

含硫化胶粉胶料的性能及应用

В. Ф. Дроздовский 著 江皖兰 刘润祺译 唐云峰校

1 硫化胶粉用量对胶料性能的影响

研究含硫化胶粉胶料的强度性能表明, 强度不同(即大于、等于或远低于硫化胶粉强度)的橡胶, 具有不同的强度变化规律。当胶粉含量增至40%—50%, 即胶粉粒子开始形成连续相时, 高强度橡胶的性能基本上一直存在着差异。当胶粉含量大时, 所制得胶料的性能实际上不再由母体胶的性能来决定。含胶粉的中等强度的橡胶, 其物理机械性能与母体胶的性能相接近, 只是扯断伸长率和耐疲劳性能有所不同。低强度的橡胶加入胶粉可起增强作用。当胶粉用量高于75%时, 在所有研究过的橡胶中, 其性能上的差异都很小^[1]。

据文献^[2]报道, 橡胶的强度随胶粉含量的增加而呈现非线性的变化: 当胶粉含量为2%—8%和15%—25%(体积比)时, 强度最低, 胶粉用量为10%—15%和35%—45%(体积比)时, 强度最高。最大值和最小值之差可达20%—40%, 有时可能还要大。最高强度可与未加胶粉的对比橡胶相等。当胶粉粒度分布很窄时, 橡胶强度与胶粉分散度的关系具有最明显的极值特性。随着分散度的增加, 极值渐趋平缓, 而橡胶的最高强度值明显降低。

文献^[3]中也报道了共混橡胶体系的强度与胶粉用量的极值关系。

以含有CKH-26MHT丁腈橡胶硫化胶粉的CKMC-30APKM-15充油丁甲苯橡胶为实例证明: 随胶粉含量的增加, 强度下降, 而耐弯曲的疲劳性能和抗撕裂性能提高。当胶粉含量高于20重量份时, 耐磨耗性能提高。含粒度为0.22, 0.42及0.66mm胶粉的胶料,

其耐疲劳性能、抗撕裂性能及扯断伸长率随胶粉粒度的不同而发生极值变化^[4]。

当胶粉粒子在胶料中形成连续结构并同时保留着聚合物相的紧密性时, 或者是破坏聚合物的紧密性而又存在胶粉连续相时, 胶料的性能会发生极大的变化。文献^[5]报道了胶粉粒子在弹性体相中形成连续结构的规律与分散相粒子大小的相互关系。

2 胶粉粒子大小对硫化胶性能的影响

采用粒子大小不一的胶粉组合可使胶料具有良好的综合性能, 这样可使胶粉按粒子大小的不同进行非对称的双形态分布。此时, 在大粒子胶粉间产生的应力小于仅含单一大粒子胶粉或小粒子胶粉的橡胶, 并可以提高耐疲劳性能。一般认为, 在横向压力影响下, 小粒子以自己的“极带”(在其周围的母体胶中生成压缩应力)向大粒子组成的机械应力场区移动。由于靠近小粒子极带的母体胶的柔软性及受力作用, 大粒子胶粉间的应力降低^[6]。

对含有5, 10, 15, 20及40重量份、粒度为0.8mm胶粉和含有粒度为1.0 μm 再生胶粉及含有胶粉与再生胶粉混合料(1:1)的充油丁甲苯橡胶的破坏情况进行研究表明: 在所有用量下, 它们的密度都随试样伸长的增加而降低, 且含大粒度胶粉的橡胶最明显。含再生胶粉的胶料, 其强度超过含胶粉的胶料。胶粉与再生胶粉并用则使胶料具有居中的性能, 但其耐疲劳性能(此性能一般在比扯断变形小得多的变形下测定)较只含再生胶粉或胶粉的胶料为好。

一般认为, 在胶粉与再生胶粉并用的情

况下,当伸长变形较小时在粒子之间产生较小的应力,从而使伸长为 60%—80%的裂口生成和增长速度减慢^[7]。

对含有 CKH-26MHT 丁腈橡胶胶粉的充油丁甲苯橡胶 CKMC-30APKM-15 的研究表明:当胶粉粒度在 0.35—0.40mm 时,橡胶的耐疲劳性能、抗撕裂性能及扯断伸长率达到最佳值。胶料物理机械性能与胶粉粒度之间所以存在极值关系,是因为在胶粉粒子周围生成低模量层时发生相结构的 2 次变化,各相间的共硫化程度不同,以及各聚合物组分的应力应变分布都各有其特点^[4]。

另有报道^[8],增大胶粉的粒度,能改善同种橡胶的强度和耐疲劳性能,这是因为体系中被氧化和降解的聚合物的总量减少。不同粒度胶粉的协同使用能使橡胶的物理机械性能发生加和性变化。资料^[6]报道,胶粉粒度越小,胶料的物理机械性能降低得越少,胶粉用量亦可较多地增加。

资料^[3]报道了含胶粉橡胶的性能与胶粉平均粒子大小、胶粉在开炼机上的预加工程度,以及各相间模量比例的相关性。该资料指出了通过激化硫化剂向分散相粒子的扩散,可使比母体胶具有较小拉伸应力(f_e)的含胶粉橡胶的强度性能得到改善。粒子在橡胶整体中的分布可以用体积电阻率(ρ_v)来评价。此办法的优点是简单可靠及测试时间短。在含导电胶粉粒子的橡胶中 ρ_v 只在胶粉用量为 40%—45% (体积比) 时,即在胶粉形成连续结构时发生变化,这也就是向 $\lg \rho_v$ 与胶粉组分关系的转换。当胶粉用量继续增大时 ρ_v 呈单一形式的下降^[9]。

3 胶粉制备方法及胶粉特性对胶料性能的影响

用粉碎轧机、高速粉碎机和辊式粉碎机以高剪切速度将因炭黑类型和用量不同而具有不同强度的丁苯橡胶制成胶粉。在胶料中加入 50 重量份的此种胶粉(粒度为 0.4, 0.5

和 0.7mm) 时,胶料的强度及扯断伸长率下降。用辊式粉碎机制得的胶粉性能较好,而用粉碎轧机制得的胶粉性能最差。由此可见,胶粉的制备方法对胶粉和使用这种胶粉的胶料的物理机械性能有影响^[10]。

据资料^[11]报道,橡胶的耐疲劳性能与胶粉的硬度有关。含有 10% 其 f_e 值低于或高于母体胶的胶粉的橡胶,其强度低于含有 10% 高 f_e 与低 f_e 值混合胶粉(1:1)的胶料。其拉伸强度分别为 15.6, 19.6 及 31.5MPa。

对含有 10 重量份用密集切割法、打磨法、冷冻法及高速冲击法,以及用粉碎轧机和圆盘研磨制得的胶粉(粒度为 0.8mm)的胎面胶进行试验表明,当粒子的单位吸附能力增加时,橡胶的抗撕裂、耐磨及抗疲劳性能得到改善,而以在轧机上制得胶粉的结果最好^[12]。

4 含胶粉胶料的制备

用冷冻法和快速切割法制得的胶粉往胶料中加入时,其粒子会再度受到破碎,粒度也略为变小。由轧机制得的胶粉一般为由小粒子牢固结合在一起的粉团,其在胶料中的平均粒度减小一半以上^[12]。在研究报告^[12]中提出,粒子在胶料中分散时具有两种破坏机理,即由于位于设备工作机构缝隙间的粒子吸收变形能量,以及由于在粘性流动过程中胶料粒子的剪切变形所致。如果粒子尺寸小于缝隙,则其分散可用指数方程描述。当粒子大小与缝隙相等时,则其破坏按第二机理进行,且分散速度常数成为粒子大小的函数。随着粒度的增加,这一相关性变得不甚明显,当达到某一临界值后又重新符合粉碎的指数规律^[13]。

有关将各种不同方法制备的胶粉加入胶料中的工艺特点已有报道^[19]。对于高速切割的胶粉采用粉碎、筛分、加入胶料的工艺。对在轧机上用高速剪切制得的胶粉(由于有粉团及粒子的团聚作用而难于筛分)则采用粉

碎、制备含胶粉的母料、滤胶、加入胶料的工艺。

采用母料除可使胶粉在母料中再分散外,还可通过滤胶使粒度限制在一定范围。

制定了将硫化胶废料加入胶料的二段规程。在第一段,制备含炭黑的胶料,然后再将废橡胶加入其中。在第二段,在制得的胶料中加入剩余的生胶及其它配合剂。这样可不用专门设备而使废橡胶破碎,并可提高橡胶的物理机械性能^[15]。

资料^[16]报道了促使普通轮胎废胶粒在胶料中再分散的条件。含胶粉胶料最根本的缺点是硫黄从胶料中快速喷出,此时若将斜方晶硫黄换成硫黄聚合物,一般会使橡胶性能变差。但也可以选择合适的制备含胶粉胶料的条件,使其弹性和强度性能在使用硫黄聚合物替换斜方晶硫黄时能有所提高。

据报道^[2,17],为了制得高强度胶料,最好根据胶粉用量的不同,增加硫黄或促进剂的用量。当胶粉含量较少时,可以利用在胶粉周围生成较厚的交联密度较小的母体胶层的方法使胶料强度增高。当胶粉含量大于10%时,应尽量减小分散相粒子周围的低模量层的厚度。例如,当加入6%胶粉时应增加硫黄用量并减少促进剂含量,当加入12%胶粉时应采取相反措施。

温度和模压时间对含胶粉硫化胶的性能影响较大,而在4—16MPa的压力下性能实际上不发生变化^[8]。

使用经过增塑剂,特别是经过含有次磺酰胺的增塑剂溶液改性的弹性填料或将斜方晶硫黄换成硫黄聚合物时,弹性填料与母体胶的粘附作用增加,胶料强度提高^[18]。

资料^[19]报道了顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶硫化胶在二次硫化条件下的结构变化情况。

已研究了主要配方及工艺因素在制备含胶粉胶料过程中对胶料强度特性的影响,并研究了在不同温度下橡胶特定强度与变形速

率的关系^[20]。研究结果按巴尔捷涅夫方程式处理如下:

$$\sigma_p = A v^{1/m} \exp[U/mKT]$$

式中 A——常数;

v ——变形速率;

m ——结构敏感系数;

U ——破坏过程活化能;

K ——波兹曼常数;

T ——温度。

业已证明, m 与包围胶粉粒子的低模量层的尺寸和硫化程度有很大关系,而与粒子大小及弹性母体胶中胶粉含量的关系较小。报告^[20]对配方工艺因素对 m 的影响及根据 m 值评定含胶粉橡胶结构及预测其基本性能的可能性进行了研究。

5 胶粉降解程度对胶料性能的影响

胶粉表面的部分降解可导致粒子与弹性母体胶间粘附作用的增强,并可改善含胶粉胶料的性能。根据这一道理,可以对含有用各种不同方法制得的含胶粉的胶料的性能做出预测^[21]。

CKMC-30APKM-15 充油丁甲苯橡胶(标准配方)的胶粉在压型时伴随有胶粉交联网络的降解,降解程度取决于过程的温度、压力和时间。橡胶的弹性和强度性能与胶粉的降解程度有关,因此可以有目的地选择胶粉的储存、预加工及压型条件以制得性能合适的橡胶^[22]。

6 塑化胶粉对橡胶性能的影响

当胶料中通用轮胎胶粉的分散程度提高时,橡胶的弹性和强度性能得到改善。使用增塑的胶粉并适当调整胶料软化剂的用量可提高分散质量。试验中采用的增塑剂有 ПН-6М 油、Стабцлоил-18 和橡胶再生用软化剂等等。含有在 ПН-6М 油中以 1:1 溶胀的胶粉的胶料具有最大的强度。增塑胶粉(粒度为 0.5mm)在标准轮胎胶中的应用效果,要在

其用量超过 5 重量份才显示出来。含 10 重量份增塑胶粉(粒度为 0.5mm)的胎面胶的弹性强度综合性能及硬度高于含非增塑胶粉的橡胶。含 10 重量份胶粉(粒度为 0.5mm)的丁苯/顺丁并用橡胶的耐磨性能比标准橡胶的低 6%,而含增塑胶粉的胶料比标准橡胶的低 3%^[23,24]。

发现了一种新的可能性,即往胶料中加入塑化胶粉(粒度为 0.5mm)可制得其所含弹性填料基本成分的粒度为 1.5 μ m 的橡胶。塑化胶粉如在混炼设备上预加工(在加入胶料之前),可提高橡胶的强度。若改善弹性填料与母体胶间的粘附性能,则可得到拉伸至 150%时只有极少量填料粒子与母体胶脱离的橡胶^[25]。

业已证实,用阴离子表面活性剂处理胶粉表面时,最高硫化区从相界面移向硫化胶内部。加入 ПН-6М 油时,相界面间的硫化程度降低。采用阳离子表面活性剂时,相界面发生过硫化,这类表面活性剂明显加速相界面的交联^[26]。

7 改性胶粉对胶料性能的影响

往含大量细胶粉的胶料中加入改性剂,其混炼时间可较一般工艺缩短 15%—17%,并可提高混炼质量和硫化胶的物理机械性能指标^[27]。

用 C-亚硝基芳香胺对胶粉进行机械化学改性,可在胶粉-母体胶界面间生成高交联度的改性层,因而是提高顺丁橡胶耐寒性的有效方法^[28]。

曾研究了胶粉中游离硫黄及不同活性促进剂(秋兰姆和巯基苯并噻唑)的含量对硫黄的迁移、相接触区的交联度及含胶粉胶料性能的影响。增加胶粉中硫黄及促进剂含量能阻止橡胶强度性能的下降。耐疲劳性能对比橡胶为好。已经认识到,橡胶强度和 300%定伸应力(f_{300})的提高可能与弹性母体胶中过硫化区的加宽及相界面的化学键浓度增大

有关,它们能降低粒子与弹性母体胶界面的应力。相界面过渡区总宽度的增加也有利于改善耐疲劳性能^[29]。

用硫黄和促进剂在开炼机上对橡胶进行改性,表明 f_{300} 随结合改性剂含量、分散度及表面吸附能力的增加而增大,并随胶粉降解度和表面上羧基浓度增加而下降。耐磨性与上述因素的关系正相反,而对中等粒度、降解度和改性剂含量的胶粉来说,强度、抗撕裂及耐疲劳性能的关系则有极值特性。胶粉在 293K 下所吸附的油酸量及粒子表面上的羧基浓度与这些因素的关系具有非线性的单一特性。

可以认为,根据已知的胶粉物理机械性能值,可以计算出含胶粉胶料的物理机械性能。哈林顿(Харрингтон)广义希望函数是优选的准则。为了改善胶粉的性能,建议在低温下对胶粉进行长时间的或在高温下进行短时间的改性^[30]。

曾研究了经过滑石粉或白炭黑 БС-120 改性的 СКИ-3 异戊橡胶胶粉(50 重量份),以及这种填料在硅烷及乙烯基粘合活化剂存在下对充油丁甲苯橡胶 СКМС-30-АРКМ-15、异戊橡胶 СКИ-3 或丁腈橡胶 СКН-40 性能的影响。结果表明,此种改性有利于粉团的散开,并能改善胶粉在胶料中的分散和提高硫化胶的强度。

在相间表面上存在的填料,在多次变形时可使空穴的数量减少和尺寸减小。在采用经乙烯基浆料改性的白炭黑作粘合剂时,橡胶与胶粉间的作用特别大^[31]。

用次磺酰胺促进剂溶于增塑剂中的溶液对胶粉进行改性,可改善胶粉在胶料中的分散性,并可提高胶料的抗焦烧性能。与此同时,还可消除相界面的过硫化效应。胶粉相与母体胶间的总粘合效应,橡胶的强度及抗裂纹增长性能都有显著提高。当配方中规定的促进剂量一次全加入胶粉中时,效果最佳^[32]。

橡胶强度性能与胶粉含量的关系可能存在极值特性。胶粉的预处理可能使极值向一边或另一边偏移,这是由于在橡胶变形时应力分布发生变化所致。由于胶粉的改性而出现在指定的橡胶伸长率下特定应力增大,而强度不增加时,则应调整胶粉的用量^[33]。

含有粒度为0.5, 0.5—1和1—2mm胶粉的橡胶具有较低的拉伸强度、扯断伸长率和橡胶与织物及钢丝帘线的粘合强度,并且性能指标与胶粉含量(5, 10和15重量份)成反比。

改性剂可减缓拉伸强度和胶料与帘线的粘合强度的下降。在加入5重量份粒度为0.5mm的胶粉和采用由改性剂3B(0.6重量份), PY(1.2重量份)及OOH-Ni(0.5重量份)组成的改性体系时,可制得综合性能不亚于不含胶粉的标准胶料的覆胶^[34]。

8 胶粉对橡胶交联及结构的影响

对含3%—100%胶粉的胶料的电性能、密度及复原性的研究表明^[35],在整个含量范围内,胶粉可以大致分为4个组成结构互不相同的区段:

- (1) 胶粉粒子间没有直接接触;
- (2) 发生接触,每个粒子的接触点增加,并在交联时通过胶粉粒子的共硫化而形成骨架;
- (3) 胶粉粒子结构通过粒子的变形而变紧密;
- (4) 由于粘合组分数量不足及除去硫化压力后胶粉形状复原而生成空穴。

胶粉间产生接触会使橡胶的定向增强下降,并使活性填充剂的补强效果削弱。已制定出设计高胶粉含量配方的原则,并提出了在不同成分和用途的橡胶中使用胶粉的方案^[35]。

有胶粉存在时,交联过程的加速与相界面的面积(即胶粉分散度或数量的增加)成正比,尽管由母体胶料向胶粉迁移的游离硫化

剂的浓度减小。可以认为,是硫化剂组分向界面的定向扩散加快了交联速度,其原因是增大了真正硫化剂即促进剂-S_x-促进剂体系的生成强度^[36]。

研究含CKH-18, CKH-26和CKH-40丁腈橡胶胶粉的CKMC-30APK丁甲苯橡胶中的过渡层的结构表明,在相界面附近丁腈橡胶大分子链的排列密度大大增加,当加入10—20重量份CKMC-30APK丁甲苯橡胶胶粉时,丁腈橡胶母体胶的大部分弹性体都进入大分子排列密度不同于总体胶料的过渡层内。因此,由于相界面附近的过大应力松弛条件的变化^[37],无论橡胶的工艺性能还是物理机械性能都会发生变化。

已经发现,胶粉的许多特性(大小、模量)对橡胶性能的影响并不是单一的。这是因为胶粉特性的改变会使其它参数(如相间过渡区结构、胶粉表面特性等)随之发生根本变化,而这些参数本身对橡胶性能的形成都有不同的影响。已测得某些相结构参数对橡胶性能的影响规律^[38]。

随同类橡胶胶粉含量和交联度的增加,聚异戊二烯橡胶CKH-3的无填充剂胶料的焦烧时间缩短。

利用已得出的规律,可根据胶粉交联度的不同,正确决定出保证胶料具有必要抗焦烧性能的合适的胶粉用量,这对加工和使用焦烧和硫化的废胶特别重要^[39]。

9 胶粉在轮胎生产中的应用

将挤出机和辊式粉碎机制得的胎面胶粉(粒度为0.25, 0.5和0.8mm)及再生胶粉以每100份生胶0—30重量份的比例加入到丁苯橡胶/顺丁橡胶(70/30)胎面胶料及异戊胶CKH-3或CKH-3与丁苯橡胶制得的帘布胶中。业已证实,在添加5—10重量份胶粉时,胶粉粒度越大,胶料的弹性强度综合性能下降得越多。在相当于轮胎胎面使用情况的给定能量的试验条件下,含胶粉和不含胶粉

的胎面胶的疲劳性能(耐疲劳系数)几乎一样。含再生胶粉和硫化胶粉(粒度为0.25mm)的胶料,在给足试验能量的条件下,其用破坏前的变形次数表示的耐疲劳性能与标准橡胶相近。加入粒度为0.5—0.8mm的胶粉会降低橡胶的耐疲劳性能。可以认为,粒度为0.25mm的再生胶粉和硫化胶粉是用于轮胎胶料的最有前途的材料^[40]。

资料^[41]报道了由废轮胎制得的弹性填料对胎面胶耐磨性能的影响。仅仅一种用硫磺和促进剂改性过的粒度为0.25mm的胶粉,在其用量不大于10重量份的情况下就能保证具有相当高的耐磨性能。

据资料^[42]报道,在胎面胶料中胶粉用量达到10—15重量份时出现的强度下降的情况,可用调整配方的方法,特别是选用硫化体系的方法来避免。

对未改性的胶粉来说,其决定橡胶强度水平的与母体胶的共硫化效应,在很大程度上取决于促进剂的迁移性,这一过程的速度既可采用提高胶粉在母体胶中浓度的办法,也可采用诸如秋兰姆之类高扩散性能的促进剂来提高。对于氧化程度高的胶粉,采用二苯胍有良好效果,因为二苯胍能与胶粉粒子表面的含氧基团作用。

对含2—10重量份粒度小于0.8mm的胶粉的胎面胶,建议采用促进剂CZ与二苯胍并用的改进硫化体系。所试验胶料的物理机械性能水平不低于标准胶料。

为了提高含胶粉胎面胶的耐磨性能和使用寿命,建议^[43]在10—40℃条件下将胶粉与二硫化烷基苯酚甲醛低聚物的粉末在(80—95):(20—5)重量比下进行预混合,将此混合料在室温下停放3—4h,然后按每100重量份生胶加5—20重量份的比例加入胶料中。

在轮胎和橡胶工业制品中可以使用破碎机制备的胶粉(粒度为0.8mm),但这种情况

下轮胎橡胶的强度性能较用于工业制品的低强度橡胶下降得更多。将胶粉或胶料加以改性可以改善强度性能^[12]。

在轮胎胶料中,包括与再生胶并用的轮胎胶料中最好每100重量份生胶使用5—7重量份粒度为0.5mm的胶粉。不能用15—20重量份0.5mm的胶粉代替再生胶,因为这样橡胶的工艺性能会明显变差^[44]。

雅罗斯拉夫轮胎厂采用5—10重量份0.5mm的胶粉生产了通用轮胎的帘布胶和缓冲层胶以及农业轮胎的胎面胶^[45]。在帘布夹层胶中可采用10—14重量份粒度为0.5mm的胶粉^[46]。

资料^[47]报道了含10重量份胶粉的橡胶配方设计方法;另有资料^[48]报道了在胎面胶中采用15—20重量份胶粉的可能性。

一些研究^[49]者认为,粒度大小不一的胶粉可以混合的形式用于外胎主要部件的胶料中。此时不应从强度指标,而应从产生破坏的疲劳-强度特性(应力、形变、综合时间)来考虑,并应确立橡胶强度与近似实际使用的多次变形条件下的耐疲劳系数之间的关系。这是因为强度虽小,但耐疲劳性能较好的橡胶具有强度降低较慢的特点,因而同强度大的橡胶相比,可使轮胎具有相同或更高的行驶里程。这些研究者认为,为了实际使用含不同分散度胶粉的胶料,需采用非常规的建设性的处理方法和在生产条件下进行广泛的实践检验^[49]。

资料^[50]报道了使用焦烧胶料作胎面胶填料的可能性。在含粉碎废料的胶料配方中加入少量防焦剂可提高废料的用量并使最终材料具有足够好的综合性能。曾为农业机械生产了一批胎面含有焦烧废料的试验用外胎,其耐久性试验结果不亚于批量生产的农用外胎。

在胎面胶料中采用胶囊胶料的低模量废料,可以改善它的一系列物理机械性能,特别是低变形条件下的物理机械性能^[51]。

用经硫黄和促进剂改性的粒度为 0.8 和 0.5mm 的胶粉及再生胶粉在农业轮胎的胎体和胎面中进行的试验表明,它们的技术性能在所有的动态试验中全都变坏。

在异戊橡胶 CKH-3 的胎体胶中,使用 10—15 重量份的胶粉时,其强度有所下降:含粒度为 0.25mm 胶粉的胶料下降 15%—20%;含粒度为 0.8mm 胶粉的下降 40%—45%,与此同时,抗多次拉伸和耐裂口增长性能也有下降。任一胶粉用量下的耐疲劳性能的下降都与胶粉的含量成正比。加入胶粉时,橡胶与帘线的粘合强度下降一半。

10 胶粉在橡胶工业制品生产中的应用

对含 15 重量份粒度为 0.25, 0.5 和 0.75mm 胶粉的 CKC-30APKM-15 充油丁甲苯橡胶的模压制品性能的研究表明,胶粉的加入只影响拉伸强度。使用粒度为 0.25mm 的胶粉时,在充分分散的条件下,试验胶料的强度性能达到既定要求^[53]。

资料^[54]也论述了胶粉对橡胶工业制品性能的影响。胶粉粒度减小可降低最大超应力,这意味着此种材料性能的下降程度将大大减小,粗细胶粉并用可保证应力在胶料中更加均匀地分布,从而使胶料具有较高的综合物理机械性能。原料组成相近的胶粉和再生胶并用可达到这一目的。基于这一点,应在含再生胶的胶料中大幅度提高胶粉的含量。在别洛采尔科夫斯基橡胶工业制品厂使用了每 100 份生胶加 150—170 重量份胶粉的胶料^[55]。

资料^[56]报道了含 70% 粒度为 0.5mm 胶粉的模压制品的胶料配方设计,另有资料^[12]则报道了用粉碎轧机制得的 0.8mm 胶粉用于橡胶工业制品的可能性。

在皮碗、垫片及地毯等胶料中可每 100 份生胶加入 60—80 重量份胶粉。用 100% 由脂肪族胺、二硫化低聚物、卤化有机硅氧烷及其它化合物改性的胶粉,可制造多种用途的

覆盖物,如养畜场及花园小路用的地板等。

资料^[57]报道了将橡胶工业制品的含胶废料用作胶料组分的最合理的方法,以便加速其在生产中的应用。

据资料^[58]报道,由汽车胶垫生产废料制得的粒度小于 10mm 的胶粉,经用矿质橡胶和低分子聚乙烯按 100 : (5—10) : (1—3) 的比例在开炼机上改性后,可用于制造半硬质绝缘套管。100 重量份的轮胎再生胶可用 80 重量份胶粉和 20 重量份 CKMC-30APKM-15 丁甲苯橡胶取代。

11 胶粉在胶鞋生产中的应用

坦波夫橡胶制品厂用“布祖鲁克”磨碎机对硫化橡胶和胶布废料进行粉碎。粒度为 2—12mm 的胶粉加入胶料内,用以生产模压鞋底和鞋跟及养畜房用的地板^[59]。

用弹性变形方法由鞋底胶废料制得的胶粉,可与同种橡胶的胶料共硫化。胶粉与母体胶之比可为 0—100^[60]。资料^[61]讲述了由弹性变形方法制得的细粉碎硫化胶对橡胶复合物性能的影响。

已经证实,在模压鞋的胶料配方中可以采用 25 重量份由胶鞋废料制造的粒度小于或等于 1mm 的胶粉。这样,在不降低橡胶性能的情况下可使含胶量下降 10%,且不需调整胶料配方^[62]。

已提出了可用于评价胶粉在规定的胶料中所起的补强作用以及用于预测加有胶粉的硫化胶物理机械性能的参数。同时证明,所制定的方案用于制造高胶粉填充量的橡胶是正确的^[63]。

12 胶粉的应用前景

关于胶粉作橡胶弹性填料的问题,包括胶粉应用的前景问题,在文献^[64,65]中均有阐述。可以认为,在不久的将来,具有较窄的粒度分布曲线的体系(基本组分的粒度在 10 μ m 以下,没有大于 30 μ m 的粒子)将具有

实际意义。开发橡胶的研究工作的进一步发展将有可能应用粒度分布更窄的胶粉(基本组分粒度为 $1.5\mu\text{m}$, 无大于 $3\mu\text{m}$ 的粒子)。

调整含胶粉胶料性能的最重要方法是改变粒子与母体胶相界面过渡层的结构, 包括消除过硫化区域, 或者将其移往弹性填料粒子内部。采用改变过渡层结构的方法可以调节弹性体填料与母体胶的粘合作用, 从而可调节整个体系的弹性强度及抗裂口增长性能。资料^[64, 65]报道了提高抗焦烧性能的主要

方法: (1) 调整弹性填料粒子与母体胶相界面的实际接触面积; (2) 在总量不变的情况下, 改变体系中防焦剂的初始浓度。

在 1985—1987 年间, 曾发表了一系列探讨在胶料中应用胶粉问题的综述^[66—70]。

参考文献(略)

译自俄罗斯“Каучук и резина”,
[3], 29—36(1993)

通过更新炼胶车间设备提高 产量和质量

美国《橡胶化学和工艺》1993 年 67 卷 1 期 204 页报道:

在炼胶车间, 适宜的材料搬运系统、现代加工控制装置、变速传动装置或温度控制装置都是非常重要的。但是密炼机及其下游设备仍是炼胶车间设备的核心。因此, 结合大修对这些设备进行优化和现代化改造以提高产量和质量便成为讨论的热点。

在重装密炼机时, 很容易换上可优化密炼作业的新转子。可以安装具有特制无缝硬镀层的新混炼室壁, 以延长使用寿命, 提高冷却能力。现代液压料斗组件减少了能耗以及维修和混炼时间。

热喂料挤出机通常用作下游设备。直线型推料器组件一直是关键部位, 因为它成本高、磨损特别快, 而且有污染问题。一种采用旋转推料器的新设计避免了上述大多数问题, 使单螺杆挤出机发生了彻底的变化。这种新设计可应用于现有的挤出机, 有时不必改变料斗筒体部分。

对机上控制要求的呼声越来越高。两种装置, RELMA 和 Rheomill 可用于表征混炼过程的均匀性和滚动性。

(美国化学学会橡胶分会 1993 年 144 次会议论文摘要)。

(涂学忠译)

改善硅橡胶和 HNBR 的相容性

美国《橡胶化学和工艺》1993 年 67 卷 1 期 202 页报道:

从硅橡胶的耐高低温性能可以看出其广泛的适用性, 而氢化丁腈橡胶(HNBR)仅能耐适度高温。但是 HNBR 通过配合可以获得良好的强伸性能和耐油、耐燃油性能, 而这方面的性能却正是硅橡胶严重不足的。

本研究的目的是通过将硅橡胶与 HNBR 并用取得各种性能的平衡, 这种并用不是一般工业生产中所说的那种往往因硅橡胶与 HNBR 性质不同而产生层分离的并用。不含填充体系的硫化胶也不能排除出现这种导致早期损坏的相分离的可能性。

本研究中, 设法通过使用相容剂提高了相容性, 把层分离程度减至最轻。对于填充和未填充体系, 使用和未使用相容剂进行了对比研究。与单一橡胶相比, 并用胶的强伸性能获得了改善。

本文介绍了硅橡胶和 HNBR 不同的并用比。硅橡胶与 HNBR 并用比为 50/50 时, 老化前的强伸性能以及由强伸性能变化反映的耐热、耐油(ASTM-3)和燃油 B 的性能全面提高。通过与 HNBR 并用, 硅橡胶的耐燃油溶胀性可以获得大幅度提高。

(美国化学学会橡胶分会 1993 年 144 次会议论文摘要)。

(涂学忠译)