

混炼程序对白炭黑补强的农业轮胎胎面性能的影响

Y. Bomal et al. 著 吴秀兰译 曾泽新校

对农业轮胎胎面性能的要求是：良好的抗切割和抗块状撕裂性能，低磨损和低生热。为评价抗块状撕裂性，我们在实验室进行了一种新的试验。用高比表面积白炭黑($>200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)代替部分炭黑并优化四硫化硅烷偶联剂、硬脂酸和促进剂用量，可获得最好的抗直角撕裂(20°C 和 80°C)性能，良好的抗块状撕裂性能，合理的磨耗量及低生热。

尽管如此，我们在中试中采用二段混炼时，胶料却格外硬，难于加工挤出，为解决这个问题，我们改进了混炼程序并观察这些改进对胶料主要性能的影响。降低天然橡胶的粘度(塑炼和/或塑解)会降低抗直角撕裂和抗块状撕裂性能而提高耐磨耗性。采用三段混炼可提高抗块状撕裂性能，而对其它性能无不良影响，硅烷必须与沉淀法白炭黑一起加入。炭黑在第二段单独加入以调节粘度。在第二段加入氧化锌会降低农业轮胎胎面性能。

我们的研究得到了一个大量填充炭黑和高比表面积沉淀法白炭黑的农业轮胎胎面胶料的优化的混炼程序。

炭黑是最通用的补强填充剂，然而在某些轮胎中应用却显示出若干弱点，如果与沉淀法白炭黑并用即可避免。对诸如农业轮胎胎面等越野轮胎应用尤其如此，对这种轮胎的基本要求是良好的抗切割、抗崩花掉块、抗撕裂、耐磨耗以及低生热性能。

沉淀法白炭黑通常用于提高这种轮胎胎面的抗撕裂性能^[1~6]。增加白炭黑的用量可改进胎面抗切割和崩花掉块性能^[1~7]，还可降低生热^[3,8,9]。尽管如此，为保证胎面性能，偶联剂和硫化体系的适当改进是必不可少的^[1~5,7~14]。改进分散性应采用硅烷^[1]或硬脂酸^[8]，以降低生热^[8]。促进剂要足量以达到必要的交联水平^[9,10]。网状结构和偶联键可同样降低生热^[1]。为获得低磨耗性，偶联剂是必不可少的^[1,3,9,13]。白炭黑的改进导致填充剂-橡胶键的产生，这可提高耐磨耗性并降低生热。

因此，炭黑与白炭黑并用比单用炭黑时可提高性能折衷水平^[9]；生热可能降至最低而不牺牲抗撕裂^[9,11]和耐磨耗性能^[12,13]。

另外，采用细粒子填充剂可提高抗切割增长性^[15,16]。大体上，粒子尺寸越小，补强性能越高，但生热也越高^[16]。补强的目的在于提高耐磨耗和抗撕裂性能。

要求抗切割时，采用诸如天然橡胶等生

胶强度高的橡胶是有益的^[16]。

遵循上述指导原则，在调整后的天然橡胶配方(表 2)中用高比表面积白炭黑(白炭黑 B，表 1)部分取代炭黑，这是提高农业轮胎胎面综合性能的一个方法。

表 1 所用沉淀法白炭黑的特性

	白炭黑 A*	白炭黑 B*
加热减量(900°C , ISO3262/11), %	9.5	10.5
湿度(105°C 下 2h 后, ISO787/2), %	5.5	6
pH(ISO787/9)	6.5	6.5
比表面积(BET, ISO5794/4 一点), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	175	240
比表面积(CTAB), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	165	220
硫酸钠, %	1.2	1.4

- * 罗纳-普朗商用沉淀法白炭黑；
- ** 罗纳-普朗高比表面积沉淀法白炭黑(开发的白炭黑)。

表 2 农业轮胎胎面配方

配方号	份		
	1	2	3
天然橡胶 SMR20	100	100	100
炭黑 N339	35	35	35
沉淀法白炭黑 A($175\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0	0	25
沉淀法白炭黑 B($240\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	25	25	0
芳烃油 729FC	10	10	10
氧化锌	3.5	3.5	3.5
硬脂酸	3.5	3.5	3.35
硅烷 X50S ^①	8.75	8.75	6.1
抗氧剂 IPPD ^②	1.75	6.0	1.75
抗氧剂 TMQ ^③	1.75	1.75	1.75
硫黄	1.7	1.7	1.7
促进剂 CBS ^④	2.0	2.0	1.8
防焦剂 PVI ^⑤	0.2	0.2	0.2

①X50S：双-(三乙氧甲基硅基-丙基)-四硫化物(TESPT)
50%炭黑 N330；

- ②IPPD, *N*-异丙基-*N'*-苯基-对苯二胺;
- ③TMQ, 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物;
- ④CBS, *N*-环己基-2-苯并噻唑基-次磺酰胺;
- ⑤PVI, *N*-(环己基硫代)-邻苯二甲酰亚胺。

尽管如此,混炼程序中的所有细节对混炼胶的最终性能是很重要的^[18,19],尤其当橡胶是用沉淀法白炭黑补强的天然橡胶时^[1,3,4,14,17,20]。首要的问题是助剂添加的顺序^[1,3,14,17]。其次是选择排胶温度,以获得良好的农业轮胎胎面性能^[3,4,17,20,21]。第三个问题是使最终混炼胶具备必要的加工性^[13,19]。

因此,为了获得良好的加工性和其它各种性能,我们通过审慎的配合进行了研究。

可惜,目前还没有可靠的实验室试验来测量和预测抗撕裂、抗切割和抗崩花掉块的程度^[3]。现场直观测定仍是必不可少的^[1,5]。

实验室试验指出,在现场切割和崩花掉块试验方面,似乎直角撕裂与温度之关系是令人满意的^[1~6]。对一种弹性体相关性是好的,但需要单独的曲线图来调整从 NR 到 SBR 基本弹性体的变化^[5]。

胎面因周期性屈挠和压缩开始产生的龟裂及其增长是崩花或崩花掉块的原因。因此,提出疲劳试验方法来模拟操作条件^[2,22]。似乎销钉转鼓疲劳试验方法模拟崩花掉块比压缩疲劳和热疲劳法好^[22]。

另外,在我们的科隆日(Collonges, 法国)橡胶实验室,已建立一个评价越野轮胎和农业轮胎胎面抗疲劳块状撕裂的新试验装置。

1 实验

1.1 配方

为提高抗石块切割和块状撕裂性并降低磨损和生热,选择并修改了一典型的农业轮胎天然橡胶胎面配方(表 2)。

这种胶料通常添加大量填充剂^[1,2,4~7],并含芳烃加工油^[2,4~6]。填充量是根据硬度、磨损、加工性和成本选择的。

如前所述,有益的修改涉及在全天然橡胶弹性体系中用高比表面积非结晶白炭黑部

分取代炭黑(表 1,白炭黑 B)。为优化撕裂性能、抗切割性和生热的最佳组合而设计的 NR 胶料配方,需要 20~30 份细粒子沉淀法白炭黑^[3,5]。

只要使用白炭黑,由于其对配合剂的吸附以及 NR 的不偶联,就必须调整配方^[1~5,7~14]。

促进剂、硬脂酸和硅烷偶联剂必须以调整单用炭黑补强的硫化弹性体所必要的配合剂基本量“ K_i ”加入,其与白炭黑的比表面积(S_{BET})和用量(份)成正比。为获得低生热以及抗撕裂和耐磨耗性,采用了以前的一些经验式^[8,9,11]($K_1=1.25$ 份; $K_2=3$ 份):

$$\text{促进剂 (CBS) (份)} = K_1 + 0.08 \times 10^{-3} \cdot S_{BET} \cdot \text{白炭黑 (份)} \quad (1)$$

$$\text{硬脂酸 (份)} = K_2 + 0.1310^{-3} \cdot S_{BET} \cdot \text{白炭黑 (份)} \quad (2)$$

$$\text{偶联剂 (TESPT) (份)} = 0.7 \times 10^{-3} \cdot S_{BET} \cdot \text{白炭黑 (份)} \quad (3)$$

如白炭黑用 100 份($175\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),则单分子层理论上大致要求 13~14.5 份 TESPT^[3,12]。因此,系数 0.7×10^{-3} 相应的改进程度为 89%。与炭黑高补强相比,为使胎面胶料不降低耐磨性,改进 70% 以上似乎是必要的^[3]。

这个基本配的另一个特点是使用了抗降解剂。IPPD 和 TMQ 各含 1.75 份,该组合对天然橡胶配方很有效^[3,6]。

1.2 混炼

1.2.1 密炼机

包括硫化剂的加入,所有实验混炼皆在密炼机(表 3)中进行。一些初步的实验室研究是采用法雷尔·布里奇 BR(密炼机 A)。用弗朗西斯·肖(K2A)容积约 26L 的密炼机进行主要研究,认为其给出的性能堪与大规模生产设备的合理相比^[24]。一些补充资料通过采用工业法雷尔·布里奇密炼机(密炼机 C,净容积 270dm^3 ,每批料重 180kg,转子转速 $40\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)混炼获得。

1.2.2 配合剂添加的顺序

配合剂添加顺序对胶料改进很重要。

能与硅烷氧甲硅烷基或多硫化物基团反

表3 实验室密炼机特性

	密炼机 A	密炼机 B
密炼机类型	Farrel Bridge BR	Francis Shaw KZA
混炼室净容积, dm ³	1.6	46
风筒压力, MPa	0.8	0.55
转子转速, r · min ⁻¹	80/130	0.35(最后阶段) 25/50
开始温度, °C	85	60
冷却水, m ³ · h ⁻¹	—	10

应的化学助剂不应在改性混炼阶段加入, 因为引起的副反应会消耗 TESPT, 产生不利影响。含氨基或在较小程度上含芳香基或—OH 的化学助剂被怀疑会引起副反应^[3]。尽管如此, 加工油、增塑剂、抗氧化剂和硬脂酸似乎对偶联无很大的影响^[1,7]。

优先考虑的两段混炼是在第一段加入橡胶、白炭黑和硅烷偶联剂^[1,3,4,7], 以便用硅烷

获得最大程度的改性, 并最充分地利用反应时间^[4]。这个方法与预处理白炭黑没有很大差别^[1]。

氧化锌和白炭黑的加入顺序对胶料粘度和模量影响很大^[17]。有硬脂酸时, 早加入氧化锌会降低胶料粘度^[14]。TESPT 与含硅类填充剂和氧化锌/硬脂酸一起加入^[3]。

因此, 我们选择了下述二段程序(表4)作为我们的基本混炼程序。配合剂在第一阶段的添加顺序为橡胶、抗氧化剂、白炭黑、偶联剂、硬脂酸和油的混合物, 氧化锌和炭黑的混合物。这些混合物被相继很快加入^[20]。硫黄、促进剂和防焦剂在第二阶段加入。在整个研究工作中, 上述混炼程序只是一个基础。

每个胶料在双辊开炼机上混炼均匀。

每批胶料在两次混炼之间, 胶料停放 24h。

表4 二段混炼程序(1号混炼程序)

	时间	配合剂	密炼机 A	密炼机 B
第一段	0→1.0min	NR[ML(1+4)=95/98]+抗氧化剂	80r · min ⁻¹ 85°C	50r · min ⁻¹ 60°C
	1.0→2.5/3.0min	白炭黑+硅烷+油+硬脂酸+炭黑+氧化锌		
	2.5/3.0min		3min 扫除余料 排胶; 记录仪和橡胶均为 145°C	2.5min 扫除余料 排胶; 记录仪 140°C 橡胶 150°C
	排胶 开炼和出片			
第二段	10→排胶 105°C	母炼胶+PVI+CBS+硫黄	80r · min ⁻¹ 50°C	25r · min ⁻¹ 60°C
在室温下停放 24h 之后	开炼和出片			

1.2.3 排胶温度

要使农业轮胎胎面获得良好的性能, 第二个问题是排胶温度的选择。它主要根据偶联剂与沉淀法白炭黑和橡胶的反应。热反应在 170°C 开始并消耗 TESPT。直到 160°C, NR 与 TESPT 的热交联反应保温时间被认为可确保安全加工^[3]。

在沉淀法白炭黑的橡胶中改性速率取决于时间和温度^[4]。提高温度可缩短改性时间, 但是这种提高是有限的, 以避免四硫化物基

团的热交联反应的发生^[3]。

使天然橡胶具有填充剂-橡胶/橡胶-橡胶键最佳比例的最佳温度是恒定不变的, 约为 140°C^[3,4,12]。

这一温度使 300% 定伸应力值提高很多, 这意味着耐磨性能高^[1]。尽管如此, 直角撕裂随着填充剂/橡胶键数量增大引起的 300% 定伸应力的提高而降低^[4]。

R. N. Datta 等人以气相色谱证明 TESPT 和 NR 的反应在低至 140°C 时即可发

生^[21]。这个反应产生凝胶和长支链。白炭黑用量大,上述影响即会增大^[20]。混炼温度较高,会产生支链和较多的凝胶,这是产生加工问题的根源。

另外, N. Nakajima 等人 DSC 证明在 140℃ 和 160℃ 下,白炭黑和 TESPT 的反应在约 2min 内完成^[20]。只要改性程度低于填充剂单分子层改性反应就不会出现问题^[4]。这暗示出排胶温度不必为 160℃,或许 140~145℃ 对完成白炭黑和 TESPT 的反应就够了^[20]。

因此,第一段的排胶温度在我们的基本混炼程序(表 4)中定为 145℃/150℃。

将探头插入胶料几处测量排胶温度。

1.3 硫化

根据 ASTM D-2084,在要求硫化温度下用孟山都流变仪(M100S)测定硫化特性。

越野轮胎由于厚度很大,因而需要较长的硫化时间以使返原对物理性能的影响降至最低。实践中是延长硫化时间而不是提高硫化温度^[12]。

因此,物理测试的试样是在 140℃ 下硫化 40min。

1.4 性能

1.4.1 加工性能

加工性能是在 100℃ 下用孟山都门尼粘度计测量的 (ASTM D-1646)。根据 G. M. Bristow,对回炼的胎面胶料,门尼粘度和剪切应力在 360s^{-1} 下有很好的相关性^[23]。

一些胶料通过 AMF Orbitread Series 200C 挤出机(螺杆转速为 $73\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)挤出,并测量挤出物膨胀率。

1.4.2 通常的硫化胶性能

根据 ASTM D-412 测量应力应变性能。

根据 ASTM D-2240 15S 测得邵尔 A 型硬度。

用固特里奇屈挠仪测量固特里奇生热 (ASTM D-623)。试样内的温升用热电偶测量^[18]。

用 DIN 磨损试验机(DIN53516)测量磨

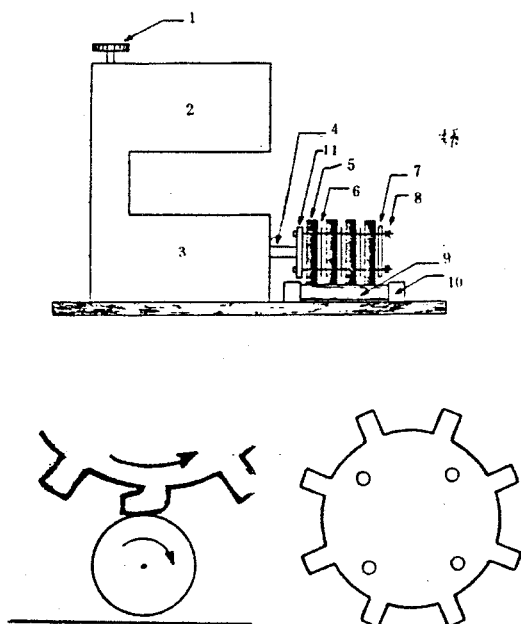
耗。据认为,DIN 技术仅测量简单的磨损^[3]。

根据 ASTM D-624,在低温 20℃ 和高温 80℃ 下测量抗撕裂性。

1.4.3 抗疲劳块状撕裂性能

这种新的试验是为了模拟越野轮胎和农业轮胎胎面胶花纹块行为特性的。为获得可靠的实验室试验条件,选择了凸棱的车轮试验模型(图 1)。

机器



试样正视图

试样尺寸:

—核心体直径:100mm

—带花纹总直径:130mm

—花纹尺寸:高 15mm;宽 40mm;深 15mm

—孔直径:90mm

图 1 RP“疲劳块状撕裂”试验示意

1—速度变化率;2—2 马力电机;3—变速箱;4—传动轴;

5—试样;6—板;7—热板;8—螺旋螺杆螺母;

9—圆柱;10—轴承;11—热板和花纹块

每个凸棱依次转过在两个很牢固的轴承上旋转的不锈钢圆柱(直径:38mm;长度:100mm),凸棱在圆周方向上变形。圆柱的升降决定了试验的苛刻性。

选择了慢速($2\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$),这粗略地相当于直径 1.5m 的农业拖拉机后轮轮胎在 30km

• h^{-1} 速度下行驶的速度。

在每个花纹块基部可观察到裂口的增长。耐疲劳块状撕裂性能由裂口长度/花纹宽度的百分率确定。两个极端分别 0% (无裂口) 和 100% (花纹块脱落)。

1.4.4 分散性

根据 ASTM D-2663 确定炭黑团块尺寸和分散等级。

2 结果和讨论

混炼程序的所有细节对胶料, 尤其是用沉淀法白炭黑补强的天然橡胶胶料的性能很重要。

2.1 两段混炼程序

2.1.1 两段基本混炼程序

为了混合调整后的天然橡胶配方的配合剂(表 2), 我们首先试用两段混炼程序(表 4)。TESPT 与含硅类填充剂和氧化锌/硬脂酸一起加入。第一段混炼的排胶温度为 $145^{\circ}\text{C}/150^{\circ}\text{C}$ 。

由于我们的配方原则, 我们顺理成章地获得了预期的良好的综合性能(表 5): 低生热, 可接受的磨耗量, 优异的直角撕裂性能和良好的抗块状撕裂。

表 5 两段基本混炼程序胶料性能(配方 1)

	密炼机 A	密炼机 B
加工性能(ASTM D-1646)		
门尼 $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$		
第一段	—	120
第二段	80	78
挤出物膨胀率, %	—	104
硫化特性(ASTM D-2084)(140°C)		
$\Delta M, \text{MPa}$	59.1	63.2
焦烧时间(t_8+2), min	9.0	8.9
正硫化时间(t_{90}), min	24.4	22.0
应力-应变性能(ASTM D-412)		
100%定伸应力, MPa	3.4	3.6
300%定伸应力, MPa	15.3	14.8
拉伸强度, MPa	25.4	26.6
扯断伸长率, %	500	520
邵尔 A 型硬度(ASTM D-2240), 度	70	70
抗直角撕裂性能(ASTM D-624), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$		
20°C	45	43
80°C	60	60
磨耗量(DIN53516), mm^3	114	108
生热(试样中心温度), $^{\circ}\text{C}$	83	81
抗疲劳块状撕裂性能(RP 试验)		
200kc 后的撕裂率, %	40	39
炭黑分散性	—	B1-2

像 S. Wolff 一样, 我们得到了白炭黑-炭黑填充胶料的正温度梯度, 与炭黑的负梯度相反。

尽管如此, 这种混炼程序在工业上似乎是行不通的, 胶料格外硬, 难以加工: 开炼混炼胶包辊性差、胶片表面不平整、不连续。

这个问题在实验室规模(密炼机 A)未观察到, 在大规模密炼机(密炼机 B)混炼情况下出现了, 硫化胶性能十分相似(表 5)。

每一段混炼胶料的高门尼粘度可以解释加工性能差的原因(表 5)。

另外, 胶料很难挤出: 膨胀率大, 表面不平整。应该注意到, 全部胶料的粘度都不在易加工的范围内(门尼 75~45)。

沉淀法白炭黑在混炼中通常比炭黑产生的门尼粘度(低剪切速率)的高^[1,13,14]。至少有两个现象导致含白炭黑胶料产生挤出问题。

一是由于白炭黑分散和浸润性差。不管是炭黑还是白炭黑, 分散差使胶料硬度增大^[20]。与炭黑团块相比, 白炭黑团块更难破碎成聚集体, 因为白炭黑聚集体是通过表面硅醇的氢键联系在一起的^[1,5]。加上大量未破碎的团块, 分散差的填料粒子会像堆积成阻塞态的炭黑, 发生互相干扰^[20]。

另一个现象是网状结构, 即涉及偶联剂的凝胶或长支链的形成^[20]。必须避免高排胶温度^[20]。

天然橡胶混炼期间的机械作用对获得具有必要的加工特性的混炼胶是必不可少的^[19]。任何天然橡胶不可避免地转变为完全配合都涉及对材料的机械作用。

反应时间最长, 生产的胶料粘度最低, 终炼温度最高, 则粘度随混炼时间而降低最大^[4]。当通过机械输入的能量和温度测定时, 认为这是橡胶物理化学和氧化反应造成断链的结果。

另外, 机械作用对补强填充剂的分散和其它配合剂的分布是必要的^[19]。

尽管如此, 机械作用是时间和能量的消耗^[24], 工业界认为, 天然橡胶的轮胎胶料在混

炼期间机械作用大与轮胎使用寿命的降低有直接关系^[19]。

只要降低天然橡胶的粘度和/或沉淀法白炭黑分散得更好,即可降低胶料的门尼粘度。

无疑包括促进剂和抗氧剂等许多材料可通过促进分散或降低橡胶粘度来降低胶料粘度^[17]。使用加工油^[25]、硅烷^[2]、脂肪酸皂^[25]、活化剂^[1]及多功能添加剂^[13]时,可大大降低粘度。尽管如此,我们决定避免配方的改进。

我们在混入填料之前首先塑炼和/或塑解天然橡胶以降低橡胶粘度,否则我们即可回炼胶料以使填充剂分散得更好(表 6),并在同时塑炼天然橡胶。

(1)塑炼 降低天然橡胶粘度最简单的方法是与混炼分开,单独作为一段塑炼^[24]。天然橡胶经过塑炼,其门尼粘度可从 $ML(1+4)95\sim 98$ 降至 $48\sim 50$ 。粘度降低的主要机理有两种^[16,26]:低温时大分子机械断裂;高温时是热氧化降解作用。这可以称作“零段”^[11]。因此,混炼程序变成了三段。

第一段混炼胶粘度低得足以适于开炼机混炼并粗糙出片(表 7)。第二段混炼胶粘度在易加工的范围内(门尼 $75\sim 45$)。挤出物膨胀率合理的高。挤出外观良好。

经塑炼制得的填充白炭黑的硫化胶显示出塑炼的一些影响。流变仪 ΔM ^[19],相继而来的硬度、100%和 300%定伸应力提高,扯断伸长率^[19]、抗直角撕裂性及磨耗量降低,抗疲劳块状撕裂、生热及分散没有改进。

分散性在同一范围内(表 7)。这些变化可能是由于交联水平高和/或偶联好。

表 6 较低粘度的 NR 的两段混炼程序

混炼程序号	低粘度 NR	特 性
2	塑炼→门尼 $ML(1+4)=48$	如 1 号混炼程序
3	塑炼→门尼 $ML(1+4)=48+2$ 份 Struktol A82 塑解 3min	第一段塑解后如 1 号混炼程序
4	塑炼→门尼 $ML(1+4)=48+2$ 份 Struktol A82 塑解 3min	一段排胶温度 185°C ,二段添加硅烷

(2)塑解 塑炼消耗时间和能量。在塑炼期间起断链催化剂作用的塑解剂,工业上用于获得特定粘度而缩短塑炼时间和降低能耗^[24]。

表 7 塑炼和塑解对性能的影响
(密炼机 B, 配方 1)

混炼程序	2	3	4
加工性能(ASTM D-1646)			
门尼 $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$			
第一段	99	85.5	58
第二段	66	56	45.5
挤出物膨胀率, %	86	59	52
硫化特性(ASTM D-2084)(140°C)			
$\Delta M, \text{MPa}$	74.7	79.2	83.4
门尼焦烧时间(t_8+2), min	8.2	7.1	8.5
正硫化时间(t_{90}), min	22.1	18.3	22.0
应力-应变性能(ASTM D-412)			
100%定伸应力, MPa	4.9	5.6	6.4
300%定伸应力, MPa	18.4	19.4	20.0
拉伸强度, MPa	27.1	26.3	25.3
扯断伸长率, %	468	432	404
邵尔 A 型硬度(ASTM D-2240), 度	73	74	74
抗直角撕裂性(ASTM D-624), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$			
20°C	36	23	18
80°C	53	52	47
磨耗量(DIN 53516), mm^3	106	99	96
生热(试样中心温度), $^{\circ}\text{C}$	81	82	80
抗疲劳块状撕裂性			
200kc 后撕裂率, %	38	51	51
Cabot 炭黑分散	B1-2	B1-2	D1-3

天然橡胶化学塑解剂的适当用量为 0.05~0.15 份^[24,25,27]。在这个水平下,炭黑补强硫化胶的性能与同样粘度经塑炼的橡胶获得的数据类似^[24~26]。

天然橡胶高转子速度塑解导致产品不均匀,表面极粘^[24]。作为一般密炼周期一部分的塑解不给出与作为单独一段的塑解相关的粘度^[24]。

然而,因为塑解剂有受到一些配合剂去活化的趋势^[26],而且只有密炼机负荷不足以塑解橡胶时,才需要较大量的化学塑解剂(0.25~0.5 份)来降低粘度^[24,26]。另外,一些炼胶工使用塑解剂超量 0.15 份(0.6 份),以获得良好的流动性,因而省掉额外塑炼的成

本^[27]。

混炼后塑解剂的继续作用和炭黑添加前橡胶的过分断链导致炭黑分散差,会引起NR硫化胶物理性能下降^[27]。

欲得到脂肪酸皂与化学塑解剂并用来润滑分子链(也起分散助剂和加工油的作用)达到“塑解作用”,因此,他们使用了较大用量(2份)的塑解剂^[25]。

天然橡胶塑炼后,我们采用这样一种塑解剂(2份 Struktol A82,德国莱茵化学公司,具体组成未披露)来降低第一段和第二段的门尼粘度。

塑解是作为第一段密炼机混炼周期的一部分。在其它配合剂添加之前塑解 3min(表 6,混炼程序 3 和 4)。在其它配合剂添加之前塑解剂有充分的作用时间是很重要的^[24]。

第一段的粘度低到足以适合开炼机混炼(表 7)。第二段的粘度在易加工范围的下限:挤出胶料膨胀很小;挤出物表面光滑。然而,门尼粘度太低时(混炼程序 4),胶片不易粘辊。

白炭黑填充的经塑解制备的硫化胶显示出塑解的一些影响(表 7)。流变仪 ΔM 、硬度以及 100%和 300%定伸应力都较高,扯断伸长率、抗直角撕裂、抗疲劳块状撕裂、拉伸强度和磨损量都降低了。

Noakes 同样观察到,高度塑解的胶料在 23℃和 100℃下的直角撕裂强度和环形试样疲劳都有所降低^[27]。

这些变化也可能归因于较高的交联水平,尤其是混炼程序 4(表 6):第一段高排胶温度;第二段偶联剂的添加。偶联作用没有加强。据 B. Wijayarathna^[18]的意见,有效交联密度确实随混炼温度而增加。

另外,炭黑在经塑解的胶料中分散不好^[27],从混炼程序 4 中可以观察到。我们认为这是第二段添加硅烷的结果。

总之,对白炭黑填充的胶料,加工性和耐磨性有所提高,而当通过降低 NR 生胶的粘度(塑炼和/或塑解)来降低混炼胶的粘度时,

抗撕裂和抗疲劳块状撕裂性能都降低了。

这样一种性能“折衷”很难满足农业轮胎胎面!

2.2 三段混炼程序

为降低弹性体粘度和改进填充剂的分散,采用三段混炼(表 8)。这种混炼程序仿照一般的工业实践^[20]。

2.2.1 回炼

未塑解胶料回炼(混炼程序 5,表 8)至塑解胶料的粘度对硫化胶性能无不利影响,因而在正常塑解剂水平不足以使粘度降低至适宜加工的场合成为优先的技术^[23]。

第一段粘度未低到足以适合开炼机混炼(表 9)。第二段粘度(回炼后)低到足以使胶料在开炼机上混炼很好包辊,能连续出粗糙片。第三段在易加工范围的上限,粘度降低很小。挤出物膨胀合理,挤出物外观良好。

表 8 三段混炼程序(配方 1,密炼机 B)

混炼程序号	第二段	第三段
	密炼机A: 80r·min ⁻¹ , 初始温度: 80℃ 密炼机B: 50r·min ⁻¹ , 初始温度: 60℃	
5	回炼、排胶温度: 145℃	如混炼程序 1 第二段
6	炭黑、排胶温度: 150℃	如混炼程序 1 第二段
7	炭黑+油 排胶温度: 150℃	如混炼程序 1 第二段
8	炭黑+氧化锌 排胶温度: 150℃	如混炼程序 1 第二段
9	炭黑+氧化锌+油排胶温度: 150℃	如混炼程序 1 第二段
10	炭黑+硅烷 排胶温度: 150℃	如混炼程序 1 第二段

表 9 三段混炼程序性能(配方 1,密炼机 B)

混炼程序号	5	7	8	9	10	11
加工性能(ASTM D-1646)						
门尼 $ML(1+4)100^\circ\text{C}$						
第一段	131	115	87	111	98	65
第二段	87	93	90	83	109	82
第三段	74	77	67	66	79	63
挤出物膨胀率, %	95	94	97	89	110	76
硫化特性(ASTM D-2084)						
(140℃)						
ΔM 扭矩, MPa	61.5	56.1	69.8	69.8	54.1	64.7
焦烧时间(t_2+2), min	8.3	9.2				
正硫化时间(t_{90}), min	21.7	21.9	20.1	18.4	25.1	21.5
应力-应变性能(ASTM D-412)						
100%定伸应力, MPa	4	3.7	4.8	4.6	3.9	3.4
300%定伸应力, MPa	18.2	16.5	18.8	17.2	21.5	21.1
拉伸强度, MPa	27.2	27.1	28.4	28.5	26.1	27.7
扯断伸长率, %	466	506	474	482	525	500
邵尔A型硬度						
(ASTM D-2240), 度	71	70	73	72	70	71

回炼可改进炭黑的分散(表9)^[23]。观察到定伸应力稍微提高了^[20],原因尚不清楚。回炼导致的炭黑分散的任何提高原本应该降低定伸应力^[20]。因延长混炼时间可能促进了偶联^[4]。其它一般性能未受影响。回炼对硫化胶无不利影响。另外,它提高了抗疲劳块状撕裂性能。

2.2.2 第二段填充剂的添加

为降低第一段粘度,我们试用了在第二段添加填充剂的混炼程序。

在第二段添加白炭黑,胶料发生焦烧。因此,我们研究了第一段添加白炭黑、第二段添加炭黑的混炼程序(表8)。

2.2.2.1 油的添加

油必须与沉淀法白炭黑在第一段添加。确实,如果它与炭黑一起加入(混炼程序7或9,表8),第一段胶料则太干;胶料粘度高,出片易破碎,类似硬纸板。这样的胶料工业上很难加工。

尽管如此,填充剂分散和硫化胶性能优异(表9)。

2.2.2.2 氧化锌的添加

所用一些混炼周期(表8,混炼程序8和9)的特点往往是推荐先加入白炭黑,后加入氧化锌^[1,2,13,14,17]。

专门或所谓的氧化锌混炼周期用于含白炭黑胶料以防止 ZnO-SiO_2 复合物形成,一旦形成,对硫化胶会产生不适宜的影响^[13,14]。在有机酸存在时,氧化锌会大大降低胶料粘度和硫化程度^[14]。假设氧化锌被有机酸溶解产生为白炭黑吸附的锌离子是合理的^[14]。

在最大偶联效率下,最初绝不可加入氧化锌^[1,7]。在白炭黑和硅烷充分作用后,氧化锌似乎不再干扰^[1]。

正如所料,在第二段加入氧化锌会提高流变仪 ΔM 值(表9)。因此,100%和300%定伸应力、硬度提高;扯断伸长率、抗直角撕裂性和磨耗量降低。它对抗疲劳块状撕裂性和分散没有影响。令人惊奇的是第三段粘度降低了。熔解的锌与白炭黑的反应不仅受添加

剂加入的混炼顺序影响,而且也受混炼温度的影响^[17]。这可以解释存在的矛盾。

2.2.2.3 硅烷的添加

硅烷必须在第一段与沉淀法白炭黑一起加入。另外,硅烷分散和偶联作用未完全利用(混炼程序10,表8)。胶料的分散性一直很差,硫化时间较长,流变仪 ΔM 降低。观察到胶料的主要影响是磨耗量大和抗疲劳块状撕裂性能低。另外,加工较困难;胶料粘度高和挤出物膨胀率大(表9)。

2.2.2.4 优化混炼程序

最佳混炼周期是程序6(表8)。氧化锌和硅烷在第一段与沉淀法白炭黑一起加入。因此,它不影响硫化胶的一般性能。油在第一段加入。因此,第一段粘度低到足以在开炼机上混炼很好地包辊,不破碎,能连续地出粗糙胶片。这是一个三段混炼周期。因此,分散和抗疲劳块状撕裂性能得到改进,生热降低。

第一、二、三段胶料得到适当混炼。尽管如此,第三段胶料粘度仍在易加工范围的上限。挤出物膨胀比较高,外观良好。

增大密炼机尺寸并不改变结论(表10)。只要不需很低的粘度,这便是一个很有吸引力的“折衷”方案。

2.2.3 塑解

为了降低第三段粘度,我们将第一段塑解程序与优化的三段混炼程序相结合(混炼程序11)。

我们采用0.25份化学塑解剂(Renacit VII, Bayer),重量比:47%五氯硫酚;48%高龄土;5%油;0.075%铁络合物^[26]。

塑解是作为第一段的一部分。在其它配合剂加入之前塑解1.5min^[24]。

第一和第二段粘度低到足以适于开炼机混炼出片(表9)。第三段粘度在易加工的范围内(门尼75~45)。挤出物膨胀小,外观良好。

正如前面塑解结果所预料的,与混炼程序6结果相比,流变仪 ΔM 提高,磨耗量降低;当然,类似于混炼程序1,分散性和抗疲劳块状撕裂性能恶化(表9)。

抗直角撕裂性能无变化。

这是另一个需要很低的粘度时的富有吸引力的“折衷”方案。

表 10 密炼机尺寸的影响
(混炼程序 6, 配方 1)

密炼机	A	B	C
加工性能 (ASRM D-1646) 门尼 $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$			
第一段	—	87	78
第二段	—	100	105
第三段	76	76	76
挤出物膨胀率, %	—	97	—
硫化特性 (ASTM D-2084) (140°C)			
ΔM , MPa	59	56	60.2
焦烧时间 (t_5+2), min	9.3	10.1	10.2
正硫化时间 (t_{90}), min	21.5	22.1	25.3
应力-应变性能 (ASTM D-412)			
100% 定伸应力, MPa	3.5	3.4	3.8
300% 定伸应力, MPa	16.3	15.4	15.8
拉伸强度, MPa	26.9	28.1	26.9
扯断伸长率, %	508	510	520
邵尔 A 型硬度 (ASTM D-2240), 度	70	69	69
抗直角撕裂 (ASTMD-624), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$			
20 $^{\circ}\text{C}$	35	42	40
80 $^{\circ}\text{C}$	60	63	63
磨耗量 (DIN 53516), mm^3	112	101	101
生热 (试样中心温度), $^{\circ}\text{C}$	80	79	78
抗疲劳块状撕裂 (200kc), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	23	18	23
炭黑分散	—	A1-2	—

块状撕裂是两个不同的性能。直角撕裂主要取决于流变仪 ΔM , 疲劳块状撕裂则主要取决于分散程度。

表 11 三段混炼程序 6 的胶料
性能 (配方 2 和 3)

配 方	2	3
密炼机	B	A
加工性能 (ASTM D-1646) 门尼 $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$		
第一段	78	72
第二段	98	90
第三段	74	67
挤出物膨胀率, %	100	—
硫化特性 (ASTM D-2084) (140°C)		
ΔM , MPa	54.4	61.7
焦烧时间 (t_5+2), min	12.5	11.6
正硫化时间 (t_{90}), min	30.2	24.3
应力-应变性能 (ASTM D-412)		
100% 定伸应力, MPa	2.9	4.2
300% 定伸应力, MPa	13.8	16.6
拉伸强度, MPa	27.0	26.1
扯断伸长率, %	546	472
邵尔 A 型硬度 (ASTM D-2240), 度	69	70
抗直角撕裂 (ASTM D-624), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$		
20 $^{\circ}\text{C}$	48	26
80 $^{\circ}\text{C}$	85	46
磨耗量 (DIN 53516), mm^3	104	114
生热 (试样中心温度), $^{\circ}\text{C}$	79	75
抗疲劳块状撕裂性 (RP 试验) (200kc 后)	53	51
炭黑分散	B1-2	—

2.2.4 低比表面积白炭黑

为避免加工问题, 可以采用低比表面积白炭黑 (白炭黑 A, 表 1)。

根据我们优化的三段混炼程序 (混炼程序 6), 可得到相当低的粘度 (表 11), 磨耗量稍微增大, 生热略有降低。

主要区别是抗直角撕裂和抗疲劳块状撕裂性能降低, 抗切割增长事实上用高比表面积填料反而有所提高!

2.2.5 无 IPPD

如果 IPPD 加入胶料中 (表 2, 配方 2), 硫化较慢 (表 11, t_5+2 , t_{90}), 流变仪 ΔM 、拉伸强度降低, 抗撕裂性能提高。这种抗氧剂干涉硫化并起促进剂作用。

它还起分散助剂的作用 (表 11)^[17]。

尽管如此, 主要影响保护抗屈挠疲劳性能。如果不加入 IPPD, 硫化胶抗疲劳块状撕裂性能很差 (表 11)。

根据我们的结果, 似乎直角撕裂和疲劳

3 结论

已找到一条混炼农业轮胎胎面胶的途径, 其性能具有很富吸引力的“折衷”: 优异的抗撕裂和抗疲劳块状撕裂性能, 良好的耐磨性和低生热。

在调整的全天然橡胶配方中, 用高比表面积沉淀法白炭黑部分代替炭黑。

它还涉及合理的混炼以获得良好的加工性和保持良好的性能。关键是: 三段混炼程序以降低粘度和有助于分散; 硅烷必须与白炭黑一起加入; 氧化锌、白炭黑和油在第一段加入; 炭黑在第二段单独加入; 排胶温度为 $145 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。

我们的“胶料块状撕裂性”试验似乎对鉴定区别混炼程序很有用。

译自美国化学学会橡胶分会会议论文
(54 号), 肯塔基州, 路易斯维尔,

1992, 5, 19~22