

白炭黑补强胶料的开炼机混炼工艺研究(Ⅱ) ——溶聚丁苯橡胶

王丽丽^{1,2}, 张新军^{3*}

(1. 中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500; 2. 中国橡塑合成材料研究中心, 北京 102500; 3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 试验设计一种白炭黑补强溶聚丁苯橡胶的开炼机混炼工艺。相对于传统三段混炼工艺中的二段在高温开炼机上进行, 将一段胶的热处理(硅烷化反应)放在老化箱中进行, 重点考察热处理时间对胶料性能的影响。结果表明, 该混炼工艺安全易行, 二段热处理温度和时间控制精准, 避免了高温混炼对胶料的剪切破坏, 所得胶料的性能与密炼机混炼效果相当。

关键词: 白炭黑; 溶聚丁苯橡胶; 开炼机; 混炼; 胎面胶

中图分类号: TQ330.6⁺3; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2014)12-0744-03

随着轮胎工业的发展, 绿色、安全性要求越来越高, 因此溶聚丁苯橡胶(SSBR)成为轿车轮胎胎面胶的主要胶种, 白炭黑的填充量也越来越大, 甚至全部填充白炭黑进行补强(可能会有几份炭黑用于染色)。白炭黑补强橡胶时需要加入偶联剂以改善其与非极性橡胶的相容性, 促进其分散。

本工作在白炭黑补强天然橡胶的开炼机混炼工艺研究^[1]的基础上, 探讨开炼机混炼工艺对白炭黑补强 SSBR 混炼的适用性, 同样主要考察在较佳硅烷化反应温度下加入白炭黑与硅烷偶联剂的胶料放置热处理时间对其性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号 Buna VSL 5025-2HM, 结合苯乙烯质量分数为 0.25, 乙烯基质量分数为 0.50, 充 37.5 份环保芳烃油, 德国朗盛公司产品; 沉淀法白炭黑, 牌号 1165MP, 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品; 偶联剂 Si69, 南京曙光化工集团有限公司产品。

作者简介: 王丽丽(1979—), 女, 山西朔州人, 中国石化北京化工研究院燕山分院工程师, 硕士, 主要从事高分子材料的复合改性工作。

* 通信联系人

1.2 试验配方

SSBR 103.1, 顺丁橡胶(牌号 BR9000) 25, 白炭黑 75, 炭黑 N234 5, 环保芳烃油 TDAE 5, Si69 6, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 石蜡 1, 防老剂 4020 1.5, 防老剂 RD 2, 硫黄 1.5, 促进剂 D 1.5, 促进剂 CZ 1.7。

1.3 试样制备

(1) 开炼采用三段混炼工艺。其中第 1 和 3 段混炼在 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机(上海橡胶机械厂产品)上进行。一段加料顺序为: 生胶→白炭黑和偶联剂 Si69→薄通后下片。二段处理(硅烷化反应)在 YH-8739 型换气式老化试验箱(东莞市越铎电子科技有限公司产品)中进行, 在某一温度下采用不同的加热时间。三段加料顺序为: 二段混炼胶→氧化锌、硬脂酸、防老剂→促进剂、硫黄→薄通下片。

根据文献[1-3], 将老化箱温度设定为 145℃, 仅考察 3 个加热时间: 5, 10 和 15 min。按不同加热时间得到胶料的编号分别为 KL1, KL2 和 KL3。

(2) 对比密炼机混炼工艺也分为三段。一段工艺为: 生胶塑炼→白炭黑和 Si69 $\xrightarrow[3\text{ min}]{\text{提砵一次}}$ 炭黑和油 $\xrightarrow[155\text{ }^{\circ}\text{C以下}]{1.5\text{ min}}$ 氧化锌和硬脂酸 $\xrightarrow[160\text{ }^{\circ}\text{C以下}]{1.5\text{ min}}$ 排

胶。二段工艺为：一段母炼胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 防老剂和石蜡 $\xrightarrow[140\text{ }^{\circ}\text{C以下}]{3\text{ min}}$ 排胶。三段混炼在开炼机上进行：二段母炼胶混炼至包辊 $\rightarrow$ 硫黄和促进剂 $\rightarrow$ 下片，胶料编号为 ML。

1.4 性能测试

胶料性能按相应的国家标准或行业标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

2.1.1 门尼粘度

KL1~KL3 和 ML 混炼胶的门尼粘度[ML (1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]分别为 72,69,68 和 74。从试验结果可以看出,开炼机混炼后胶料的门尼粘度稍低于密炼机混炼胶料。这是因为开炼机的剪切力度高于密炼机,其对橡胶的剪切破坏要大于密炼机。而 3 种开炼机混炼胶料随着二段处理加热时间的延长,门尼粘度逐渐下降,表明随着加热时间的延长,白炭黑与偶联剂之间的硅烷化反应进行得更彻底,偶联剂对白炭黑的改性效果更好,有利于白炭黑的分散。KL1 胶料中白炭黑分散效果差,白炭黑粒子之间的团聚较严重,导致混炼胶门尼粘度较高,而 KL2 与 KL3 胶料门尼粘度相差不大。

2.1.2 硫化特性

混炼胶硫化特性试验结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,密炼机混炼胶料的流动性更好,其硫化仪的最小转矩值最小。对于开炼机混炼胶料,二段加热时间最短的 KL1 胶料的流动性较差。KL2 和 KL3 胶料与密炼机混炼胶料相差不大。但是从焦烧时间和硫化速度指数(V_{cl})来看,几种胶料相差不大。

表 1 143 $^{\circ}\text{C}$ 下混炼胶的硫化特性

项 目	KL1	KL2	KL3	ML
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.2	11.7	11.6	11.3
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.7	20.5	20.8	21.5
t_{s1}/min	1.58	1.45	1.42	1.32
t_{90}/min	7.31	7.02	6.78	6.52
V_{cl}	17.5	18.0	18.7	19.2

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表 2 所示。从表 2 可以

看出,KL1 硫化胶的物理性能与 KL2,KL3 和 ML 胶料有一定的差距,尤其是撕裂强度、弹性和压缩疲劳温升。这表明热处理时间过短,白炭黑的改性效果差,且填料网络化程度比较高,其与橡胶的相容性较差。KL2 与 KL3 胶料性能相差不大,且与密炼机混炼胶料也非常接近。

表 2 硫化胶的物理性能

项 目	KL1	KL2	KL3	ML
邵尔 A 型硬度/度	64	66	66	68
300%定伸应力/MPa	11.3	12.5	12.4	12.7
拉伸强度/MPa	15.8	16.9	17.0	17.5
拉断伸长率/%	345	372	360	362
拉断永久变形/%	26	19	20	18
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	38	44	44	47
回弹值(23 $^{\circ}\text{C}$)/%	21	27	28	31
压缩疲劳温升 ¹⁾ / $^{\circ}\text{C}$	31	27	27	25
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.153	0.132	0.129	0.143

注:1)冲程 4.45 mm,预应力 1 MPa,温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 。硫化条件为 145 $^{\circ}\text{C}\times 25\text{ min}$ 。

2.2.2 动态力学性能

采用动态热力学分析仪测定的硫化胶动态力学性能结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,4 种胶料表征抗湿滑性能的 0 $^{\circ}\text{C}$ 下 $\tan\delta$ 值的差别较小。而 KL1 胶料在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 值较高,进一步反映了其白炭黑分散效果较差。KL2 和 KL3 胶料与 ML 胶料结果非常接近。

表 3 硫化胶的动态力学性能

项 目	KL1	KL2	KL3	ML
$T_g/^{\circ}\text{C}$	-11.0	-10.9	-10.9	-10.8
$\tan\delta$				
0 $^{\circ}\text{C}$	0.470 1	0.480 3	0.475 4	0.482 6
60 $^{\circ}\text{C}$	0.211 2	0.193 0	0.192 8	0.191 8

3 结论

从上述试验结果可以看出,在保证二段热处理时间适当的前提下,按照本试验设计的开炼机三段混炼工艺是完全可行的。在 145 $^{\circ}\text{C}$ 的加热温度下,一段母炼胶热处理 10 min 即可取得较好的效果,与密炼机混炼胶料性能基本一致。相对于一般的白炭黑三段混炼工艺,本设计混炼工艺具有温度控制准确、避免对橡胶高温剪切破坏、操作安全易行等优点。

参考文献:

- [1] 王丽丽,张新军.白炭黑补强胶料的开炼机混炼工艺研究(I)——天然橡胶[J].轮胎工业,2014,34(11):688-691.
- [2] 林俊.白炭黑胶料混炼工艺探讨[J].轮胎工业,2004,24(3):170-171.
- [3] 葛国杰,刘高君,孙立水,等.Si69在白炭黑补强溶聚丁苯橡胶中的应用研究[J].特种橡胶制品,2013,34(2):32-36.

收稿日期:2014-07-12

Investigation on Mill Mixing Technology of Silica Reinforced Compound(Ⅱ) ——Solution-polymerized Styrene-Butadiene Rubber

WANG Li-li^{1,2}, ZHANG Xin-jun³

(1. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch, Beijing 102500, China; 2. Rubber and Plastics National Engineering Research Center(RPNERC), Beijing 102500, China; 3. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: A mill mixing technology of solution-polymerized styrene-butadiene rubber reinforced with silica was designed and investigated experimentally. The heat treatment of first-stage mix (i. e. silylation reaction) was carried out in the ageing oven rather than on high temperature mill in traditional three-step mixing process. The effect of the heat treatment time on property of the compound was studied. The results showed that, this mixing technology was a safe and effective process, in which the time and temperature of heat treatment could be precisely controlled, while the shear breakdown of the compound because of mixing at high temperature was avoided. The properties of the obtained vulcanizates were comparable to that using internal mixer.

Key words: silica; solution-polymerized styrene-butadiene rubber; mill; mixing; tread compound

东洋发布 Versado Noir 轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年9月8日报道:

东洋轮胎美国公司的新东洋 Versado Noir 产品是适用于轿车和跑车的优质全天候旅行轮胎,设计有所突破,其胎面寿命长,燃油效率高,并且在整个轮胎生命周期中保持优异的驾乘舒适性。

为提高雪地性能, Versado Noir 轮胎的刀槽花纹延伸至胎面外侧的主槽,如图1所示。

“我们的新 Versado Noir 轮胎为当下许多受欢迎的车辆提供无与伦比的奢华、长寿命和全天候性能”,首席运营官 Roy Bromfield 说。

该 Versado Noir 轮胎新专利白炭黑配方可延长其使用寿命,同时提高湿地性能和燃油效率。东洋的胎面沟槽静音墙技术可降低路面噪声。

Versado Noir 轮胎独特的非对称胎面花纹所具有的刚性外侧花纹块可作为消音器,并稳定胎面,改善磨损性能同时提升响应能力。胎面的内



图1 东洋的新 Versado Noir 轮胎

侧部分具有较高的刀槽花纹密度,以进一步提高雨、雪路面的牵引性能。

多波形刀槽花纹是 Versado Noir 轮胎设计中的另一个复杂结构,这些互锁的刀槽花纹可减少胎面花纹块的运动,并保证更大面积的胎面与路面接触,减少不规则磨损,提高湿地和干地性能。轮胎适用于大多数流行轿车,轮辋直径为15~18英寸,配有120 700 km(75 000英里)的里程担保,同时可享受有东洋轮胎45天/804 km(500英里)的试用期。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)