

使用沉淀法白炭黑改进农业轮胎胎面

Waddell W. H. *et al.* 著 曾泽新译 涂学忠校

摘要 用以前报道的傅里叶红外光声转换(PA-FTIR)和质子诱导 X-射线发射(PIXE)光谱的非破坏性检测技术,分析了取自 3 个农业轮胎厂家的轮胎胎面。与通用的热重分析和电子显微镜分析结果一道,获得了每个厂家胎面材料含量的关键特征。重新调整配方,制备试样并进行了物理性能试验。为了改善诸如焦烧时间(t_2)、硫化至 t_{90} 的时间和最大扭矩(M_H)等硫化特性来改进物理性能,在统计设计试验中,使用沉淀法白炭黑优化了胶料性能。

用直接的、非破坏性光谱技术检测硫化胶特性是橡胶工业中使用的一个重要工具。

各种各样的红外光谱技术已成功地应用于胶料分析,其中包括抗衰减总反射^[1-6]、镜面散射^[7]和光声傅里叶转换光谱^[8-12]。Ishida^[13]对应用红外光谱分析聚合物作了评述。质子诱导 X-射线发射(PIXE)光谱已成功地应用于定量测定各种物质,包括金属、无机、有机及生物材料中存在的元素。Johansson 和 Campbell^[14]发表了有关 PIXE 仪器及其应用的详细评述。

最近报道了直接鉴定橡胶的 PIXE 光谱的应用。Gillick 和 Waddell^[15]分析了 NR/BR/SBR(70/15/15)并用胶的未硫化胶和硫化胶,这些并用胶表面通过橡胶溴仿的光化学反应被夹杂的溴改性。Waddell 和 Evans^[16]用 PIXE 定量分析了白胎侧胶料中的矿物填充剂(陶土、二氧化硅、滑石粉、二氧化钛)并定量测定了钢丝覆胶胶料中使用的钴盐粘合增进剂用量。Waddell 和 Parker^[11,12]用光声红外(PA-FTIR)和 PIXE 光谱连同经典技术鉴定了从不同厂家制造的磨损越野轮胎胎面断面上截取的胎面花纹块。这些越野轮胎使用性能的明显不同之处在于其中一条有肉眼可见的严重崩花掉块。两种胎面皆含有 NR 和炭黑,但没有出现撕裂问题的轮胎胎面还含有沉淀法白炭黑。

模拟这些越野轮胎胎面配合胶料的实验

室研究表明,沉淀法白炭黑的使用大幅度地提高了撕裂强度和抗割口增长性能,即使在调整硫化剂用量后也如此^[12]。

本研究的目的是确定在农业轮胎胎面中使用沉淀法白炭黑是否也能大幅度地提高使用性能。农业轮胎胎面可能遇到类型大不相同的路面条件,例如在铺装的道路、松软土壤和磨蚀性大的土路。在这些路面之间混用或长时间在磨蚀性土路上使用引起在越野轮胎胎面观察到的崩花掉块,可使其使用寿命下降。

使用光声红外的和质子诱导 X-射线发射光谱技术,分析了 3 个农业轮胎厂家的胎面,研究了这些农业轮胎胎面用与不用沉淀法白炭黑模拟实验室胶料的性能。

1 试验

使用了公认的 NR CV60, 顺式-1,4-聚异戊二烯(Goodyear Natsyn 2200), BR(Goodyear Budene 1203), SBR(1507, 1713, 1721, 1903 和 8110), 炭黑(Sid Richardson N220, N229 和 N339), 陶土(Haiwick 1[#]), 沉淀法白炭黑(PPG Hsil 233), 滑石粉(Cyprus Mistron Vapor)和各种助剂。

一种模拟越野轮胎胎面胶料(表 1)^[12]用作具有不同适宜变量模拟农业轮胎胎面胶料的起始点。用 4 变量循环中心复合设计探索材料变化的影响,见表 2。

表1 模拟越野轮胎胎面配方

材料	配合量,份	材料	配合量,份
NR	100	抗臭氧剂	1.5
炭黑 N220	45	硬脂酸	2
白炭黑	15	聚乙烯醇	0.3
加工油	3	氧化锌	5
树脂	3	促进剂	1.4
抗氧剂	1.5	硫黄	1.9

表2 模拟农业轮胎胎面胶变量

变量设计*	范围,份	变量设计*	范围,份
NR 设计		SBR 设计	
炭黑	42—66	填充剂	50—80
白炭黑	0—18	白炭黑	0—18
促进剂	1.6—2.4	促进剂	1.8—3.0
硫黄	1.0—1.5	硫黄	1.2—2.5

* 循环中心复合设计。

采用二段密炼混入配合剂制备所有胶料,将开炼机下的胶片在 150℃ 的平板硫化机上硫化至 $t_{90} + 5\text{min}$ + 适宜模型延迟时间,除裤形撕裂不用织物衬背外,所有胶料测试均按标准试验方法进行^[17,18]。

使用用 Rev. 8 仪表板和 First 软件改进的氮气净化的 Mattson Cygnus 25 分光仪获得了傅里叶转换红外光谱。光声测定仪是氮净化的 MTEC 200 型。样品杯为 2mm × 10mm。仪器在 $0.115\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 反射速度下操作,分辨率为 8cm^{-1} ,使用至少 64 条线扫描。示出的红外光谱是平滑的和基线经校正的。从 Tallahassee 元素分析公司获得质谱诱导 X-射线发射谱。

使用杜邦 9900 型热分析仪进行热重量分析,试验程序为以每分钟升温 10℃ 从室温至 750℃,将流速为 $60\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气转换成温度为 600℃ 的空气。

2 结果与讨论

2.1 非破坏性鉴定

NR, BR 和几种 SBR 的 PA-FTIR 光谱表明,在振动频率下的几条红外谱带十分相

似。然而位于指纹区,即大约 $1500—600\text{cm}^{-1}$ 处,每种聚合物都有可以鉴别它们的不同谱带。

例如,由于顺式双取代的链烯 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 中 $\text{C}-\text{H}$ 离开平面弯曲(上下移动),通过在 739cm^{-1} 处的诊断谱带表明了顺式-1,4-聚丁二烯的存在。反式双取代的链烯中 $\text{C}-\text{H}$ 上下移动在 966cm^{-1} 处出现,乙烯基 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) 基团的 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 上下移动发生在 911cm^{-1} 处,这样就可以区分这种微观结构。NR(顺式-1,4-聚异戊二烯)由于甲基 ($-\text{CH}_3$) 基团(在缺乏油的情况下)的对称 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲和由于三取代链烯的 $\text{C}-\text{H}$ 上下移动,所以可通过在 1376 和 836cm^{-1} 处的振动谱带鉴定出来。SBR 由于一取代的芳烃环的 $\text{C}-\text{H}$ 上下移动,有出现于 759 和 699cm^{-1} 处的两个谱带。

3 个厂家的农业轮胎胎面的 PA-FTIR 光谱示于图 1—3。

这些红外光谱图的分析表明,在 2956, 2921, 2852, 1652, 1594, 1462, 965, 914, 756, 725 和 702cm^{-1} 附近存在的谱带相互近似,见表 3。

3 号胎面在用丙酮回流抽提除去挥发性的有机化合物后,也获得了 PA-FTIR 光谱,见图 4。抽提后 1378 和 837cm^{-1} 谱带的存在表明顺式-1,4-聚异戊二烯(估计为橡胶的 22%)的存在。

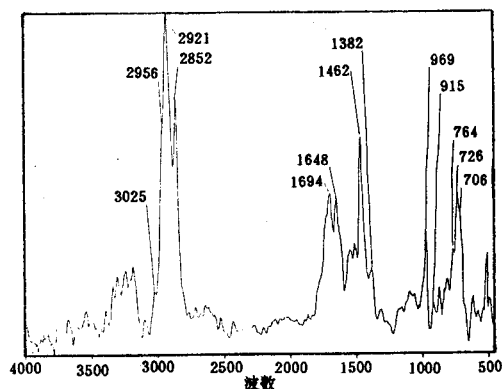


图1 1号农业轮胎胎面的 PA-FTIR 光谱

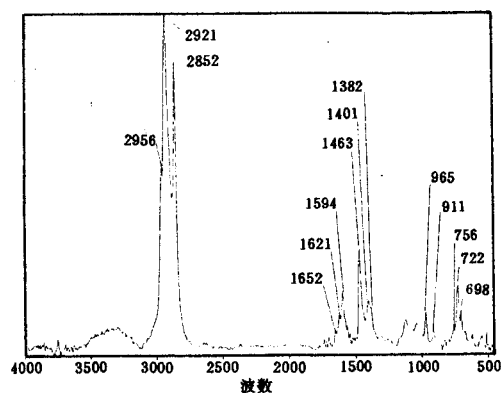


图2 2号农业轮胎胎面的PA-FTIR光谱

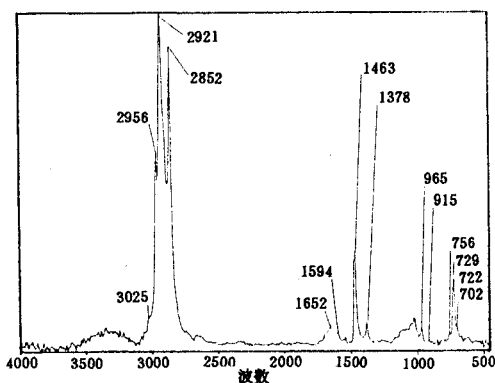


图3 3号农业轮胎胎面的PA-FTIR光谱

1号和2号农业轮胎胎面的PA-FTIR光谱中,不存在 837cm^{-1} 谱带,表明不存在顺式-1,4-聚异戊二烯。在 $3025, 756$ 和 706cm^{-1} 附近的PA-FTIR谱带表明存在聚苯乙烯,在 $965, 914$ 和 722cm^{-1} 附近的谱带表明,在所有3种农业轮胎胎面中,所有3种微结构(反式双取代链烯、乙烯基、顺式双取代链烯)都存在。这些农业轮胎胎面使用的弹性体可能是SBR。

用透射-FTIR分析丙酮抽提物,通过由于链烯的 $\text{C}=\text{C}$ 伸张的 1594cm^{-1} 带和由于亚甲基($-\text{CH}_2-$)基团 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲 1462cm^{-1} 带的强度比例,测定每种农业轮胎胎面使用油的种类。

3号农业轮胎胎面抽提物的红外光谱图见图5。3号轮胎胎面的芳烃含量低, $R_{1594/1462}=0.26$,表明使用的是充油SBR,可能是SBR

表3 农业轮胎胎面的光声红外光谱带

1号胎面	2号胎面	3号胎面	测定结果
3025	—	3025	C—H 伸张,芳族的
2956	2956	2956	C—H 伸张,脂族的
2921	2921	2921	C—H 伸张, $-\text{CH}_2-$
2852	2852	2852	C—H 伸张, $-\text{CH}_2-$
1648	1652	1652	C=C 伸张,链烯
—	1594	1594	C=C 伸张,芳族的
1462	1463	1463	C—H 弯曲, $-\text{CH}_2-\text{OR}$
—	—	1	$-\text{CH}_3$ 不对称的
1382	1382	1378	C—H 弯曲, $-\text{CH}_3$ 对称的
969	965	965	C—H 弯曲,反式 $-\text{CH}=\text{CH}-$
915	911	915	C—H 弯曲,乙烯基 $-\text{C}=\text{CH}_2$
764	756	756	C—H 弯曲,一取代芳族环
726	722	722	C—H 弯曲,顺式 $-\text{CH}=\text{CH}-$
706	698	702	C—H 弯曲,一取代芳族环

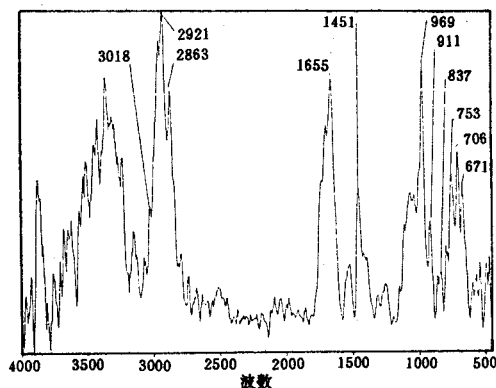


图4 3号农业轮胎胎面用丙酮回流抽提后的PA-FTIR光谱

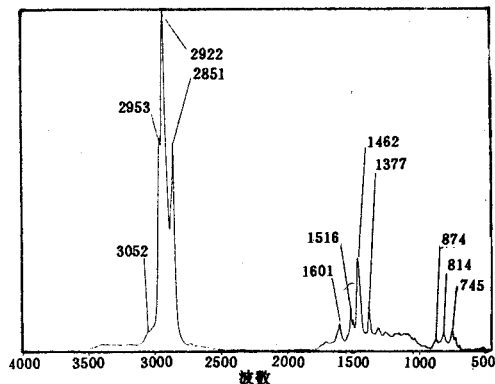


图5 3号农业轮胎胎面抽提物的透射FTIR光谱

1700 型。

1 号胎面也含有少量芳烃, $R_{1594/1462} = 0.23$ 表明使用的也是充油 SBR。2 号胎面有高芳烃含量, $R_{1594/1462} = 0.8$, 模拟越野轮胎胎面胶料的 $R_{1594/1462} = 0.57$, 使用两种芳烃加工油(Sundex 8125 和 Cumar R-16 树脂), 每种用量均为 3 份。根据 698 和 965 cm^{-1} 谱带的比例 $R_{698/965} = 0.64$, 利用已知苯乙烯百分含量的多种 SBR (SBR8110: 5.5% 苯乙烯, $R_{698/965} = 0.38$; SBR1507: 23.5% 苯乙烯, $R_{698/965} = 0.76$; SBR1713: 23.5% 苯乙烯, $R_{698/965} = 0.68$; SBR1721: 40.5% 苯乙烯, $R_{698/965} = 1.0$; SBR1903: 56% 苯乙烯, $R_{698/965} = 1.3$) 作为参考, 估算了 2 号胎面胶的苯乙烯百分含量。2 号胎面胶苯乙烯百分含量估计为 21.4%, 可能是 SBR1500 型。

为了鉴别每种胎面中存在的各种元素并测定其含量, 通过直接分析每种农业轮胎胎面获得了 PIXE 光谱。图 6 为 3 号胎面 PIXE 光谱图。表 4 为这些轮胎胎面中出现量最大的元素的含量。

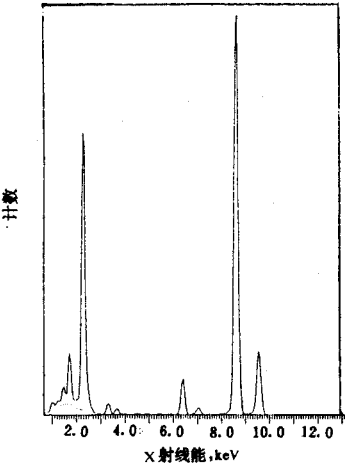


图 6 3 号农业轮胎胎面的 PIXE 光谱图

因为 PIXE 结果是定量的, 所以这 3 种农业轮胎胎面中没有一个是使用陶土、白炭黑或滑石粉作为粒状填充剂制备的。这个结论是以缺少高用量的下列物质为基础获得

表 4 农业轮胎胎面中各种元素的含量

元素	能量, keV	1 号胎面	2 号胎面	3 号胎面	越野轮胎
镁	1.254	508	286	594	475
铝	1.487	820	1120	1290	1150
硅	1.740	1320	1750	3180	32910
磷	2.014	184	202	—	468
硫	2.308	7610	10610	24130	13340
氯	2.622	197	1070	—	660
钾	3.314	163	471	1560	450
钙	3.692	280	1180	716	333
钛	4.511	61	109	86	32
铁	6.399	131	699	427	151
锌	8.631	7280	10360	6800	20306

的: ①在陶土、二氧化硅和滑石粉中存在硅; ②在陶土中存在铝; ③在滑石粉中存在镁^[12]。从表 4 数据可以明显看出, PIXE 的一个局限性是所得数据仅仅是元素, 举例来说, 虽然可定量地测定出硫黄的存在, 但它可能有各种来源, 例如粉末硫黄、促进剂或混合物。

2.2 经典分析

应用热重分析(TGA), 通过测定重量损失百分数与温度的函数关系, 测定每种农业轮胎胎面中弹性体和炭黑用量。

使用 4 个区域计算挥发成分(油、抗降解剂、促进剂)、弹性体、炭黑和惰性物质的相对百分数。图 7 是 3 号胎面热重分析曲线, 表 5 是结果汇总。

已知组分(表 1)的越野轮胎模拟胎面胶料用作热重分析的标准, 并表明获得的精确

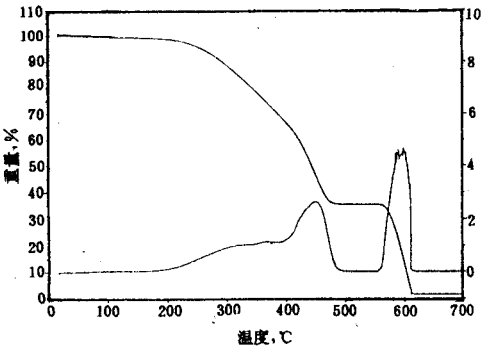


图 7 3 号农业轮胎胎面的 TGA 及导出曲线

表 5 农业轮胎胎面的热重分析 %

	温度范围 ℃	1 号 胎面	2 号 胎面	3 号 胎面	越野轮胎胶料	
					计算值	实测值
挥发物 ¹⁾	20—293	15.4	11.0	19.2	6.0	5.8
橡胶	293—600	48.8	55.9	45.2	55.7	58.1
炭黑	600—750	33.9	30.9	33.8	25.1	25.7
残余物 ²⁾	>750	2.0	2.9	1.5	11.1	10.5

注:1)包括加工油、硬脂酸、石蜡、促进剂等;2)包括温度高于 750℃时的氧化锌和其它惰性填料。

度在 6%以内。

胎面在氮气中于 550℃下加热 1h,分离出炭黑后,进行了透射电子显微镜分析。从 3 种农业轮胎胎面中分离出来的炭黑和模拟的越野轮胎胎面胶料的炭黑,在具有宽的粒径(20—50nm)范围和平均粒径(30—36nm)方面是类似的。3 号胎面炭黑的平均粒径稍大。也许农业轮胎胎面中使用的炭黑的最大粒径与在模拟越野轮胎胎面胶使用的炭黑 N220(32nm)类似,例如 N234(31nm),N299(35nm)或 N339(39nm)。后两种炭黑成本较低。农业轮胎胎面和模拟的越野轮胎胎面胶料按 ASTM D45727—88 程序用丙酮抽提。在所有情况下,按 ASTM 法获得的抽出物的百分数高于用热重分析获得的挥发物百分数,两者相差高达 35%。以模拟越野轮胎胎面为基础,热重分析是一种比较精确的测量挥发物百分含量的方法:TGA 挥发物为 10.3 份,ASTM D4527—88 挥发物为 13.6 份,混入对比胶料的挥发性配合剂为 10.7 份。

使用现有的资料重新调整农业轮胎胎面。使用模拟的越野胎面胶料为例说明获得的数据和与实际混炼胶的差别(%),见表 6。以挥发性配合剂的热重分析为基础重新调整的配方列于表 7。

2.3 胶料评价

为鉴别对改善农业轮胎胎面使用性能极为重要的原材料,进行了统计设计实验室胶料研究。在 NR 胶料中使用粒状填充剂获得一些结论:①在炭黑 N299 和 N339 之间相互取代没有重大影响;②炭黑填充量对硬度、回

表 6 胎面配方的重新调整

项 目	方 法	模拟胎 面胶	实际混 炼胶	差别,%
聚合物	PA-FTIR ¹⁾	NR	NR	—
炭黑类型	显微镜	N220,N299	N220	—
油类型	D4527,FTIR	芳烃油	芳烃油	—
合计,份 ²⁾	TGA	172.1	197.6	-4.4
炭黑,份	TGA	44.3	45	-1.6
挥发物,份	D4527	13.7	10.7	+27
残余物,份	TGA	18.0	20 ³⁾	-11.1
白炭黑,份	PIXE	15.5	15	+3.3
氧化锌,份	PIXE	4.4	5	-13.6
硫,份	PIXE	2.3	1.9	+21

注:1)PIXE 用于测定 NR 和合成异戊橡胶;2)通过公称的 100%聚合物估计;3)加入的白炭黑和氧化锌总量。

表 7 重新调整后的胎面配方 份

配方	越野轮胎	1 号胎面	2 号胎面	3 号胎面
NR	100	—	—	22
SBR	—	100	100	78
炭黑	45	70	54	74
白炭黑	13	—	—	—
油/其它	10.3	31.6	18.5	42.5
氧化锌	5	2.4	2.9	22
硫	2.3	1.4	1.7	4.5
合计	175.6	205.4	177.1	223.0

弹值、扯断伸长率、磨耗指数和滞后性能(生热,G")是最重要的;③使用沉淀法白炭黑有利于提高胶料的扯断伸长率、断裂能和抗割口增长性能(图 8);④使用炭黑的胶料滞后增高幅度大大高于使用同等量沉淀法白炭黑的胶料(图 9);⑤除炭黑外,应使用沉淀法白炭黑保持耐磨性;⑥为优化胶料性能,使用硅烷改性白炭黑不是降低成本的有效途径。

每 100 份橡胶中,炭黑、白炭黑、促进剂和硫黄用量对农业轮胎胎面硫化和物理性能的影响见表 8。白炭黑和硅烷偶联剂对 NR 胶料性能的影响见表 9。

表 9 中示出了在 NR 中使用沉淀法白炭黑和炭黑 N339(60 份)的配方,对硫化体系(促进剂和硫黄用量)稍作调整,即可改善胶

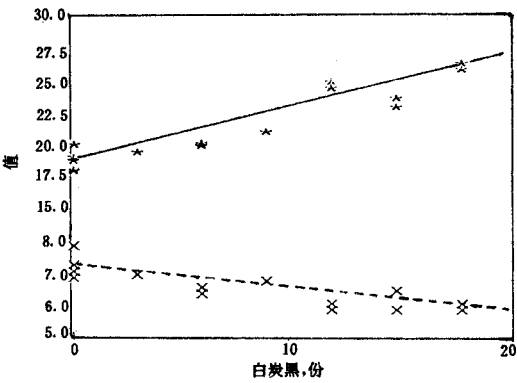


图 8 沉淀法白炭黑用量与 NR 胶料
撕裂强度及割口增长性能的关系

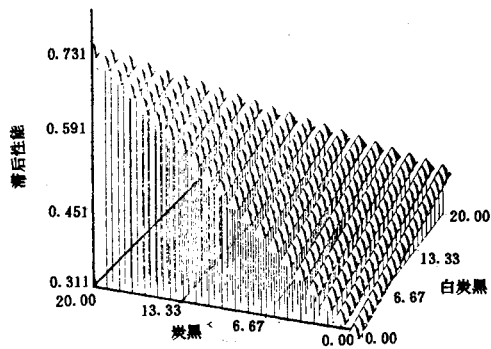


图 9 NR 胶料的滞后性能(G'')
与炭黑和白炭黑用量的关系

料的物理性能。扯断伸长率、断裂能、抗割口增长和耐磨性能提高了,同时保持了其它物理性能。使用硅烷偶联剂和沉淀法白炭黑并未改善胶料的物理性能,胶料扯断伸长率、断裂能和抗割口增长性能均下降了。

图 10(略)是对 NR 胶料物理机械性能重要结果的柱状图。

Bomal 等研究了含沉淀法白炭黑和硅烷偶联剂的 NR 农业轮胎胎面^[21]。为获得易加工性和保持良好的性能,审慎地配合是必要的。

用充油 SBR 代替 NR 导致胶料性能发生重大变化。再次进行了统计设计试验,以定量测定使用这两种橡胶之间的差别(见表 2)。除了炭黑 N299 外,还使用了沉淀法白炭黑,使用 Santocure MOR 作为主促进剂,获

表 8 配合剂对 NR 农业轮胎胎面胶料
硫化和物理性能的影响

项目	炭黑	白炭黑	促进剂	硫黄
M_L	+0.04	+0.05	-0.06	-0.25
M_H	+0.08	+0.05	+2.95	+2.90
t_{s2}	-0.04	+0.01	-0.46	-0.68
t_{50}	-0.05	+0.06	-0.14	-0.51
t_{90}	-0.07	+0.07	-0.13	-1.08
硬度				
23℃	+0.48	+0.08	+3.72	+2.76
100℃	+0.41	+0.10	+2.80	+5.26
回弹值				
23℃	-0.51	-0.33	+2.65	+1.08
100℃	-0.37	-0.28	+3.02	+2.95
扯断伸长率	-2.28	+0.34	-26.55	-18.14
拉伸强度	+0.23	+0.22	+2.06	+1.05
断裂能	+0.23	+0.45	-8.81	-13.96
20%定伸应力	+0.01	+0.003	-0.01	+0.14
100%定伸应力	+0.02	-0.01	+0.35	+0.81
300%定伸应力	+0.10	-0.08	+2.36	+1.66
磨损指数	+1.61	-2.10	-2.71	-2.89
割口增长(100kc)	+0.12	-0.03	+2.37	+2.72
生热	+0.49	+0.37	-8.79	-8.65
$G'(60℃)$	+0.04	-0.001	+0.25	+0.18
$G''(60℃)$	+0.21	+0.04	-0.74	-0.63
$G'(0℃)$	+0.13	+0.03	-0.05	-0.29
$G''(0℃)$	+0.52	+0.23	-4.35	-4.03

得的结果是:①增加填充剂的用量,提高了耐磨指数、硬度、回弹值、定伸应力和生热,缩短了硫化时间,但撕裂强度、扯断伸长率和耐割口增长性能均下降;②在填充总量固定的情况下,提高沉淀法白炭黑的百分含量,胶料硫化时间延长,扯断伸长率、撕裂强度和抗割口增长性能提高,定伸应力下降;③增加硫化剂用量,生热增高,硬度、回弹值和定伸应力提高,硫化时间缩短,但扯断伸长率和抗割口增长性能下降;④增加硫黄用量,提高了耐磨性。

图 11 是沉淀法白炭黑用量与 SBR 胶料撕裂强度和抗割口增长性能的关系图。图 12 是 SBR 胶料的滞后性(生热)与炭黑和白炭黑填充量的关系图。表 10 为 SBR 胶料中配合剂的影响,表 11 是添加白炭黑的充油 SBR 胶料的性能。

表 9 白炭黑和硅烷偶联剂对 NR
胶料性能的影响

项目	对比	1	2	3	4
白炭黑, 1) ^份	0	6.0	15.0	12.0	12.0 ²⁾
促进剂, 份	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫黄, 份	1.2	1.3	1.5	1.2	1.2
$M_L, N \cdot m$	2.4	3.1	3.2	2.8	3.2
$M_H, N \cdot m$	14.8	15.2	15.6	14.1	17.2
t_{s2}, mim	6.3	6.0	6.0	6.5	5.5
t_{50}, mim	8.0	7.8	8.5	9.4	7.7
t_{90}, mim	10.0	10.0	11.0	11.9	9.8
硬度, 度					
23℃	65.6	66	67	67	68
100℃	60	62	63	62	63
回弹值, %					
23℃	39.9	40.6	35.8	37.4	37.8
100℃	58.5	59.8	57.2	54.6	58.8
扯断伸长率, %	541.4	597.4	574.3	611.4	547.8
拉伸强度, MPa	26.6	26.0	24.1	26.1	24.4
断裂能	18.7	20.1	22.7	22.5	16.9
20%定伸应力, MPa	0.74	0.74	0.76	0.80	0.80
100%定伸应力, MPa	2.28	2.41	2.30	2.20	2.36
300%定伸应力, MPa	13.09	13.96	12.05	12.41	12.73
割口增长(100kc), mm	7.0	6.3	6.0	5.5	8.3
磨耗指数	126	131	103	138	112
生热, °C	109	111	111	116	113
$G'(60^\circ C)$	3.01	2.91	2.70	2.96	3.19
$G''(60^\circ C)$	0.731	0.621	0.660	0.711	0.727
$G'(0^\circ C)$	6.40	6.16	5.71	6.63	6.88
$G''(0^\circ C)$	1.66	1.51	1.34	1.71	1.97
成本, 美元	0.493	0.490	0.489	0.492	0.524

注: 1) BET 氮比表面积为 $150m^2 \cdot g^{-1}$; 2) 硅烷偶联的二氧化硅。

表 11(疑有误, 应为 10——编者注)结果表明, 在充油 SBR 中使用沉淀法白炭黑和炭黑 N299(60 份), 并对硫化体系稍作调整, 改善了胶料的物理性能。扯断伸长率、断裂能、抗割口增长性能和耐磨性能提高, 同时保持了其它物理性能。

表 10(疑有误, 应为 11——编者注)结果也表明, 使用比表面积较高的沉淀法白炭黑($190m^2 \cdot g^{-1}$ 相对于 $150m^2 \cdot g^{-1}$), 提高了胶料的扯断伸长率、撕裂强度和抗割口增长性能, 这与填充白炭黑和白炭黑/炭黑的胶料的

结果相一致。

图 13(略)是用充油 SBR 获得的重要物理性能的柱状图, 图 14(略)是使用比表面积为 $150m^2 \cdot g^{-1}$ 与 $190m^2 \cdot g^{-1}$ 的沉淀法白炭黑的充油 SBR 胶料性能对比。

表 10 SBR 胶料中配合剂的影响

项目	填充剂	白炭黑	促进剂	硫黄
M_L	+0.08	—	-0.04	—
M_H	+0.28	—	+	+3.50
t_{s2}	-0.38	+0.24	+	-1.94
t_{50}	-0.43	+0.32	—	-1.65
t_{90}	-0.68	+0.57	-0.98	-3.03
硬度, 度				
23℃	+0.38	—	+	+2.70
100℃	+0.41	-0.29	+1.73	+6.53
回弹值				
23℃	-0.29	+	+	+
100℃	+	—	+3.15	+6.87
拉伸强度	0.0	—	+	0.0
扯断伸长率	-7.61	+6.71	-45.34	-137.22
20%定伸应力	+0.013	—	—	+
100%定伸应力	+0.053	—	+	+0.40
300%定伸应力	+0.28	—	+0.80	+2.45
撕裂强度	-0.62	+0.74	-6.29	-10.69
皮克磨耗指数	+3.11	-2.02	—	+23.32
割口增长(15kc)				
mm	+0.23	-0.44	+8.27	+13.75
生热	+0.85	+	-12.16	-26.90
永久变形	—	+	-5.31	-11.17

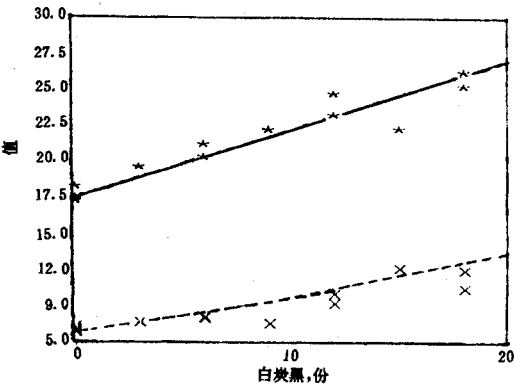


图 11 沉淀法白炭黑用量与 SBR 胶料撕裂强度和抗割口增长性能的关系图

表 11 添加白炭黑充油 SBR 的胶料性能

项目	NR	例 5	例 6	例 7
白炭黑,份	0	0	15 ¹⁾	15 ²⁾
促进剂,份	1.8	1.8	2.2	2.2
硫黄,份	1.2	1.2	1.5	1.5
促进剂 TMTD,份	0	0	0.2	0
促进剂 DOTG,份	0	0	0	0.6
$M_L, N \cdot m$	2.42	2.12	3.05	3.45
$M_H, N \cdot m$	17.52	14.70	19.35	18.61
t_{s2}, min	8.97	11.93	8.88	10.37
t_{50}, min	11.58	16.62	11.16	12.81
t_{90}, min	15.35	23.48	17.05	18.43
硬度,度				
23℃	65.5	55	64	63
100℃	58	47	52	52
回弹值,%				
23℃	40	35.6	31.2	30.4
100℃	59.1	53.6	53.6	52.8
扯断伸长率,%	579.5	719	643	733
拉伸强度,MPa	26.85	23.11	23.78	25.16
20%定伸应力,MPa	0.748	0.524	0.704	0.686
100%定伸应力,MPa	2.11	1.13	1.60	1.41
300%定伸应力,MPa	11.88	5.34	7.64	6.33
割口增长(15kc),mm	2.6	5.8	11.7	2.0
撕裂强度,kN·m ⁻¹	26.8	17.2	21.9	27.1
磨损指数,%	117.5	76	84	89
生热,℃	26.2	30	42	39
永久变形,%	9	10.9	10.8	11.8
成本,美元	0.495	0.471	0.475	0.483

注:1)BET 氮比表面积为 150m²·g⁻¹;2)BET 氮比表面积为 190m²·g⁻¹。

3 结论

在具有高填充量炭黑的 3 种农业轮胎胎面的硫黄硫化橡胶胶料的分析中,光声红外光谱和质子诱导 X-射线发射谱是有用的、非破坏光谱检测技术。PIXE 和 PA-FTIR 光谱

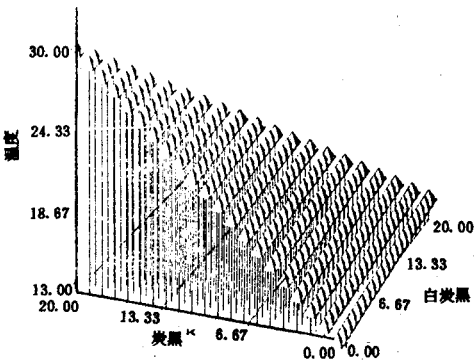


图 12 SBR 胶料的滞后性(生热)与炭黑和沉淀法白炭黑填充量的关系

分别提供有用的元素和结构数据,它们一起使用能提供原材料的扼要数据。

采用 PA-FTIR 确定了 3 种农业轮胎胎面是用 SBR 制造的,而且两种轮胎可能是使用不同充油橡胶制造的。

使用 PIXE 确定了这 3 种所研究的农业轮胎胎面的任一种都未使用沉淀法白炭黑。PIXE 提供了硫黄和氧化锌用量的结果。PA-FTIR,PIXE 和 TGA 结果被用于每种农业轮胎胎面配方的重新调整。

用统计设计配合试验证明,在成本效益高的农业轮胎胎面配方中,使用沉淀法白炭黑提高了胶料的扯断伸长率、断裂能、撕裂强度、抗割口增长性能和耐磨性能,同时保持了其它必要的物理性能。

参考文献(略)

译自美国“Rubber & Plastics News”,
1994,7,18,P15—20