

白炭黑胎面胶的新一代硅烷偶联剂

P. G. Joshi, R. J. Cruse, R. J. Pickwell, K. J. Weller, M. H. Hofstetter,
E. R. Pohl, M. F. Stout, F. D. Osterholtz
(QSi Specialties 公司)

中图分类号: TQ330.38+7

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2005)02-0096-08

填充白炭黑的低滚动阻力轮胎的开发不断获得新进展。与填充普通炭黑的轮胎相比,白炭黑轮胎不仅降低了油耗,而且具有优异的牵引性能和与后者相当的磨耗寿命。高分散性白炭黑和多硫化双-烷氧基硅烷的发展使高填充白炭黑轮胎商品化获得重大突破。炭黑胶料和白炭黑-硅烷胶料的能耗散机理差异很大,因此其磨耗机理不同。为了补偿和保持轮胎的高耐磨性能,必须调整配方,例如用 S-SBR/BR 替代 E-SBR。为了最大限度地发挥白炭黑-硅烷胶料的优势(低油耗、高耐滑和耐磨性),白炭黑轮胎胶料必须采用多段辅助混炼工艺制备混炼胶。白炭黑表面的性质和所用多官能有机硅烷的反应性决定了必须采用多段混炼。目前白炭黑胶料使用双-烷氧多硫化硅烷(TESPT 和 TESPД),需要一段以上的辅助混炼。在各段混炼之间,必须使胶料冷却,以获得所要求的性能。采用这种工艺加工白炭黑轮胎胶料的主要缺点是使最终成品的制造成本大幅度增加。

在炭黑胶料中,炭黑粒子和橡胶链之间的物理-化学作用产生了触变——一种本质上可逆的动力学现象。当施加应变时,有的橡胶链从炭黑表面脱开,然后又重新键合。这种现象的强度和可逆性可以改善胎面胶料的耐磨性能,而这种炭黑结合胶的键裂也是炭黑胶料产生滞后的主要原因。此外,在橡胶本体和链自由端也会产生部分耗散。在白炭黑体系中,结合胶要少得多,而白炭黑-白炭黑之间的相互作用是造成触变的主要原因,它们使白炭黑形成聚集体和附聚体,橡胶包夹在白炭黑微区内,成为“吸附胶”。此外,白炭黑之

间的相互作用导致填料在橡胶基质中分散差,加上结合胶含量小,致使补强和耐磨性能很差。由于填料-填料之间的相互作用以及它们在橡胶中的几何非线性,因此胶料滞后损失也增大。

多官能有机硅烷与白炭黑表面以及橡胶的有效结合和反应提高了填料的分散性,降低了胶料的滞后损失。众所周知,巯基硅烷,例如 γ -巯基丙基四乙氧基硅烷可促进填料与橡胶结合,使填料具有良好的补强性能。但是,这些硅烷上的巯基(—SH)非常活泼,容易引起胶料早期焦烧,使其无法用于普通轮胎制造。采用多硫化硅烷(即 TESPT 以及最近出现的 TESPД)与高分散性白炭黑提供了构筑低滞后白炭黑-硅烷胶料微观结构的新途径。这类硅烷赋予了白炭黑良好的补强性能,而且保证了较充分的加工余地。补强效果取决于多硫化硅烷中的平均硫原子数和胶料混炼温度。在较高的混炼温度下,这类多硫化硅烷可以释放出硫,从而产生某种程度交联,导致胶料粘度增大。从这些胶料的小应变非线性行为可以看出,必须用一段以上的辅助混炼混入多硫化硅烷(TESPT 和 TESPД),而且在每段混炼之间都要冷却胶料。此外,如果在高于 160 °C 的温度下进行混炼,则含多硫化硅烷的胶料将开始早期硫化。由于多硫化硅烷偶联剂具有这些局限性,因此需要采用多官能有机硅烷来减少辅助混炼的段数,同时改善胶料的加工性能和胎面胶的使用性能。

NXT 硅烷是一种如图 1 所示的硫代羧基硅烷,它是为高填充白炭黑胶料而设计的。

这种硅烷是一种封闭的巯基硅烷,其中辛酰基封闭了分子的巯基硅烷部分。巯基被封闭导致

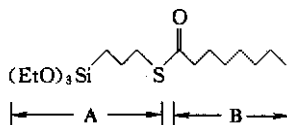


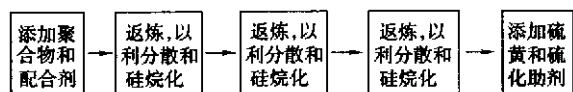
图 1 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷

A—巯基硅烷部分;B—辛酰基。

加工过程中硅烷与橡胶的反应活性较低。这种封闭还有利于高温混炼,可避免粘度增大或发生早期硫化。在辅助混炼的开始阶段,NXT 硅烷与白炭黑粒子反应。随着硅烷与白炭黑表面硅烷醇的反应,白炭黑粒子的亲水性下降。白炭黑表面硅烷醇浓度低,聚集体之间的氢键数减少,因而白炭黑形成附聚体的能力下降。当白炭黑聚集体和附聚体在辅助混炼过程中破裂并分散到胶料中时,硅烷的辛酰基通过位阻效应防止聚集体重新附聚。然后 NXT 硅烷脱去辛酰基封闭基团(混炼将要结束时和硫化过程中),产生迅速与橡胶结合的巯基硅烷。由于结构和在白炭黑胶料中的加工特性,NXT 硅烷需要的混炼段比 TESPT 和 TESPD 等普通硅烷少。在典型轿车轮胎胎面胶中使用 NXT 硅烷进行了广泛的试验,证实了这种硅烷在加工性能和使用性能方面的优势。

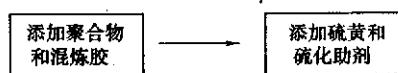
(1) 加工成本

图 2 示出了普通多硫化硅烷与新型 NXT 硅烷混炼的差别。



需要增加两段或两段以上混炼

(a) 多硫化硅烷白炭黑轮胎胎面胶



(b) NXT 硅烷白炭黑轮胎胎面胶

图 2 多硫化硅烷与 NXT 硅烷白炭黑胶料的混炼步骤

在白炭黑胶料混炼过程中,一般第 1 段混炼就加入白炭黑和硅烷。在此段混炼中,高粘度和强剪切场有利于填料在橡胶基质中的分散。然后将橡胶-白炭黑混炼胶保持在较高温度的动态条件下,以使硅烷与白炭黑发生反应。由于多硫化官能团稳定性不同,硅烷只能经受一定的高温,超过此温度就将释放硫。如果混炼温度超过了阈值,硅烷会在混炼中释放硫导致交联,进而造成焦

烧。由于这一局限性, S_4 (TESPT) 和 S_2 (TESPD) 硅烷需要多段返炼,以提高分散度和使白炭黑表面硅烷化,避免释放硫和引起焦烧。NXT 硅烷与之不同,仅有一个被辛酰基封闭的硫原子,从而赋予了 NXT 硅烷在高温下必要的稳定性和憎水性,因而能很快实现白炭黑与聚合物之间的相容。NXT 硅烷结构上的这些优点可用于减少辅助混炼的段数,而且允许采用比普通多硫化硅烷高的硅烷化温度。因此,NXT 硅烷取消了多段返炼以及中间的冷却过程。

(2) 滚动阻力

由于用于白炭黑胶料中具有优异的混炼行为及硫化前的憎水性,NXT 硅烷胶料大幅度降低了小应变非线性($\Delta G'$),在 0~25% 应变范围内 $\tan\delta$ 最大值极小。根据这些性能可以预测 NXT 硅烷胶料的滚动阻力比多硫化硅烷胶料低。

(3) 门尼粘度和焦烧

多硫化硅烷胶料的最终粘度较高,因为这种硅烷未发生水解,有效地凝缩在白炭黑表面上。随着分子中硫原子数增大,加工温度越高,通过释放硫提高粘度的幅度越大,胶料也越容易焦烧。

而 NXT 硅烷胶料中白炭黑附聚体分散效率较高,因此大大降低了胶料的门尼粘度。同时 NXT 硅烷胶料可以在较高温度下加工,而不提高门尼粘度。由于具有这些特点,NXT 硅烷扩大了多硫化硅烷的狭窄加工窗口。

(4) 优异的低温粘弹性

轮胎在干、湿和雪路面上的牵引性能受到材料和设计等多重因素的控制。由于路面的微观粗糙度,与路面接触的橡胶经受一定频率范围的变形。根据不同条件下橡胶的滑动速度和路面粗糙度的变化,估算的湿牵引性频率在 100 Hz~1 MHz 范围内。胎面胶的准稳态温度随接触的性质而变化。给定频率和温度关系,应用热流变叠加原理(WLF 方程式),可以估算湿牵引的温度范围。在 10 Hz 参考频率下测量时,估计由滞后损失测定的湿牵引性能发生在 $-15 \sim +5$ °C 范围内。

白炭黑填充量和白炭黑表面特性导致体系发生触变。图 3 示出了典型炭黑或白炭黑填充体系中的粘弹和触变分离的光谱响应。实际上,它们

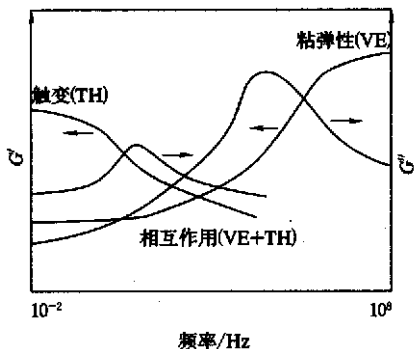


图3 对松弛光谱的贡献

是混合的,两者偶合程度取决于填料品种及其表面特性。触变和粘弹响应的叠加会导致玻璃化峰后耗散行为的改变。硅烷在控制这种改变中起到重要作用,因而改善了胎面胶的抗湿滑性能。

NXT 硅烷起到有效的疏水剂作用,有助于白炭黑附聚体的分离和分散,因而释放了吸附胶,抑制了高温下的触变,使低温下的滞后损失增大。使用普通多硫化硅烷时观察到类似效应,但使用 NXT 硅烷时这一效应得到增强。根据特定 S-SBR/BR 并用胶玻璃化峰的位置及其峰后行为, NXT 硅烷有潜力改善湿、雪路面牵引性能。

(5) 良好的偶联性能

轮胎磨损是一个涉及到许多微观结构特点的复杂过程。图4示出了一种典型填充胶料的某些结构特点和随机轮胎磨损的裂口增长机理。SBR/BR 并用的介质能非常有效地耗散开裂能量。在热塑性材料中,当无机填料与聚合物之间缺乏相容性时,发生一种称之为“空穴”,即界面断裂的现象。如果是白炭黑填充胶料涉及断键,即类似橡胶与白炭黑交联键断开可能引起界面破坏。

NXT 硅烷中的封闭辛酰基有利于加工,而在

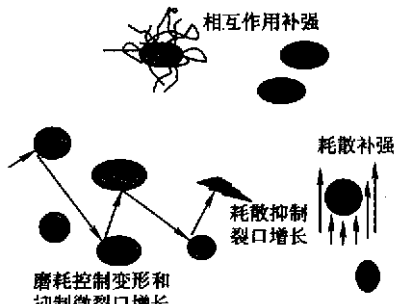


图4 补强特点和机理示意

硫化条件下可以解除封闭。NXT 硅烷解除封闭

或偶联机理取决于某些助剂的存在以及与之反应的 SBR 性质等因素。不加助剂,使用 NXT 硅烷的补强效果与多硫化硅烷(TESPT 和 TESP)相当。

(6) 静态和动态硬度

在胶料中同时使用高表面积沉淀法白炭黑和偶联剂时,胶料具有高耐磨性能,但硬度较低。一些研究结论怀疑,当定伸应力/硬度比值恢复到普通水平时,牵引性能将下降。影响硬度(或定伸应力)的胎面胶配方组分包括:

- 白炭黑和炭黑——通过形成填料-填料网络和定伸应力流体动力学作用影响硬度。
- 油——通过增塑作用影响硬度。
- 硫黄和/或促进剂——通过改变交联密度影响硬度。

硅烷偶联剂促进了白炭黑附聚体的分裂,从而降低了白炭黑胶料的滞后损失。但它以降低定伸应力为代价。NXT 硅烷提高分散度和憎水化的效应大于多硫化硅烷。因此,用 NXT 硅烷制备的胶料的硬度低于用多硫化硅烷制备的胶料。如果需要改善填料分散性和胶料滞后损失,添加 NXT 硅烷不可避免地要使硬度降低。但是,通过调整配方可将 NXT 硅烷胶料的硬度提高到接近普通多硫化硅烷胶料的水平。

1 实验

表1示出了白炭黑混炼胶的典型配方。混炼在具有切向转子的 1.6 L B 型本伯里密炼机中进行。选择 Silquest A-1289 (TESPT) 硅烷和 Silquest A-1589 (TESPD) 硅烷为对比硅烷。调整硅烷用量,以便胶料中含有相等摩尔分数的硅。

对比硅烷 Silquest A-1289 和 Silquest A-1589 采用两个辅助混炼段混入,两段辅助混炼之间需冷却停放。含 NXT 硅烷胶料采用一段混炼,没有中间冷却停放段。当白炭黑、硅烷和油混入胶料后,提高转子转速,以达到理想的硅烷化温度。然后混炼胶保持该温度 8 min。多硫化硅烷在硅烷化混炼段前需要设置冷却停放段(有时需要多段冷却停放),而 NXT 硅烷不需要此冷却停放段。其混炼程序如下。

表1 NXT 硅烷胶料配方组成

份

组 分	用量
S-SBR Buna VSL 5525-1(拜耳公司)	103.2
BR Budene 1207(固特异公司)	25
白炭黑 Zeosil 1165MP(罗地亚公司)	80
Silquest A-1289 硅烷,Silquest A-1589 硅烷 或 NXT 硅烷(Crompton/OSi Specialties)	变量
油 Sundex 8125(Sun Oil)	5
氧化锌 Kadox 720C(Zinc Corp.)	2.5
硬脂酸 Industrene R(Crompton)	1
防老剂 6PPD Flexzone 7P(Crompton/Uniroyal Chemical)	2
石蜡 Sunproof Improved(Crompton/Uniroyal Chemical)	1.5
终炼胶配合剂	
硫黄 Rubbermakers Sulfur 104(Harwick)	1.4
促进剂 CBS Delac S(Crompton/Uniroyal Chemical)	1.7
促进剂 DPG(Crompton/Uniroyal Chemical)	2

(1)两段混炼法

第 1 段本伯里混炼(25 ℃水冷却,填充因数 0.72):

步骤	程序
1	加聚合物,RDM(降压砗混炼)30 s,转子转速为 117 r·min ⁻¹ ;
2	加 1/2 白炭黑,所有硅烷,RDM 30 s;
3	加另 1/2 白炭黑和油,RDM 30 s;
4	清扫,RDM 20 s;
5	清扫,RDM 20 s;
6	清扫,以较高转速 RDM,至 160 或 170 ℃(约 1 min),第 1 段混炼总时间约 5~6 min;
7	排料,在 50~60 ℃开炼机上压片,冷却至 60 ℃以下。

第 2 段本伯里混炼:

步骤	程序
1	加第 1 段混炼胶,RDM 30 s,转子转速为 117 r·min ⁻¹ ;
2	加剩余配合剂,RDM 30 s;
3	清扫,提高转速 RDM,至温度 160 或 170 ℃(约 2 min);
4	改变转速保持 160 或 170 ℃ 8 min,第 2 段混炼总时间约 11~12 min;
5	排料,在 50~60 ℃开炼机上压片,冷却。

(2)一段混炼法

完成两段混炼法的第 1 段混炼步骤 4 后立即进行第 2 段混炼的步骤 2,把第 1 段和第 2 段混炼结合起来,取消中间冷却停放步骤。

终炼:将硫黄和促进剂在 50~60 ℃开炼机上加入上述母炼胶。

按 ASTM 标准进行硫化和测试,小应变动态性能测试在流变动态分析仪上进行。使用 MTS 试验机进行大应变动态力学性能测试。大应变动态性能测量结果有效地区分了填充交联胶料中的结构效应和网络效应。该方法可以提供有关硅烷交联行为的有用信息。

①胶料试验标准

- 门尼粘度和焦烧:ASTM D 1646;
- 振荡圆盘硫化仪:ASTM D 2084;
- 试样硫化:ASTM D 3182;
- 应力-应变性能:ASTM D 412;
- 生热:ASTM D 623。

②动态力学试验

- 佩恩效应应变范围:0.01%~25%剪切应变幅度,10 Hz,60 ℃;
- 曲线特性: G'_c (初始值), $\Delta G'$, G''_{max} , $\tan\delta_{max}$;
- 大应变动态滞后:35% DSA(动态应变幅度),60 ℃,15 min 后测量 $\tan\delta$;
- 温度范围:-70~+80 ℃,1% DSA。

2 结果与讨论

2.1 实验室评价

表 2 示出了含 Silquest A-1289 硅烷、Silquest A-1589 硅烷和 NXT 硅烷 SBR/BR 胶料的实验室评价数据。

含多硫化硅烷的胶料采用两个辅助混炼段,含 NXT 硅烷胶料采用一个辅助混炼段混炼。尽管 NXT 硅烷的硅烷化温度较高,但其焦烧安全性优于对比硅烷。由于分散较好,而且白炭黑表面随后实现了憎水化,因此含 NXT 硅烷胶料门尼粘度较低,动态性能较好。采用 NXT 硅烷,小应变下的非线性(表征白炭黑分散程度—— $\Delta G'$)下降和 $\tan\delta$ 值减小。这些性能的改善表明用 NXT 硅烷制造的胎面胶将具有较低的滚动阻力。可能是由于 NXT 硅烷胶料的交联密度较低,硫

表 2 含不同硅烷胶料的性能对比

项 目	硅烷种类		
	Silquest A-1289	Silquest A-1589	NXT
硅烷用量/份	7	6.2	9.7
混炼段数	2	2	1
反应温度/℃	160	160	170
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	69	65	52
门尼焦烧(135℃)			
M_V	33.9	28.6	23.5
t_3 (MS1+)/min	8.3	11.3	13.0
t_{18} (MS1+)/min	11.2	14.6	17.2
硫化仪数据(149℃)			
M_L /(dN·m)	10.90	9.30	7.10
M_H /(dN·m)	33.60	29.90	27.90
t_{s1} /min	5.0	5.6	7.6
t_{90} /min	20.2	17.1	15.1
硫化胶动态性能[60℃,简单 剪切——非线性(0~10%)]			
G'_c /MPa	2.30	2.70	1.46
$\Delta G'$ /MPa	0.860	1.260	0.345
G'_{max} /MPa	0.253	0.355	0.143
$\tan\delta_{max}$	0.154	0.198	0.113
大应变滞后			
$\tan\delta$ (动态应变幅度为35%)	0.126	0.159	0.099
硫化胶物理性能(25℃)			
邵尔 A 型硬度/度	59	59	53
25%定伸应力/MPa	0.89	0.83	0.78
100%定伸应力/MPa	2.23	1.72	1.69
300%定伸应力/MPa	14.38	9.64	10.20
$A^{1)}$	6.45	5.60	6.04
拉伸强度/MPa	22.83	23.94	24.08
拉伸伸长率/%	415	531	536
DIN 磨耗量/mm ³	108	116	112

注:1)A 为 300%定伸应力与 100%定伸应力的比值。

化结束时平衡转矩($M_H - M_L$)比比硅烷胶料低。NXT 硅烷胶料用 A 表征的补强指数高于 Silquest A-1589 硅烷胶料,低于 Silquest A-1289 硅烷胶料。图 5 表明,NXT 硅烷胶料的滞后比 Silquest A-1589 胶料低 40%。图 6 所示是 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线。与含多硫化硅烷胶料相比,在 5℃到玻璃化温度的范围内,NXT 硅烷胶料的 $\tan\delta$ 值均较大。大 $\tan\delta$ 值预示着可改善湿、雪路面牵引性。

由于这些特点,NXT 硅烷使某些普通组合性能发生了变化,即降低了静态硬度(邵尔 A 型)和动态硬度(G')。解决这一问题的直接方法是防止 NXT 硅烷将白炭黑解附聚,但这样会失去 NXT 硅烷滞后性能方面的优点。其它可以提高硬度的

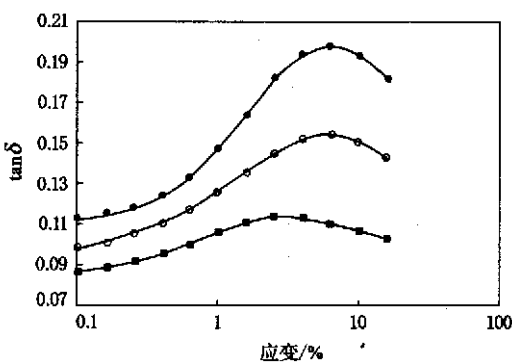


图 5 不同硅烷胶料的 $\tan\delta$ -应变关系曲线

●—Silquest A-1589 硅烷;○—Silquest A-1289 硅烷;
■—NXT 硅烷。简单剪切,60℃,10 Hz。

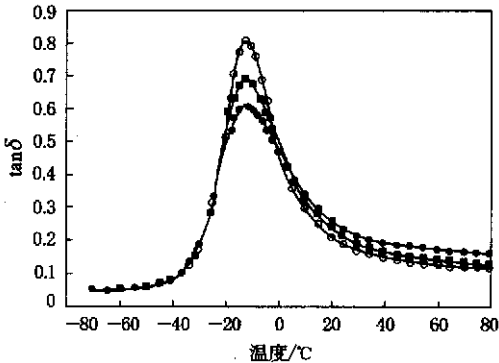


图 6 不同硅烷胶料的 $\tan\delta$ -温度关系曲线

●—Silquest A-1589 硅烷;■—Silquest A-1289 硅烷;
○—NXT 硅烷。10 Hz,1%动态应变幅度。

配方变化包括少量减小油用量、增大炭黑用量和调整交联密度等。要实现上述目标,必须很好地掌握这些组分的最佳用量。还有一些其它调整硬度的方法。另外,与多硫化硅烷相比,NXT 硅烷缺少多余的硫黄,可能需将交联度调整至最佳水平。在终炼时,可以添加少量硫黄或适宜的促进剂,以获得最佳交联度。从表 2 可以看出,NXT 硅烷在胶料中的偶联强度高于 Silquest A-1589 硅烷,但低于 Silquest A-1289 硅烷。

NXT 硅烷中的辛酰基预期在硫化条件下解封闭,这将影响橡胶-白炭黑界面上的偶联强度。偶联强度会因胶料的组分和化学结构不同而变化。当偶联不充分时,可以使用某些助剂改善 NXT 硅烷的偶联效果。

2.2 偶联效果

图 7 示出了整个应变范围内含 Silquest A-1289 硅烷和 NXT 硅烷胶料的定伸应力,它综合

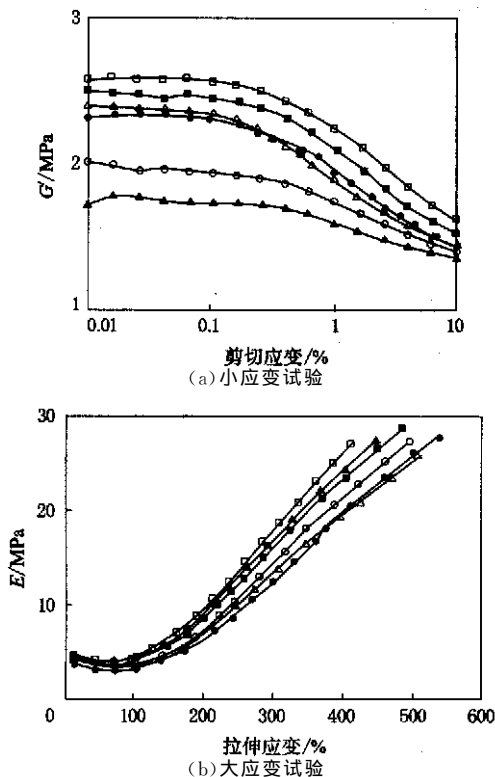


图 7 助剂对 NXT 硅烷的偶联强度的影响

□—Silquest A-1289 硅烷(7 份); ●—NXT 硅烷(5.8 份);
 ■—NXT 硅烷(5.8 份)+4 份助剂; ○—NXT 硅烷
 (7.8 份)+2 份助剂; △—NXT 硅烷(9.7 份);
 ▲—NXT 硅烷(9.7 份)+4 份助剂。

了两个独立试验——小应变试验和大应变试验的结果。小应变试验结果是在简单剪切条件下的动态测量结果;大应变试验结果是准稳态拉伸试验获得的结果。由试验结果可以看出,在含 NXT 硅烷胶料中添加适宜的助剂可以改善胶料的偶联强度和定伸应力。选择适宜的助剂可以把偶联强度提高到含 Silquest A-1289 硅烷胶料的水平。后面将详细讨论胶料的 NXT 硅烷用量。但图 7 表明,有可能将胶料配方中 NXT 硅烷用量减至接近 Silquest A-1289 硅烷的水平。在拉伸试验中,综合了白炭黑结构和交联网络的作用。这一方法可能会导致测量橡胶-白炭黑界面偶联强度时结果分散。

为了证实提高了偶联强度,设计了另一个试验测试大动态应变下的补强性能。图 8 示出了含 Silquest A-1289 硅烷和 NXT 硅烷胶料在大动态

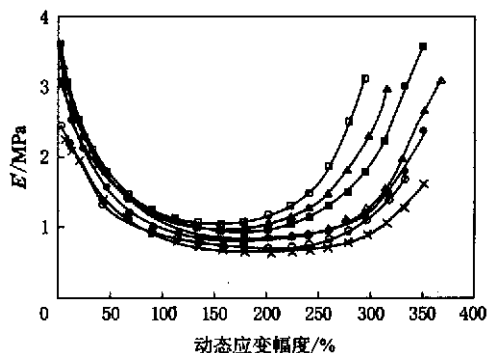


图 8 含 NXT 硅烷胶料高应变动态测量结果

□—Silquest A-1289 硅烷; ○—Silquest A-1589 硅烷(1#);
 ×—Silquest A-1589 硅烷(2#); ●, ■, △和 ▲同图 7。

应变范围简单拉伸下的动态试验结果。这一试验可以测量填充体系中真实的橡胶弹性效应。一种助剂提高了含 NXT 硅烷胶料在高应变条件下模量增大率。含 NXT 硅烷胶料添加助剂后,偶联强度优于 Silquest A-1589(S_2) 硅烷胶料,接近补强效果最好的含 Silquest A-1289(S_4) 胶料。

2.3 添加量优化

为确定填充 80 份白炭黑胶料中 NXT 硅烷的最佳用量,进行了硅烷添加量的研究。试验结果如图 9 和表 3 所示。由试验结果可以看出,在硅烷中硅摩尔分数在 0.5~0.6 范围内,含 NXT 硅烷胶料的动态性能优于含 Silquest A-1289(S_4) 和 Silquest A-1589(S_2) 硅烷胶料。在该范围内,配方中的 7 份 Silquest A-1289 硅烷相当于 4.9~5.8 份 NXT 硅烷。但是,为了获得最

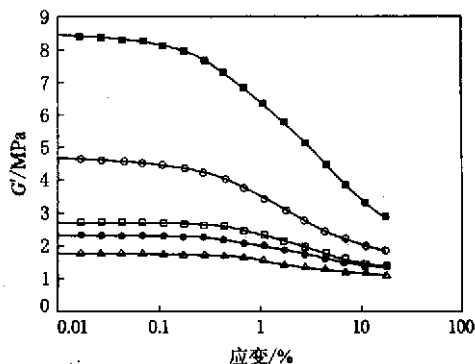


图 9 硅烷用量对含 NXT 硅烷胶料偶联强度的影响(原图如此)

■—无硅烷; ○—NXT 硅烷(摩尔分数为 0.2); □—Silquest
 A-1589 硅烷; ●—Silquest A-1289 硅烷;
 △—NXT 硅烷(摩尔分数为 0.8)。

表 3 硅烷用量对含 NXT 硅烷胶料性能影响的试验结果

项 目	硅烷种类及用量(摩尔分数)					
	无硅烷	NXT 硅烷	NXT 硅烷	NXT 硅烷	NXT 硅烷	NXT 硅烷
		3.9 份(0.4)	6.8 份(0.7)	7.8 份(0.8)	8.7 份(0.9)	9.7 份(1)
状态	典型	商品化	商品化	商品化	商品化	商品化
混炼段数	1	1	1	1	1	1
反应温度/℃	160	170	170	170	170	170
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	116	61	57	55	53	52
门尼焦烧(135 ℃)						
M_V	62.3	28.5	25.5	24.2	23.2	23.5
t_3 (MS1+)/min	8.3	11.4	13.2	14.3	13.3	13.0
t_{18} (MS1+)/min	10.1	15.3	17.4	18.5	17.6	17.2
硫化仪数据(149 ℃)						
M_L /(dN·m)		8.30	7.40	7.40	7.30	7.10
M_H /(dN·m)	45.30	25.30	26.00	27.20	27.80	27.90
t_{s1} /min		6.2	8.1	8.3	8.1	7.6
t_{90} /min	17.5	25.3	19.3	18.1	16.1	15.1
硫化胶动态性能[60 ℃,简单剪切——非线性(0~10%)]						
G'_c /MPa	8.30	2.24	1.75	1.74	1.62	1.46
$\Delta G'$ /MPa	5.00	0.87	0.56	0.55	0.48	0.35
G''_{max} /MPa	1.140	0.278	0.192	0.179	0.158	0.143
$\tan\delta_{max}$	0.230	0.164	0.140	0.130	0.118	0.113
大应变滞后						
$\tan\delta$ (动态应变幅度为 35%)	0.215	0.146	0.118	0.109	0.101	0.099
硫化胶物理性能(25 ℃)						
邵尔 A 型硬度/度	64	54	52	52	52	53
25%定伸应力/MPa		0.76	0.77	0.79	0.77	0.78
100%定伸应力/MPa	2.10	1.51	1.61	1.71	1.68	1.69
300%定伸应力/MPa	3.00	7.85	9.34	10.23	10.17	10.20
$A^{1)}$	1.40	5.20	5.80	5.98	6.05	6.04
拉伸强度/MPa	11.70	21.62	22.36	22.92	22.56	24.08
拉伸伸长率/%	900	559	518	513	505	536

注:1)同表 2。

大偶联强度,必须使用硅摩尔分数为 0.8~0.9 的 NXT 硅烷,相当于本研究配方中的 7.8~8.7 份。进行硅烷用量优化研究中未加助剂,加入适当助剂,可以进一步减小 NXT 硅烷用量。

2.4 硬度/定伸应力控制

炭黑和围绕炭黑表面结合胶形成的结构为系统提供了必要的补强和刚度(如图 10 所示)。

网络的触变可能更有利于低应变区的硬度/定伸应力,而结合胶提供了高应变区的补强。尽管如此,流体动力学的相互作用也使定伸应力得到提高。如果用白炭黑替代炭黑(不加偶联剂),由于极度的触变效应,以缺乏分散或补强为代价,系统的硬度将非常高。加入偶联剂消除或减轻了网络效应,导致低应变区定伸应力下降。NXT 硅

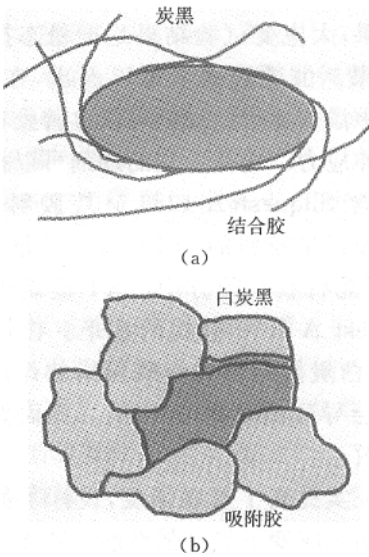


图 10 从微观结构看硬度/定伸应力

烷强化了这一效应,其效应大大高于多硫化硅烷 Silquest A-1289 和 Silquest A-1589。将交联密度提高到最佳点有助于改善硬度。少量增大炭黑用量,少量减小油用量,可使硬度达到对比胶料的水平。在某些配方中,可能不能进行这样的调整。在这种情况下,可以进行其它配合剂的调整,采用中性方式提高流体动力学的贡献。其中包括:

- 添加少量具有疏水表面的气相法白炭黑;
- 添加与橡胶基质具有相容性的微球状热塑性树脂;
- 添加其它增硬剂(包括能形成相容的微小夹杂物的热固性酚醛树脂)。

人造丝卷土重来

中图分类号:TQ330.38+9 文献标识码:D

英国《国际轮胎技术》2004 年 3 期 46 页报道:

由于在胎体和带束层中先后被锦纶和聚酯纤维排挤,10 年前人造丝几乎要被淘汰出局。锦纶和聚酯纤维因密度小、价格低而受到轮胎公司广泛青睐,因此,自 20 世纪 70 年代以来,特别是在标准轮胎中,人造丝的用量不断下降。

但是,在过去 5 年中,人造丝用量下降的速度逐步放缓。自 2000 年以来,人造丝在轮胎中的用量已经趋稳,而且在未来 5 年将呈上升势头。有两个因素促进了这一转变——高性能和超高性能轮胎数量的增多以及跑气保用轮胎的推广。人造丝对于这两种轮胎都是较好的骨架材料。

人造丝生热低以及具有较好的热稳定性是其复苏的主要因素。聚酯纤维在 70 ℃ 以上功耗(生热)显著上升,而这个温度与聚酯纤维的玻璃化转变密切相关。人造丝在较宽的使用温度范围内生热都比较低。

在 11% 的断裂应力下从 20 ℃ 加热至 80 ℃ 时(相当于轮胎内使用条件),聚酯纤维的伸长率约提高 2.5 倍;当温度升至 120 ℃ 时,提高 4 倍。在同样的温度范围内,人造丝伸长率的变化可以忽略不计,约为 0.6%~0.8%。

某些轮胎厂采用后硫化充气给聚酯纤维预加载,使其达到最大伸长率。将 180 ℃ 左右刚硫化好的轮胎安装到轮辋上,充入标准气压(从而向胎

3 结语

NXT 硅烷用于填充白炭黑胶料可提供许多加工性能和使用性能方面的优点,减少辅助混炼段数、降低门尼粘度和改善焦烧安全性,拓宽加工窗口。含 NXT 硅烷胶料预计可以改善在滚动条件下轮胎胎面胶的滞后性能,NXT 硅烷可以大大改善胶料在湿、雪路面上的抗湿滑性能。考虑到 NXT 硅烷改善填充白炭黑胶料使用性能和加工性能多重优点,可以认为,NXT 硅烷为轮胎胎面胶中白炭黑-硅烷技术的发展开辟了令人激动的途径。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International 2002”,P80~85

体施加轮胎使用中的负荷),使之冷却。由于聚酯纤维伸长率在 120 ℃ 时趋于稳定,因此经后硫化充气的轮胎在以后的使用中不会再产生蠕变。零负荷纤维伸长率也大于未处理的轮胎,减弱了(尽管未消除)平点效应。

在过去 20 年中开发出了高模量低收缩(HMLS)聚酯纤维,其尺寸稳定性明显优于普通聚酯纤维,但要牺牲强力为代价。最近推出的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)是一种具有较高强度和尺寸稳定性,且热稳定性显著改善的聚酯纤维。

湿气和空气是人造丝的两大天敌。作为纤维素纤维,它容易受到氧化和水解降解,暴露在 120 ℃ 的空气中,它将失去约一半强度,而聚酯纤维可保持 90% 以上初始强度,锦纶 66 和芳纶均可保持 80% 初始强度。

聚酯纤维的捍卫者把 PEN 看作可以有效抗衡人造丝在高性能轮胎中复出的武器,指出与半干人造丝相比,PEN 后硫化充气后的强度要高 45%,尺寸稳定性要高 1 倍。这意味着使用质量减小 32% 的织物可以制造具有相同强度的胎体,而且由于帘线和帘布胶料用量减小(PEN 帘布厚度比人造丝帘布小 1/3),每条轮胎的质量可以减小 210 g。

人造丝将永远不能夺回它曾拥有的所有阵地,但它将设法重新占领一些有价值的制高点。未来几年将是扩展人造丝应用的重要时期。

(涂学忠摘译)