

通过改变混炼顺序改善胎面胶性能

Soumen Chakrabarty *et al.* 著 谭向东译 涂学忠校

摘要 仅仅通过改变并用聚合物在密炼机混炼中的共混顺序,就能使胎面胶的物理机械性能获得实质性的改善。本文报道了一系列在不改变成本的情况下改善载重轮胎胎面胶性能的试验。

载重轮胎胎面胶在轮胎的成本效益/性能方面起着关键作用,轮胎工业必须不懈努力以最低的成本生产出最好的轮胎。在寻求改进的过程中,对典型胎面胶配方的不同混炼顺序进行了探讨。已经观察到,由于聚合物与填充剂的相互作用,聚合物与聚合物的回缩缠结,分子间及其内部网络交联方式的重大变化,仅仅改变典型轮胎胎面胶配方中并用聚合物的共混顺序,胶料的物理性能就会发生显著变化。改变弹性体的混炼顺序,观察到硫化胶物理性能全面优于在初始阶段就共混的普通混炼顺序的硫化胶。

扫描电子显微镜图像研究表明,在混炼后期加入第 2 种聚合物所制得的硫化胶与常规混炼法制得的硫化胶相比,二者聚合物分子链图像完全不同,证实了改变混炼顺序对物理性能的改善。

1 配方和混炼胶

在密炼机中,采用不同的混炼顺序,对典型的轮胎胎面胶料配方进行研究,其中 NR 与 BR 及 NR 与 SBR 的并用比例为 85 : 15 和 70 : 30。一组是在混炼初始阶段对聚合物共混,然后加入除硫化剂以外的其它配合剂的常规混炼顺序;另一组是先只将 NR 和除硫化剂以外的其它配合剂混炼,然后再加入第 2 种聚合物。两种情况下,硫黄及促进剂都是最后在开炼机上加入的,再分别按各自的正硫化时间进行硫化来测定胶料的物理机械性能。

我们可以看到,改变混炼顺序后耐磨性、硬度没有任何变化,而拉伸强度(老化前后)、抗撕裂性、德墨西亚耐屈挠龟裂性及固特里奇生热明显改善。在混炼后期加入第 2 种聚合物共混与在混炼初期加入两种聚合物共混的常规混炼法相比,结果均如此。

采用表 1 所示的配方,按表 2 和 3 说明的不同混炼顺序进行试验。

表 1 胶料配方

配合剂	用量,份	配合剂	用量,份
聚合物	100	液态防老剂 ADPA	2.75
Accimel(塑解剂)	0.15	石蜡	0.33
氧化锌	3.00	微晶蜡	0.67
硬脂酸	2.00	促进剂 MBS	0.80
炭黑 N330	60	硫黄	2.40
Elasto 710(环烷油)	8.00	防焦剂 CTP	0.20

注:第 1 种聚合物为 NR(品级 RMA-1X),第 2 种聚合物为 SBR1502 或 BR1220,聚合物并用比 NR : SBR 或 NR : BR 为 85 : 15 或 70 : 30。

根据 BS-903 和 ASTM D 试验方法测量了热老化前后拉伸强度、硬度、抗撕裂性、DIN 磨耗量、固特里奇生热及德墨西亚耐屈挠龟裂性能,结果见表 3。

由试验结果可以看出,在混炼后期对聚合物进行共混与相应的在混炼初期对聚合物共混所制得的硫化胶相比较,前者的性能比后者要优越得多。

胶料的流变仪焦烧安全性不受聚合物共混顺序变化的影响,但是第 2 种聚合物在混炼后期加入时,硫化速度大多比较快。

初始拉伸强度、硬度、DIN 磨耗量实际

表 2 实验室用密炼机混炼顺序

配合剂加入	时间, min	温度, °C	配合剂加入	时间, min	温度, °C
A 法: 常规混炼法			B 法: 聚合物在后期共混		
①NR+塑解剂 Accimel	0.5	100	①NR+塑解剂 Accimel	0.5	100
②SBR 或 BR	0.5	110	②N330, ZnO	3.5	125
③N330, ZnO	3.5	135	③环烷油、硬脂酸、 促进剂 MBS、蜡	1.5	110
④环烷油、硬脂酸、 促进剂 MBS、蜡	1.5	120	④SBR 或 BR	0.5	120
6(总计)		125(排胶)	6(总计)		122(排胶)

注: 1) 密炼机容量 0.25L、转子转速 $40\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、双凸棱、压砣压力 0.09MPa; 2) 两种情况的硫黄和促进剂均在开炼机上加入, 温度 70°C, 时间 8min。

表 3 混炼胶物理机械性能

性 能	聚合物并用比及混炼方法 ¹⁾							
	NR/BR				NR/SBR			
	85/15		70/30		85/15		70/30	
	A 法	B 法	A 法	B 法	A 法	B 法	A 法	B 法
流变仪 ²⁾ 数据(150°C)								
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	1.55	1.67	1.70	1.75	1.36	1.36	1.70	1.64
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	8.25	9.04	9.21	9.32	10.22	10.11	10.40	10.06
焦烧时间, min	8.25	8.5	7	7.5	7.5	7.5	7	8
正硫化时间, min	27.5	23	20	20	18.5	16	18	17.5
物理机械性能								
拉伸强度, MPa	23.5	24.5	23.0	23.5	25.5	25.0	23.0	23.5
300%定伸应力, MPa	14.0	14.5	14.0	14.8	17.0	17.5	13.0	14.5
扯断伸长率, %	440	450	410	430	420	430	350	380
国际橡胶硬度, 度	69	70	67	69	70	71	70	70
圆弧形试样撕裂强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$								
纵向	94	110	109	118	114	123	105	110
横向	97	118	102	115	113	148	106	125
DIN 磨耗量, mm^{-3}	32	28	27	186	42	42	38	38
固特里奇生热($10\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$, 30Hz, 行程 4.45mm, 室温) $\Delta T, ^\circ\text{C}$								
	65.1	63.1	70.1	61	63	58.8	63	61.9
热老化性能(100°C, 空气老化箱)								
拉伸强度保持率, %								
老化 48h	40.4	43.7	50	67.5	51	60	47.8	63.8
老化 96h	28.9	29.0	31.5	48.8	35.3	44	26.1	38.3
扯断伸长率保持率, %								
老化 48h	36.4	42.2	40.8	52.2	40	41.8	37.1	50
老化 96h	27.0	31.0	28.5	39.1	26.8	32.5	25.7	34.2
德墨西亚耐屈挠龟裂性								
出现裂口时屈挠次数, kc								
A 级	20	100	60	300	20	65	20	80
C 级	225	330	380	730	110	200	95	120
E 级	330	470	630	950	130	210	110	170
G 级	390	575	850	1100	160	330	120	300

注: 1) A—常规混炼, B—聚合物在混炼后期共混; 2) 流变仪 R-100, MPC 模型, 振幅 $\pm 3^\circ$ 弧。

上并未因聚合物共混顺序的改变而发生变化。然而在混炼后期加入第2种聚合物共混时(混炼顺序如表2B法)硫化胶的抗撕裂性、固特里奇生热、耐热老化性及德墨西亚屈挠性有明显改善。

可以看到,在NR和BR并用胶中,采用常规混炼顺序,当BR并用比由15份提高到30份时,物理机械性能得到改善。但是当BR在混炼后期加入共混时,这两种比例胶料的上述物理机械性能均得到进一步改善。以NR和SBR为基础的并用胶料,并用比由85:15改为70:30时,也可以观察到类似的结果。

对于在密炼机中第2种聚合物(BR或SBR)在混炼后期加入的硫化胶,具有优越物理机械性能这一独特性质可做如下解释:

(1) 常规混炼情况

a. 由于BR对炭黑的亲合力较大,所以混入到BR相中的炭黑较多,最终导致胶料物理机械性能下降。

b. 加入炭黑后,聚合物(NR)-填充剂基体在胶片及硫化胶中有可能卷曲成保持互相平行的圆筒状。

c. 当第2种聚合物(BR或SBR)在胶料混炼初始阶段加入时,两种聚合物的分子链会紧密缠绕,这样在混炼胶中没有明显的界面和各个聚合物相的特定微区。

(2) 第2种聚合物在混炼后期加入的情况

第2种聚合物可能螺旋盘绕在NR-填充剂胶料所形成的圆筒上,形成一层薄薄的外皮,这层以BR或SBR为主的外皮可以和以NR为基础的圆筒共硫化。

这些外皮在以NR-炭黑胶料为基础卷曲成的圆筒的高定伸应力分子链束之间就象一层定伸应力较低的高弹性缓冲垫。很明显,

由于它们在聚合物分子链取向的微观结构中的缓冲作用,有利于提高伸长率、降低定伸应力、改善屈挠龟裂性。此外,由于BR和SBR本身结构比NR耐热,所以这些外皮就象覆盖层保护以NR为基础的圆筒避免很快地氧化降解,使其具有优异的耐热老化性能,如表3所示。

BR和SBR分子链在炭黑填充的NR圆筒外表面形成包皮的假设并不能充分说明抗横向撕裂性能改善的原因(表3)。但我们可以推测炭黑填充量相当少的BR或SBR胶束与大量填充炭黑的NR圆筒相缠绕,并在每个圆筒上形成包皮。当然只有第2种聚合物在混炼后期加入时,才能出现这种情况。

在放大同样倍数情况下,沿硫化胶横、纵向的扫描电子显微镜图像(图1—4,略)清楚地证实了上述在混炼后期加入第2种聚合物的情况下,以规整的结晶方式形成的分子链随机缠绕和圆筒包皮的假设的正确性。在常规并用聚合物的母炼胶中可以观察到具有不定微区的随机排列无定形类聚合物分子链分布。

2 结语

不增加任何成本投入,仅通过改变混炼过程中合成橡胶混入天然橡胶的顺序就可以改善载重轮胎胎面胶性能。流变仪及物理机械性能研究表明:NR和BR及NR与SBR并用时第2种聚合物的混入顺序改为在混入最后阶段加入这种奇特混炼方法后,硫化胶的耐屈挠疲劳性、生热、撕裂强度及老化特性明显改善,而采用常规的混炼方法却达不到这一点。

译自英国“Tire Technology International
1994”, P90—93