

使用合成白炭黑提高轮胎使用寿命

M. A. Ansarifar, R. Nijhawan

(Loughborough University, Malaysia)

中图分类号: TQ330.38; TQ336.1⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2004)07-0411-03

近年来人们非常关心废弃旧轮胎对环境的影响。减少废胎及其污染的一个途径是利用补强填料改善胎面耐久性和使用寿命。合成白炭黑有望成为炭黑的替代品。

对弹性体来说,“补强”一词被用来描述包含的第二固相在硫化胶中产生的物理作用。几十年来,补强填料,如炭黑、白炭黑和陶土,一直广泛地用于轮胎、管、带和发动机减震器等制品的胶料中,以改善橡胶制品的物理和力学性能,如耐切割性、撕裂性、疲劳性能和耐磨性能等。白炭黑与炭黑和陶土有相当大的区别。例如,炭黑表面具有酚、酮、乳醇和羧基等化学官能团,而沉淀法白炭黑表面具有硅烷和硅烷醇基团,它们是酸性的,能破坏促进剂,引起硫黄硫化体系的交联率下降。

制备沉淀法白炭黑的工艺有多种,例如,从水溶硅酸盐中沉淀,也可利用硅酸钠溶液和硫酸的化学反应。

由于这类填料的表面是极性和亲水的,因此有强烈的吸潮趋势。这类填料表面的吸水量控制了羟基的离子化,还造成降低硫化速度和延长硫化时间等不良影响。添加大量白炭黑时,胶料粘度急剧上升,给胶料加工性能带来负面影响,还造成加工设备过度磨损。研究表明,当在 NR 胶料中添加大量沉淀法白炭黑时,加入填料引起的胶料粘度上升主要归因于白炭黑之间强烈的相互作用。因此,在双官能有机硅烷发明前这类填料在胶料中的应用一直受到限制。

硅烷通过与硅烷醇基团反应降低了硅烷醇浓度。同时,白炭黑表面硅烷层的存在使剩余的硅烷醇不容易接近橡胶。此外,由于硅烷醇的数量减小,也减少了与橡胶接触的机会,这有助于减轻

白炭黑之间的相互作用,防止在胶料中形成填料聚集体。由于有了这些改进,白炭黑在轮胎中的应用增多了,据预测,到 2005 年将有 85% 的轿车轮胎含有白炭黑。

NR 胶料广泛用于制造轮胎的胎侧和胎面。轮胎的使用寿命和耐久性能在很大程度上取决于胎面材料的整体性能。在研究沉淀法白炭黑对 NR 硫化胶的补强效果之前,必须先评价受白炭黑和硅烷控制的加工性能,如门尼粘度、正硫化时间和硫化速度。这些性能最终要影响橡胶制品的质量和性能。测试含有不同用量白炭黑和 Si69、采用硫黄硫化体系的 NR 胶料所得结果表明,要优化前面所述的性能和控制原材料的成本,必须正确选择胶料中白炭黑与硅烷的配比。

1 实验

1.1 原材料和配方

测试了 15 个含普通促进剂/硫黄的 NR 胶料,硫黄与促进剂的比例约为 4.17 : 1,配方见表 1。这些胶料分别含有 10,30 或 60 份沉淀法白炭黑 VN3,硅烷用量为 0~10 份。硅烷品种为适用于硫黄硫化体系的 Si69。白炭黑使用前在 18 °C 和相对湿度为 76% 的环境中存放 8 个星期,含水率约为 0.057, pH 值为 5.9,平均粒径约为 19 nm。在添加到胶料中以前,将白炭黑置于 23 °C 的烧瓶中喷撒硅烷。所用生胶为 L 级标准马来西亚天然橡胶(SMR-L)。除生胶、白炭黑和硅烷外,还添加了一些其它配合剂。

1.2 混炼工艺

混炼采用具有啮合式转子的弗朗西期·肖 K1 密炼机。试验中用水冷却系统使转子和混炼

表 1 试验胶料配方

份

配合剂	配方编号														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
硅烷(Si69)	0	1	2	3	5	0	1.5	2.5	4	6	0	3	5	7	10
白炭黑(Ultrasil VN3)	10	10	10	10	10	30	30	30	30	30	60	60	60	60	60

注:基本配方为 NR(SMR-L) 100,硬脂酸 2,防老剂(Santoflex 13) 1,促进剂 CBS(Santocure) 0.6,硫黄 2.5,氧化锌 5。

室保持 40 ℃,使用 Chronos Richardson SOW 1000 软件控制混炼条件和储存数据。混炼室容积为 5.5 L,制备试验胶料所用填充因数为 0.5。典型混炼程序细节示于表 2。

表 2 添加 30 份白炭黑胶料的混炼条件

操作步骤	配方编号			
	6	7	8	9
一段混炼				
升压砑时间/s	~69	~26	~31	~16
添加配合剂	生胶、防老剂和硬脂酸			
降压砑				
混炼开始时胶料温度/℃	~61	42	~59	~55
混炼时间/s	~61	59	59	~59
混炼结束时胶料温度/℃	~81	75	~69	~57
二段混炼				
升压砑时间/s	56.5	39	~29	~58
添加配合剂	硅烷处理的白炭黑			
降压砑				
混炼开始时胶料温度/℃	~79	~57	60	~57
混炼时间/s	140	~138.5	139.5	~138.5
混炼结束时胶料温度/℃	~131	~127	~127	~125
三段混炼				
升压砑时间/s	~40.5	~19	~21	~32
添加配合剂	氧化锌、促进剂和硫黄			
降压砑				
混炼开始时胶料温度/℃	~111	~109	~108	~110
混炼时间/s	~38	~39	~38	37.5
混炼结束时胶料温度/℃	~127	123.5	~125	~122

注:压砑压力为 0.3 MPa,转子转速为 45 r·min⁻¹;10 号配方无混炼数据。

1.3 试验程序

使用单速旋转门尼粘度计测量胶料在 100 ℃下的门尼粘度[ML(1+4)]。用振荡圆盘硫化仪在(140±2) ℃下测量正硫化时间 t_{95} ,硫化仪摆角为±3°,频率为 1.7 Hz,程序如英国标准 BS 1673 中 108 篇所述。硫化速度与硫化曲线陡峭区硫化速度的平均斜率成正比,用英国标准 BS 903:A60 篇:60.19 节中给出的表达式计算。试验结果汇总于表 3。

2 结果与讨论

图 1 示出不同硅烷用量胶料的门尼粘度。当添加 7 份硅烷时,含 60 份白炭黑胶料的门尼粘度从 234 降至 121 个单位,几乎下降一半。当硅烷用量增至 10 份时,门尼粘度仍保持不变。同样,当硅烷用量仅为 1.5 份时,含 30 份白炭黑胶料的门尼粘度从 129 降至 100 个单位。值得指出的是,将硅烷用量提高到 6 份,对门尼粘度测量结果似乎没有多大影响,仅稍稍下降到 91 个单位。令人感兴趣的是将含 10 份白炭黑胶料中的硅烷用量提高到 2 份对胶料粘度几乎没有影响,仍然保持在 80 个单位。图 1 还表明,当这种胶料中的硅烷用量增大 3 份达到 5 份时,其门尼粘度仅下降 10 个单位,达到 70 个单位左右。

图2(原文缺图2——译者注)示出了正硫化

表 3 100 ℃下门尼粘度测量和 140 ℃下硫化仪试验结果

项 目	配方编号														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
门尼粘度[ML(1+4)															
100 ℃]	80	82	80	77	71	129	100	98	95	1	234	175	146	121	119
振荡圆盘硫化仪试验结果															
M_L /(dN·m)	22.5	22	20	20.5	17	33	28	28	27	25	64	43	34	30	31
M_H /(dN·m)	55	57	57	60	55	56	53	64	69	73	81	92	86	99	102
t_{s2} /min	26.5	23	21	18	18.5	9	18	15	15	14	34	7.5	10.2	12.3	14.4
t_{95} /min	52	49	48	47	58	168	130	90	74	71	178	115	105	82	95
硫化速度指数/min ⁻¹	3.92	3.85	3.70	3.45	2.53	0.63	0.89	1.33	1.70	1.75	0.69	0.93	1.05	1.43	1.24

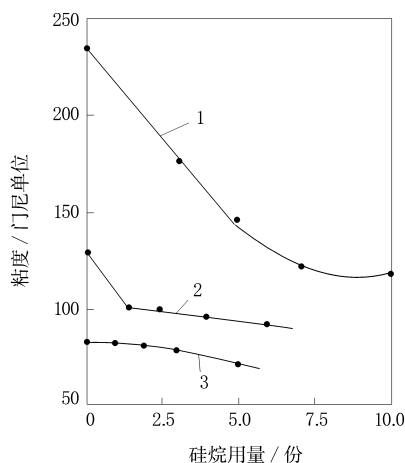


图 1 不同用量白炭黑胶料的粘度与硅烷用量的关系

白炭黑用量:1—60 份;2—30 份;3—10 份。

时间与硅烷用量的关系。胶料的硫化时间受到硅烷用量的影响。当添加 7 份硅烷时,含 60 份白炭黑胶料的硫化时间从 178 min 缩短至 82 min,但是当再增加 3 份硅烷使硅烷用量达到 10 份时,硫化时间延长至 95 min。含 30 份白炭黑的胶料也有类似趋势,当加入 4 份硅烷时,硫化时间从 168 min 缩短至 74 min。进一步将硅烷用量增加到 6 份似乎对胶料硫化时间没有多大好处,硫化时间保持在约 71 min。图 2 还显示,添加 3 份硅烷仅使含 10 份白炭黑胶料的硫化时间从 52 min 缩短至 47 min。该胶料中的硅烷用量再增至 5 份对其硫化时间产生了不利影响,使硫化时间延长至 58 min,增加约 11 min。

硫化速度指数为橡胶硫化速度的一个量度(见图 3),添加 7 份硅烷后,含 60 份白炭黑胶料的硫化速度指数从 0.69 min^{-1} 增大到 1.43 min^{-1} ,表明胶料硫化反应速度显著加快。但是,硅烷用量增大 3 份达到 10 份以后,硫化速度没有多大变化。添加 4 份硅烷的含 30 份白炭黑胶料也有类似行为,尽管这种胶料硫化速度提高的幅度更大,硫化速度指数由 0.63 min^{-1} 增至 1.71 min^{-1} ,但再将硅烷用量增至 6 份后,其硫化速度指数仍停留在此水平。与之不同,当在含 10 份白炭黑胶料中添加硅烷并将硅烷用量逐渐增大到 5 份时,硫化速度显著降低,硫化

速度指数从 3.92 min^{-1} 降至约 2.53 min^{-1} 。值得指出的是含 30 和 60 份白炭黑而不含硅烷胶料的硫化反应速度几乎相同,其硫化速度指数分别为 0.63 和 0.69 min^{-1} 。

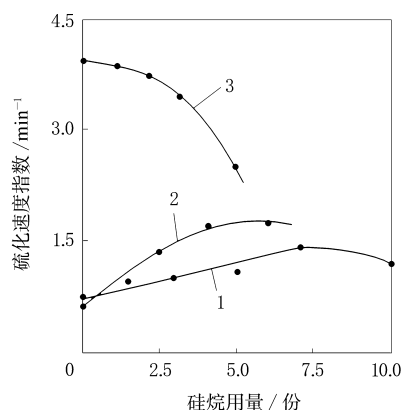


图 3 硫化速度指数与硅烷用量的关系

注同图 1。

3 结语

本研究得出以下结论:

- 当分别添加 1.5 和 7 份硅烷时,含 30 和 60 份白炭黑胶料的门尼粘度降至最低,添加硅烷和将硅烷用量逐渐增大到 5 份对含 10 份白炭黑胶料的粘度没有好处;
 - 当分别添加 4 和 7 份硅烷时,含 30 和 60 份白炭黑胶料的正硫化时间降到最低值,而在 10 份白炭黑胶料中添加 5 份硅烷对其正硫化时间几乎没有好处;
 - 当分别添加 4 和 7 份硅烷时,含有 30 和 60 份白炭黑胶料的硫化速度提高到最大值,而在含有 10 份白炭黑胶料中添加硅烷并将硅烷用量逐渐加大到 5 份对胶料硫化速度有不利影响。
- 总之,在使用沉淀法白炭黑补强 NR 胶料时,必须添加硅烷改善加工性能。为了优化性能,必须根据胶料中白炭黑的用量适当选择硅烷和白炭黑配比。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International
2002”, P12~14