

用硅烷偶联剂增强白炭黑性能

John T B
(Degussa Corp.)

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ330.38⁺7 文献标识码: A 文章编号: 1006-8171(2000)07-0410-08

橡胶用白炭黑与橡胶用炭黑一样,从半补强品种到高补强品种具有不同的粒径和比表面积,但二者在表面化学性质上存在较大差异。

炭黑的表面基本上是碳元素,其它烃或含氧基团只占很少一部分,这种相对非极性表面炭黑与橡胶配方中广泛使用的烃聚合物具有较好的相容性。白炭黑聚集体或颗粒表面覆盖的是极性较高且化学性质相当活跃的硅烷醇基。与炭黑相比,白炭黑与通用聚合物的相容性较差;同时,白炭黑粒子具有相互连接并形成填充剂-填充剂网络的倾向,而坚固的填充剂网络会导致胶料硬度较高,不易挤出和成型。

另外,水分也容易通过氢键附着在白炭黑表面,并很可能促进填充剂-填充剂网络的生成。在正常贮存条件下,白炭黑可吸收和吸附4%~7%的水分。表面水分会降低白炭黑的化学活性并因此影响胶料硫化特性。密炼过程会除掉部分水分,改变白炭黑的化学作用。不同的密炼温度可使不同车次胶料的定伸应力和硫化速度不同。

1 白炭黑和硅酸盐的化学特性

在白炭黑和硅酸盐(包括陶土和滑石粉)表面,化学性质活跃的硅烷醇含有能与各种化学基团反应的活性氢原子;在高表面积白炭黑中,它们对胶料,尤其是硫黄硫化体系胶料内部的反应有明显的不良影响。

硅烷醇基呈酸性,是活性基团,在与胺、乙醇和金属离子的反应过程中,硅烷醇基的表现与羧酸基一样。

高表面积白炭黑含有较多的高活性硅烷醇

基,因此其化学活性较高。

高温下,白炭黑、硅酸盐、陶土和滑石粉等表面的硅烷醇基将与胶料中的许多化学基团进行反应。已知硅烷能形成强的化学键,而其它一些成分,如水或乙二醇类活性剂则只能通过范德华力或氢键形成较弱的吸附键。

如前所述,吸附在填充剂颗粒表面的水分降低了硅烷醇基的反应性。热炼过程中,当吸附的一些水分被蒸发掉后,填充剂表面将具有很高的活性。若胶料中使用了醇类活性剂二甘醇(DEG)或聚乙二醇(PEG),它们就会取代游离水,降低填充剂表面的反应性。

硅烷醇基与配合剂的某些反应,尤其是与硫化体系中重要助剂的反应会对胶料性能产生很大影响。硫黄硫化体系中使用的大部分促进剂都含有胺基,它们与填充剂颗粒之间的强烈吸附或反应会降低实际参与硫化反应的促进剂量,从而降低胶料的硫化速度和硫化程度。锌离子与填充剂的反应会产生相似的结果,这是因为锌离子在硫化体系中起着活性剂的作用。但若添加其它一些能束缚硅烷醇基并降低其活性的橡胶助剂,则能够降低甚至完全消除硅烷醇基对硫化体系产生的副作用。除了前文提到的活性剂乙二醇之外,通常用于非炭黑胶料的其它添加剂有六亚甲基四胺(hexa)、六羟甲基三聚氰胺六甲醚(HMMM)和三乙醇胺(TEA)。NBR和CR胶料中的氧化镁也能减弱填充剂从硫化体系中夺取锌离子的趋势。同时,某些添加剂也能降低填充剂的表面极性,从而提高填充剂与非极性聚合物的浸润性和分散性。一般说来,使用极性油或芳烃树脂能改善白炭黑的

分散性和白炭黑填充胶料的性能。

如果白炭黑表面的硅烷醇基并未被上述任意一化学基团所束缚,白炭黑颗粒则会凝聚形成填充剂-填充剂网络。就含有可与白炭黑表面进行反应的化学基团而言,相对非极性的烃类聚合物 NR, BR 和 SBR 活性最差。

硅烷醇基和促进剂胺基之间的吸引力(或反应)能降低非黑色填料中实际参与反应的促进剂量,且作用大小随促进剂中胺基的活性不同而不同。这种作用在高表面积白炭黑胶料中对硫化的影响比在低表面积填充剂胶料中要明显得多。

克服这种影响的简单方法之一就是增大促进剂的用量。有时使用像 TEA, Hexa 和 HMMM 一类的强胺也能达到这一目的。通常用聚乙二醇(Carbowax)来降低促进剂的吸附性,该法成本也较低。

胍类促进剂与白炭黑之间强的相互作用,不但起硫化促进作用,而且能降低白炭黑填充胶料的粘度。因此,不少白炭黑胶料使用了促进剂 DPG 或 DOTG。

硅烷醇基与锌离子之间的反应在硫黄硫化的白炭黑填充胶料中占有重要地位。氧化锌和硬脂酸是硫黄硫化体系中重要的组分,它们相互反应,生成硫化中间产物——硬脂酸锌。白炭黑颗粒表面的活性硅烷醇基会与硬脂酸锌反应,如果反应时间足够长,活性硅烷醇基最终将获取所有的锌离子,使之无法参与硫化反应。

由于白炭黑能与可溶性锌进行反应,因此为缩短反应时间,应尽可能在密炼后期加入氧化锌,这一点非常重要。图 1 的硫化曲线和表 1 的数据说明了在一段混炼早期和后期加入氧化锌对胶料硫化速度和硫化程度的影响。试验配方为:SBR1502 100;白炭黑 60;古马隆树脂 10;防老剂 1;硬脂酸 1;聚乙二醇 2.5;氧化锌 3;硫黄 2.5;促进剂 MBTS 0.8;促进剂 DOTG 1.2。

对早期加入氧化锌而言,由于活性硅烷醇基能与锌离子自由反应而获取胶料中的锌离子,因此降低了胶料硫化速度和减小了胶料最大转矩。聚乙二醇和胶料中其它配合剂能束缚

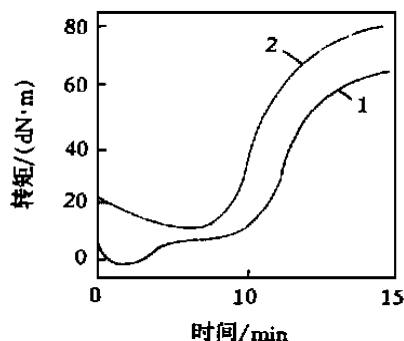


图 1 添加氧化锌的时期对 SBR 胶料硫化曲线的影响
振荡圆盘硫化仪, 150 。 1——一段密炼;
2——二段密炼或开炼

表 1 添加氧化锌的时期对 SBR 胶料性能的影响

性能	一段混炼		二段混炼
	早期	后期	
门尼粘度 (ML4, 100)	42	69	107
伽维口型膨胀率/%	27	23	12
300%定伸应力/MPa	1.6	2.3	3.0
拉伸强度/MPa	16.3	17.2	17.9

硅烷醇基,降低它们与锌离子的反应性。

试验说明了早期和后期加入氧化锌对胶料定伸应力的影响,同时也证明了在早期加入氧化锌的胶料中,锌离子与硅烷醇基的反应会减弱白炭黑颗粒相互附着形成坚固白炭黑网络的趋势,从而降低胶料粘度。有时在胶料中早期加入其它金属离子如镁离子(来自氧化镁),则有可能将锌离子的反应程度降至最低。加入其它锌化合物如辛酸锌或硬脂酸锌,也能改善胶料硫化性能。

2 硅烷偶联剂对白炭黑的改性

在 SBR 中分别加入 40 份炭黑和一种表面积与之相似的白炭黑制备的胶料,它们的应力-应变关系曲线明显不同,尽管白炭黑胶料的拉伸强度与炭黑胶料相近,扯断伸长率较大,但其 100% 或 200% 定伸应力比后者要低得多。

用白炭黑质量 3% 的硅烷偶联剂对白炭黑进行改性后,白炭黑胶料与炭黑胶料二者的应力-应变曲线更加靠近,见图 2。增大硅烷偶联剂的用量还有可能使白炭黑胶料的应力-应变曲线进一步接近于炭黑胶料的应力-应变曲线。

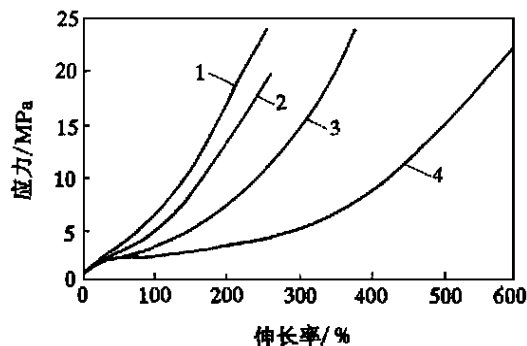


图2 SBR胶料的应力-应变曲线

1—炭黑 N299; 2—炭黑 N231; 3—白炭黑+硅烷醇(质量为白炭黑质量的3%); 4—白炭黑。
白炭黑或炭黑用量 40份

白炭黑胶料与炭黑胶料应力-应变曲线不同的主要原因是白炭黑与炭黑的表面化学性质不同。白炭黑与SBR的相容性较炭黑与SBR差,白炭黑胶料的填充剂-聚合物界面结合力较炭黑胶料小;同时,反应性白炭黑也束缚更多的硫化交联反应所需的橡胶助剂,从而导致胶料的交联密度较低。

硅烷偶联剂是改进白炭黑和其它非黑色填料表面化学特性的有效活性剂,它与填充剂表面的硅烷醇基反应生成强键;同时,它含有能在硫化过程中与橡胶连接的官能团,使硅烷分子一端的白炭黑与另一端的聚合物产生化学“偶联”,最终产生较多的填充剂-聚合物键,提高胶料的定伸应力和拉伸强度,改善耐磨性。

对填充剂表面进行改性,也改善了填充剂的浸润性和分散性,并减弱了其获取硫化体系配合剂的趋势。同时,改性白炭黑减小了填充剂-填充剂网络引力,因而降低了胶料粘度和改善了胶料加工性。

由于硅烷偶联剂价格昂贵,因此硅烷偶联剂通常用在对耐磨性等特性有特殊要求的优质胶料中。

使用硅烷偶联剂对白炭黑表面进行改性,也可降低相邻白炭黑颗粒的亲合力;使用足量的硅烷偶联剂对白炭黑进行改性,几乎完全可以消除白炭黑-白炭黑网络的形成趋势。

可以采用动态力学试验演示填充剂-填充剂网络作用,以观察通常称作“Payne效应”的应变振幅关系曲线。图3是德国萨公司将表面

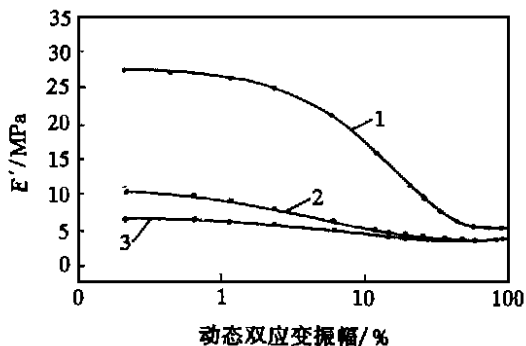


图3 过氧化物硫化体系NR胶料动态模量与应变振幅的关系

1—白炭黑; 2—炭黑 N110; 3—白炭黑+Si69。白炭黑或炭黑用量 50份; 频率 5 Hz; 温度 23

积相近的炭黑 N110 和白炭黑(Ultrasil VN2)用于过氧化物硫化体系NR胶料中所得的对比数据。使用过氧化物硫化体系可以确保两种胶料获得相同的交联密度。在硫黄硫化体系胶料中,用白炭黑代替炭黑会大大改变胶料交联密度,从而影响胶料动态试验结果。

从图3可以看出,低应变下,白炭黑填充胶料的抗变形能力或刚性(E')较炭黑填充胶料更大;高应变下,白炭黑网络破裂,白炭黑填充胶料的动态模量与炭黑填充胶料一致。

硅烷偶联剂改性白炭黑大大降低了低应变区的 E' ,且低应变区的动态模量基本恒定,与应变大小基本无关。为此,在研究过程中,使用足够的Si69(TESPT)对白炭黑表面进行了几乎100%的改性。

刚性大和粘度高的白炭黑填充胶料不易加工,高速混炼虽可暂时降低其粘度,但胶料停放时又会重新生成白炭黑-白炭黑网络并恢复刚性。用硅烷偶联剂或其它可牢牢附着在白炭黑表面的化学助剂改进白炭黑表面化学特性可削弱白炭黑-白炭黑网络结构,降低胶料粘度。

然而,白炭黑网络对提高胶料抗撕裂性能和耐割口增长性能起着很大作用。白炭黑这种突出的优势会随着白炭黑-白炭黑网络形成趋势的减弱而降低。

填充剂-填充剂网络解体和重组过程中的能量消耗对胶料的滞后作用十分有利,能量损耗因子 $\tan \delta$ 反映了动态测试中所施加单位力的能量损失。

对轮胎胎面胶来说,在轮胎使用温度下测得的 $\tan \delta$ 与轮胎的滚动阻力及发动机耗油量有很大关系。与轮胎滚动阻力相关的关键应变区为 1% ~ 10%,如图 4 所示。在这个应变范围内,炭黑填充胶料的 $\tan \delta$ 最高。尽管炭黑 N110 形成填充剂-填充剂网络的趋势弱于白炭黑,但它还是形成了一定量的填充剂-填充剂网络,只是炭黑网络不如白炭黑网络牢固。在低应变变形过程中,炭黑网络的解体和重组也会造成能量损耗。白炭黑网络较为牢固,只有

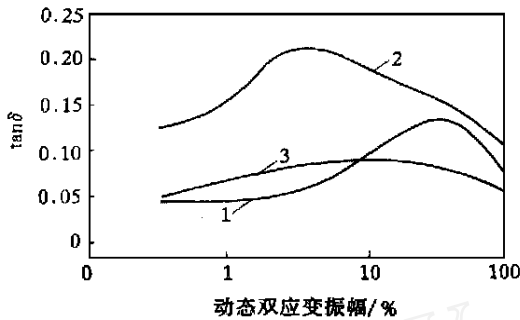


图 4 过氧化物硫化体系 NR 胶料应变振幅与 $\tan \delta$ 的关系
注:同图 3

施加较大应变时才会解体。

对于硅烷偶联剂改性的白炭黑胶料,其解体或重组的填充剂网络数量较少,因此其消耗的能量低于炭黑填充胶料。采用双官能团硅烷偶联剂改性,聚合物链上的共价键会提高高应变区的强力,这一点对于胶料耐磨性(胎面磨损)是重要的。

用硅烷偶联剂对白炭黑进行改性可以获得广泛的动态性能优势。一般说来,用相当少量的硅烷偶联剂改性白炭黑即可使胶料获得最佳的耐割口增长性能,用大量的硅烷偶联剂改性白炭黑则可使胶料获得最佳的耐磨性能。

3 适用于白炭黑改性的硅烷偶联剂

在硫磺硫化的非炭黑胶料中,一般使用以下几种硅烷偶联剂: A-189 (OSI 公司产品), Si264 和 Si69 (德国萨公司产品)。在胶料混炼过程中,甲氧基或乙氧基(位于图 5 中各分子结构左端)与白炭黑、硅酸盐或陶土颗粒表面的硅烷醇基反应生成强键,并释放出反应副产物——乙醇。各分子结构的含硫基团在胶料硫化过程中反应生成与聚合物相连的键。这 3 种硅烷偶联剂在填充剂和聚合物之间的最终交联结构相似。

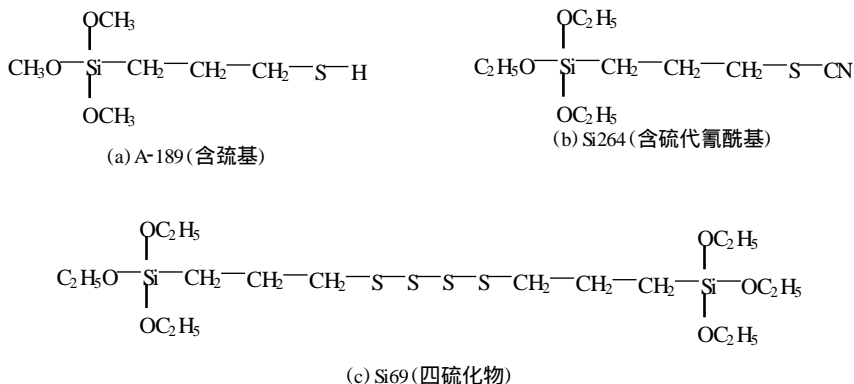


图 5 硅烷偶联剂的结构

Si69 会供给胶料一些多余的硫,而其它两种则不会。较长且具有柔性的硫键能改善胶料某些动态性能;同时,含有这些硫键的偶联剂分子大,在混炼过程中需要较长的时间和较高的温度才能与白炭黑填充剂进行充分反应。但

是,混炼温度超过 170 会导致四硫化物基团早期分解,产生不利反应。在既有炭黑又有白炭黑的胶料中,一般使用 Si69 质量分数为 0.50 的 X50-S(以炭黑为载体)作偶联剂。

A-189 有强烈的巯基物质气味,其胶料焦

烧时间通常较短,一般情况下使用它的浓缩物(载于惰性载体上)。Si264 含有“封闭巯基”结构,几乎没有气味,而且胶料的焦烧时间较长。

混炼顺序能影响白炭黑-白炭黑反应效率。如果在加入其它可能与白炭黑表面反应的配合剂,如胺类抗氧化剂、含锌化合物等之前,将聚合物、填充剂和硅烷偶联剂密炼一小段时间,就可以最有效地利用硅烷。

硅烷偶联键的最终结构如图6所示。不论填充剂是硅烷处理后的陶土,还是在密炼过程中加入了偶联剂 A-189, Si264 或 Si69 的高表面积白炭黑,偶联键的化学特性是相似的。偶联剂的硫官能团在硫化过程中与硫黄和促进剂反应,生成聚合物链中的共价键(硫的数量决定硫链的长度)。

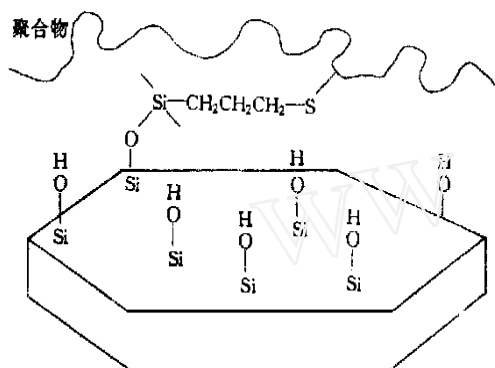


图6 硅烷偶联键的最终结构

具有其它官能团如氨基、氨基、乙烯基、甲基丙烯酸基或环氧基官能团的硅烷偶联剂也可用于无硫硫化体系。选择的硅烷偶联剂应含有适应硫化体系类型的官能团,以在硫化过程中与聚合物形成较强的键。

Si230 具有氯官能团,一般与卤化聚合物如CR、氯磺化聚乙烯或氯化聚乙烯一起使用。

对于过氧化物硫化胶料,可选用德固萨公司的偶联剂 Si225——一种产于欧洲的乙炔基硅烷。

4 白炭黑及硅烷偶联剂改性白炭黑的应用

表2示出了硅烷偶联剂在耐高温汽车胶管过氧化物硫化体系 NBR 胶料中应用的结果。用比表面积为 $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑替代炭黑

N550 进行试验并对两种硅烷偶联剂进行评估,试验配方见表3(在开炼机上加过氧化物)。

未掺用硅烷偶联剂的白炭黑胶料的某些性能欠佳。若加入1份A-174,白炭黑胶料的耐磨性能、热老化性能和耐油(ASTM 3#油)性均优于填充炭黑 N550 的对比胶料。

掺用1份A-189的白炭黑过氧化物胶料性能并不好,这正说明了硅烷官能团应与硫化体系相匹配。在硫黄硫化体系 NBR 胶料中,使用A-189很可能比使用A-174要好。

利用白炭黑和硅烷制造节油性能好的低滚动阻力“绿色轮胎”的开发活动如火如荼。表4

表2 过氧化物硫化体系的 NBR 胶料性能

项 目	N550	白炭黑	白炭黑	白炭黑
甲基丙烯硅烷 (A-174)用量/份	0	0	1.0	0
巯基硅烷(A-189)用量/份	0	0	0	1.0
硫化时间 $t_{90}(165^\circ\text{C})/\text{min}$	11.8	10.5	10.5	11.9
硬度/度	70	69	72	68
100%定伸应力/MPa	5.8	3.4	5.0	4.5
拉伸强度/MPa	21.2	14.3	19.5	14.2
扯断伸长率/%	270	385	267	282
撕裂强度(C型)/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	46.5	37.1	39.9	39.2
Pico 磨耗指数	145	68	167	79
压缩永久变形(100 × 72 h)/%	13.0	14.5	12.5	12.5
135 ×14 d 老化后				
硬度/度	89	86	85	85
拉伸强度/MPa	16.3	17.7	18.0	13.8
扯断伸长率/%	42	78	70	59
体积变化率/%				
3#油浸泡后(150 × 72 h)	6.2	3.9	3.8	3.6
燃油油 B 浸泡后(23 × 48 h)	28.6	30.6	29.3	29.8

注:炭黑和白炭黑用量均为50份。

表3 评估两种硅烷偶联剂的试验配方 份

配合剂	用量	配合剂	用量
NBR(ACN, ML4 为 65)	100	抗氧化剂 ODPa	1.5
填充剂	50	氧化锌	5
氧化镁	5	硫黄	0.1
增塑剂 DOP	10	硫化剂(Sartomer SR-350)	5
硬脂酸	2	过氧化物 Dicap(40 ,40%)	4
聚乙二醇	1		
抗氧化剂 TMQ	1.5		

将获专利的典型全白炭黑胎面胶与传统的炭黑胎面胶进行了对比, Si69 的用量约是白炭黑用量的 8%。

表 4 传统胎面胶(欧洲)与“绿色轮胎”胎面胶的配合剂及性能比较

项 目	1	2	3	4
E-SBR(1500)用量/份	100	100	0	0
S-SBR(高乙烯基)用量/份	0	0	70	70
BR(顺式 1,4 结构质量分数 0.96)用量/份	0	0	30	30
炭黑 N234 用量/份	80	0	80	0
白炭黑(VN3 GR)用量/份	0	80	0	80
X50-S(Si69 质量分数 0.50)用量/份	0	12.8	0	12.8
芳烃油用量/份	36	36	36	36
氧化锌用量/份	3	3	3	3
硬脂酸用量/份	2	2	2	2
硫黄用量/份	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CBS 用量/份	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DPG 用量/份	0	2	0	2
DIN 磨耗指数	70	82	100	97
tan				
0	0.39	0.38	0.46	0.43
60	0.28	0.18	0.27	0.14

60 时,胎面胶的 tan 值与轮胎滚动阻力有很大关系。数据显示 60 时胎面胶的 tan 下降了 50%,部分抵消了由于填充剂和聚合物改性的综合效果(图 1~4)导致的耐磨性损失。轮胎测试已证实,硅烷改性的白炭黑能够在不影响轮胎抗湿滑性的条件下改善轮胎节油性能,这是前所未有的成果。

现正在开发一种能提高胶料耐磨性的白炭黑(新型高分散性白炭黑),以解决现有硅烷改性白炭黑造成的轮胎胎面耐磨性损失问题。

硅烷偶联剂改性的白炭黑胎面胶要求用较长的密炼时间和较高的密炼温度来提高它们的性能。在胶料混炼中,一般需要增加一个密炼段来让白炭黑和硅烷偶联剂以更好的受控方式进行反应。表 5 中的数据说明密炼温度对胶料耐磨性和动态性能的影响。其中,胶料的一段密炼工艺为:聚合物 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 1/2 填充剂、1/2 硅烷、氧化锌、硬脂酸和油 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 1/2 填充剂、1/2 硅烷和抗氧剂 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 排胶(160)并清扫余料 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$

完成;二段密炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{2.5\text{ min}}$ 排胶(160);三段密炼工艺:二段混炼胶、促进剂和硫黄 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 排胶(100)。

表 5 密炼工艺对 Si69 改性白炭黑胶料耐磨性和动态性能的影响

项 目	1	2	3
转子转速(一段)/(r min ⁻¹)	50	65	80
排胶温度(一段)/	140	149	160
排胶温度(二段)/	158	155	152
DIN 磨耗量/mm ³	96	81	71
E / MPa			
0	14.1	13.0	13.4
60	8.8	8.8	9.5
tan			
0	0.30	0.30	0.30
60	0.13	0.12	0.10

目前,已推出一种新型二硫化硅烷偶联剂 TESP,在较高密炼温度下,其稳定性比 TESPT 更佳。TESP 可以在较高温度、较短时间内完成白炭黑-偶联剂之间的反应。由于削弱了硫黄给予体的效能,为获得等效的动态性能,需稍稍增大元素硫的数量。

如前文所讨论的,在动态力学响应方面的优势是新型白炭黑-硅烷偶联剂胎面胶性能好的关键所在。炭黑与白炭黑之间的显著差异影响了与胶料滚动阻力有关的低应变区的动态性能。由于形成于填充剂聚集体之间的填充剂-填充剂网络的强度及数量不同,动态应变也不同。

白炭黑的性能优势必须通过一定程度的改性才能获得。这种改性只有硅烷偶联剂在密炼或硫化过程中通过硫官能团的反应才能完成。现已推出的预反应型白炭黑可免去密炼过程中的硅烷化反应。

几家聚合物生产商正忙于研究如何通过不同的白炭黑母炼胶制备途径来提供不同的选择。笔者认为,白炭黑母炼胶的加工工艺必须包括硅烷偶联剂的预处理反应。

欧洲已生产出几种不同的预反应型白炭黑,目前这些白炭黑不仅存在供应量有限,而且存在价格高的问题。预反应型白炭黑能否获得商业成功并成为未来的白炭黑填充剂,还有待

时间和实践检验。

我们已阐述了炭黑和白炭黑之间的差异,以及仅仅简单地用白炭黑代替炭黑会带来的副作用。

白炭黑在一些应用中所具有的独一无二的优势是单独使用炭黑所不能及的。无硅烷偶联剂改性的白炭黑或改性程度低的白炭黑能改善胶料抗撕裂性能和耐割口增长性能。白炭黑通常用来改善胶料的粘合强度,这也许就是因为它能改善胶料粘合界面的抗撕裂性能和耐割口增长性能。大多数的这类应用是将炭黑和 10~20 份白炭黑并用,以便能在性能方面获得最佳的互补效果。

硅烷偶联剂改性白炭黑在“绿色轮胎”胎面胶中的应用证明了其独特的动态性能。同样,这种性能也可用来提高传动带及其它动态条件下应用的产品性能。

一般来说,无论是用或不用硅烷偶联剂改性,白炭黑均可以改善胶料的耐老化性能。为改变胶料硬度-刚度的关系,在胶料中加入白炭黑是一种有效的方式。高品质白色胶料或彩色胶料均需用白炭黑补强。

表 6 所示采矿和基建用大型工程机械轮胎胎面胶配方采用了典型的炭黑-白炭黑并用形式,以改善胎面胶的抗撕裂性能和耐割口增长性能。用足够的白炭黑取代炭黑虽可以改善胶料的某些性能,但白炭黑的用量不能太大,以免对硫黄交联造成严重影响。

在工程机械轮胎胎面胶中加入 15 份一系列比表面积不同的白炭黑进行试验,以便对不同的白炭黑进行评估,并将这些胎面胶与一种全炭黑 N220 胎面胶(炭黑用量 58 份)进行了

对比。

图 7 的撕裂强度数据显示了白炭黑的最佳比表面积约为 $140 \sim 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与相同比表面积的全炭黑胶料相比,白炭黑胶料的撕裂强度较高;使用比表面积非常高的白炭黑,胶料的撕裂强度反而降低,这是因为高比表面积的黑白炭黑不易分散,同时还会与硫化体系中的配合剂反应,导致胶料交联密度降低。

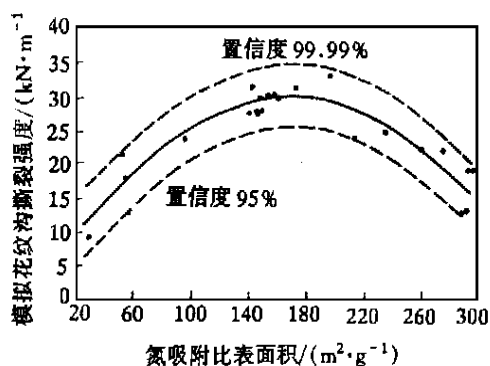


图 7 白炭黑比表面积对工程轮胎胎面胶撕裂强度的影响

——预测; - - -测试值

德墨西亚割口增长结果显示,胶料耐割口增长性随着白炭黑比表面积增大而改善。与全炭黑胶料相比,所有含白炭黑的胶料均显示出较好的耐割口增长性。

胶料生热随着白炭黑比表面积增大而升高,这表明胶料耐割口增长性的改善伴随着胶料生热的升高。比表面积为 $140 \sim 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑胶料的生热与炭黑 N220 对比胶料相当,但抗撕裂性能和耐割口增长性能较好。

在许多情况下,白炭黑的使用改善了胶料的粘合性能。白炭黑的用量一般为 10~20 份,与改善胶料抗撕裂性能和耐割口增长性能要求的白炭黑用量相近,这也证明了白炭黑是通过改善胶料粘合界面的抗撕裂性能和耐割口增长性能来改善胶料粘合性能的。

一般用白炭黑部分替代炭黑来改善掺用或未掺用粘合剂的钢丝粘合胶料性能。

曾有一位客户需要具有一定硬度、抗撕裂性能和耐磨性能的白炭黑填充 NR 胶料。我们在前期实验室工作的基础上,向其推荐了符合

表 6 工程机械轮胎胎面胶配方

配合剂	用量	配合剂	用量
NR	100	古马隆茛树脂	3
炭黑 N220	45	抗臭氧剂	1.5
白炭黑	15	抗氧化剂	1.5
氧化锌	5	聚乙二醇	0.3
硬脂酸	2	硫黄	2
芳烃油	3	促进剂 NS	1.1

要求的配方。

实验室评估后,客户对胶料性能非常满意。但当他在工厂进行试产时却发现,冷喂料挤出机无法加工该胶料。原因是,尽管胶料门尼粘度很适当,但它仍硬得像“牛筋”一样无法加工。

图 8 为相同用量白炭黑(VN3)和炭黑填充胶料的硫化曲线对比。尽管用 4 份 Si69 和 1.1 份促进剂 NS 对胶料进行了改性,但它还是太硬而不易加工。

再次混炼应能解决白炭黑填充 NR 胶料的加工问题。图 9 证明了增加第 3 段高温混炼可让 Si69 与白炭黑进行更充分的反应。

图 9 还证明了添加促进剂 DPG 的作用。促进剂 DPG 是一种强胺,除影响胶料粘度,还能加快硫磺硫化反应。掺用促进剂 DPG 的白炭黑胶料不用增加高温密炼段就具有可加工性。使用促进剂 DPG 虽可大大提高胶料交联

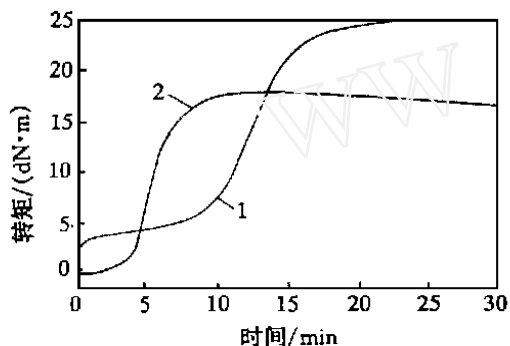


图 8 白炭黑与炭黑 NR 胶料的硫化曲线对比
二段混炼胶料;可变口型硫化仪,150。1—白炭黑 50,
Si69 4;促进剂 NS 1.1;2—炭黑 N330 50

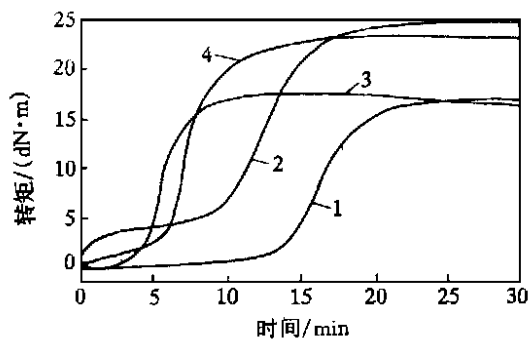


图 9 白炭黑与炭黑 NR 胶料的硫化曲线对比
可变口型硫化仪,150。白炭黑或炭黑用量 50 份。1—
白炭黑,三段混炼;2—白炭黑,Si69,促进剂 NS;
3—白炭黑,促进剂 DPG;4—炭黑 N330

密度,但却导致胶料德墨西亚耐割口增长性变劣,因此需要优化促进剂 NS 与 DPG 的配比。

试验证明, Si264 胶料与 Si69 胶料相比,硫化速度较快而其它性能相似。若要提高白炭黑胶料的硫化速度,应加入 Si264 或促进剂 DPG。

5 结论

(1) 白炭黑与炭黑不同,需多考虑它与其它配合剂的化学反应。

(2) 与炭黑相比,白炭黑比较容易改性,可以使胶料获得仅使用炭黑而不能获得的性能。

(3) 用硅烷偶联剂对白炭黑进行改性为橡胶配合工艺提供了更多的选择机会。现已证实,白炭黑胶料在许多情况下占有一定的优势。

(王小琼摘译 涂学忠校)

译自美国“Rubber World”,218[6],

38~47(1998)

我国已能生产 V 级子午线轮胎

中图分类号:U463.341+.4 文献标识码:D

华南橡胶轮胎有限公司经过一年多的反复试验,攻克了材料、配方、工艺、设备和生产管理 etc 等难关,成功研制出符合国际标准的 V 级子午线轮胎。该产品被国家经贸委评为 1999 年度国家级新产品。

子午线轮胎按国际标准分为 S, T, H, V, Z 等等级别。此前,我国的轮胎企业生产的子午线

轮胎速度只能达到 H 级,即时速在 210 km 以下。V 级子午线轮胎要求时速达 240 km,其特点是轮胎断面低,使用性能好,安全性强,舒适性好,滚动阻力小,是高档轿车的配套产品。

随着我国汽车工业的发展,V 级子午线轮胎有着广阔的发展前景。该公司根据市场需要,已设计出 V 级子午线轮胎系列产品共 12 个品种,并已全部投入批量生产。

(摘自《中国化工报》,2000-04-24)