

扩大轮胎胶料中白炭黑的用量

Ansarifar M A, Lim H P, Nijhawan R

(Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, Loughborough University)

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2002)12-0748-04

橡胶行业拥有大量胶体炭黑的发明权。这些填料加入配方以后,有助于提高橡胶制品的硬度、耐磨耗和疲劳寿命等物理性能。近年来,沉淀法白炭黑在许多用途中替代炭黑获得了同样效果。例如在某些绿色轿车轮胎中,白炭黑几乎取代了全部炭黑。

白炭黑在成分和制造方法上都显著不同于炭黑。炭黑具有与白炭黑表面基团不同的内酯醇、苯酚和甲酮等官能团。因此可以推测,炭黑和白炭黑对胶料性能有不同影响。白炭黑是用水溶性硅酸盐通过沉淀法制备的,也可采用硅酸钠与硫酸进行化学反应制备。这种填料的表面有硅氧烷和硅醇化学基团,硅醇或羟基基团是酸性的。此外,白炭黑吸潮,因为其表面是有极性和亲水的。这种填料表面吸水量控制了羟基基团的离子化,对胶料的硫化性能产生不利影响。另外,加入大量白炭黑时,胶料粘度显著增大,使加工性能劣化,加工设备过度磨损。有人发现,加入大量白炭黑后胶料粘度的增大主要归因于白炭黑与白炭黑之间强烈的相互作用。此外,酸性白炭黑与碱性促进剂反应引起硫黄硫化体系胶料硫化时间长和交联键减少等缺陷。

为了拓宽白炭黑在轿车轮胎中的用途,必须解决这些加工问题。双官能有机硅烷是为用于硫黄硫化体系而设计的,这类材料通过弱化或减轻白炭黑之间的相互作用降低了胶料粘度,通过防止酸性白炭黑干扰硫黄硫化体系反应机理改善了硫化性能。本研究的目的是检验逐步增大配方中双官能有机硅烷用量对某些硫黄硫化体系含60份沉淀法白炭黑NR胶料门尼粘度、焦烧、硫化时间、撕裂强度、硬度和疲劳寿命的影响,最终目标

是优化混炼胶中硅烷用量,使这种助剂对性能的优化效果达到最佳,提高胶料设计性能,控制原材料和加工成本。

1 实验

1.1 材料和混炼

对5种普通促进剂/硫黄胶料进行了测试。配方组成为:NR SMRL 100;硬脂酸 2;防老剂 Santoflex 13 1;白炭黑 Ultrasil VN3 60;促进剂 Santocure CBS 0.6;硫黄 2.5;氧化锌 5;双官能硅烷 TESPT(亦称 Si69) 变量。双官能硅烷 TESPT用量分别为0,3,5,7和10份的配方编号分别为1,2,3,4和5。白炭黑和硅烷均系德国德固萨公司产品。白炭黑使用前在18℃和相对湿度76%环境下停放8周,水分质量分数约为0.057,pH值为5.9,平均粒径约为19 nm。白炭黑加到生胶中之前,先置于23℃环境温度的玻璃瓶内喷洒硅烷,喷洒后经3 h才能使用。

混炼在 Francis Shaw K1 Mark 4 密炼机中进行。试验中转子和混炼室采用水冷却使温度保持在40℃。使用 Chronos Richardson SOW 1000 软件控制混炼条件和贮存数据。混炼室容积为5.5 L,制备试验胶料采用的填充因数为0.5。监控每个胶料温度随时间的变化,并记录压砣位置。

混炼程序详细步骤见表1。

1.2 试验程序

1.2.1 未硫化胶性能

使用单速旋转门尼粘度计在100℃下测定了胶料的门尼粘度[ML(1+4)]。根据振荡圆盘硫化仪的硫化曲线计算出焦烧时间 t_{s2} 和正硫化时间 t_{95} ,测试结果见表2。硫化仪温度为(140±2)℃。

表 1 胶料混炼程序

混炼程序	配方编号				
	1	2	3	4	5
一段混炼					
升压砵时间/s	30	~ 31	~ 42	~ 61	~ 19
加配料	生胶、防老剂 Santoflex 13 和硬脂酸				
降压砵					
混炼开始时胶料温度/	~ 50	~ 48	40	40	~ 53
混炼时间/s	60	60	60	60	60
混炼结束时胶料温度/	~ 62	~ 61	~ 69	80	~ 66
二段混炼					
升压砵时间/s	79	~ 45	~ 129	~ 103	99
加配料	硅烷处理的白炭黑				
降压砵					
混炼开始时胶料温度/	~ 60	~ 53	~ 51	~ 55	~ 61
混炼时间/s	140	—	140	140	140
混炼结束时胶料温度/	140	—	~ 135	~ 132	~ 134
三段混炼					
升压砵时间/s	~ 47	—	25	~ 19	~ 26
加配料	氧化锌、促进剂 Santocure (CBS) 和硫黄				
降压砵					
混炼开始时胶料温度/	~ 110	—	~ 113	114	~ 125
混炼时间/s	40	—	40	40	40
混炼结束时胶料温度/	~ 148	—	~ 131	~ 130	~ 134

注:压砵压力 0.3 MPa;转子转速 45 r·min⁻¹。

转子摆动角度 ±3°,频率 1.7 Hz。

1.2.2 硫化胶性能

经过上述测试后,胶料在 140℃ 液压硫化机上硫化成厚度为 3.3 mm 的 229 mm ×229 mm 胶片。从硫化胶片上裁取长 100 mm、宽 30 mm 的胶条,将胶条制成图 1 所示的裤形撕裂试样。

为了测定硫化胶硬度,将两片面积各为 64

表 2 门尼粘度和硫化仪试验结果

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	234	175	146	121	119
振荡圆盘硫化仪数据(140℃)					
M _L / (dN·m)	64	43	34	30	31
M _H / (dN·m)	81	92	86	99	102
t ₂ / min	34	7.5	10.2	12.3	14.4
t ₉₅ / min	178	115	105	82	95

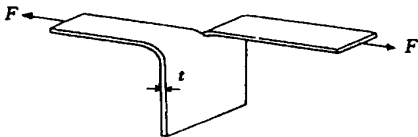


图 1 裤形撕裂试样示意

cm² 的试样叠合在一起,使之厚度达到约 6.5 mm。将该试样置于邵尔 A 型硬度计上在 24.5

℃ 下测定其硬度,15 s 后读数。在试样 4 个不同点取读数,结果以 4 个读数的平均值表示。试验结果见表 3。

胶料的疲劳寿命用哑铃状试样在 Hampden 动态试验机上进行单轴拉伸测量(见图 2)。

这些试样是用裁刀在硫化胶片上冲切的。试验最大恒定变形量为 100%,频率为 1.42 Hz。试验温度约 21℃,每次变形终了每个试样的应变均松弛至零,每个胶料的 12 个试样均试验至破坏,取 12 个读数的平均值。试验结果示于表 4。

表 3 邵尔 A 型硬度试验结果

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
测点 1	64	69	66	66	68
测点 2	64	70	70	66	68
测点 3	66	70	70	66.5	69
测点 4	68	71	71	67	69
平均值	65	70	70	66	68.5
标准偏差	1.7	0.7	1.9	0.4	0.5

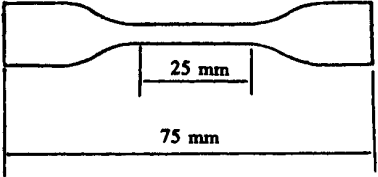


图 2 疲劳试验用哑铃状试样

表 4 疲劳寿命试验结果

样品编号	配方编号				
	1	2	3	4	5
1	0.22	6.97	6.31	8.41	4.23
2	0.86	7.43	6.43	21.21	4.38
3	0.86	8.74	6.74	26.28	5.33
4	2.06	8.95	7.57	26.96	5.59
5	2.26	9.42	8.31	27.01	5.86
6	2.61	9.75	8.81	27.75	5.86
7	3.46	10.11	9.52	27.75	6.96
8	3.87	10.56	10.53	27.84	7.16
9	4.56	11.33	11.04	36.82	7.56
10	6.28	12.01	11.31	37.27	7.65
11	7.56	14.08	12.99	37.36	7.76
12	11.09	18.19	14.28	40.15	7.95
平均值	3.04	9.93	9.17	27.75	6.41
标准偏差	3.04	2.94	2.50	8.30	1.27

裤形撕裂试验用 Lloyds 力学性能试验机在 23 °C 环境温度下进行,撕裂角度 180°,夹头速度恒定。试验中,夹头相对最小和最大速度分别为 2 和 1 000 mm·min⁻¹,相当于夹头速度 0.017 和 8.33 mm·s⁻¹。试样破坏后产生的撕裂长度在 15 ~ 75 mm 之间。每项试验中,记录随时间变化的撕裂力,根据所得曲线测定平均撕裂力(见图 3)。

对应于裂口开始增长,撕裂力仍在上升的头几个峰和对应于试验停止或腿发生破裂的最后一个峰均忽略不计。曲线中其余峰被用于计算胶料的撕裂力(见图 3)。完成这些测量后,将力值代入下式,用以计算硫化胶的撕裂能 T :

$$T = 2F/t \quad (1)$$

式中, F 为施加到每条腿上的力, t 为试样厚度。每一夹头速度下破坏两个试样,将结果加以平均。随后以对数尺度将撕裂能对标定撕裂速度作图,得出能量对撕裂速度图(见图 4)。根据力学性能试验机夹头半速测定撕裂速度。

2 结果

2.1 门尼粘度

图 5 示出了门尼粘度 [ML (1 + 4) 100] 与硅烷用量的关系。当硅烷用量增大至 7 份时,胶料的门尼粘度从 234 个门尼单位降至 121 个门尼单位。令人感兴趣的是当硅烷用量进一步增大至 10 份时,对门尼粘度似乎不再有影响,门尼粘度保持在 120 个门尼单位左右,基本不再发生变化。

2.2 焦烧和正硫化时间

图 6 和 7 分别示出了 t_{s2} 和 t_{95} 与硅烷用量的关系。

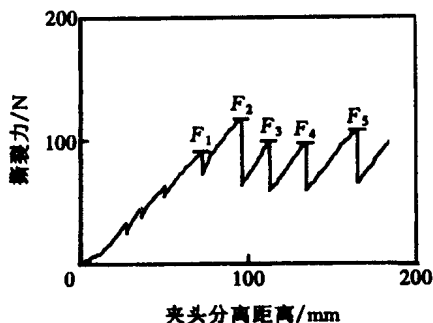


图 3 撕裂力与夹头分离距离的关系

含 7 份硅烷胶料的数据;撕裂能为 $67 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$;
撕裂速度为 $0.14 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

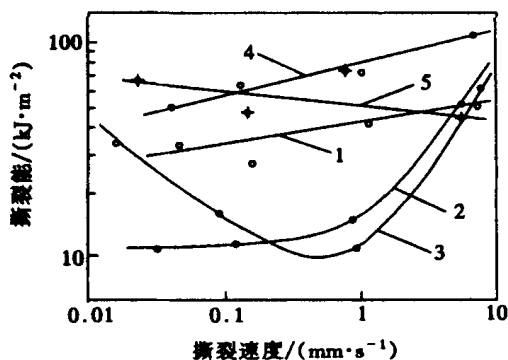


图 4 撕裂能与撕裂速度的关系
1~5 为配方编号

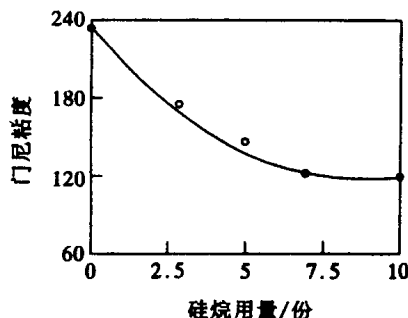


图 5 门尼粘度与硅烷用量的关系

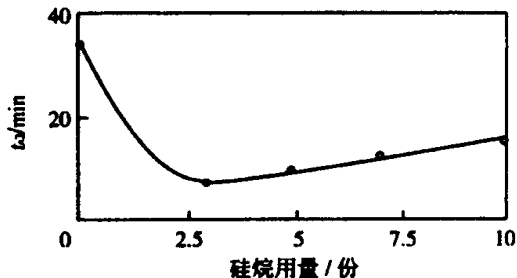


图 6 t_{s2} 与硅烷用量的关系

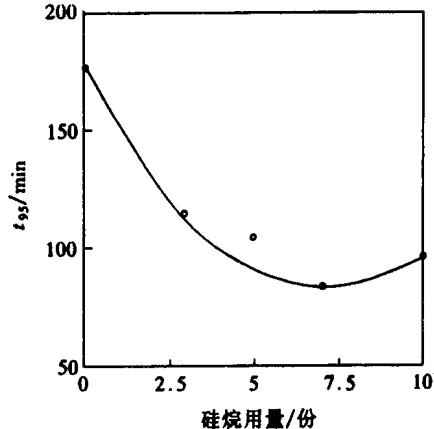


图 7 t_{95} 与硅烷用量的关系

从图 6 可见,当胶料中添加 3 份硅烷时,其

t_{92} 从 34 min 急剧降至 7.5 min; 然而当硅烷用量逐步增大至 10 份, 胶料 t_{92} 令人瞩目地逐渐延长了 7~14.4 min。

添加硅烷和逐步增大硅烷用量对 t_{95} 有不同影响。由图 7 可以看出, 当添加 7 份硅烷时, t_{95} 从 178 min 大幅度缩短至 82 min。值得注意的是, 将硅烷用量进一步增大至 10 份, t_{95} 延长了 13 min, 达到 95 min。

2.3 撕裂强度

撕裂能与撕裂速度的关系示于图 4。为方便起见, 提供的是对数尺度的数据。无硅烷胶料的撕裂强度随撕裂速度加快而逐步增大, 当撕裂速度从 $0.05 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $7.9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 撕裂能从 $33.5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 增至 $51.5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

当配方中添加 3 份硅烷时, 胶料的撕裂强度显著下降, 在 $0.33 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度下降至 $11 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 但在速度增至 $0.9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时逐步提高到 $15 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 然后急剧升高, 在速度为 $6.7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时达到 $53 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右。

令人感兴趣的是, 该胶料中增加 2 份硅烷将有助于撕裂强度显著提高, 使 $0.017 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的撕裂能增至 $35 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。但是, 随着撕裂速度增至 $0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 撕裂能降至 $11 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 撕裂强度显著下降。更有意义的是, 当撕裂速度增大到 $8.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 记录的这种硫化胶的撕裂能达到 $60 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (见图 4)。

加 7 份硅烷的硫化胶具有更大的撕裂强度, $0.04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的撕裂能增至 $51 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 当撕裂速度增大到 $7.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 撕裂能逐渐增至 $107 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。令人感兴趣的是, 不含硅烷和含 7 份硅烷胶料的能-速关系具有正斜率, 即撕裂强度随撕裂速度提高而增大, 然而含 10 份硅烷的硫化胶具有截然不同的负斜率, 其撕裂强度随撕裂速度提高而下降。

2.4 硬度

表 3 示出了邵尔 A 型硬度与硅烷用量的关

系。不含硅烷的硫化胶邵尔 A 型硬度约为 65 度; 添加 5 份硅烷后, 邵尔 A 型硬度上升至 70 度; 硅烷用量进一步增至 7 份, 似乎软化了胶料, 使邵尔 A 型硬度降至 66 度。令人感兴趣的是, 再增加 3 份硅烷达到 10 份用量时, 胶料邵尔 A 型硬度再度增至 68.5 度。

2.5 疲劳寿命

疲劳寿命与硅烷用量的关系示于表 4。当硅烷用量增大到 5 份时, 硫化胶的疲劳寿命从 3 万次猛增至 9.2 万次。值得注意的是, 添加 7 份硅烷使硫化胶疲劳寿命延长至 27.8 万次, 增加了约 18.6 万次。但是, 当硅烷用量再增加 3 份达到 10 份用量时, 该趋势产生逆转, 疲劳寿命骤减至 6.4 万次。

3 结论

本研究揭示, 在添加 60 份白炭黑 VN3 的普通促进剂/硫黄硫化体系(硫黄与促进剂用量比为 4.17) NR 胶料中加入硅烷达到 10 份时, 对不同性能产生了不同影响。同时得出以下结论:

® 在含 60 份白炭黑的胶料中加 7 份硅烷, 胶料门尼粘度大幅度下降, t_{95} 显著缩短;

® 在含 60 份白炭黑的胶料中加入 7 份硅烷, 胶料撕裂强度和疲劳寿命显著改善;

® 在含 60 份白炭黑的胶料中仅加入 3 份硅烷, 胶料 t_{92} 缩短, 而硬度显著提高。

总之, 在含 60 份白炭黑胶料中将硅烷用量优化至 7 份和 3 份可以获得许多优点, 首次为设计轿车轮胎用工业生产白炭黑 NR 胶料提供了可能性, 通过选择适当的硅烷/白炭黑用量比例, 使胶料各项性能得到最大优化。

(涂学忠摘译)

译自英国“Tire Technology International
2001”, P63~67

轮胎液压硫化机

中图分类号: TQ330.4⁺7 文献标识码: D

由彭道琪申请的专利(专利号 00241504, 公布日期 2001-05-09)“轮胎液压硫化机”, 直接利用液压缸的拉力作为合模力, 液压缸均布在下模

外凸缘下, 其前端法兰与下模直接连接, 活塞杆与上模连接, 合模力直接传递给模型, 进一步简化了结构, 降低了生产成本。

(杭州市科技情报研究所 王元荪供稿)