

RPA2000 橡胶加工性能分析仪的应用

John S D and Henry A P
(阿尔法科技美国有限公司, 阿克隆)

摘要 RPA2000 橡胶加工性能分析仪(简称 RPA2000 分析仪)是一种动态力学性能流变仪, 能测试生胶、未硫化胶胶料、硫化过程中的胶料和硫化胶的粘弹性能, 包括弹性转矩(S')、粘性转矩(S'')、弹性模量(G')、粘性模量(G'')和介电损耗因子($\tan \delta$), 可一次完成频率扫描、应变扫描、温度扫描和硫化 4 个分试验。以 NR, SBR 和 BR 胶料为例, 介绍了 RPA2000 分析仪对胶料加工性能、增塑效应和混炼工艺的测试和分析, 并探讨了 RPA2000 分析仪与传统加工性能测试仪的相关性。

关键词 橡胶, 加工性能分析仪, 流变仪, 粘弹性能

RPA2000 橡胶加工性能分析仪(以下简称 RPA2000 分析仪)是一种动态力学流变仪, 可在较大的温度、应变和频率变化范围内测试橡胶的加工性能。

1 RPA2000 分析仪的结构和特性

RPA2000 分析仪的试验型腔由两块锥形模板和两块密封板组成, 如图 1 所示。为便于试样的装填, 两块模板可分开, 即将一个体积为 $4 \sim 6 \text{ cm}^3$ 的试样放在下模板上后, 将上模板放在试样上面, 就形成了一个容积恒定的压力型腔, 而余胶挤入溢胶道; 密封板上的密封件可保证试样型腔完全密封并保持一定压力; 试验结束后, 打开模板, 取出试样。

RPA2000 分析仪的每一块模板都由一个数字温度控制器直接加热, 由于模板和加热器的质量小, 模板的升温速度非常快, 同时强制空气冷却系统又可使模板温度快速下降

(5 min 内可使模板温度下降 150°C)。

对于变形, 橡胶胶料有粘性和弹性响应。测量胶料的粘性和弹性响应有助于预测胶料加工性能和最终产品性能。粘性响应与形变率成正比, 而弹性响应与变形量成正比。

RPA2000 分析仪可测试生胶和未硫化胶胶料的粘性和弹性响应, 而胶料的粘性和弹性随着温度、应变和频率等测试条件的变化而变化。

RPA2000 分析仪有一个特殊的直接驱动电动机, 它使下模板在一定的应变和频率范围内周期性地正弦振动。

上模板与一个转矩传感器相连, 消除了下模板驱动系统的干扰。转矩传感器测得的试样转矩称为复合转矩(S^*)。由于胶料的粘弹性, S^* 的相位与应变相位不相同。

RPA2000 分析仪将 S^* 分解为一个弹性转矩(S') (相位与应变相同) 和一个粘性转矩(S'') (相位与应变相差 90°)。这是通过对 S^* 信号施加一个傅立叶转换来实现的, 如图 2 所示。傅立叶转换还增大了信号/干扰比。介电损耗因子($\tan \delta$)根据 S''/S' 之比计算得出。 S^* 乘以适当的模板形状系数再除以应变, 可直接换算成剪切模量(G^*)。

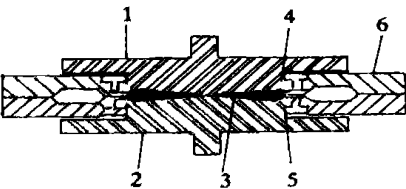


图 1 RPA2000 分析仪的结构剖面图

1—上模板; 2—下模板; 3—试样; 4—上密封件; 5—下密封件; 6—密封板

2 试验和分试验

RPA2000 分析仪可程控进行 4 个不同

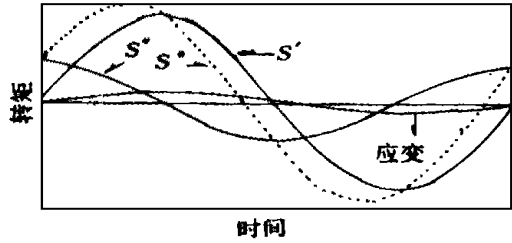


图 2 RPA2000 分析仪对正弦应变的转矩响应类型的分试验。对同一试样, 各分试验组合起来就构成了一个完整的试验。分试验有:

- (1) 频率扫描——应变和温度一定, 频率变化;
- (2) 应变扫描——频率和温度一定, 应变变化;
- (3) 温度扫描——频率和应变一定, 温度变化;
- (4) 硫化(定时试验)——频率、应变和温度一定, 硫化时间变化。

RPA2000 分析仪的正弦振动剪切速率由应变和振动频率计算出来, 计算公式^[1]为:

$$\gamma = \gamma_0 \omega \sin(\omega t) \quad (1)$$

式中 γ ——剪切速率, s^{-1} ;
 γ_0 ——最大应变, rad;
 ω ——频率, Hz;
 t ——时间, s。

RPA2000 分析仪的剪切速率控制在 $30 s^{-1}$ 左右。由式(1)得, 要满足剪切速率约为 $30 s^{-1}$ 的要求, 如果应变增大, 那么频率减小。不同剪切速率的应变和频率组合见表 1。

RPA2000 分析仪的测试一般是从最小剪切速率开始, 达到最大剪切速率为止; 而在某些情况下, 整个试验的剪切速率变化是: 小→大→小。两次小剪切速率试验可以确定大剪切速率对试样的效应。

3 生胶的检测

生胶对胶料的配合和混炼影响很大, 生

表 1 RPA2000 分析仪的应变和频率组合

应变范围/ %	频率范围/Hz	最大剪切速率/ s^{-1}
$\pm 0.7 \sim \pm 1.256$	$0.033 \sim 0.33$	26.3
$\pm 0.7 \sim \pm 628$	$0.033 \sim 0.83$	32.9
$\pm 0.7 \sim \pm 140$	$0.033 \sim 1.67$	14.6
$\pm 0.7 \sim \pm 42$	$0.033 \sim 8.33$	29.2
$\pm 0.7 \sim \pm 14$	$0.033 \sim 33.33$	29.2

胶质量直接影响胶料的加工性能和成品性能。

40 多年来, 门尼粘度一直是橡胶工业检测生胶质量的指标。但门尼粘度相同的生胶粘性并不一定相同, 因此单用门尼粘度并不能检测出包括相对分子质量分布、支化、单体比或其它微观或宏观结构在内的生胶特性。最近一次的欧洲合成橡胶会议指出, 生胶的加工性能不能仅用门尼粘度表征。

频率和应变扫描能够有效地检测各种不同的弹性体^[4]。高温乳聚 SBR (SBR1006 和 SBR1013)、低温乳聚 SBR (SBR1500 和 SBR1502)、充油乳聚丁苯橡胶 (OESBR) 和溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 对频率扫描的 S'' 响应如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 每种 SBR 对频率扫描都有独特的响应, 且由于不同的 SBR 在宏观和微观结构上存在着显著的差异, 高频时曲线差异较大。

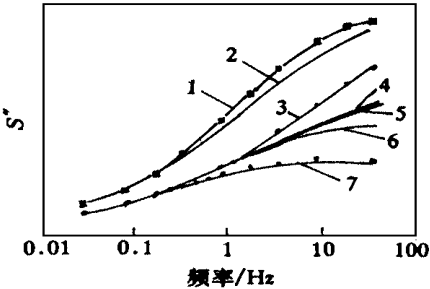


图 3 高温乳聚 SBR、低温乳聚 SBR、OESBR 和 SSBR 对频率扫描的 S'' 响应比较

1—SBR1502; 2—SBR1500; 3—SBR1006; 4—SBR1013;
5—SBR1712(1); 6—SBR1712(2); 7—SSBR

除不同类型的 SBR 的宏观和微观结构不同外,同一类型不同来源的 SBR 的宏观和微观结构也有差异。来源不同但门尼粘度值基本相同的两个 SBR1006(门尼粘度分别为 48.1 和 48.2)的频率扫描 $\tan \delta$ 曲线如图 4 所示。从图 4 看出,两个 SBR1006 的 $\tan \delta$ 值是不同的。

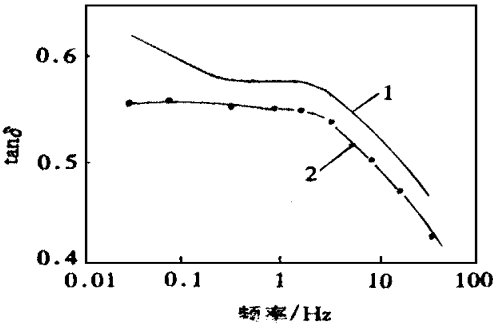


图 4 门尼粘度相同的两个 SBR1006 的 $\tan \delta$ 曲线比较
1—SBR1006(1); 2—SBR1006(2)

检测生胶的另一种方法是用 RPA 2000 分析仪进行温度扫描。4 种 SBR 对温度扫描的粘性模量(G'')响应如图 5 所示(应变为 $\pm 7\%$, 频率为 1.667 Hz)。从图 5 可以看出,各种 SBR,尤其是 SSBR 的曲线斜率不同。

SSBR 与 SBR1712 对温度扫描的弹性模量(G')响应如图 6 所示。从图 6 可以看出,低温时 SSBR 的 G' 较 SBR1712 低,但高温时则相反。对 SBR1006 和 SBR1013 进行了同样的比较,其中 SBR1013 的结合苯乙烯质量分数为 0.435, SBR1006 为 0.235,结果如图 7 所示。

由于 SBR1013 的结合苯乙烯质量分数较大,因此高温下流动性较好。从图 7 可以看出,温度升高, SBR1013 的 G' 比 SBR1006 减小得快。原因在于 SBR1013 的结合苯乙烯质量分数较高。

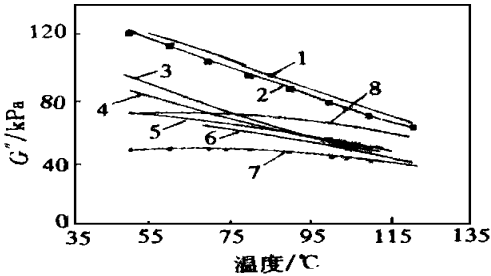


图 5 高温乳聚 SBR、低温乳聚 SBR、OESBR 和 SSBR 对温度扫描的 G'' 响应比较
1—SBR1500; 2—SBR1502; 3—SBR1013; 4—SBR1006;
5—SBR1712; 6—SSBR(1); 7—SSBR(2)

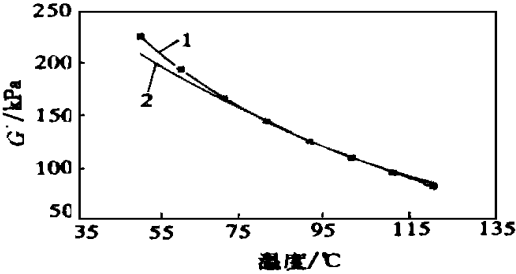


图 6 两种 SBR 对温度扫描的 G' 响应比较
1—SBR1712; 2—SSBR

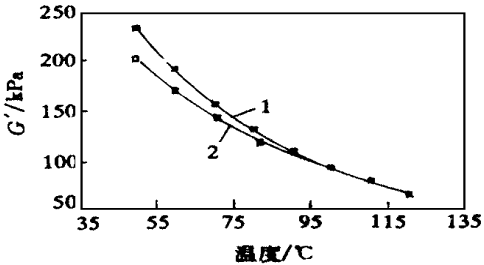


图 7 结合苯乙烯质量分数不同的高温乳聚 SBR 的 G' 比较
1—SBR1013; 2—SBR1006

4 胶料的加工性能测试

RPA2000 分析仪能够用于工厂未硫化胶胶料加工性能及成品性能预测。

补强填充剂总量及炭黑和油用量的比

胶料的加工性能影响很大。据报道,其中部分影响已用孟山都加工性能试验仪(MPT)的毛细管式流变仪进行了研究。结果表明,炭黑和油用量及其用量比变化使剪切速率增大时,粘度发生了变化。

RPA2000 分析仪的频率扫描有些类似毛细管式流变仪的剪切速率变化。RPA2000 分析仪的频率变化范围(0.033 ~ 33.33 Hz)限制其剪切速度约为 30 s^{-1} ,而毛细管式流变仪的剪切速率可以较高。

为了说明炭黑和油用量对胶料硫化前后粘弹性的影响,选用减震胶料进行试验,其中炭黑和油用量的变化见表 2^[3]。RPA2000 分析仪可程控比较炭黑和油用量变化对胶料加工性能和硫化胶动态特性的影响。

RPA2000 分析仪有一个独特的性能,即在一次试验中可对胶料进行硫化前、硫化过程中和硫化后的性能测试。整个试验由 3 部分组成。第 1 部分试验为小应变、小频率及大应变扫描,温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 20 min;第 2 部分试验为胶料在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硫化 8 min;第 3 部分试验为降至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度扫描测试动态性能。所有试验都在 RPA2000 分析仪上一次完成。试验结果如图 8~11 所示。

从图 8 和 9 看出,油用量相同时,随着测试频率和胶料炭黑用量增大,未硫化胶胶料

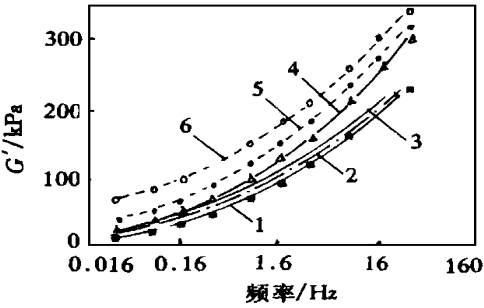


图 8 炭黑/油用量比不同的未硫化胶胶料对频率扫描的 G' 响应比较
1—10/ 5; 2—30/ 25; 3—50/ 45; 4—25/ 5;
5—45/ 25; 6—75/ 45

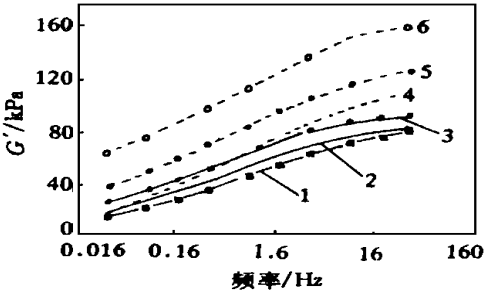


图 9 炭黑/油用量比不同的未硫化胶胶料对频率扫描的 G'' 响应比较
注同图 8

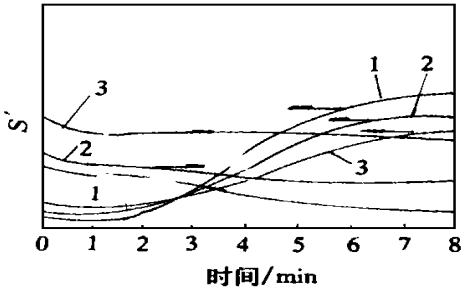


图 10 炭黑/油用量比不同的硫化胶的 S' 和 S'' 比较
1—25/ 5; 2—45/ 25; 3—75/ 45

的 G' 和 G'' 增大;当油用量增大时,曲线斜率减小,说明剪切速率增大,胶料加工性能提高。

表 2 减震胶料配方						份
配合剂	配方号					6
	1	2	3	4	5	
NR(SMR10)	100	100	100	100	100	100
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
炭黑 N330	10	30	50	25	45	75
碳酸钙	20	20	20	20	20	20
芳烃油	5	25	45	5	25	45
防老剂						
6PPD	2	2	2	2	2	2
促进剂						
CBTS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
总计	146.0	186.0	226.0	161.0	201.0	251.0

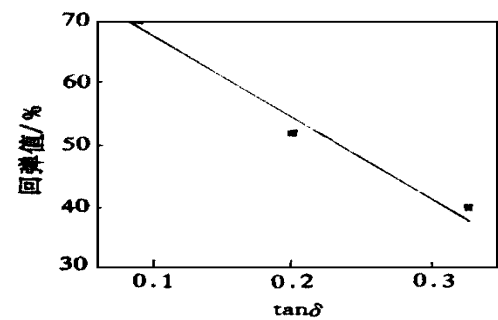


图 11 硫化胶回弹值与 $\tan \delta$ 的关系
温度 50 ℃;弧应变 $\pm 0.2^\circ$;频率 1.667 Hz

从图 10 所示的硫化分试验硫化曲线可以看出,当油和炭黑的用量增大时,未硫化胶胶料的 S' 增大;当炭黑和油的用量比一定,随着炭黑和油用量增大,硫化胶的 S' 减小。未硫化胶胶料和硫化胶的 S'' 均随着油和炭黑用量的增大而增大。

从图 11 可以看出,硫化胶的 $\tan \delta$ 与室温回弹值之间的相关性很好。

5 增塑效应

RPA2000 分析仪测试分析了芳烃油、环烷油、邻苯二甲酸二辛酯和癸二酸二正丁酯 4 种增塑剂对胶料粘弹性的影响(胶料配方为:SBR1502 100;氧化锌 3;硬脂酸 1;炭黑 N330 50;三甲基二氢化喹啉 1;增塑剂 10;硫黄 1.75;促进剂 NS 1,总计 167.75)。结果每种胶料都无油喷出现象。

用测试炭黑和油用量对胶料性能影响的相同方法,RPA 2000 分析仪程控测试了 4 种增塑剂对未硫化胶胶料、硫化过程中的胶料和硫化胶性能的影响。在此试验中,先在 100 ℃下进行未硫化胶胶料的频率扫描分试验,然后将试样温度提高至 175 ℃,进行硫化分试验,最后用降至 50 ℃的温度扫描测试硫化胶的动态性能。未硫化胶胶料的 G' 对频率变化的响应基本相同,但 $\tan \delta$ 值差异显著,如图 12 所示。这些差异说明,各种增塑

剂具有不同的加工性能,这个结论与文献 [4] 相同。

从 175 ℃降至 50 ℃的温度扫描中 4 种增塑剂硫化胶的 $\tan \delta$ 响应如图 13 所示。从图 13 可以看出,低温下各硫化胶的 $\tan \delta$ 差异较大。

环烷油的低温性能比芳烃油好^[5],而一些合成增塑剂,如癸二酸二正丁酯的低温性能则更好^[6]。由于这些增塑剂可以改善硫化胶的低温性能并可降低胶料的玻璃化温度,从而可以解释 RPA2000 分析仪(试验温度高于室温)测得的 $\tan \delta$ 值的变化趋势。

6 混炼状态测试

混炼对胶料粘弹性和后序加工工艺中的

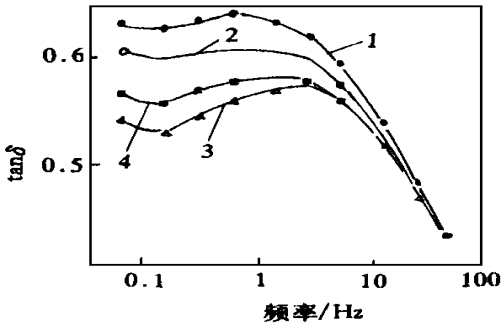


图 12 不同增塑剂的未硫化胶胶料对频率扫描的 $\tan \delta$ 响应比较
1—芳烃油;2—环烷油;3—邻苯二甲酸二辛酯;
4—癸二酸二正丁酯

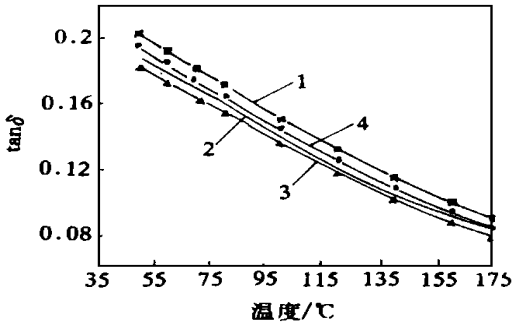


图 13 不同增塑剂的硫化胶对温度扫描的 $\tan \delta$ 响应比较
注同图 12

加工性能影响很大。在混炼过程中,生胶破胶和各种配合剂的混合和分散,特别是炭黑的混合和分散,对胶料加工性能具有极大的影响。

利用本伯里密炼机可以在实验室模拟工厂不同混炼状态的混炼方法。“颠倒”混炼技术与孟山都功率积分仪结合可记录每车胶料排料时的能耗。

通过试验确定了测试实验室密炼机混炼状态的最佳参数和试验条件。所用载重轮胎胎面胶胶料配方为:NR(SMR10,下同)100;炭黑N220 50;芳烃油 8;三甲基二氯化喹啉 2;防老剂6PPD 2;硬脂酸 1.5;氧化锌 5,总计 168.5。由于是研究未硫化胶胶料的性能,因此胶料配方中并没有硫化剂。

用功率积分仪记录排料时的能耗比用传统的时间和温度技术能更有效地控制胶料的混炼状态,但这要假设加料顺序和时间与温度曲线相对不变。

炭黑分散率也是一个非常重要的混炼质量指标。本试验中炭黑分散率是哥伦比亚化学公司按ASTM D 2663标准用显微镜测得的。

不同混炼状态制得的载重轮胎胎面胶胶料的炭黑分散率与排料时能耗的关系曲线如图14所示。从图14可以看出,当炭黑分散

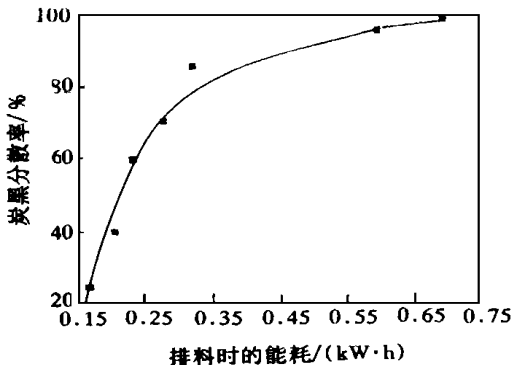


图14 NR胎面未硫化胶胶料炭黑分散率与排料时能耗的关系

率达到100%时,能耗显著增大。

RPA2000分析仪测得的未硫化胶胶料炭黑分散率和排料时的能耗与 G' 、 G'' 、 G^* 和 $\tan \delta$ 的关系如图15~18所示。胶料混炼时,对曲线右边部分(混炼充分)作出有效的预测是十分重要的。

预测炭黑分散率及排料时的能耗最好测试 $\tan \delta$ 值,原因是 $\tan \delta$ 与排料时的能耗几乎呈线性关系。

NR胎面未硫化胶胶料对不同频率的 $\tan \delta$ 响应如图19所示。正如所预测的,随着频率的增大, $\tan \delta$ 值和 $\tan \delta$ 与排料时能耗的关系曲线斜率减小。

因此,在低频率时,如0.083或0.167 Hz时RPA 2000分析仪对混炼的细微变化

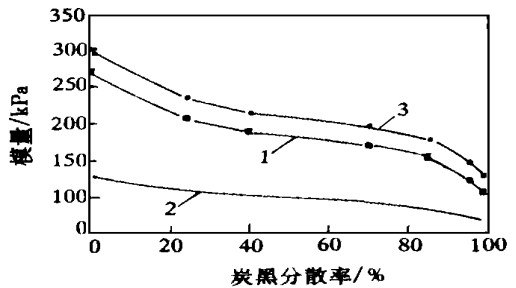


图15 NR胎面未硫化胶胶料 G' 、 G'' 和 G^* 与炭黑分散率的关系

温度 100 °C; 应变 $\pm 14\%$; 频率 0.167 Hz

1— G' ; 2— G'' ; 3— G^*

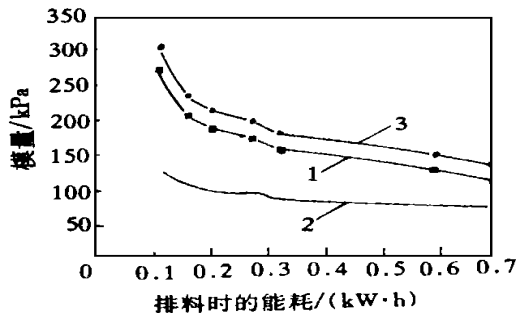


图16 NR胎面未硫化胶胶料 G' 、 G'' 和 G^* 与排料时能耗的关系

注同图15

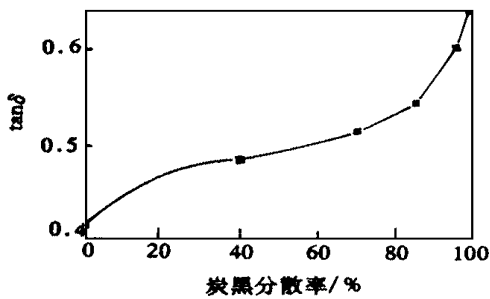


图 17 NR 胎面未硫化胶胶料 $\tan \delta$ 与炭黑分散率的关系
温度 100 ℃; 应变 $\pm 14\%$; 频率 0.167 Hz

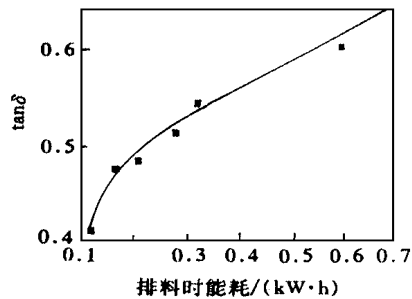


图 18 NR 胎面未硫化胶胶料 $\tan \delta$ 与排料时的能耗关系
注同图 17

反应灵敏。

NR 胎面未硫化胶胶料的 $\tan \delta$ 值随着应变的增大而增大, 其 $\tan \delta$ 与排料时能耗的关系曲线的斜率是正的; 但应变达到或超过 700% 后, 曲线斜率减小。据推测, 斜率的这种变化可能是由胎面胶胶料中的 NR 分子链缠结或应变结晶效应引起的, 这种变化在伸长率较大和混炼状态变化时在炭黑分散的“面罩”效应下发生。

为了验证这个假设, 将胎面胶胶料配方中的 NR 用没有链缠结和应变结晶效应的 SBR1500 替代进行重复试验, 结果如图 20 所示。从图 20 可以看出, 随着应变增大, $\tan \delta$ 与排料时能耗的关系曲线斜率增大, 但排料时的能耗增大, 曲线斜率并未减小。这

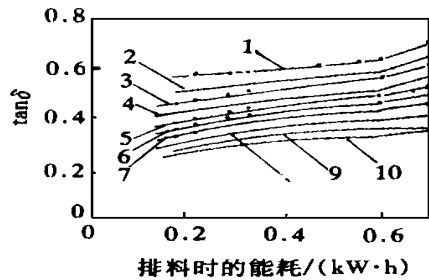


图 19 NR 胎面未硫化胶胶料在不同频率下 $\tan \delta$ 与排料时能耗的关系

1—0.033 Hz; 2—0.083 Hz; 3—0.167 Hz; 4—0.333 Hz;
5—0.833 Hz; 6—1.667 Hz; 7—3.333 Hz; 8—8.333 Hz;
; 9—16.667 Hz; 10—33.333 Hz

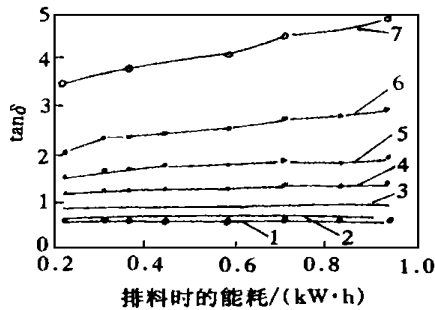


图 20 SBR 胎面未硫化胶胶料在不同应变下 $\tan \delta$ 与排料时能耗的关系

1—14%; 2—27%; 3—60%; 4—139%;
5—279%; 6—628%; 7—1256%

与 NR 胶料是相反的。

RPA2000 分析仪测试常规 SBR 炭黑胶料的混炼状态时, 采用大应变的试验条件反应灵敏。

测试 NR 胶料的混炼状态应采用小应变, 但仅测试生胶强度时, 应采用大应变。

对 NR 纯胶胶料(没有填充炭黑或其它填充剂), 在应变较大时应特别注意 NR 分子的链缠结或结晶化作用。

用纯胶胶料(除去炭黑和油的载重轮胎胎面胶胶料)重复混炼试验, 在混炼工艺和排料时的能耗与加入炭黑和油的试验相同时, 由于不同胶料实际需要的能量不同, NR 分子的链缠结或应变结晶有可能掩盖破胶效

应。

但是, 在 SBR 纯胶胶料的试验中没有这种现象, 其应变扫描的 $\tan \delta$ 曲线能很好地分辨各种混炼状态。NR 纯胶胶料的混炼状态最好用低应变测试, 结果如图 21 所示。

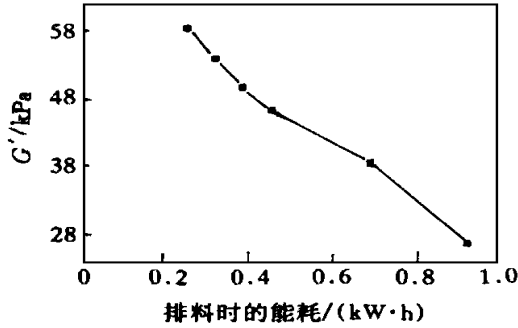


图 21 NR 纯胶胶料的 G' 与排料时能耗的关系
温度 100 ℃; 应变 $\pm 7\%$; 频率 0.167 Hz

7 混炼工艺确定

众所周知, 对炭黑胶料施加周期性的高振幅应力会破坏炭黑的互穿网络结构^[7]。上面讨论的每一个试验, 均是在较大剪切速率分试验之前进行一个小应变扫描, 而在较大剪切速率试验完成后, 还要重复进行小应变扫描。通过比较两次小应变扫描(大剪切前和后)的试验结果, 发现胶料的粘弹特性发生了变化。这种变化表明炭黑的网络结构被破坏。典型的情况是 G' 和 G'' 值减小了 5%~25%, $\tan \delta$ 值增大了 5%~25%。这种现象对加工性能的预测很有用。

胶料混炼的加油技术对炭黑的最终分散质量至关重要。炭黑混合后再加油比油和炭黑一起加入时的炭黑分散性好。

在此试验中, 载重轮胎胎面胶胶料用一台“00”型实验室本伯里密炼机混炼, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{\text{时间 } 0.5 \text{ min}}$ 1/2 炭黑、氧化锌、硬脂酸和抗降解剂 $\xrightarrow{\text{时间 } 1.0 \text{ min}}$ 剩余炭黑 $\xrightarrow{\text{时间 } 1.67 \text{ min}}$ 清扫、加油 $\xrightarrow{\text{时间 } 7.0 \text{ min}}$ 排料。在此混炼工艺中, 油在炭黑第二次加入

40 s 后加入。

用同样的方法进行了第二次混炼, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{\text{时间 } 0.5 \text{ min}}$ 1/3 油 $\xrightarrow{\text{时间 } 1.0 \text{ min}}$ 1/3 油、1/2 炭黑、氧化锌、硬脂酸和抗降解剂 $\xrightarrow{\text{时间 } 1.5 \text{ min}}$ 剩余的油和炭黑 $\xrightarrow{\text{时间 } 7.58 \text{ min}}$ 排料。第二次混炼工艺与第一次混炼工艺的不同之处在于将 1/3 的油在炭黑加入前加入, 而另外 2/3 的油分两次与炭黑一起加入。这两种工艺排料时的能耗相同。加油较早的混炼胶胶料的炭黑分散性比常规加油方法的混炼胶胶料要差得多。通过 RPA2000 分析仪对两种胶料的测试得出, 小应变扫描能非常有效地分辨这两种胶料, 如图 22 和 23 所示。

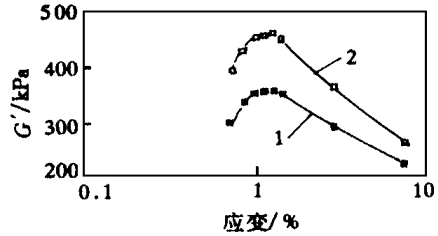


图 22 NR 胎面混炼胶胶料两种混炼工艺的 G' 比较
1—加油较早; 2—常规加油法

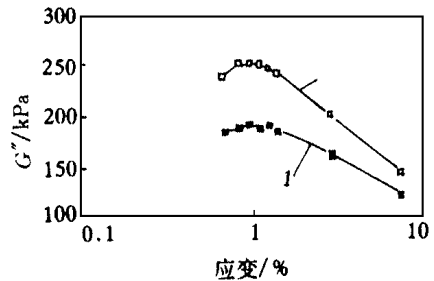


图 23 NR 胎面混炼胶胶料两种混炼工艺的 G'' 比较
注同图 22

加油较早的混炼胶胶料的 G' 和 G'' 值比常规加油法的混炼胶胶料小得多。原因是在加炭黑前加油或炭黑与油同时加入会形成较

硬的难分散的炭黑料团^[8]。

两种生胶并用的胶料不会形成均相互容体系,而是形成非均相二相体系^[9]。在混炼阶段,炭黑有较多地分散于一种生胶的倾向。炭黑与弹性体的亲合力取决于弹性体的粘度、不饱和度、极性和混炼工艺^[10]。据报道,在 NR/BR 并用比为 50/50 的胶料中,炭黑易于分散在 BR 相中^[11]。

对并用比为 50/50 的 NR/BR 并用胶料[配方为:NR 50;BR1207 50;炭黑 N339 45;环烷油 10;防老剂 6PPD 3;石蜡(Sunolite 240) 2;三甲基二氢化喹啉 1;硬脂酸 1;氧化锌 4;促进剂 NS 1.5;硫黄 2.5,共计 170.0]进行了人工强制炭黑进入 NR 和 BR 的试验。炭黑母炼胶的配方分别为:NR 100,炭黑 N339 90 和 BR1207 100,炭黑 N339 90,即炭黑先分别与 NR 和 BR 预混,且混炼温度高于 154℃这个温度至少保持 5 min(热处理),以使炭黑粒子与橡胶良好结合;然后将母炼胶和其它弹性体和配合剂配合,配方见表 3。配方 1 为 NR/BR 并用常规混炼法胶料配方;配方 2 为 NR 与 BR 炭黑母胶混炼,炭黑 N339 多分散于 BR 相的胶料配方;配方 3 为 BR 与 NR 炭黑母炼胶混炼,炭黑 N339 多分

表 3 3 种相混炼胶料配方 份			
配合剂	配方号		
	1	2	3
NR	50	50	0
BR1207	50	0	50
NR 炭黑母炼胶	0	0	95
BR 炭黑母炼胶	0	95	0
炭黑 N339	45	0	0
环烷油	10	10	10
防老剂 6PPD	3	3	3
石蜡(Sunolite 240)	2	2	2
三甲基二氢化喹啉	1	1	1
硬脂酸	1	1	1
氧化锌	4	4	4
总计	166	166	166

注:由于是加工性能试验胶料,因此不加硫化剂。

散于 NR 相的胶料配方。这 3 种胶料的配方完全相同,只是炭黑 N339 在 NR 和 BR 相中的分配不同。

3 种胶料的门尼粘度值和 MPT 的测试结果见表 4, RPA2000 分析仪的小应变扫描结果如图 24 所示。从图 24 和表 4 中看出,胶料的 G' 值与门尼粘度值有极好的相关性。在相同的小应变扫描中测得的 $\tan \delta$ 值与连续和间歇挤出膨胀率的相关性也很好,如图 25 所示。在相同的频率扫描中,配方 1 和 2 胶料的 G'' 响应与配方 3 胶料相似,如图 26

表 4 3 种相混炼胶料的 MPT 和 MV2000 门尼粘度计试验结果

性能	配方号		
	1	2	3
剪切应力/MPa			
30 s ⁻¹	1.38	0.61	0.97
100 s ⁻¹	1.79	0.77	1.25
300 s ⁻¹	2.25	0.97	1.53
1 000 s ⁻¹	3.17	1.34	1.90
连续挤出膨胀率/%			
30 s ⁻¹	35.1	13.3	35.8
100 s ⁻¹	35.9	13.3	33.9
300 s ⁻¹	39.9	13.4	26.6
1 000 s ⁻¹	53.5	18.6	27.9
间歇挤出膨胀率/%			
30 s ⁻¹	41.0	12.0	35.2
100 s ⁻¹	37.9	14.7	30.1
300 s ⁻¹	41.9	12.4	28.9
门尼粘度[ML (1+4)100℃]			
	67.2	61.4	54.8

注: MTP 的长径比(L/D)为 1:1, 模口直径为 1.50 mm; M V2000 门尼粘度计的应力松弛衰减时间为 2 min。

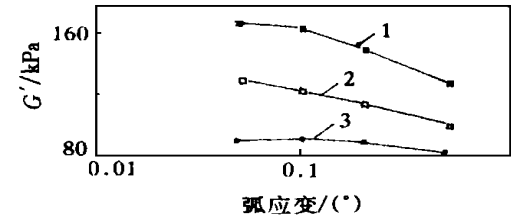


图 24 NR/BR 不同相混炼胶胶料的 G' 比较
1—常规混炼; 2—NR 与 BR 炭黑母炼胶混炼;
3—BR 与 NR 炭黑母炼胶混炼

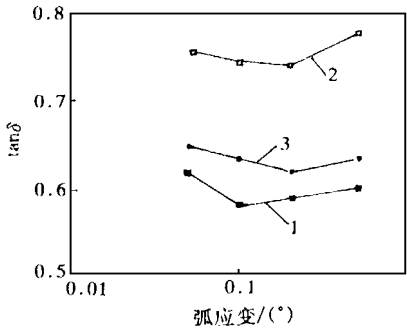


图 25 NR/BR 不同相混炼胶胶料的 $\tan \delta$ 比较
注同图 24

所示。这可能是 NR 相和 BR 相中炭黑分布类似的缘故。

这些混炼胶胶料的 RPA2000 分析仪数据与其粘性和挤出膨胀率相关,也与炭黑的分布情况有关。

硫化体系的变化将影响胶料的焦烧、硫化速率和硫化胶物理性能。已有人^[12]探讨了 MDR2000 流变仪测试这些性能的能力。

RPA2000 分析仪同样具有测试焦烧、硫化速率和硫化状态的特性,且 RPA2000 分析仪还具有测试硫化胶热老化性能和在短时间内测试硫化胶低温下动态性能变化的能力。

为了说明这些特性, RPA2000 分析仪按图 27 所示的程序对常规硫化体系、半有效硫化体系 NR 胶料(配方见表 5)进行了测试,即 RPA2000 分析仪先在 175 °C 下硫化胶料 6 min,接着降温至 60 °C,用频率扫描测试硫化胶动态性能;然后,将温度提高至 190 °C 进行热老化试验;最后再降温至 60 °C 再次测试动态性能。这些试验是在 RPA2000 分析仪上一次测试完成的。

由于交联特性的差异,半有效硫化体系硫化胶比常规硫化体系硫化胶抗热老化性能更好,如图 28 所示。从图 28 可以看出,常规硫化体系硫化胶与半有效硫化体系硫化胶相比,厌氧热老化后的 $\tan \delta$ 值增大较多。而用通常的试验方法获得这一结果是需要很长的

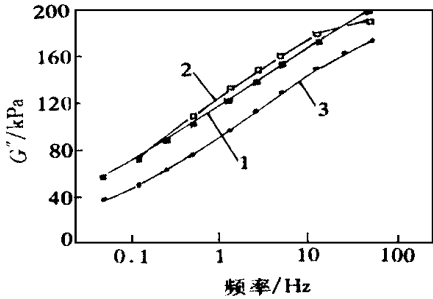


图 26 NR/BR 不同相混炼胶胶料
对频率扫描的 G'' 响应比较
注同图 24

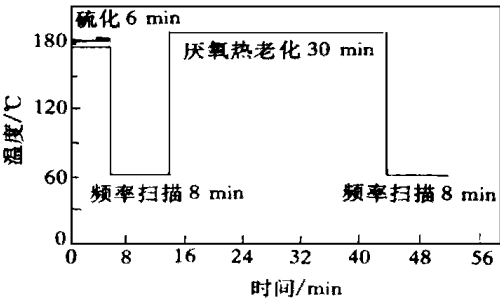


图 27 RPA2000 分析仪测试胶料硫化特性和
硫化胶热老化性能的过程

配合剂	硫化体系		
	常规	半有效 1	半有效 2
NR	100	100	100
炭黑 N339	55	55	55
环烷油	7	7	7
硬脂酸	2	2	2
氧化锌	4	4	4
防老剂 6PPD	2	2	2
促进剂 NS	1	2.5	3
硫黄	1.75	1.2	1
总计	172.75	173.7	174

试验时间的。

8 RPA2000 分析仪与其它加工性能测试仪的相关性

为确定 RPA2000 分析仪与其它加工性能测试仪相应的试验条件,用 RPA2000 分

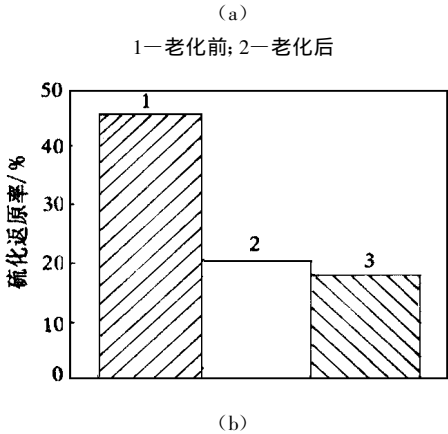
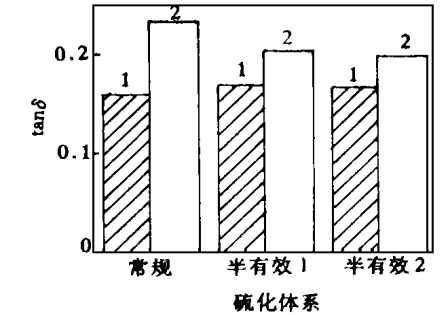


图 28 不同硫化体系硫化胶耐热老化性能比较
温度 60 ℃; 弧应变 ±0.5°; 频率 3.333 Hz

析仪、MPT 的毛细管式流变仪和 MV2000 门尼粘度计对下列 14 种轮胎常用胶料^[13~20] (这 14 种胶料的配方特征见表 6) 进行了试验:

- 三角胶胶料(APEX)
- 钢丝圈胶胶料(BEAD)
- 钢丝帘线覆胶胶料(ADH)
- 黑胎侧胶胶料(BSW)
- 胎体胶胶料(CARC)
- 内衬层胶胶料(LINER)
- 胎面底层胶胶料(UT)
- 白胎侧胶胶料(WSW)
- 载重轮胎胎面胶胶料(TRK)
- 越野轮胎胎面胶胶料(OTR)
- 高性能轮胎胎面胶胶料(PERF)
- 轿车轮胎及替换轮胎胎面胶料(PASS)
- ASTM 试验轮胎胎面胶料(ASTM)
- 内胎胶胶料(TUBE)

8.1 MPT 中的毛细管式流变仪

MPT 中的毛细管式流变仪一直用来测试胶料的加工性能。在对 14 种轮胎胶料的试验中, RPA2000 分析仪测得的 G' 与毛细

表 6 14 轮 胎 胶 料 的 配 方 特 征

胶料	生胶体系(并用比)	炭黑类型	炭黑用量 油用量 配方总量			说明
			/份	/份	/份	
APEX	NR/BR(60/40)	炭黑 N326	65	12	197	补强树脂 12 份
BEAD	SBR	炭黑 N660	100	20	230	芳烃油和树脂油各 10 份
ADH	NR	炭黑 N326	45	0	178	白炭黑 15 份; RF 树脂 3.8 份; HM MM 3.2 份
BSW	NR/IR/BR(50/15/35)	炭黑 N330 和 N550	40	4	160	酚醛树脂和 HC 树脂 增粘剂 6 份
CARC	NR/SBR/BR(50/30/20)	炭黑 N660	50	18	174	石蜡油
LINER	CIIR/NR(65/35)	炭黑 N660	70	12	233	重质碳酸钙 50 份
UT	NR/BR(80/20)	炭黑 N550	50	12	172	环烷油
WSW	NR/EPDM/CIIR(30/10/60)	—	0	0	174	陶土 40 份; 钛白粉 25 份
TRK	NR/BR(60/40)	炭黑 N330	50	10	169	芳烃油
OTR	NR	炭黑 N220	40	3	181	白炭黑 20 份
PERF	SBR	炭黑 N330	68	37	226	—
PASS	SBR/BR(70/30)	炭黑 N339	70	14	218	环烷油
ASTM	BR/SBR(25/75)	炭黑 N351	64	22	197	—
TUBE	IIR	炭黑 N660	70	25	201	石蜡油

管式流变仪测得的剪切应力相关性良好,如图 29~31 所示。

总的说来,在寻找 RPA2000 分析仪与其它试验设备,如与 MPT 中的毛细管式流变仪最佳相关性的试验过程中,通常存在一条相关性试验条件“带子”,这条“带子”的 1 个或 2 个试验条件与其它试验设备的试验条件具有最好的相关性,如图 32 所示。从图 32 可以看出, RPA2000 分析仪的弧应变从 0.05° 提高到 90° 时 RPA2000 分析仪与毛细管式流变仪试验数据的线性相关性是逐步提高的(图中相关性系数是 MPT 的剪切应力

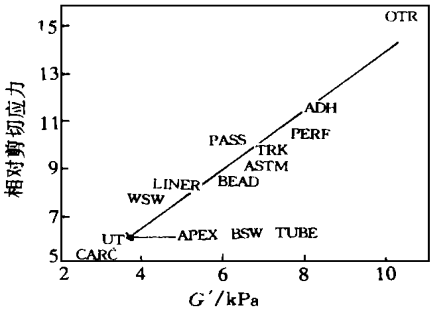


图 31 14 种轮胎胶料剪切应力(剪切速率为 300 s⁻¹)与 G' 的关系
注同图 29

与 G' 的线性相关性系数)。
8.2 MV2000 门尼粘度计

用 MV2000 门尼粘度计测得的门尼粘度 [ML(1+4)100 °Q] 与 RPA2000 分析仪测得的 G' 之间相关性极好,如图 33 所示。已有文献^[21]报道了门尼粘度计与 RPA2000 分析仪测试不同弹性体(不是混炼胶)的试验数据的相关性。

用 MV2000 门尼粘度计测试了这 14 种轮胎胶料的应力松弛,其应力松弛斜率^[21],即门尼粘度 [ML(1+4)100 °Q] 对数与时间对数曲线的斜率与 RPA2000 分析仪测得的 G'' 有极好的相关性,如图 34 所示。以前也有文献报道过不同弹性体的应力松弛与 RPA2000 分析仪(应变为 ±28% 时)测得的 tan δ 之间有相关性^[2]。

9 结论

RPA2000 分析仪可全面测试弹性体的粘弹性,甚至能测试出不同来源的同一弹性体粘弹性微小的差别。

通过 RPA2000 分析仪的测试及分析,可以确定油、炭黑和其它配合剂的效应。

RPA2000 分析仪可以预测胶料的混炼状态。

RPA2000 分析仪的测试结果不仅与排料时的能耗和炭黑分散率相关,还与胶料混

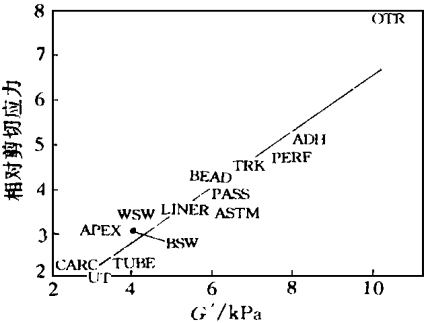


图 29 14 种轮胎胶料剪切应力(剪切速率为 30 s⁻¹)与 G' 的关系
RPA 分析仪试验条件:温度 100 °C;弧应变 ±50°;频率 0.100 Hz

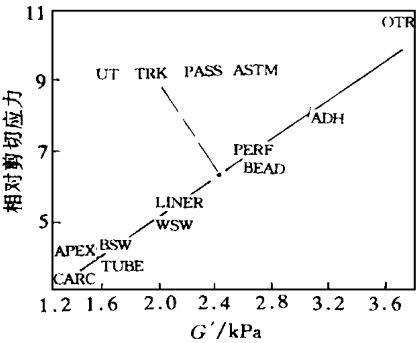


图 30 14 种轮胎胶料剪切应力(剪切速率为 100 s⁻¹)与 G' 的关系
RPA 分析仪试验条件:温度 100 °C;弧应变 ±90°;频率 0.100 Hz

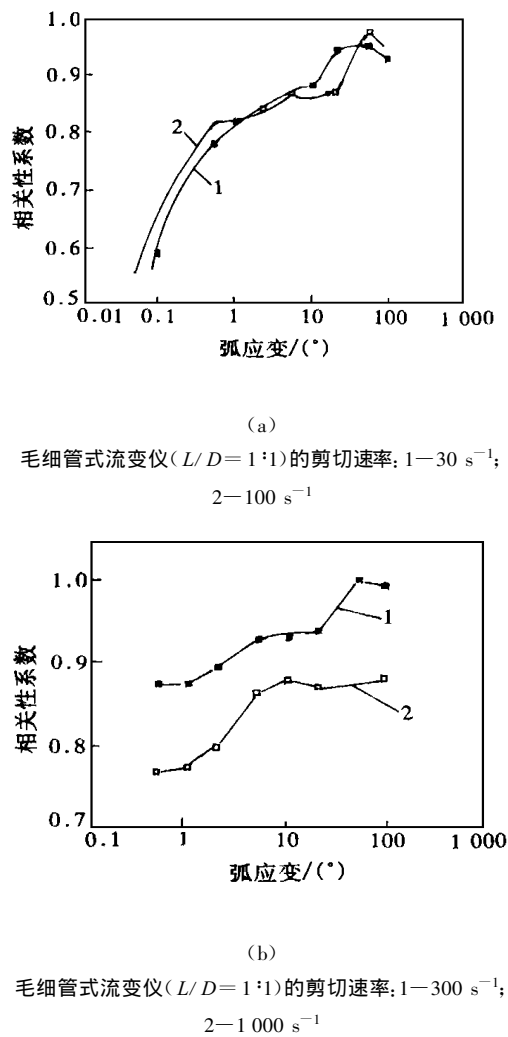


图 32 14 种轮胎胶料相关性系数与应变的关系

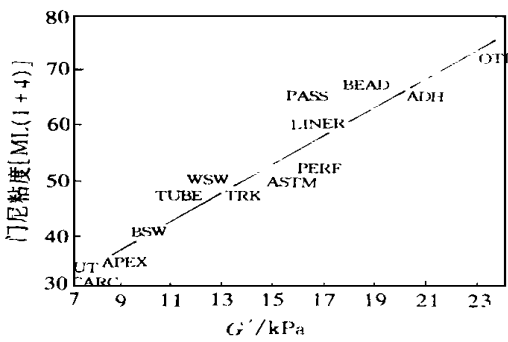


图 33 14 种轮胎胶料门尼粘度与 G' 的相关性
RPA 分析仪试验条件: 温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 弧应变 $\pm 20^{\circ}$; 频率 0.100 Hz

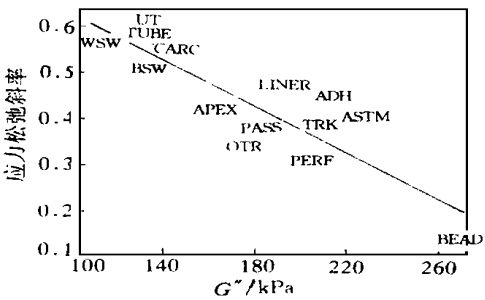


图 34 14 种轮胎胶料应力松弛斜率与 G'' 的相关性
RPA 分析仪试验条件: 温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 弧应变 $\pm 0.5^{\circ}$; 频率 8.333 Hz

炼时加油的次数和相混炼状态相关。

对于链缠结程度大或有应变结晶特性的胶料, 如 NR 胶料, RPA2000 分析仪必须用小应变试验条件才能灵敏地测试胶料混炼状态的变化; 而对应变无结晶特性的胶料, 如 SBR 胶料, RPA2000 分析仪必须用大应变试验条件才能灵敏地测试胶料混炼状态的变化。

RPA2000 分析仪的测试结果与其它加工性能试验仪器(如 MPT 和 MV2000 门尼粘度计)的测试结果具有相关性。

RPA2000 分析仪可以检测各生产工序胶料及成品的质量。

参考文献

- 1 Whorlow R W. Rheological Techniques. London: Jhon Wiley & Sons, 1980. 248~249
- 2 Pawlowski H A, Dick J S. Viscoelastic characterization of rubber with a new dynamic mechanical tester. Rubber World 1992, 206(3): 37~39
- 3 Anon. Engineer components-formulation giving increased damping. NR Technology, 1982, 13: 41~43
- 4 Einich F R. Science and Technology of Rubber. New York: Academic Press, 1978. 398~401
- 5 Hofmann W. Rubber Technology Handbook. Munich: Hanser Publishers, 1989. 81
- 6 Dick J S. Compounding Materials for the Polymer Industries. Park ridge: Noyes, 1987. 145~149
- 7 Medalia A I. Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates. Rubber Chem. and Technol.,

- 1978, 51(3): 457~465
- 8 Hess W H, Swor R A, Micek E J. The influence of carbon black mixing and compounding variables on dispersion. *Rubber Chem. and Technol.*, 1984, 57(5): 997
 - 9 Sincar A K, Lamond T G, Pinter P E. Effect of heterogeneous carbon black distribution on the properties of polymer blends. *Rubber Chem. and Technol.*, 1974, 47(1): 48
 - 10 Callan J E, Hess W M, Scott C E. Elastomer blends, compatibility and relative response to fillers. *Rubber Chem. and Technol.*, 1971, 44(3): 814
 - 11 Hess W M, Scott C E, Callan J E. Carbon black distribution in elastomer blends. *Rubber Chem. and Technol.*, 1967, 40(2): 378
 - 12 Sezna J A, Dick J S. The use of rheometers for process control. *Rubber & Plastics News*, 1992-04-13(35)
 - 13 Walker L A, Helt W F. High-temperature curing of radial passenger tire. *Rubber Chem. and Technol.*, 1982, 59(2): 298
 - 14 Peterson A, Dietrick M I. Resorcinol bonding systems for steel cord adhesion. *Rubber World*, 1984, 190(5): 24
 - 15 Deviney M L, Whittington L E, Corman B G. Migration of oil in elastomers. *Rubber World*, 1972, 165(4): 35
 - 16 Fischer W F, Young D G. Contribution of innerliners and sidewalls to tubeless radial ply tyre performance. *Rubber Industry*, 1975(8): 141
 - 17 Barbour A L. New clay improve compound properties. *Rubber and Plastics News*, 1987-08-24(48)
 - 18 Wolff S. Optimization of silane-silica OTR compounds Part I: Variations of mixing temperature and time during the modification of silica with Bis-(3-triethoxilypropyl)-tetrasulfide. *Rubber Chem. and Technol.*, 1982, 55(4): 969
 - 19 Werner A F. SBR polymers help users in solving rubber compounding problems. *Rubber and Plastics News*, 1982-08-16(21)
 - 20 Vegvari P C, Hess W M. Measurement of carbon black dispersion in rubber by surface analysis. *Rubber Chem. and Technol.*, 1978, 51(4): 819

收稿日期 1997-11-10

保加利亚 Vidachim 化工公司 正在寻求买主

德国《生胶、橡胶和合成材料》1998 年 51 卷 1 期 4 页报道:

Vidachim 化工联合企业是保加利亚化学工业 51 家大企业中的一个,也是整个保加利亚工业的坚强支柱。目前该企业正在寻求买主。

Vidachim 是一家 100% 国家股份的股份公司。它是保加利亚最大的汽车轮胎生产者,专门生产各种汽车用“Vida”牌斜交轮胎、子午线轮胎及内胎。公司采用国内和国外技术进行生产。其产品还包括以尼龙 6 为基础的粒料、工业织物和尼龙纤维。一个充气轮胎用尼龙纤维厂、一个热电站和一个翻胎厂隶属于该公司。

企业的基本资金为 29 亿保加利亚列弗(合 290 万德国马克)。汽车轮胎年产能力为 150 万套,尼龙产品为 1.5 万 t。联合企业产

品的销路不仅在国内而且在国际市场都是良好的。产品主要销往巴尔干国家,也销往欧洲。据 Vidachim 称,最近非洲国家对来自保加利亚的化工产品也产生了兴趣。

(李宝琳摘译)

可反复使用的压敏胶

该压敏胶可以很方便地粘贴到其它材料表面,而且能重复使用而不损害被粘材料表面。它具有以下特点:(a)在剥离速度为 $10 \sim 100 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 的范围内,其平均粘合强度为 $10 \text{ N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$; (b)在负载 5 N 的条件下,持粘时间最短为 15 min。该压敏胶在剥离后可重新粘贴到其它材料表面,可用于紧固系统。主要用作吸水物品或其它物品的包装用胶带。其优点是可以重复使用,不损害被粘材料,易于融化,且不污染环境。专利号:EP 758 008;专利出版日期:1997-02-12。

(本刊讯)