

沉淀法白炭黑对黑胎侧胶料性能的改进

Water H. Waddell et al. 著 吴秀兰译 蔡惠才校

轮胎系由许多橡胶部件组成的,每个部件都有具体的和独特的功能。部件之一的黑胎侧是防护胎体不受大气侵蚀的轮胎外表面,它要求具有抗天候、耐臭氧、耐磨耗、抗撕裂、抗纵向和周向龟裂及高疲劳寿命等性能^[1]。因此,在胎侧胶料中加入一定量的在静态和动态试验条件下都有效的化学抗臭氧剂。然而,胎侧胶内的化学抗臭氧剂会因不断地在胎侧表面与臭氧反应及诸如与道路的路缘相摩擦或与冲洗物等的物理作用而耗用殆尽^[2~5]。另外,有的橡胶适用的化学抗臭氧剂又是污染性材料,因而其用量就受到了限制,如 N,N'-二取代基-对苯二胺,它是一种最有效的抗臭氧剂,尤其是它的烷基、芳香基取代物^[6~7]。对轿车轮胎而言,其外观是很重要的,而引起轮胎表面的外观变色是使用 N,N'-对苯二胺类存在的特有的难题。

本文从以下几方面进行了补强性沉淀法白炭黑在黑胎侧胶料中的应用研究。

- 评价白炭黑对提高黑胎侧试验胶料耐久性能的效果;

- 确定白炭黑和化学抗臭氧剂之间是否存在迟延释放作用^[8],这种作用是以白炭黑表面的硅烷醇 O—H 基团与对苯二胺 N—H 官能团之间的 H 键作用为基础;

- 探索应用白炭黑来减少胎侧胶表面变色的可能性,而这种变色作用是因使用了 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺(HPPD)抗臭氧剂的胎侧表面曝露于臭氧环境下而产生的。为确定白炭黑对黑胎侧胶耐久性能的影响及影响胶料的抗撕裂、割口增长和臭氧老化性的参量,特进行了炭黑、白炭黑和抗臭氧剂变量的统计设计配合试验。

1 实验

1.1 材料

本研究所选用的胶料以 Vanderbilt 橡胶

手册上的轿车子午线轮胎黑胎侧配方为基础^[9],为简化配方以观察白炭黑的影响,其中的两种配合剂未予使用,即 Vanplast R,系石蜡油中高分子量的中性磺酸盐;Agerite 树脂 D,系聚合 1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉抗氧剂。还做了三项改进:用 1 份 Sunolite 240 石蜡代替 3 份 Vanwax H Special(一种石蜡油);用 4 份 Santoflex 13 抗氧剂(HPPD)代替指定的 2 份;用 46 份炭黑 N330 代替指定的 50 份以添加白炭黑填料。将表 1 中 3 种带星号的材料作为变量,用循环中心组合设计方法^[10],其变量范围为:抗臭氧剂 2.3~5.7 份,取中心点值为 4 份;炭黑 39.3~52.7 份,取中心点值为 46 份;Hi-Sil 243LD 白炭黑 0~10 份,取中心点值为 5 份^[11]。制备了 15 份由设计决定的特定胶料,对采用中心点值用量的研究重复三次。还研究了使用 50 份炭黑、0 份白炭黑和 4 份抗臭氧剂的胶料,配方见表 1。

表 1 黑胎侧试验胶料配方 份

天然橡胶(SMR5)	50
顺丁橡胶(BR1220)	50
炭黑(N330)	46*
白炭黑(Hi-Sil 243LD)	5*
操作油(Sunttene 310)	10
Vanplast R	—
Agerite 树脂 D	—
硬脂酸	2
蜡(Sunolite 240)	1
抗臭氧剂(Santoflex 13)	4*
抗氧剂(Wingstay 100)	1
氧化锌	3
硫黄	1.8
促进剂(AMAX)	1
总计	174.8

* 循环中心点组合设计的中心点值。

1.2 方法

所有胶料都采用密炼机混炼,并按表 1 的顺序加料,硫黄和促进剂在第二段密炼机混炼时加入。胶料用开炼机压片,并在 150℃下用平板硫化机硫化至 $t_{90}+5\text{min}$ (硫化迟延),硫化约 18min。用可变口型(moving

die)流变仪测定硫化曲线。

将 $15.22\text{cm} \times 1.27\text{cm} \times 0.32\text{cm}$ ($6\text{in} \times 1/2\text{in} \times 1/8\text{in}$) 的硫化胶条置于老化箱中,以具有自动开/闭臭氧周期的 ASTM D3395 程序进行老化^[12]。老化条件为:臭氧浓度 50×10^{-8} 、 40°C 、以 0.5Hz 频率拉伸/放松 $0 \sim 25\%$ 。试样预先已在 40°C 、臭氧浓度为 0 时进行 10min 的周期性拉伸,在试验中找出周期性开/闭臭氧的程序。周期性拉伸和放松样品 4h,然后在臭氧浓度为 0、应变为 0 的条件下停放 2h。在整个过程中,同种胶料的相同试样以一定的时间间隔从老化箱中一次取出一个试样,直到观察到取出的试样出现完全破坏为止,作为试验结果,因此而获得一种直观的评定方法。然后,选出 10 个表示不同臭氧老化阶段的试样,在拉伸 25% 情况下拍摄放大了 10 倍的照片,并以它们为标准。原始试样值为 1,一天之内破坏的试样值为 10,完全破坏(断裂成两片)的试样值为 12。

用硫化的胎侧胶片来研究抗臭氧剂的扩散,试片以表 1 的配方为基础,其中的白炭黑为 0,5 和 10 份,抗臭氧剂为 0 和 4 份,炭黑 N330 为 50 份。将白炭黑和抗臭氧剂变量的两种不同的胶料的硫化试片叠合在一起,组成复合件,并用钢片夹住复合件以确保在拉伸时复合件表面彼此能紧密地接触。把复合件置于 100°C 的老化箱中进行不同时间的老化试验。老化之后,将复合件分离开,并冷却至室温,再把它切成块状,用氯仿 Soxhlet 萃取及用 Buchi Ro-tovapor 溶剂挥发来制备分析样品。然后用孟山都 13555 试验方法来分析萃取物,即用气相色谱仪定量确定 N-1,3 二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺的用量。试验用复合件样品的组成如下:

• 胶料 1 白炭黑/抗臭氧剂(份)0/4, 0/4,0/4,5/4,10/4;

• 胶料 2 白炭黑/抗臭氧剂(份)0/0, 5/0,10/0,0/0,0/0。

绘出 100°C 下每一个复合件的胶料中的抗臭氧剂用量与老化时间的关系曲线。

所有经臭氧老化的胎侧胶条表面都变成棕色。两片完全破坏的样品的表面都用 10mL 二氯甲烷喷洗,洗涤液用玻璃纤维滤去颗粒,玻璃纤维亦用二氯甲烷冲洗。向滤液中通干燥的氯气,使溶剂挥发干净。用乙腈溶液稀释之后,测定可见紫外光吸收光谱,并用 400nm 波长吸收率来测定变色结果,因为波长为 400nm 的可见光对抗臭氧剂和溶剂都没有明显的吸收率^[7]。

2 结果和讨论

2.1 扩散研究

起始结果表明,起作用的可能是迟延释放机理所致,因为在 100°C 下,抗臭氧剂用量与老化时间的关系图表明,既含白炭黑又含抗臭氧剂的胶料,其抗臭氧剂向不含抗臭氧剂或白炭黑胶片扩散的速率较慢。然而,数据变化很大,即从复合件的两层胶片中萃取的抗臭氧剂总量不定,随老化时间的延长而降低。将在 100°C 下的老化时间从数天(1,4,7 和 10 天)缩短到数小时(4,8,16 和 24h)的跟踪研究提高了实验的重现性,这些结果均表明无臭氧迟延释放作用产生,因为:

• 含白炭黑胶料的臭氧扩散速率与含炭黑胶料的臭氧扩散速率相同;

• 无论抗臭氧剂最初是混入炭黑胶料,还是混入炭黑/白炭黑胶料中,在有/无白炭黑的胶料中最终含量均相同。

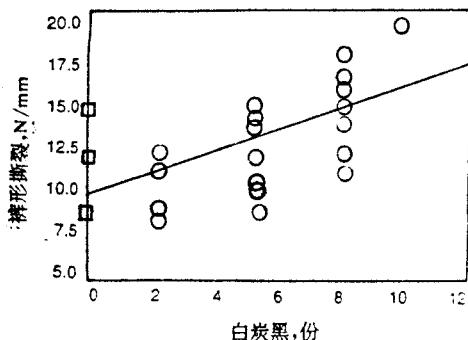


图1 撕裂强度与白炭黑用量的关系

2.2 统计配合研究

统计配合设计研究证实了表 1 黑胎侧配方中使用的炭黑可改进胶料的物理性能。胶料的物理性能与白炭黑用量的关系图表明了白炭黑的补强作用。

- 可提高胶料模制品沟槽撕裂试验的撕裂强度(见图 1);
- 可降低 DeMattia 屈挠疲劳试验的割口增长(见图 2);

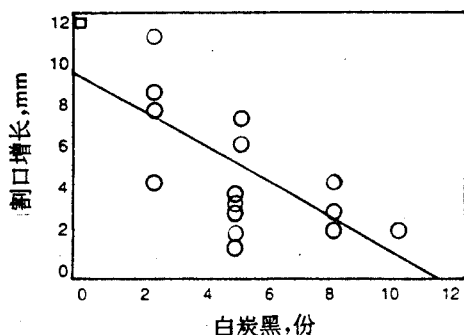


图 2 100kc 下割口增长与白炭黑用量的关系

• 150℃下,可变口型流变仪试验结果表明,对胎侧胶焦烧(t_2)和硫化(t_{90})性能的影响不明显(见图 3)。

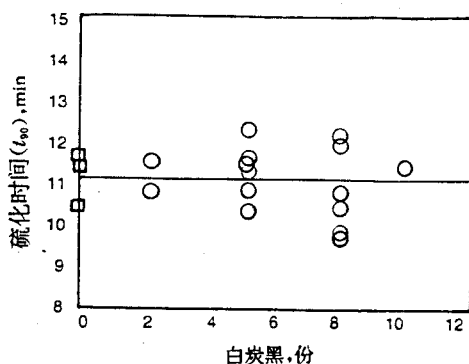


图 3 t_{90} 硫化时间与白炭黑用量的关系

图 1~3 表明,在特定白炭黑用量(如 5 份)下所测得的胎侧胶性能的数据存在着差异,这是由于在不同胶料中的炭黑和/或抗臭氧剂用量不同所引起的。这些差异表明炭黑和/或抗臭氧剂对撕裂强度、屈挠和/或硫化特性也有影响。

与含炭黑对比胶料相比,有几个胶料的抗臭氧老化性能显著提高。主要表现在样品完全破坏的天数增加和老化期间臭氧龟裂等级的降低。设计中心点值(46 份炭黑、5 份白炭黑、4 份抗臭氧剂)胶料和 50 份炭黑对比胶料的结果示于图 4。表 2 比较了设计中心点值胶料和相应 46 份炭黑对比胶料的数据。这些臭氧老化数据的计算和分析表明,减少

表 2 胎侧胶物理性能

	1	2	3	4	5	6
炭黑	46	46	50	50	46	42
白炭黑	0	5	0	8	8	8
抗臭氧剂	4	4	4	4	4	4
性能						
焦烧时间(t_2), min	5.0	4.3	4.4	4.1	4.2	4.3
硫化时间(t_{90}), min	11.4	10.9	10.7	10.4	11.0	10.4
最大转矩, dN·m	16.9	16.5	16.4	16.0	15.8	14.8
邵尔 A 型硬度, 度	58	56	56	55	54	52
拉伸强度, MPa	22.8	21.8	23.0	21.9	21.1	21.9
100%定伸应力, MPa	1.8	1.6	1.6	1.6	1.4	1.4
扯断伸长率, %	627	638	658	682	681	714
撕裂强度(模制沟槽), N·mm ⁻¹	8.1	11.4	13.5	15.3	13.2	16.4
割口增长*, mm	12.0	6.9	25.0	25.0	16.6	16.1
$G'(2\%)$, MPa	4.56	3.85	7.09	7.95	6.91	6.13
$G'(0.5\%)$, MPa	42.05	35.6	51.34	52.21	49.59	48.23
臭氧老化至破坏天数	15	18	14.5	14	15	19

* 为 DeMattia(100kc)割口增长。

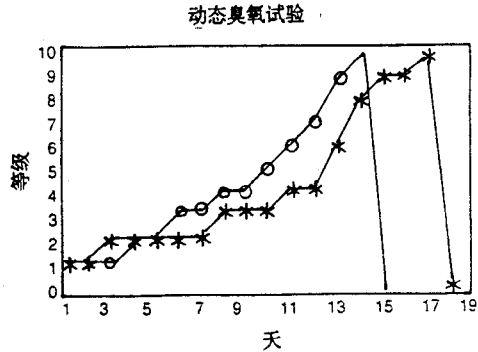


图 4 龟裂等级与臭氧老化天数的关系

○—炭黑 50 份、白炭黑 0 份；*—炭黑 46 份、白炭黑 5 份

炭黑用量会提高抗臭氧老化性能。

最后，以表面冲洗物 400nm 波长吸收率为基础，分析了棕色表面变色与材料变化和其它物理性能的关系。分析结果表明，表面变色仅与胶料中抗臭氧剂用量有关。

2.3 跟踪配合研究

简单的跟踪研究检查了含 50, 46 和 42 份炭黑胶料中加入 8 份白炭黑的作用，以确认是否该使用白炭黑以及白炭黑可否实际或等量替代炭黑 N330。预测含 42 份炭黑、8 份白炭黑的胶料的抗臭氧老化性能最佳。结果表明，用白炭黑部分或等量替代炭黑可提高撕裂强度、降低割口增长、提高抗臭氧性能，表现为至完全破坏的天数增加，提高抗臭氧老化等级。用白炭黑等量替代炭黑的结果最好。白炭黑加入含 50 份炭黑的胶料时，撕裂强度和抗割口增长性提高，但抗臭氧老化性

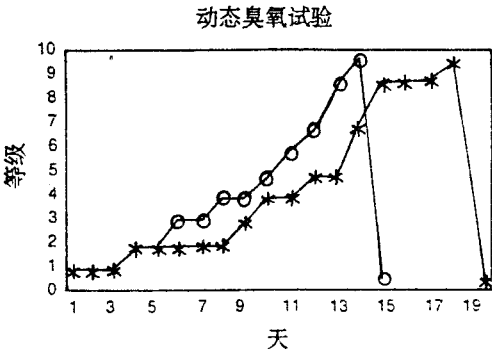


图 5 龟裂等级与臭氧老化天数的关系

○—炭黑 50 份、白炭黑 0 份；
*—炭黑 42 份、白炭黑 8 份

能无改进。结果示于表 2。图 5 示出了对比胶料与用 8 份白炭黑等量替代炭黑的最佳白炭黑用量胶料的老化关系图。

最后，从统计设计研究或跟踪研究的胶料中选择新鲜试样进行重复臭氧试验，其结果再次表明白炭黑胶料能提高抗臭氧性能。图 6 示出了 3 种含白炭黑胶料的抗臭氧性能均优于 50 份炭黑对比胶料。

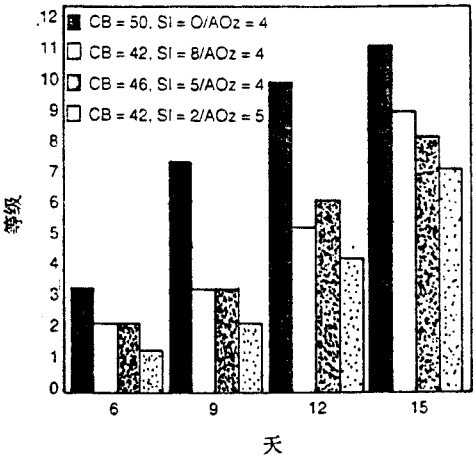


图 6 龟裂等级与臭氧老化天数
(6, 9, 12 和 15 天) 的关系

2.4 统计分析

对统计设计和简单跟踪研究的变量和相应的物理试验结果进行了详细的计算机回归分析。根据原始设计变量（白炭黑、炭黑、抗臭氧剂）得到复杂的二次方程式，周期动态臭氧老化 9 天和 12 天后，龟裂等级可用方程式 1 和 2 来表示，撕裂、割口增长可用方程式 3 和 4 来表示。表 3 总结了试验结果，包括回归方程式、变量系数 (γ^2) 及置信度因素等。根据这些全序二次方程式可得到等高图，它们分别直观地演示出抗臭氧性、抗撕裂和割口增长性之间的依赖关系。

这些图中的等高线(可根据要求得到)还表明：

• 对胶料抗臭氧老化性能的主要影响是抗臭氧剂含量，因为将其从 3 份提高到 5 份

时,任何含炭黑和白炭黑胶料的复合件的抗臭氧老化性能都大大地降低了。

• 在任何抗臭氧剂用量下使用白炭黑都是有益处的,因为 3 条等高线的趋势是相同的。

此外,它还表明,3 份抗臭氧剂用量对保

护胎侧可能不够,因为这种胶料的龟裂等级高且有一些试样完全破坏。为降低臭氧龟裂等级可将抗臭氧剂用量提高至 4 份或 4 份以上(因为于该用量时的试样破坏)或用白炭黑替代炭黑,这一结论正与方程式 2 相一致。

表 3 计算和分析数据

性 能	回归方程 ^①	自由度	回归分析的标准偏差	平均值变化系数 γ^2	置信度系数不是零	置信度回归方程不是零
臭氧龟裂等级(9天)	$-45.4 + 0.75 \cdot S + 2.15 \cdot C - 1.61 \cdot A$ $- 0.021 \cdot C^2 - 0.062 \cdot S^2 - 0.86Gr$	14	0.67	89.3%	$C^2 = 91\%$ $Gr = 94\%$ 其它 $> 99\%$	99.9%
臭氧龟裂等级(12天)	$-2771.2 + 2.48 \cdot S + 11.34 \cdot C$ $8.42 \cdot A - 0.12 \cdot C^2 - 0.19S^2$ $- 1.4 \cdot A^2 - 0.49 \cdot S \cdot Gr + 0.47 \cdot C \cdot Gr$	12	1.16	91.6%	$C \cdot Gr = 89\%$ 其它 $> 98\%$	99.9%
抗撕裂性	$-61.30 + 1.50C + 55.76 \cdot Gr - 0.59 \cdot S \cdot Gr$ $- 1.11 \cdot Gr + 0.12 \cdot S^2 - 0.065 \cdot A^2$ $- 49.53 + 10.18 \cdot A + 52.61 \cdot Gr$	15	1.43	81.8%	$A^2 = 80\%$ 其它 $> 96\%$	99.9%
DeMattia 割口增长(100kc)	$-1.68 \cdot S \cdot A + 0.34 \cdot S^2$	14	5.86	91.3%	$> 97\%$	99.9%

注:①S——白炭黑含量,C——炭黑含量,A——抗臭氧剂含量,Gr——group(design vs. fouow-up);

②破坏试样已除外。

比较等高线表明,抗臭氧剂含量(3~5 份)不影响胶料的撕裂强度。提高炭黑用量可线性地提高撕裂强度,提高白炭黑用量可指数地提高撕裂强度。因此,建议在需要提高胎侧胶撕裂强度的轮胎中使用白炭黑。

这些图还示出了与割口增长相关的等高线:

• 炭黑用量对 NR/BR 样品胶的割口增长无影响;

• 提高抗臭氧剂用量使胶料抗割口增长性能大大降低;

• 应用白炭黑可降低割口增长。

因此,用增加抗臭氧剂用量来提高抗臭氧老化性能的方法对抗割口增长和胎侧表面变色都有不利的影响。应用白炭黑并同时提高抗臭氧剂用量,可提高抗臭氧老化性能和抗割口增长。

最后,根据非独立的物理性能试验结果还得到老化 12 天后臭氧龟裂等级的方程。尽管物理性能是非独立变量,但用主要性能来预测老化行为的方法可揭示胶料抗臭氧性能

的机理。这个方程表明:胶料的抗臭氧老化性能取决于聚合物的交联度(G')、胶料的散热能力(G'')、抗撕裂性和填料分散性。

3 结论

在轮胎胎侧胶料中应用白炭黑可大大提高胶料抗撕裂和抗割口增长性,而对焦烧和硫化时间无大的影响。胶料的抗臭氧老化性能主要取决于抗臭氧剂的用量,但也与白炭黑有关。提高抗臭氧剂用量会导致胎侧表面变色严重和抗割口增长性恶化。白炭黑等量替代炭黑,用量可高达 10 份。根据数据的回归分析可得到 5 个方程式,其中 3 个有关抗臭氧性,另两个有关撕裂强度和抗割口增长性。用这些方程式可得到等高线,这些方程也表明了在一般情况下,橡胶的物理性能和特殊的抗臭氧性能之间的复杂性。

参考文献(略)

译自《Rubber World》,[6],22~25(1993)