

电子辐射预硫化对填充胶料性能的影响

张琳^{1,2}, 王玉海^{1,2}, 刘震^{1,2}

(1. 怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045; 2. 青岛市轮胎新材料重点实验室, 山东 青岛 266045)

摘要:通过考察填充不同用量炭黑N220的天然橡胶的填料-填料相互作用, 研究电子辐射预硫化胶料性能的变化。结果表明, 电子辐射预硫化后, 胶料的门尼粘度提高, 硫化胶的基本物理性能无显著变化, 但Payne效应和滞后损失大幅下降, 可有效提升填充胶料的动态性能, 且随炭黑用量增大, 提升效果更明显。

关键词:电子辐射预硫化; 填充胶料; 填料; 填料网络; 动态性能

中图分类号: TQ330.6⁺7

文章编号: 1006-8171(2019)01-0045-04

文献标志码: A

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.01.0045

橡胶-填料和填料-填料的相互作用是影响硫化胶动态性能的根本原因, 增强橡胶-填料相互作用、减弱填料-填料相互作用能减小硫化胶的滞后损失, 提高胶料的动态性能^[1]。研究证明, 橡胶中填料存在着聚集效应, 这是导致填料-填料相互作用增强的直接原因, 通过增强橡胶与填料界面的吸附作用、提高橡胶基体的门尼粘度、降低胶料的储存温度和增大填料聚结体的有效尺寸等可减弱这种效应。调整混炼顺序及强力混炼能达到增强橡胶与填料界面吸附作用的目的。储存时间及聚结体尺寸受生产工艺条件限制不可轻易调整。而提高胶料的门尼粘度正是采用电子辐射预硫化技术使交联型橡胶发生的最明显的性能变化, 也是其提升硫化胶性能的原因^[2-3]。

橡胶中填料用量直接决定填料-填料间的距离, 填料粒子间距越小, 相互作用越强。本工作通过考察填充不同用量炭黑N220的天然橡胶(NR)的填料-填料相互作用, 研究电子辐射预硫化胶料性能的变化。

1 实验

1.1 原材料

NR, STR20, 泰国产品; 炭黑N220, 卡博特(中国)投资有限公司产品; 氧化锌, 大连氧化锌厂产

品; 硬脂酸, 牌号PF1808, 马来西亚立成有限公司产品; 防老剂4020, 江苏圣奥化学科技有限公司产品; 防护蜡, 霍尼韦尔公司产品; 硫黄, 临沂罗庄新安化工厂产品; 促进剂CZ, 山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方: NR 100, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防护蜡 2, 防老剂4020 2, 硫黄 1, 促进剂CZ 1.2。1[#]—3[#]试验配方在基本配方的基础上分别添加35, 50和65份炭黑N220。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XLB-D600×600型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; MV2000型门尼粘度仪、MDR3000型流变仪、RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; AI-3000型橡胶拉伸试验机, 美国英斯特朗有限公司产品; 橡胶压缩生热试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; 邵尔A型硬度计, 上海六菱仪器厂产品; ARES-G2型旋转流变仪, 美国TA公司产品; 高能电子加速器(10 MeV, 100 kW), 中广核达胜加速器技术有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼胶

胶料采用三段混炼工艺, 一段对NR和炭黑N220进行混炼, 使炭黑与NR充分接触, 提高界面效应, 增强两者间的相互作用; 二段混炼加入小

作者简介:张琳(1984—), 男, 山东临朐人, 怡维怡橡胶研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶辐射硫化、轮胎配方及橡胶应用基础研究工作。

E-mail: zhangl@everi.com.cn

料;三段混炼加入硫化体系。一段和二段混炼填充因数为0.72,三段混炼填充因数为0.70,具体混炼工艺如下。

一段混炼工艺:NR(30 s)→2/3炭黑(70 s)→其余1/3炭黑(130 s)→清扫(230 s)→排胶。开炼机过辊3遍下片,室温停放至少8 h。

二段混炼工艺:一段母炼胶(30 s)→小料(70 s)→清扫(130 s)→清扫(230 s)→排胶。开炼机过辊3遍下片,室温停放至少8 h。

三段混炼工艺:二段母炼胶(30 s)→硫黄、促进剂(70 s)→清扫(90 s)→排胶。开炼机打6个三角包,过辊3遍下片,室温停放至少8 h。

1.4.2 辐射预硫化胶片

混炼胶经开炼机压成2 mm厚的胶片,放置在高能电子加速器电子束下传动履带上进行电子辐射预硫化处理,传动速度为 $1.12 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,材料辐射吸收剂量测定值为30.2 kGy。

为保证对比试验条件一致,未辐射预硫化胶料同样经开炼机相同工艺压成2 mm厚的胶片。

1.5 性能测试

胶料性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 填料的聚集效应与填料网络的表征

对填充橡胶来说,填料与橡胶之间总存在表面能的差异,这导致即使混炼过程中填料在橡胶基体内达到均匀分散,在混炼胶的储存及硫化过程中,填料聚结体也始终会有聚集的趋势,形成填料网络,造成硫化胶的动态性能下降。对于一个固定的填料-聚合物体系来说,填料聚结体的聚集速率(v)的计算公式为

$$v = kT/6\pi\eta\alpha$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, η 为橡胶基体的粘度, α 为填料粒子的半径。

根据此公式可以推断,降低胶料存储温度、提高橡胶基体粘度和增大聚结体尺寸能有效抑制填料网络的形成速度^[1]。

填料网络可通过弹性模量(G')与损耗模量(G'')随应变的变化趋势来表征。未填充胶料的 G' 和 G'' 均不会随应变振幅而变化,基本是一条直线,而加入填料后,胶料的 G' 随应变振幅增大呈非线性

性下降,该现象通常称为Payne效应^[4]。根据聚合物-填料和填料-填料相互作用理论,这种效应主要与在聚合物基体内形成的填料网络有关,而 G'' 会因填料加入大幅提高,且这种效应会随填料用量增大呈指数增大关系^[1]。Payne认为填充橡胶的 G'' 变化主要由填料网络的打破与重建所致^[3],通过填料网络理论描述 G' 和 G'' 变化的观点已得到普遍认可。

2.2 混炼胶性能分析

对电子辐射预硫化前后胶料进行门尼粘度和硫化特性测试结果,如表1所示。

由表1可见,经电子辐射预硫化后,胶料的门尼粘度显著提高,硫化速度加快。从填料聚结体聚集速率公式得知,胶料粘度增大能有效降低橡胶基体内填料聚结体聚集速率,硫化速度加快,则聚结体在橡胶基体内可能发生聚集的时间缩短,减弱橡胶基体内填料-填料网络结构。这两方面因素都可以减弱填料在橡胶基体内的聚集效应。由此可以推断,电子辐照预硫化技术对抑制橡胶基体内填料网络的形成起到显著作用。

2.3 硫化胶物理性能分析

硫化胶的物理性能如表2所示。

由表2可见,辐射预硫化胶料的硬度、拉伸强度和生热性能无明显变化,拉断伸长率和撕裂强度下降。这一方面可能由于经电子辐射预硫化后填料聚集程度降低,分散更好所致;另一方面,电子辐照预硫化橡胶基体发生轻微的C—C键交联,C—C键相比于C—S键,键能高、刚性大,造成拉断伸长率和撕裂强度下降。

2.4 硫化胶动态性能分析

2.4.1 弹性模量与应变的关系

对不同用量炭黑N220填充的NR硫化胶在60℃和10 Hz条件下进行剪切应变扫描, G' 随应变(ε)的变化曲线如图1所示。

由图1可见,填料用量越大, G' 越大。通常用 G' 的最大值与最小值之差($\Delta G'$)度量Payne效应的强弱。

1[#]—3[#]试验配方正常/预硫化胶料的 $\Delta G'$ 分别为1.36/0.77,3.94/2.49和7.51/5.19 MPa。由此可见, $\Delta G'$ 均随炭黑N220用量增大而增大,这反映出在橡胶基体内填料网络增强,填料-填料相互作

表1 混炼胶的门尼粘度和硫化特性						
项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		3 [#] 配方	
	正常	预硫化	正常	预硫化	正常	预硫化
门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]						
最大值	47.1	82.7	73.7	141.4	93.3	193.1
平均值	32.9	65.4	46.6	81.0	61.5	104.7
斜率	-0.494	-0.259	-0.361	-0.232	-0.278	-0.203
截距	11.1	38.2	16.7	45.9	23.3	59.2
面积	152.0	1 020.0	332.0	1 327.0	590.0	1 866.0
硫化特性(165 ℃)						
$F_L/(dN \cdot m)$	1.18	2.15	1.31	3.01	2.11	3.16
$F_{max}/(dN \cdot m)$	9.39	12.16	8.62	16.25	13.35	14.77
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	8.21	10.01	7.31	13.24	11.24	11.61
t_{s1}/min	1.76	1.31	1.58	1.25	1.41	1.17
t_{s2}/min	1.95	1.51	1.76	1.51	1.64	1.40
t_{10}/min	1.68	1.31	1.48	1.37	1.47	1.22
t_{30}/min	2.01	1.61	1.78	1.69	1.77	1.54
t_{50}/min	2.21	1.80	1.98	1.88	1.95	1.74
t_{60}/min	2.33	1.91	2.10	2.01	2.07	1.87
t_{90}/min	3.21	2.61	2.93	2.78	2.82	2.60

表2 硫化胶的物理性能						
项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		3 [#] 配方	
	正常	预硫化	正常	预硫化	正常	预硫化
密度/(Mg · m ⁻³)	1.066	1.066	1.111	1.110	1.145	1.146
邵尔A型硬度(23 ℃)/度	49	48	58	57	65	64
100%定伸应力/MPa	1.20	1.20	1.80	1.90	2.50	2.50
200%定伸应力/MPa	2.80	3.10	5.00	5.60	7.20	7.50
300%定伸应力/MPa	6.00	6.80	9.90	11.20	13.20	14.30
300%定伸应力/100%定伸应力	5.00	5.67	5.50	5.89	5.28	5.72
拉伸强度/MPa	24.2	24.2	26.1	25.4	23.8	24.0
拉伸伸长率/%	645	611	574	558	499	489
C型撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	62	44	93	87	98	95
压缩生热试验(55 ℃,1 MPa)						
温升/℃	28.0	25.9	44.4	41.6	59.8	60.5
永久变形/%	4.0	4.2	4.0	7.4	10.7	13.4

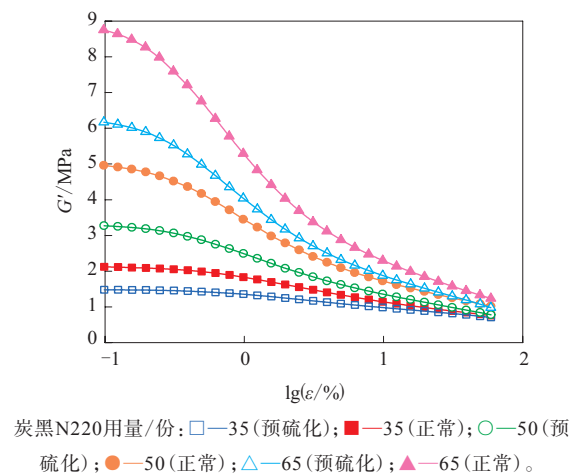
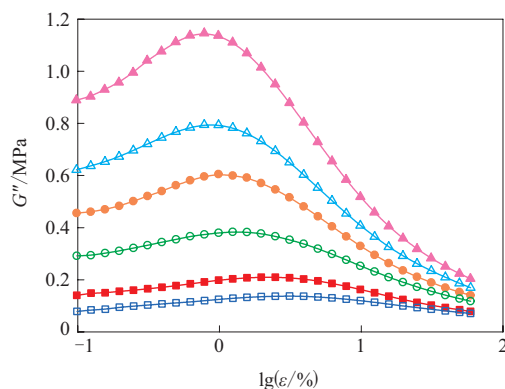


图1 各硫化胶 G' 与 ε 的关系曲线

用提高。相同炭黑用量胶料经辐射预硫化后硫化胶的 $\Delta G'$ 显著降低。从图1可以明显看到,随填料用量增大,辐射预硫化胶料的 G' 下降幅度增大,说明电子辐射预硫化能显著抑制填料网络的形成。

2.4.2 损耗模量与应变的关系

硫化胶 G'' 与 ε 的关系曲线如图2所示。由图2可见,随填料用量的增大,填料网络增强,胶料的 G'' 上升,辐射预硫化胶料由于橡胶基体的轻微交联大大抑制了填料网络的形成,在相同炭黑用量下,电子辐照预硫化胶料由于较弱的填料网络导致较低的 G'' ,并且电子辐射预硫化技术对填料网络化程度高的胶料性能提升效果更为显著。



注同图1。

图2 各硫化胶 G'' 与 ε 的关系曲线

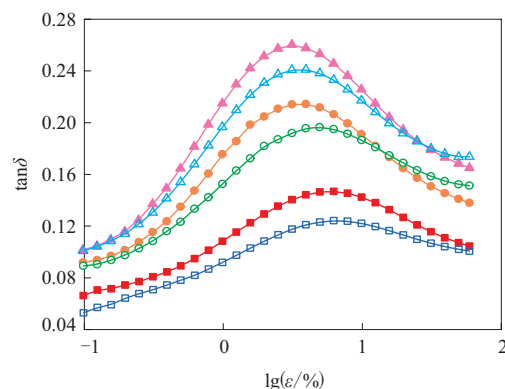
2.4.3 损耗因子 ($\tan \delta$) 与应变的关系

据前所述, G' 主要与动态应变过程中减弱的填料网络有关, G'' 与这些结构的打破和重建有关, $\tan \delta$ 为 G'' 与 G' 的比值, 因此影响 $\tan \delta$ 的主要因素是与填料有关的结构网络的状态, 更准确地说应该是在动态应变过程中能被打破和重建的部分与不变部分的比率^[1]。硫化胶 $\tan \delta$ 与 ε 的关系曲线如图3所示。

由图3可见, 在相同炭黑用量下, 电子辐射预硫化胶料的 $\tan \delta$ 明显降低, 这也说明电子辐射预硫化能有效抑制在橡胶基体中填料网络的形成, 降低胶料的滞后损失。

3 结论

(1) 电子辐射预硫化后, 胶料的门尼粘度提高, 正硫化时间缩短, 硫化胶的基本物理性能无显著变化。



注同图1。

图3 各硫化胶 $\tan \delta$ 与 ε 的关系曲线

(2) 电子辐射预硫化后, 硫化胶的Payne效应和滞后损失大幅下降, 动态性能明显提升, 且炭黑用量越大, 提升效果越明显。

综上所述, 电子辐射预硫化技术能够有效提高填充胶料的动态性能。

致谢: 对本单位分析测试中心及本部门同事在测试与试验过程中的帮助表示感谢。

参考文献:

- [1] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chem. Technol., 1998, 71(3): 520-589.
- [2] 张琳, 王玉海, 刘震. 辐射预硫化炭黑/白炭黑天然橡胶胶料性能对比研究[J]. 轮胎工业, 2017, 37(3): 153-161.
- [3] 吴畏, 伍先安, 杨卫民, 等. 轮胎硫化设备及工艺研究进展[J]. 橡胶工业, 2018, 65(6): 711-716.
- [4] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers[J]. Rubber Chem. Technol., 1971, 44(2): 440-478.

收稿日期: 2018-08-16

Effect of Electron Irradiation Precuring on Properties of Filled Compound

ZHANG Lin^{1,2}, WANG Yuhai^{1,2}, LIU Zhen^{1,2}

(1. EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China; 2. Qingdao Key Laboratory for Advanced Tire Materials, Qingdao 266045, China)

Abstract: With electron irradiation precuring, the property change and filler-filler interaction of natural rubber compound with different loading level of carbon black N220 were studied. The results showed that, after electron irradiation precuring, the Mooney viscosity of the compound increased, basic physical properties of the vulcanizate changed little, but the Payne effect and hysteresis loss decreased significantly, which could improve the dynamic property of filled compound effectively, and the improvement became more obvious with the increasing of carbon black loading level.

Key words: electron irradiation precuring; filled compound; filler; filler network; dynamic property