学品可降低其粘度

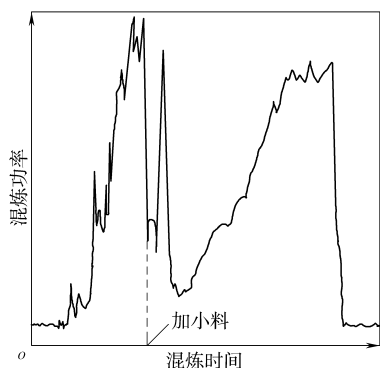


图3 F270密炼机混炼CEC典型功率曲线

填充因数 0.75, 转速 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

并取消润滑剂,从而使混炼更容易。对于包含除硫化剂外所有小料的CEC胶料,混炼中这一阶段的作用只是捏炼,因此如果将油状化学品预混入其中必可显著提高混炼效率。在混炼试验中,预混入硬脂酸的CEC的润滑时间缩短0.5~1 min。预加与未预加硬脂酸的CEC相比,采用F50-4WST和Intermix K-2A Mark 5啮合式密炼机进行第一段混炼时,前者的混炼周期短25%~30%。

• 第二段混炼

CEC二段法混炼的第二段主要用来加入硫化剂,其混炼程序与干法混炼相同。

(2)一段法混炼

由于塑炼及所有小料的吃料和分散都在有限的压轧-搅拌作用下在密炼机上一次性完成,因此一段法混炼可提高生产效率。但是这只有在有足够的混炼时间以达到各组分的分散和后续工序的加工性能要求时才是可行的。采用一段法混炼时,硫化剂可以和其它助剂一起或在其后加入。排胶温度通常被限制在 125°C 以下以防预硫化和焦烧。

决定一段法混炼可行性的其它关键参数是能量输入和温度。在输入足够的能量以保证各组分分散和降低胶料粘度的同时,还必须将加入硫化剂时和之后的温度很好地控制在一很小的范围内,以保证后续工序,如挤出、压延和成型的安全性。

对于转子转速在混炼过程中不可调的和冷却系统不够高效的密炼机,就应该选用较低的转速以使胶料温度保持在适当的范围内,如与二段法

混炼中第二段的转子转速相近。这样,其混炼周期就长于二段法混炼中第一段的时间,但仍小于二段法混炼的周期。

当采用具有可调转速传动装置和强力冷却系统的密炼机时,一段法混炼就能显著提高混炼效率和缩短混炼周期。此时,可以在高转速下完成胶料塑炼和除硫化剂外所有小料的添加和捏炼。当转速降低时,可以将密炼机作为一个冷却器,在可以接受的时间内将胶料温度降低到可以添加和分散硫化剂的范围。强力冷却型的密炼机可以达到极好的冷却效果。就此而言,啮合式密炼机塑炼效率高、胶料与密炼机可控温表面的接触面积大,因而比剪切式密炼机具有显著的优势。

如果在CEC中预加小料,那么将使其一段法混炼更加容易。另外,由于CEC胶料的粘度较低,因此其加工较容易,温度也较低。

(3)混炼周期

前面已经提及,混炼周期取决于各种配合剂的分散和胶料的目标粘度。混炼周期过短导致胶料粘度大,最糟的是胶料中仍有未得到充分捏炼的成分,从而导致挤出物表面粗糙,这种情况在采用冷喂料挤出机时尤为严重。如果采用热喂料挤出方式,胶料中的各组分还可在热炼过程中在开炼机上进一步捏炼,因此其在密炼机中的混炼周期可以适当缩短。

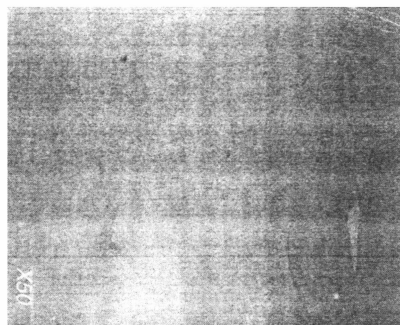
胶料过炼可以得到很低的门尼粘度,但是这会对胶料的性能,特别是粘弹性产生显著的负面影响。同时,较严重的机械-氧化作用会影响胶料的耐老化性能。低粘度还将使硫化过程中填料的絮凝更容易,从而增大胶料的滞后损失。如果这种胶料用于轮胎,特别是胎面,将增大轮胎的滚动阻力。但是另一方面,如果在需要较低粘度的场合,如钢丝挂胶,采用CEC胶料就格外具有优势。

采用干法混炼的程序时,CEC的混炼周期通常可比传统混炼缩短30%~70%。

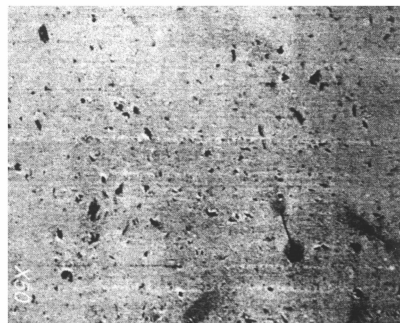
总之,CEC是一种可以采用传统炼胶设备很容易混炼的独特材料,为了最大限度地利用其特性提高生产效率和实现其性能优势,就必须认识CEC这种与众不同的混炼行为。

3 CEC中炭黑的分散性

CEC最大的优点是炭黑在聚合物中出众的分散。图4所示为光学显微镜下观察到的两种填充了炭黑 N134 的硫化胶中炭黑的宏观分散情况。这两种胶料一个是二段法混炼的 CEC,另一个是四段法混炼的干法混炼胶。尽管 CEC 胶料的混炼能耗低很多,但很明显,其中炭黑的分散仍大大优于干法混炼胶。



(a) 二段法混炼的 CEC



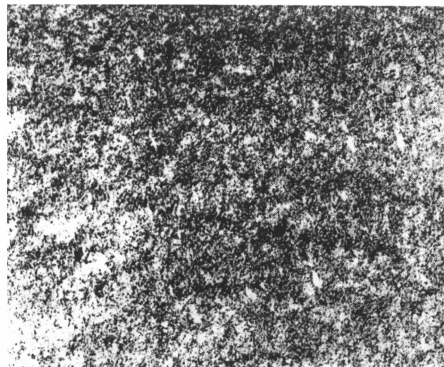
(b) 四段法混炼的干法混炼胶

图4 炭黑 N134 在 CEC 和干法混炼胶中的分散情况

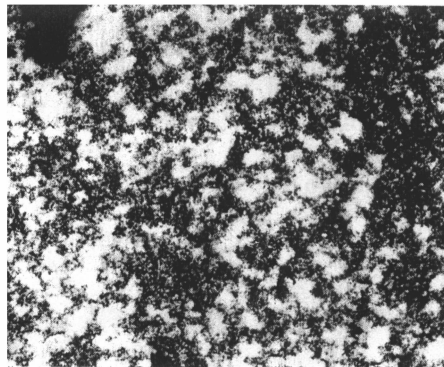
炭黑 N134 用量均为 50 份。放大 50 倍的照片。

实际上,CEC 中炭黑的分散和分布在加工早期便已很充分,用透射电子显微镜(TEM)观察 CEC 中炭黑的分散情况可证实这一点。图5所示为填充炭黑 N234 的 CEC 胶料的 TEM 照片。由图5可见,凝固物脱水后炭黑便已经以非常小的尺寸很好地分散和均匀地分布在聚合物中,这期间仅需很少的能耗。而对于干法混炼胶,尽管采用了多段混炼,但其中炭黑的分散和分布情况仍然很差。这表明,采用 CEC 工艺,无需对聚合物分子进行大量机械破坏也可获得高质量的填料分散。

最重要的是,采用 CEC 工艺,炭黑在胶料中的分散性不依赖于炭黑的形态。而干法混炼时,炭黑根据其分散性可被分为 3 类,分别对应



(a) 含 50 份炭黑 N234 的脱水 CEC



(b) 含 47 份炭黑 N234 的干法混炼胶

图5 脱水后 CEC 和干法混炼胶的 TEM 照片

均为放大 1 000 倍的照片。

着 DBP 吸收值-比表面积图中的 3 个区域,如图6所示。比表面积小而结构度高的炭黑(区域Ⅲ中)通常在干法混炼中容易分散;区域Ⅱ中的炭黑的分散性明显降低;区域Ⅰ中的低结构、高比表面积炭黑采用常规工艺很难分散。但是如果采用 CEC 工艺,所有被考察的炭黑,无论是区域Ⅱ中还是区域Ⅰ中的,其分散性都比采用干法混炼工艺时大大改善。通过计算机图像分析系统得出的未分散区域面积百分比可用来表征炭黑的分散性。采用该方法分析可知,所有 CEC 胶料的分散性都非常好,未分散区域均小于 0.3%,而对于干法混炼胶,区域Ⅱ和区域Ⅰ中的炭黑分别对应的未分散区域比例为 0.6%~7%和 1.5%~10%。

从技术方面讲,CEC 工艺可以大大拓展补强橡胶用炭黑的等级。传统上,比表面积大于 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 DBP 吸收值小于 $60 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 的炭黑由于采用干法混炼无法分散,因而成为不被考虑的炭黑等级。然而采用 CEC 工艺则可超

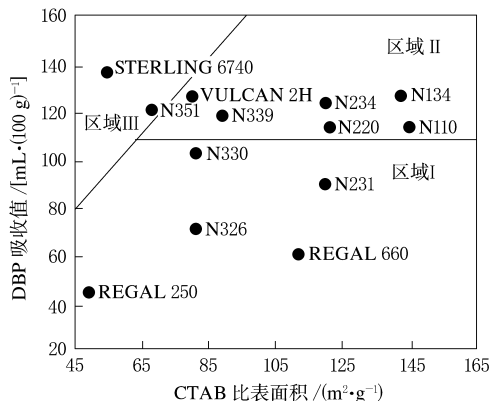


图6 炭黑形态分布

越这一实际使用限制,即使是比表面积大于 $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 DBP 吸收值小于 $40 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 的炭黑也可以以优异分散性分散在橡胶中。这是 CEC 工艺在橡胶补强方面的一个重大优点,因为这些炭黑可能会给填充胶料带来一些与众不同的性能。

4 CEC 胶料的硫化特性

通常,CEC 胶料的硫化特性与干法混炼胶相似,只是焦烧时间稍短,硫化速率略高,这一般是因为它们的水分含量不同。已知水能催化促进剂分解为中间活性产物,如次磺酰胺可分解为胺和 2-巯基苯并噻唑,从而使硫化起步和硫化动力显著加速。水分在 CEC 和干法混炼胶中对硫化特性的影响基本相同。

图 7 所示为水分含量对填充炭黑 N234 胶料焦烧时间的影响。在胶料中加入水或混炼前将 NR 和 CEC 在烘箱中烘干可以改变终炼胶中的水分含量(焦烧试验前测定)。很明显,CEC 和干法混炼胶的焦烧时间随水分含量的变化几乎是一致的。CEC 中水的质量分数为 $0.005 \sim 0.010$ 。

5 CEC 硫化胶的物理性能

5.1 应力-应变特性

通常,采用相同配方时,CEC 硫化胶在高伸长率(100%和 300%)时的定伸应力与干法混炼胶相近。统计结果表明,与干法混炼胶相比,CEC 的拉伸强度略高,拉断伸长率略大,实际填充量时的硬度低 $1.5 \sim 2.5$ 度。

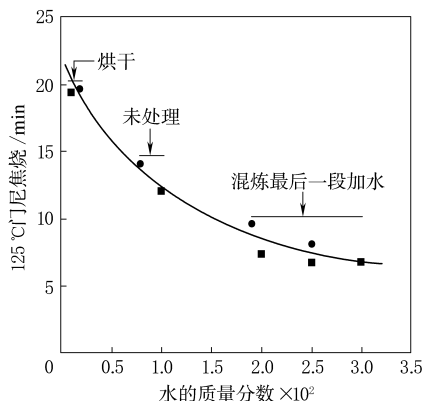


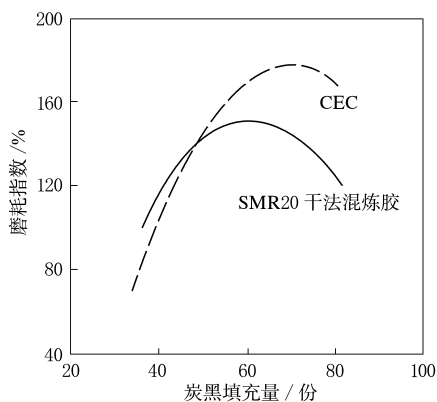
图7 水分含量对 CEC 和干法混炼胶焦烧时间的影响

■—CEC 胶料;●—干法混炼胶料。

5.2 耐磨性能

一般而言,填充少量易分散炭黑时,CEC 的耐磨性能与干法混炼胶相当,而填充分散性较差的大比表面积和/或低结构炭黑时,CEC 的耐磨优势就表现出来,特别是在炭黑填充量较大的情况下。

图 8 所示为滑动比为 7% 时,用卡博特磨损试验机(蓝朋式)测定的炭黑 N134 填充量对胶料耐磨性能的影响。

图8 炭黑填充量对 CEC 和干法混炼胶耐磨性能的影响
填充的炭黑品种为炭黑 N134。

由图 8 可见,CEC 和干法混炼胶(用常用于胎面的 SMR20 制备)两者的磨耗指数都随炭黑填充量的增大而增大,待通过最大值后减小。高填充量时胶料的耐磨性能下降可能涉及多种机理,诸如含胶率降低、硬度迅速增大和耐疲劳性劣化,但炭黑分散性差却对耐磨性下降起着十分重要的作用。在高填充量下仍具有卓越分散性的 CEC 胶料的耐磨性比高填充量干法混炼胶好得多。同样是由于

填料分散性的改善,CEC工艺可以提高磨耗指数最大值并将适宜填充量提到更高的水平。

实际上,为了达到耐磨性能、抗湿滑性和其它性能的平衡,有些胶料,如胎面胶的硬度要被控制在一个相对较小的范围内。对于给定的炭黑,一般通过调整炭黑填充量和油的用量使胶料达到硬度要求。已经发现,保持硬度不变,耐磨性能作为填充剂和油用量的函数遵循不同的曲线。图9所示为滑动比为7%时,炭黑N234和油的用量对硬度为65度的胶料耐磨性能的影响。

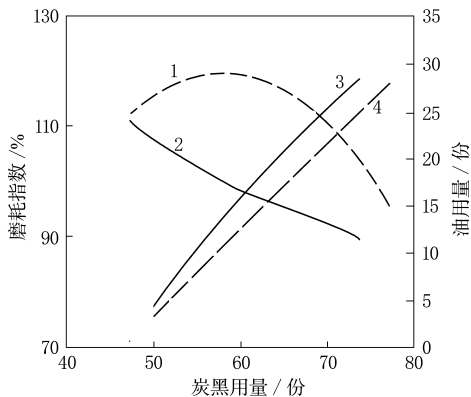


图9 炭黑和油对硬度为65度胶料耐磨性能的影响

1—CEC磨耗指数;2—干法混炼胶磨耗指数;3—干法混炼胶中油用量;4—CEC中油用量。所用炭黑为N234,油用量的变化是为了调整胶料硬度为65度。

由图9可见,干法混炼胶的磨耗指数无一例外地随炭黑和油用量的增大而下降,而CEC硫化胶的耐磨指数存在最大值。这是因为吸油对聚合物-填料相互作用有影响,而聚合物-填料相互作用是控制胶料耐磨性能最重要的参数之一。在干法混炼胶中,吸油会妨碍聚合物-填料间的相互作用;而在CEC中,由于聚合物链在炭黑表面上的吸附在凝固时就已经完成,因此CEC混炼过程中吸油对聚合物-填料间相互作用的影响就小得多。这一点可通过测评加油对结合橡胶含量的影响来证实。图10所示为不同油用量水平上CEC和干法混炼胶结合橡胶含量的差异。该结果由200组对比试验数据统计分析得出,每组试验都包括配方相同的一个CEC胶料和一个干法混炼胶料。对于所有含油和不含油胶料,CEC胶料中的结合橡胶含量都较高,而且油的含量越大,结合橡胶含量的差异越显著。

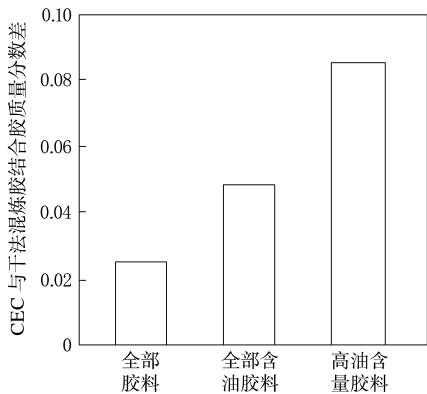


图10 加油对结合橡胶含量的影响

高油和炭黑填充量时CEC胶料耐磨性下降的主要原因是聚合物(硫化胶的基本成分)含量迅速减小。

5.3 高温下的动态滞后

CEC硫化胶最重要的特征之一是其高温(50~80℃)下较低的滞后损失。由于轮胎滚动阻力与胎面胶高温下滞后损失之间有很好的相关性,因此CEC有望具有较低的滚动阻力和较低的生热。

图11显示了通过应变扫描获得的胶料在60℃下的最大损耗因子($\tan\delta$)的统计性下降趋势。这组试验中包括了340个胶料,配方涉及比表面积为110~200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,DBP吸收值为52~116 $\text{mL} \cdot (100 \text{g})^{-1}$,用量为30~75份的8种炭黑和用量为0~30份的油。由图12可见,当相同配方的CEC和干法混炼胶逐对比较时,CEC硫化胶的 $\tan\delta$ 平均要低7%。针对含油(油用量5~30份)和高油(油用量10~30份)配方进行比较时,此数值分别提高到9%和11.5%。CEC胶料滞后损失小的主要原因是炭黑微观分散的改善,即填料网络化受到抑制。这一点可由佩恩(Payen)效应,即低应变振幅和高应变振幅下测得的动态模量的差异所证实。佩恩效应现已广泛地作为填料网络化的量度。前面提及的这340个胶料中,CEC硫化胶在0.1%和60%应变振幅下的佩恩效应比平均值低约9%(见图12),而且油含量越高,差别越大。

将胶料调整到同样硬度时,也观察到类似的结果。如图13所示,以填充炭黑N234的NR胶料为例,其滞后损失总是CEC胶料较低,而且填充剂和油的用量越大,越是如此。

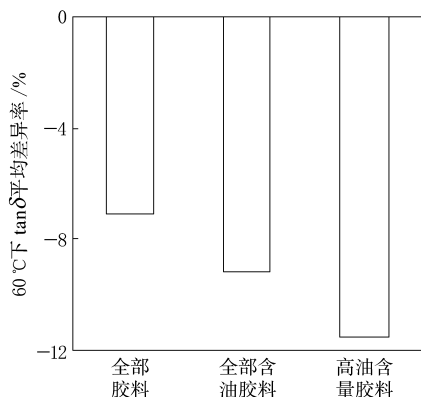


图 11 60℃时油对滞后性能的影响

$$\text{差异率} = \frac{\text{CEC 的 } \tan\delta - \text{干法混炼胶的 } \tan\delta}{\text{干法混炼胶的 } \tan\delta} \times 100\%.$$

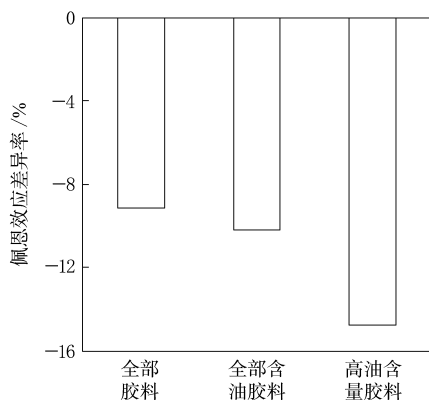


图 12 60℃时油对佩恩效应的影响

$$\text{差异率} = \frac{\text{CEC 的佩恩效应} - \text{干法混炼胶的佩恩效应}}{\text{干法混炼胶的佩恩效应}} \times 100\%.$$

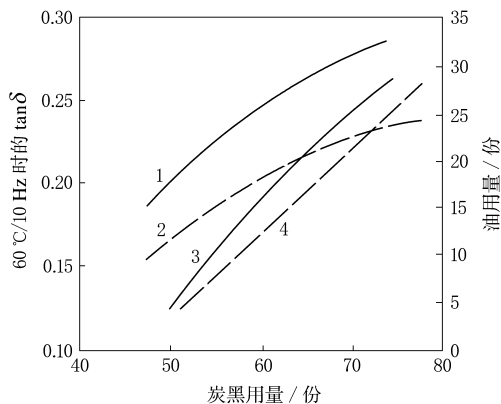


图 13 炭黑和油用量对固定硬度胶料滞后性能的影响

1—干法混炼胶的 $\tan\delta$; 2—CEC 的 $\tan\delta$; 3—干法混炼胶中油用量; 4—CEC 中油用量。填充的炭黑品种为 N234。

弹性与滞后试验结果是一致的。由图 14 可见, 针对一系列炭黑和填料用量, 用茨威克试验机测得的回弹值为 $\psi\phi$ ——所谓的填充界面面积参

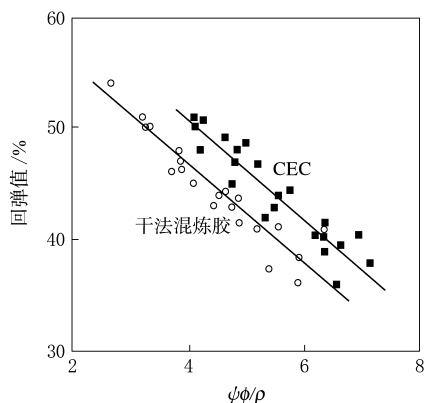


图 14 CEC 和干法混炼胶的回弹值对比

数的函数。此处 ψ 为界面面积, 其值等于 $\rho S\phi$, 其中 ρ 为填料的密度, S 为特征表面积, ϕ 为胶料中填料的体积分数。Caruthers, Cohen 和 Medalia 发现了 $\psi\phi$ 与滞后及弹性之间的相关性。如图 14 所示, 相同 $\psi\phi$ 值的 CEC 胶料的平均回弹值比常规干法混炼胶高 3%, 即相对高 5%~10%。

较高的回弹值和较低的滞后损失导致 CEC 胶料的生热较低。在与市售载重轮胎相当的 CEC 轮胎典型耐久性试验中, 采用与干法混炼胶类似的配方制备的 CEC 胎面胶的温升低 10℃, 耐久寿命高 17%。

5.4 耐切割性

在 6 层级的 6.90-9 锦纶轮胎和卡博特非公路装备模拟器上考察了 CEC 胶料的耐切割性能。该轮胎经胎面翻新, 翻新胶料中包含炭黑 N234, N220, N231 和 REGAL 660 [属 N220 系列, 比表面积为 $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 吸收值为 $52 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 的低结构炭黑]。通过考察轮胎在模拟器跑道上运行过程中因切割、脱屑、崩块和磨损造成的尺寸大于 3.2 mm 的缺陷数目来评定其切割等级, 结果如图 15 所示。与传统胶料相比, CEC 胶料的耐切割性能明显提高, 采用低结构炭黑时更是如此。一般低结构炭黑可赋予胶料更高的撕裂强度, 但在干法混炼胶料中由于其分散性很差, 这一优点被抵消掉了。干法混炼胶添加 REGAL 660 炭黑时, 其耐切割性甚至还不如添加炭黑 N231 的胶料, 但采用 CEC 工艺却可将该炭黑改善耐切割性方面的潜能充分发挥出来。

5.5 耐屈挠疲劳性能

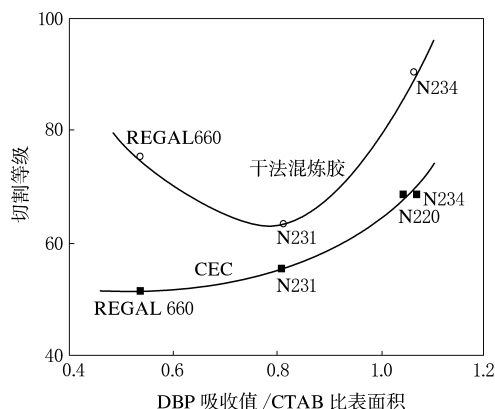


图 15 CEC 和干法混炼胶耐切割性对比

切割等级值越小,耐切割性越好。

主要凭借其中炭黑卓越的分散性,也许还因

为其生热较低,CEC 胶料的耐疲劳性能大大提高。与传统胶料相比,CEC 的平均压缩疲劳寿命提高 90% 以上,这一优点将大大提高某些橡胶制品,如减震制品、雨刷器、胶带及轮胎胎侧的使用寿命。

6 结语

卡博特弹性体复合材料(CEC)是第一种采用连续液相混炼工艺生产的 NR 填料母炼胶。该技术使环保、工艺简单、能耗低、劳动力消耗少成为可能。该工艺使填料的分散性上了一个台阶,使不依赖炭黑的形态而达到出色的分散成为可能。采用该工艺可以将橡胶中使用的炭黑的等级范围扩展到那些采用传统干法混炼工艺无法分散的高比表面积、低结构品种。正是由于炭黑在 CEC 胶料中具有卓越的分散性,因此 CEC 硫化胶的滞后、应力-应变、耐切割、耐屈挠疲劳和耐磨性都比干法混炼胶有了显著的提高。

(叶立林 高晓青摘译 黄向前校)

译自德国“Kautschuk Gummi Kunststoffe”,

2002,55(7-8)

我国轮胎模具清洗技术有待开发

中图分类号:X512 文献标识码:D

模具是轮胎硫化过程中所使用的重要工具,它的优劣直接影响轮胎外在质量甚至使用寿命及安全性。由于模具在使用过程中受到橡胶、配合剂以及硫化过程中所使用的脱模剂的综合沉积污染(主要污染物是硫化物、无机氧化物以及硅油和炭黑垢等),反复使用会形成一些花纹污染死区。因此,轮胎模具清洗技术的发展备受业界关注。

目前,我国一些小型轮胎生产企业所采用的清洗方法主要是化学清洗法,包括有机溶剂法、熔融法、酸洗法、碱洗法等。这些方法使用方便,费用低。但由于轮胎模具要求标准高,长期使用上述方法会造成模具腐蚀,从而直接影响产品的外观和质量。另一种被轮胎工业广泛采用的是机械清洗法(近几年国内上马的年产 30 万套全钢子午线轮胎也均采用此法清洗)。此法包括手工研磨、砂粒研磨等。机械清洗法避免了化学腐蚀,但在研磨过程中同样会对模具造成一些机械损伤,加

上清洗过程中需要反复装卸,存在劳动强度大、费时等缺点。

随着科技不断发展,低损伤型的超声波清洗和环保型激光清洗技术将给轮胎模具清洗业带来福音。但这些投资较高的技术能否被市场接受,还需经受考验。

(摘自《中国化工报》,2004-02-02)

2003 年我国累计销售汽车 439.08 万辆

中图分类号:U469.1/.791 文献标识码:D

据中国汽车工业协会消息,2003 年中国汽车产量达到 443.7 万辆,同比上升 35.20%;2003 年全年销售汽车 439.08 万辆,销产率达 98.87%。中国已经超过德国成为世界第四大汽车市场。在总产销量中,轿车生产 201.89 万辆,同比增长 83.25%;销售 197.16 万辆,同比增长 75.28%。

另外,2003 年中国共进口整车 15 万辆,零部件进口额为 130 亿美元。

(摘自《中国汽车报》,2004-01-20)