

炭黑填充胎面胶的动态反应混炼

Frank E. Welsh *et al.* 著 王名东编译 涂学忠校

摘要 目前工厂的混炼工艺往往不能最大限度地增强炭黑与聚合物之间的相互作用。动态反应混炼技术看来是未来实现这方面改进的关键,它可在保证耐磨性的前提下改善滚动阻力和牵引力。

众所周知,细粒子填料能够改变胶料的动态响应和破坏特性。引起胶料性能发生复杂变化的这种改变称作补强,它通常会产生副作用,即提高了材料的强度却降低了其回弹性。近年来,为了改善这些性能间的平衡而进行了许多不同的试验。有关文献^[1]已就这一领域的工作进行了很好的评述。

自本世纪 30 年代后期,高温混炼就作为改进 NR^[2]及后来的 SBR 和 CR^[3~5]等炭黑补强胶料性能的技术进行了研究。随着结合橡胶含量和电阻的增大,回弹性、定伸应力和耐磨性都有所提高;滞后损失和硬度呈下降趋势。当新型炉法炭黑被采用后,人们对通用橡胶的高温混炼逐渐失去了兴趣,因为不需要高温,这些新型炉黑即可改善诸性能间的平衡。同时,人们还担心高温下高不饱和聚合物可能出现氧化反应以及凝胶现象。直到最近,人们刚刚认识到这一技术对 IIR^[6~9]特别有益。

现在,对胎面材料的要求越来越高,对在不损害牵引性能和耐磨性能的前提下改善滚动阻力的要求已经接近了胶料的极限,因此需要更多的创新解决办法^[10]。

本研究是为了确定高温长时间的混炼,即动态反应混炼(DRM)是否能改进用现有炭黑品种补强的胎面胶的各项性能。

1 实验

1.1 混炼程序

按照两种不同的混炼方法使用实验室型密炼机进行混炼(见表 1)。方法 A 是胎面胶制造常用的传统两段混炼法,除硫化剂以外的所有配合剂均在一段加入。方法 B 称为动态反应混炼,它分为 3 段进行,第一段与方法 A 的第一段相同,第二段为高温混炼,旨在促进炭黑与聚合物之间的相互作用。将胶料在高温下保持一段时间,以增进这种相互作用。本文描述的试验过程中,通过升降压

表 1 混炼过程

方法 A 传统两段法混炼工艺	方法 B 动态反应混炼(DRM)工艺
一段:把生胶加入本伯里密炼机并破胶 逐步增量加入填料 加入其它所有的配合剂和最后一批填料 5min 后或最高温度为 165 时排料 (满足任一条件即可排料) 在开炼机上出片后调节 24h	一段:同方法 A
终炼:将一段母炼胶投入本伯里密炼机 30s 后加入硫化剂 温度接近 100 时排料 在开炼机上出片后冷却至室温	二段:将一段母炼胶投入本伯里密炼机 在温度上升至 165 后保持 5min 在开炼机上出片后调节 24h 终炼:将二段母炼胶投入本伯里密炼机 30s 后加入硫化剂 温度接近 100 时排料 在开炼机上出片后冷却至室温

砷、改变转子转速以及调节冷却水等手段将 165 的温度保持 5min。第一段和第二段胶料排出后都要在室温下调节 24h。两种方法的终炼步骤完全一样。

1.2 原材料与配方

使用了基于不同聚合物体系的 3 种类型的胎面胶配方,如表 2~4 所示。炭黑 N339 和 N234 为标准的胎面补强用高结构炭黑,其氮吸附表面积分别为 91×10^3 和 120×10^3

$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。LH10, LH20 和 LH30 是美国 Continental 炭黑公司生产的低滞后胎面胶用炭黑,其氮吸附表面积约在 $90 \times 10^3 \sim 125 \times 10^3 \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间(见表 5)。Continex LH10, LH20 和 LH30 分别为 N100 系列, N200 系列和 N300 系列的高结构炭黑。

本文所选用的白炭黑是罗纳·普朗克公司生产的 Zeosil 1165MP,据说这种白炭黑的分散性较好,胶料可获得较好的物理性能。

表 2 配方 A

组 分	A	B	C	D	E	F	G	H
Solflex 1216 ¹⁾	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00
Budene 1207 ²⁾	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
N339	80.00	80.00	0	0	0	0	0	0
LH30	0	0	80.00	80.00	0	0	0	0
N234	0	0	0	0	80.00	80.00	0	0
LH10	0	0	0	0	0	0	80.00	80.00
高芳烃油	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50
氧化锌	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
抗臭氧剂	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
混合蜡	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
二段	—	DRM	—	DRM	—	DRM	—	DRM
促进剂 NS	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
硫黄	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

注:1) 溶聚 SBR, 12% 苯乙烯, 18% 顺式, 36% 反式, 46% 乙烯基, 锂系催化, T_g 为 -43; 2) 溶聚 BR, 98% 顺式, 镍系催化, T_g 为 -104。

表 3 配方 B

组 分	J	K	L	M	N	O	P
Canflex 5820 ¹⁾	137.50	137.50	137.50	137.50	137.50	137.50	137.50
LH30	80.00	80.00	80.00	0	0	0	0
LH20	0	0	0	80.00	80.00	0	0
LH10	0	0	0	0	0	80.00	0
白炭黑	0	0	0	0	0	0	80.00
偶联剂 ²⁾	0	0	3.00	0	0	0	12.80
氧化锌	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
抗臭氧剂	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
混合蜡	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
二段	—	DRM	DRM	—	DRM	DRM	DRM
促进剂 NS	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	0
促进剂 CBS	0	0	0	0	0	0	1.70
促进剂 DPG	0	0	0	0	0	0	2.00
硫黄	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.40

注:1) 乳聚 SBR, 填充 37.5 份芳烃油, 32% 苯乙烯, 74% 反式, 16% 乙烯基, 10% 顺式, T_g 为 -43; 2) 迪高莎公司产品, 由有机硅烷和 N330 炭黑按 1:1 的比例复配而成。

表 4 配方 C

组 分	Q	R	S	T
NS 116 ¹⁾	75.00	75.00	75.00	75.00
Taktene 1203 ²⁾	25.00	25.00	25.00	25.00
N339	80.00	80.00	0	0
LH30	0	0	80.00	80.00
高芳烃油	32.50	32.50	32.50	32.50
氧化锌	2.50	2.50	2.50	2.50
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00
抗臭氧剂	2.00	2.00	2.00	2.00
混合蜡	1.50	1.50	1.50	1.50
二段	—	DRM	—	DRM
促进剂 NS	1.50	1.50	1.50	1.50
硫黄	2.00	2.00	2.00	2.00

注:1) 溶聚 SBR, 21% 苯乙烯, 17% 顺式, 23% 反式, 60% 乙烯基, 锂系催化, 二苯酮改性, T_g 为 -35; 2) 溶聚 BR, 98% 顺式, 钴系催化, T_g 为 -103。

表 5 填料的形态学性能

项 目	N339	N234	LH10	LH20	LH30	白炭黑
吸碘值 $g \cdot kg^{-1}$	90.9	120.4	114.8	88.1	76.5	—
氮吸附表面积, $10^3 m^2 \cdot kg^{-1}$	91.9	125.3	123.1	102.8	90.9	180
CTAB 比表面积, $10^3 m^2 \cdot kg^{-1}$	95.4	115.7	126.0	101.3	87.6	160
着色强度, %ITRB	111.2	122.3	124.4	115.1	102.4	—
DBP 吸收值, $10^{-5} m^3 \cdot kg^{-1}$	119.6	123.7	136.6	136.5	130.3	285
压缩 DBP 吸收值, $10^{-5} m^3 \cdot kg^{-1}$	95.3	101.0	109.2	108.8	107.5	—

1.3 测试方法

按照 ASTM 试验方法测试门尼粘度 (D3346—90)、振荡圆盘流变仪 (ODR) 硫化特性 (D2084—92)、应力-应变 (D412—92)、撕裂强度 (D624—91) 和邵尔 A 型硬度 (D2240—91)。采用图像分析法^[11,12]测定填料的分散度。

Zwick 回弹值在室温下按照 ISO 4662 (DIN 53512) 标准测试, 试样为直径 6.38cm、高 1.91cm 的圆柱形试样。当测试温度高于或低于室温时, 温度仅看作近似温度, 因为试验不是在环境仓中进行的。试样在临近试验 2h 前放入烘箱或冰箱中进行调节, 试验时将试样逐个取出并立即进行测试, 以使温度的变化降为最小。从烘箱中取出试样到完成测试的整个过程仅有 18s 的时间。由于橡胶的热传导系数很小, 而且回弹性是一种体积效应, 因此表面温度的细微变化不会对测试结果产生多大影响。另外, 各试样之间温度的

波动幅度很小, 而且比较均匀, 因为测试过程本身很迅速, 并且是可重复的。

1.4 动态性能的测试

用 RDA- 型流变仪以转矩测量动态性能与温度的关系, 流变仪频率为 12Hz, 应变振幅为双向 0.3%。

使用 831 型伺服水压式 MTS 弹性体试验机测试压缩动态性能。对于直径 5.08cm、高 2.54cm 的圆柱形试样, 施加 9.072kg 的静态预加负荷。此外, 在 12Hz 的半正弦运动期间, 施加 60.19kg 的动态负荷。在 $\pm 30.095kg$ 的动态负荷下, 将会产生正弦波变形。

由这两项试验得出的 -20, 0 和 70 时的 t_g 值, 将被相应地用于预测冰路面牵引性能、湿路面牵引性能和滚动阻力。70 时的回弹值也将被用于预测滚动阻力。

在一些文献^[13~15]中列举了许多不同的用于预测轮胎滚动阻力或牵引力的实验室试

验方法。但此处任何一个预测值的精度都不是本研究的目标。然而,这项工作的意图在于证明所有这些预测值能相互补充,充分表明将导致轮胎使用性能获得改善的各项性能的平衡得到了改善。

1.5 胎面耐磨性试验

胎面耐磨性的测试主要是在美国得克萨斯州州际高速公路的干路面上进行的,使用的是用低温翻胎法翻新的 P195/75R14 钢丝束束子午线轮胎。翻新胎胎体用新轮胎制备,胎面为多节段胎面。胎面花纹采用深度

为 0.635cm 有专利权的花纹,每个节段的花纹深度都经过 20 个精确设定的测量点测量。翻新胎胎面的硫化条件为 145 °C × 45min,试验胎位从 4 个胎位中随机选取。试验胎装在一辆 1993 年生产的 Ford 牌 Crown Victoria 型轿车上,轮胎在 25750km 的试验过程中,每 1610km 按向前的 X 形进行一次轮胎换位和测量。每个轮轴上保持 488kg 的负荷。本次试验的胶料平均磨损速率为 6068km · mm⁻¹。

(未完,待续)

国内消息

采用嫁接技术利用国产纺丝设备 生产轮胎用尼龙 6 帘布用丝

目前我国尼龙 6 工业用丝生产大多仍处于小规模、工艺为二步法的落后状态。引进关键设备,其它由国内配套的一步法嫁接形式,不仅技术先进,而且造价低廉,仅是引进设备投资的 35% 左右。

银龙公司原尼龙 6 帘布生产线是 1991 年 4 月正式投产的,前纺整套生产线从德国 ZIMMER 公司引进,当时由于种种原因,聚合、干燥、萃取能力为 6000t a⁻¹,纺丝能力只有 4000t a⁻¹,前后不配套。为提高企业的市场竞争能力及经济效益,将纺丝能力提高到 6000t a⁻¹势在必行。1995 年 8 月公司决定扩建纺丝 2000t a⁻¹,方案为卷牵联合机在国内寻求瑞士 RIETER 公司的二手设备,其余设备国内配套。

通过 3 个多月的生产实践,设备总体系统设计已达到工艺要求,卷绕丝的各项物理指标已达到德国引进设备的水平,性能良好。嫁接成功表明:

(1) 国产纺丝成套设备整机技术水平及性能已达到 90 年代初期的国外同类设备先进水平,可以生产高强度轮胎用尼龙 6 帘布用丝。其质量指标可达到国际先进水平。

(2) 采用嫁接技术,用廉价的国产设备,

可取代昂贵的引进设备,为国家节省大量外汇,降低投资成本,给企业带来较理想的经济效益,并有助于推动国产化化纤设备行业的发展。

摘自《合成化纤》,[4],47(1996)

两广 9.00 - 20 轮胎旺销

近时期以来,广东、广西两省区原来滞销的 9.00 - 20 载重轮胎突然旺销起来,有的地方还出现脱销。各轮胎厂经常有来拉胎的汽车排成长队。目前各轮胎厂正在日夜加班生产这一规格的轮胎,以满足市场的需要。

在 9.00 - 20 规格轮胎中,以承载能力最大的 16 层级最受欢迎。由于装用这种规格轮胎的车辆社会保有量最多,而且各轮胎厂此规格轮胎的成型机头、硫化设备等拥有量最多,致使生产量也最大。

据业内人士分析,畅销的原因是国家已明令强制报废一些生产年代久远或行驶里程超过规定的老旧车。据统计,近两年计划报废旧车 25 万辆,并给予报废旧车的单位以每辆 3500 元的补助用来更新车辆。这样就加速了载重汽车的更新步伐,并促使了装用新胎量的急剧增长。二是建设工程和国家重点项目有升温的动向,运输量增大,也刺激了维修用胎的需求。三是这种规格轮胎的出口量增多。

(摘自《中国化工报》,1996,11,11)