

应用仪器分析剖析轮胎生产中 胶料粘着性的变化问题

山田和弘 吉田愚史著 周青山译 刘登祥校

前言

轮胎是一种由高度复合化材料构成的压力器件,其构成部件有15—20种之多,使用的聚合物和配合剂多达百余种。所以在生产过程中,经常会发生各种技术故障,而其中多数是由同种或异种材料粘合时引起的。因此,解决有关材料表面的粘合问题是特别重要的。制造工艺、作业环境条件和选用的原材料等,都是引起材料表面状态发生变化的原因,要正确解析与掌握这些原因,并不是一件轻而易举的事情。

近年来,仪器分析已用于高分子材料的分析,特别是已成功用于多成分非均质配合的轮胎胶料(混炼胶)的分析。结果表明,它对解决制造工艺中出现的问题是有效的。

本文着重介绍电子探针X射线微分析仪(EPMA)和衰减全反射红外分光光度计(ATR-IR)在轮胎胶料表面分析中的应用,以及差示扫描量热计(DSC)在胶料配合剂热分析中的应用实例。

1 胶料粘着性的重要性

图1(图不清,略)列示了子午线轮胎的结构,它是由各部件多层贴合而成的。因此,在成型工序各部件具有适宜的粘着性是很重要的。粘着力太高,不仅修整操作困难,影响成型精度,而且由于成型时包入的空气难以排出,导致硫化发生故障;反之,粘着力过低,各部件粘合困难,成型的胎坯在硫化前即发生胶料分离,故障增加,生产效率下降。

以往在成型工序,尽管重视部件的粘着性,但依靠高度熟练工人的操作技能进行部件贴合作业时,材料所具有的粘着性仍必须

允许有一定的变化幅度。而随着轮胎生产自动化程度的提高,成型作业将变为使用传感器和机器人来进行,这时,部件粘着性的要求则更加严格,材料允许变化的幅度还将比以前更窄。在轮胎制造过程中,粘着性是最重要的特性之一(该粘着性是指两片未硫化胶经短时间压合后再将其拉开所需的力),且粘着性(英文为 Tack, Tackiness)体现了多种因素的综合作用结果。有人指出,橡胶材料的粘着性可用能使分子互相扩散的分子有序密合性和良好的生胶强度来表征。事实上,材料的表面状态是影响粘着性的关键,但这还受材料保存环境条件及工艺操作变动的影响。

图2(略)是轮胎制造工艺简图。图中虚线所包围的成型和裁断工序,要求胶料必须具有适宜的粘着性。在其前工序,即混炼、压延和挤出阶段,由于多种因素的综合作用,会引起胶料粘着性变化,出现粘贴故障。要迅速排除故障,建立适用的分析手段,实施定量控制是不可缺少的。

笔者认为,轮胎成型工艺是最重要的工艺之一,要保持胶料粘着性稳定则主要涉及挤出、压延作业。下面准备就采用仪器分析的事例进行介绍。

2 全反射红外分光法(ATR-IR法)表面分析

令人注目的是,傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR)与比率记录式红外分光光度计等高灵敏度红外分光光度计已逐步普及,其应用范围已扩展到以往红外测定所不能达到的领域,特别是FT-IR与通常的分散型分光计不同,它是采用干涉仪和计算机进行分光

的系统,其特点有:

(1)因为能同时测定全波长域,故可在短时间内完成测定,而且使用光量较多;

(2)由于没有狭缝,故光的利用率较高;

(3)因为进行了激光校正,故波数精度高;

(4)由于利用了计算机,因而具有数据处理功能。

FT-IR 的这些特点,不仅保证其测光精度、波数精度良好,而且使其便于对差谱等数据进行处理,进行高灵敏度的分析测定。轮胎胶料一般都配有大量的炭黑,用 FT-IR 对这种能大量吸收红外光的试料进行表面分析,特别能发挥其作用。ATR 是红外分光光度计中利用红外反射分光法的仪器之一,其原理是利用一块被称为内部反射板(IRE)的棱镜作反射面,该内部反射板的折射率(n_1)大于试料折射率(n_2),当某一波长的红外光从 IRE 板射入,光线在试料与 IRE 棱镜的界面处发生多重反射,并测定其反射光谱。这里,入射光不是界面反射的,而是在渗入试料一定深度(dp)后才进行反射的。其渗透深度可用式(1)表示。

$$dp = \frac{\lambda/n_1}{2\pi[\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \quad (1)$$

式中 λ ——波长;

θ ——入射角。

由式(1)可知, dp 因所使用的内部反射板不同而不同,对于大量配合炭黑的轮胎胶料来说,为尽量减少炭黑对红外光的衰减,以便能得到充分近似的表面信息, dp 以小值为好。假定试料的 $n_2=1.5$,在 $\theta=45^\circ$, $\lambda=10\mu\text{m}$ 条件下,测定不同 IRE 板的 dp 值,结果是 KRS-5($n_1=2.4$), $dp=2.0\mu\text{m}$; 锗($n_1=4.0$), $dp=0.51\mu\text{m}^{[2]}$ 。从 dp 值来看,用锗棱镜最好。

有关利用 FT-IR 分光法和 ATR 法进行分析测定已有很多文献报道^[2-4],岩本在“日本橡胶协会志”上发表了有关这方面的文献,请予参考。

2.1 臭氧氧化导致试料表面的老化

把未硫化胶料放置在大气中,因臭氧作用而使橡胶表面老化,从而导致胶料粘着性下降。对于高分子材料发生的这种老化现象早已是人所共知的事实,而硫化橡胶臭氧老化裂口的现象同样也为人们所熟悉。但是有关混炼胶在轮胎制造过程中同样也会发生臭氧老化,引起粘着性下降的信息则鲜为人知。首先对此进行研究的是 J. C. Andries 等人^[6-8],他们用 ATR 确认了橡胶表面臭氧氧化生成物的存在,并提出了防老剂的防护机理。胶料粘着性的变化是一种非常细微而逐步变化的过程,但是美国轮胎生产专家 R. D. Skewis^[9]却报道了粘着性短时间急剧变化的另一种情况。粘着性变化的主要原因,一方面是由于操作状况和环境条件等的变化所引起的,另一方面是因为臭氧引起的表面老化所致。臭氧与胶料中橡胶的不饱和双键反应,引起分子断裂,生成各种反应产物,例如在橡胶表面生成羰基化合物和臭氧化物等,并形成氧化膜而使粘着性下降。图 3(图不清,略)为导致工厂发生事故的胶料表面的 EPMA 分析谱图。与粘着性良好的试样相比,在因臭氧而引起表面氧化的试料表面上,可观察到细微的龟裂和氧化膜的形成。这是实际观察到的工厂使用胶料粘着性变化的例子。

图 4 为试样在实验室臭氧老化箱不同臭氧浓度条件下,用 ATR 测定的结果。臭氧浓度高时,在波数 3400,1650 和 1080 cm^{-1} 附近有强的红外吸收,同时全域的基线急剧倾斜。图 5 为随着臭氧老化时间的延长胶料粘着性和根据 ATR 光谱求得的因表面老化生成物而导致吸收强度的变化。由于臭氧的侵袭,粘着性数值发生很大的变化:臭氧浓度越高,粘着性下降越大;与此粘着性下降相对应,由 ATR 求得的表面老化物浓度则增高。由此可发现,粘着性下降与臭氧引起的表面老化有关。另外,在用 ATR 测定材料的粘着性下降时,有时红外光谱上并没有显示表面氧化物

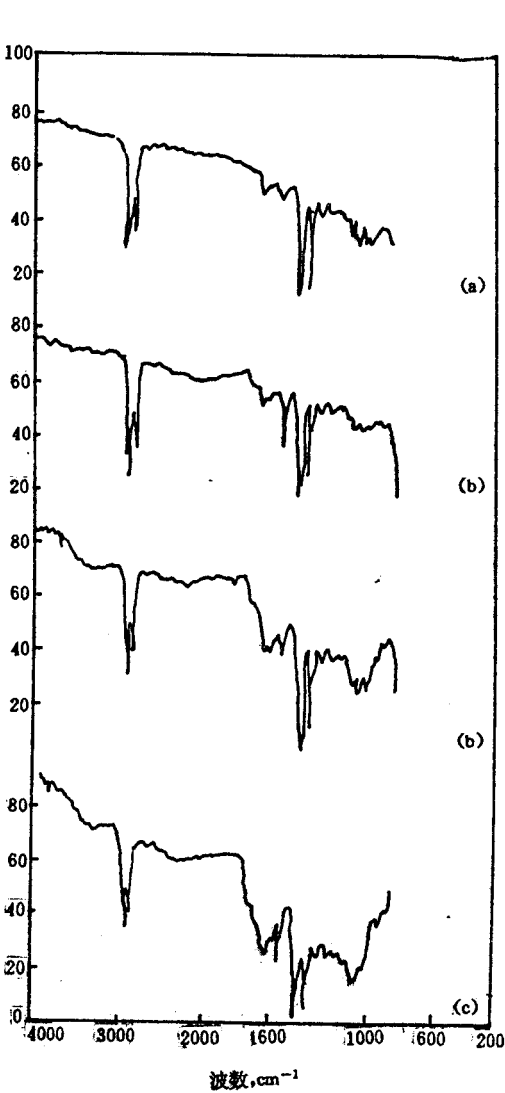


图 4 臭氧氧化试料表面的 ATR 光谱
(a)空白;(b)臭氧浓度 1×10^{-8} ,温度 25°C ,相对湿度 55% ;(b)臭氧浓度 3×10^{-8} ,温度 29°C ,相对湿度 60% ;(c)臭氧浓度 1×10^{-7} ,温度 40°C ,相对湿度 80%

的存在,仅仅是基线的斜率发生变化。这种情况可解释为由于材料表面被臭氧氧化,引起覆盖在炭黑表面的聚合物分子链断裂,造成材料最表面层的炭黑浓度相对提高,阻碍了聚合物链的扩散。根据季节和工厂的地理条件,如果工厂内的臭氧浓度是几个 10^{-8} ,采取措施防止未硫化胶料臭氧老化是很重要的。防老剂等配合剂的种类、配比和用量都

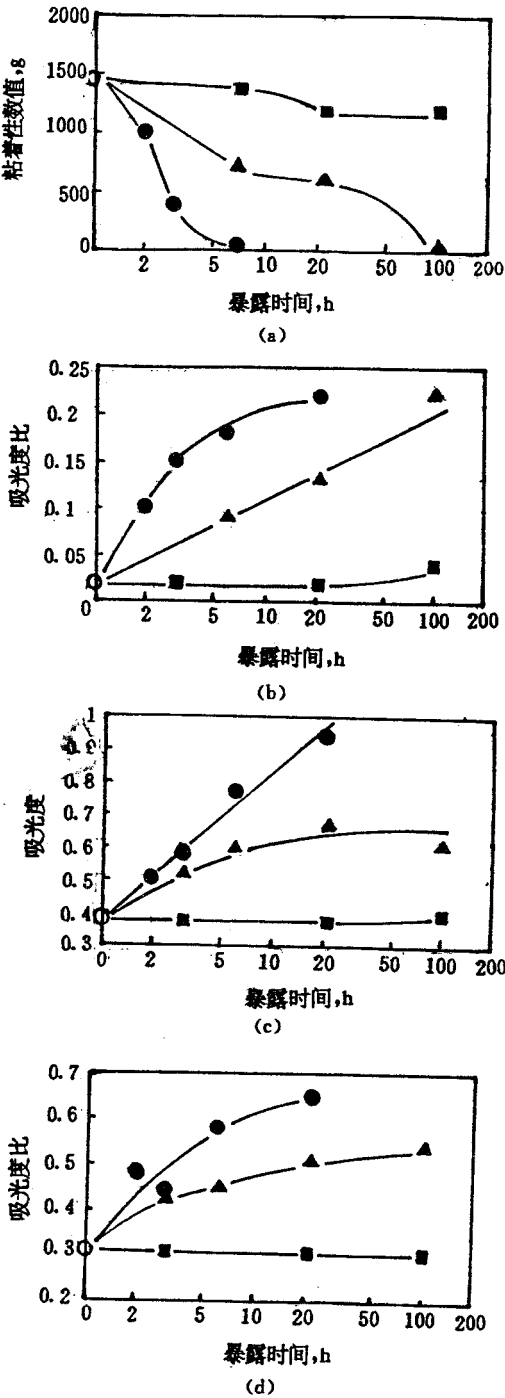


图 5 随着臭氧老化时间的延长胶料粘着性和其 ATR 光谱的变化
■—臭氧浓度 1×10^{-8} ,温度 25°C ,相对湿度 55% ;
▲—臭氧浓度 3×10^{-8} ,温度 29°C ,相对湿度 60% ;
●—臭氧浓度 1×10^{-7} ,温度 40°C ,相对湿度 80% ;
(a)粘着性数值;(b)波数 3400cm^{-1} 的 ATR 光谱变化;
(c)波数 1650cm^{-1} 的 ATR 光谱变化;(d)波数 1080cm^{-1} 的 ATR 光谱变化

是防止臭氧老化作用的重要因素。在优选和评价配方方面,用 EPMA 和 ATR 法作为一种表面状态分析法是比较有效的。

2.2 有关硬脂酸锌喷霜引起胶料粘着性下降的问题

经混炼加工而分散在混炼胶中的配合剂析出胶料表面的现象叫喷霜。喷霜会导致胶料粘着性下降。大家最熟悉的易喷霜的配合剂是硫黄,此外,还有石蜡、防老剂和促进剂等。本章仅以硬脂酸为代表的脂肪酸喷霜为例,阐述喷霜引起胶料粘着性下降的问题。在胶料中配合的硬脂酸在混炼时与氧化锌反应生成硬脂酸锌溶解在混炼胶中,一旦胶料温度降低,其就会因溶解度下降而迁移到橡胶表面产生喷霜。这种硬脂酸锌等脂肪酸金属皂类属防粘剂类,因此,其喷霜会导致胶料粘着性大幅度降低。

图 6(图不清,略)为粘着性下降材料采用 EPMA 测得的二次电子谱图和锌的特征 X 射线谱图。与粘着性正常的胶料相比,粘着性异常的试料表面的形态变化不够平滑,锌的浓度也较高。由此可推断锌化合物大多存在于试料的表面。另一方面,ATR 法的优点是可同时进行喷霜物的定性和定量分析。图 7 为与上述同样试料的 ATR 衰减全反射红外光谱。与粘着性正常的试料(图 7 中 b)相比,不正常试料(图 7 中 a)的光谱在波数 3000 和 1540cm^{-1} 附近的吸收有很大的变化。图中 c 是两者的差谱图(b-a)。由此表明,粘着性异常的试料表面存在许多喷霜成分(因为谱图 c 用吸光度表示,故其吸收带正好与谱图 a, b 相反)。从差谱 c 可知,喷霜物是脂肪酸金属盐。这时若从 EPMA 的分析看,可以认为锌盐就是硬脂酸锌。图 8 是胶料粘着性与硬脂酸锌喷霜量的关系。由图可知,即使是微量的喷霜,胶料的粘着性也会急剧下降。硬脂酸锌喷霜的发生除与混炼时胶料中的化学反应条件有关外,还与加工时胶料的温度条件等工艺作业条件密切相关^[10]。

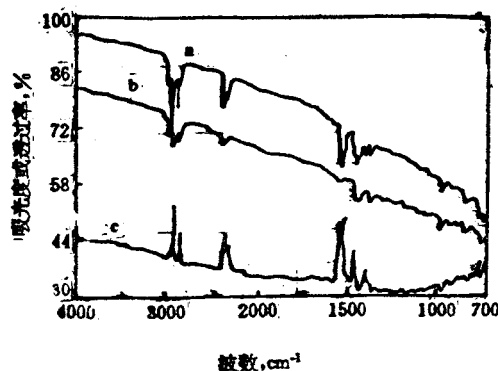


图 7 胶料表面的 ATR 分析(锗棱镜)

a—粘着性异常试料的 ATR 光谱图(透过率); b—粘着性正常试料的 ATR 光谱图(透过率); c—差谱(b-a)(吸光度)

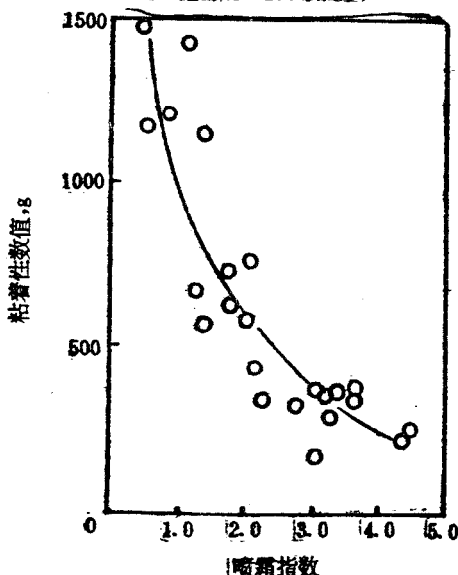


图 8 硬脂酸锌的喷霜量与粘着性数值的关系

图 9 为胶料热历程与硬脂酸锌喷霜量的关系,图中的数字为喷霜量(用指数表示)。使胶料产生喷霜,就必须使胶料受某温度以上的热历程作用,因此,喷霜的产生是在胶料冷却过程中,当温度降至某温度以下时发生的。

混炼胶的喷霜是一个非常复杂的问题,要彻底弄清其机理,尚需作很大的努力。但是从防止发生喷霜的观点出发,搞清了喷霜是怎样产生的,那么就不难在工艺上优选最合适的加工条件来解决喷霜问题。运用仪器分析的手段,特别是当存在有机喷霜物的情况下,利用 ATR 分析法是非常有效的。

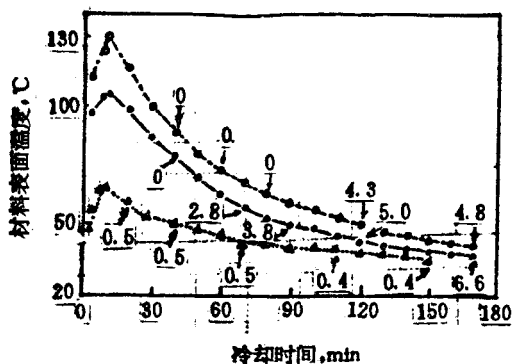


图 9 冷却过程中硬脂酸锌的喷霜量
(ATR 分析)

3 用热分析方法制订防止硫黄喷霜的对策

如前所述,混炼胶中硫黄是诸喷霜物中突出的代表。橡胶表面突然析出一些物质,是很久以来工人最为困惑的问题。在钢丝子午线轮胎所用的材料中,与钢丝束束层等接触的粘合性胶料一般配合 3%—4% 的高量硫黄。这远超过室温下硫黄在橡胶中的溶解度 (1%—2%)。即在通常情况下,配合的硫黄大多会产生喷霜 [如图 10 (图不清,略) 所示],使之成型操作无法进行。过去也曾有过先对硫黄进行各种预处理,然后再使用的试验研究^[11]。但直至近 1970 年才发现,较为有效的手段是使用不溶性硫黄。所谓不溶性硫黄 (S_p) 是指不溶于二硫化碳和橡胶烃的一种硫黄。这种不溶性硫黄是一种不稳定的高分子物质,它受混炼中热的作用或与胶料中某种配合物的接触,易于变成普通硫黄,从而丧失防止喷霜的功能。众所周知,产生喷霜是由于胶料中的配合剂量和溶解度失去平衡所致,因此防止喷霜的方法应该是使配合的不溶性硫黄不转换成可溶性硫黄,最主要的是减少加工时的热历程。在混炼、压延和挤出各个工序,如果能准确地测定胶料中残存的不溶性硫黄的量,就弄清了产生硫黄喷霜的原因之所在,也就容易采取相应措施来改进操作。

已报道过的定量测定混炼胶中残存不溶

性硫黄的方法有滴定法^[12]。该法的缺点是试剂的配制操作相当麻烦。

热分析法应用最广泛的是 DSC,它可定量测定混炼胶中不溶性硫黄的含量。众所周知,DSC 是将试样与参比物放在相互绝缘、但相同的热条件下,分别进行能量输入 (升温),并保持两者的温度相同,然后测定所需输入的能量之差^[13]。混炼胶中的不溶性硫黄在橡胶中不溶解的是 S_p 型硫黄,在 DSC 测定的升温过程中,由于受热的作用可转换成溶解于橡胶的 S_c 型和 S_b 型硫黄,在 DSC 热谱中会显示出能量转移的吸热峰 (如图 11 的 a)。不溶性硫黄一旦变为可溶性硫黄,在高温下就溶解于橡胶烃中,也就是说,可溶性硫黄的存在,在热谱上就不会出现任何热转变峰 (如图 11 的 b)。用 DSC 测定的不溶性硫黄向可溶性硫黄转换中不溶性硫黄的量与热转

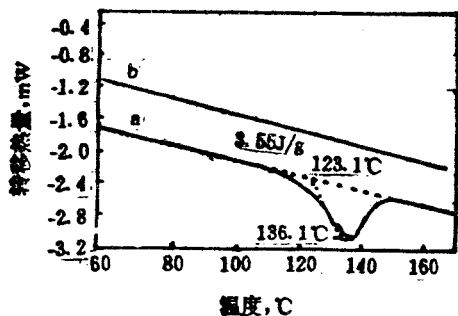


图 11 含不溶性硫黄的混炼胶 DSC 谱图

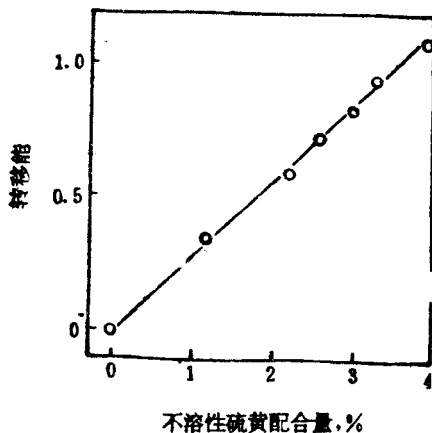


图 12 DSC 测定的不溶性硫黄的配合量与向可溶性硫黄转换的转移能的关系

移能有良好的对应关系(见图 12)。采用 DSC 法还可定量测定各个工序胶料中残存的不溶性硫黄量。大家知道,不溶性硫黄向可溶性硫黄转变时,除受热影响外,还受配合剂的影响^[14]。有些配合剂本身对不溶性硫黄的稳定性无影响,但因生产厂家不同,其反应残渣等杂物的含量也不同,这也会导致事故出现。

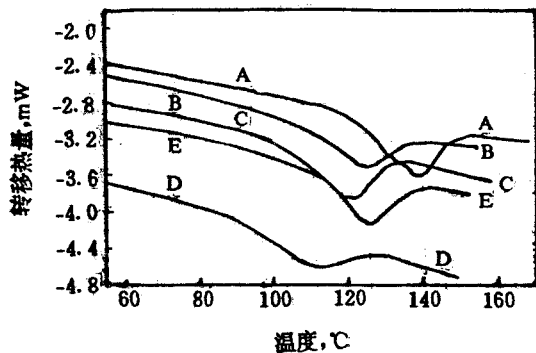


图 13 用不同厂家生产的防老剂配合的混炼胶 DSC 分析

A—对照试样;B—E—含有 1 份不同厂家生产的防老剂的试料(不溶性硫黄浓度 5.8%)

图 13 为 4 家公司生产的同一种防老剂(2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物)分别配入同一种胶料中,测定其对不溶性硫黄热稳定性影响的 DSC 谱图。结果表明,由于配用了防老剂,吸热峰的峰顶温度向低温侧移动,这说明了胶料中不溶性硫黄的稳定性在下降。再进一步用 DSC 测定上述试料的转移能,可定量区别不同厂家不溶性硫黄热稳定性影响的程度。

4 结语

用上述有关仪器分析来分析轮胎生产中胶料粘着性发生变化问题是可行的。最近,仪器分析在高分子材料剖析方面所起的作用越来越大,其有效性已为大家确认,可以期待今后其应用范围将进一步扩大。

参考文献(略)

译自“日本ゴム協会誌”, [12],

873—882(1993)