

低温一次法混炼和传统混炼工艺的对比

崔大杰,胡善军,马 浩
(杭州中策橡胶有限公司,浙江 杭州 310008)

摘要:对比采用传统混炼工艺和低温一次法混炼工艺的天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能,并运用“壳层滑动模型”对其原因进行分析。低温一次法混炼是轮胎行业在胶料混炼工艺方面的重大变革,采用一次法混炼工艺的胶料具有炭黑分散好,硫黄和促进剂均匀程度高,热损失小的特点。

关键词:低温一次法混炼;炭黑分散;壳层滑动模型

中图分类号:TQ330.6+3 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2014)08-0498-04

橡胶混炼质量对橡胶制品的性能至关重要,混炼分为多步混炼和一步混炼两条工艺路线^[1]。目前在轮胎行业中引进并广泛使用的是密炼机加开炼机组的一次法混炼生产线,其属于一步混炼范畴。为探讨该工艺路线对胶料性能的影响,本工作对比了传统混炼和低温一次法混炼工艺的胶料性能,并尝试运用“壳层滑动模型”对其机理进行分析。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SIR20,印度尼西亚产品;顺丁橡胶(BR),牌号 BR9000,中国石化齐鲁石油化工股份有限公司产品;炭黑N220,中策清泉实

业有限公司产品。

1.2 基本配方

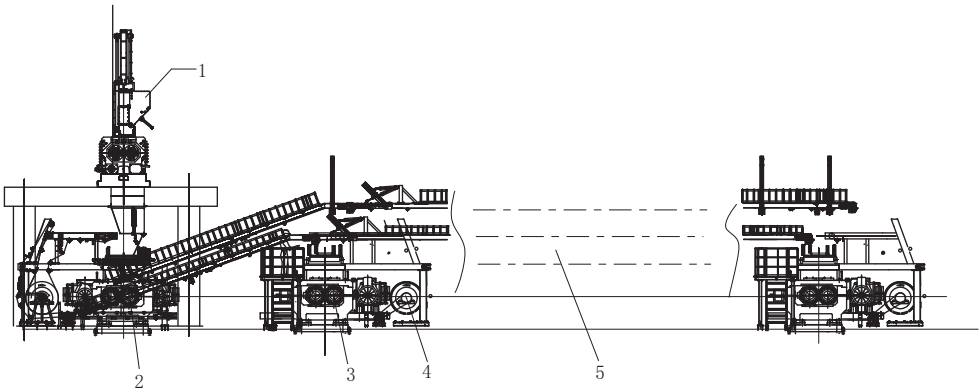
NR 50,BR 50,炭黑 N220 55,氧化锌 5,硬脂酸 2,芳烃油 5,防老剂 4020 4,硫黄 1.5,促进剂 NOBS 1,其他 10。

1.3 试验设备

F270 型密炼机+一次法炼胶线(设备均为软控股份有限公司产品)如图 1 所示。

1.4 混炼工艺

不同混炼工艺具体操作区别如表 1 所示。
低温一次法的工艺特点为:(1)密炼机排胶温度在 145 ℃ 以下;(2)混炼开炼机上加硫前的停留时间为 6 min,加硫后的停留时间为 6 min。胶料加硫后采用 Φ550 开炼机出片。



1—F270 型密炼机;2—0# 开炼机;3—1# 开炼机;4—冷却皮带辊;5—整条线共 5~6 台开炼机。

图 1 F270 型密炼机+一次法炼胶线

作者简介:崔大杰(1971—),男,安徽合肥人,杭州中策橡胶有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方研发工作。

1.5 评价方法

对于不同混炼工艺的评价,主要集中在3个方

表 1 不同混炼工艺具体操作区别

项 目	低温一次法	传统工艺
密炼机工艺		
排胶温度/℃	143	160
转速/(r·min ⁻¹)	15~33	40
0 [#] 开炼机工艺	正常低温	通过一次即出片
混炼开炼机工艺	正常低温 6 步， 时间为 6 min	通过一次即出片
加硫工艺	正常低温 4 步， 时间为 6 min	F370 型密炼机中加硫

面：一是橡胶分子的变化，二是填料(炭黑)在橡胶中的分散，三是硫黄和促进剂的分散。

1.5.1 橡胶分子变化的评价

橡胶分子变化涉及的是橡胶远程结构的变化。橡胶分子在加工过程中的变化无非是分子链的降解、断裂、缠结和交联等，其表征指标有很多，如门尼粘度、玻璃化温度(T_g)、门尼松弛时间、损耗因子($\tan\delta$)及物理性能等。对于炭黑填充橡胶的分析就更加复杂，在数据分析时要综合考察。

1.5.2 炭黑在橡胶中分散的评价

1.5.2.1 炭黑补强橡胶模型(壳层滑动模型)

橡胶存在于橡胶/炭黑共混物中分为 3 部分，一部分是包覆在炭黑聚集体外层的结合胶，可以在炭黑表面滑动^[2]；一部分是炭黑聚集体凹陷的表面内包容的吸留胶，基本不能活动；一部分是不与炭黑结合的自由移动部分和各炭黑结合胶间的橡胶分子。自由移动部分的多少同炭黑填充体积有关。结合胶和吸留胶并无明显的界定，而吸留胶是指进入聚集体内部的橡胶，吸留胶有一部分是不能运动的，通常也称为炭黑凝胶。

综合相关文献[3-5]可知，以轮胎胎面胶为例，HAF 炭黑的平均粒径为 30 nm，在 HAF 聚集体的外围包裹着厚度为 0.5~5 nm 的结合胶，这些聚集体的平均距离为 100~300 nm，在此距离上存在自由活动的交联橡胶，交联点间的距离约为 3 nm，壳层滑动模型如图 2 所示。

1.5.2.2 炭黑分散的评价方法

(1)应变扫描。采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA)(美国阿尔法科技有限公司产品)对 NR/BR 混炼胶进行应变扫描，测试条件为：频率 1 Hz，温度 50 ℃，应变 0.56%~100%。混炼胶应变为 100%的动态剪切模量(G')与应变

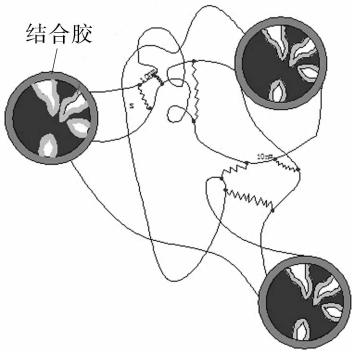


图 2 壳层滑动模型示意

为 0.98%的 G' 的比值(即 $G'_{100\%}/G'_{0.98\%}$)用来表征炭黑分散，即采用佩恩效应表征炭黑分散程度，该值越大，炭黑分散性越好。

(2)加工性能。采用 VSMV-100B 型橡胶门尼粘度计(上海诺甲仪器仪表有限公司产品)进行测试。门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]在轮胎行业被视为密炼效果和胶料加工性能的参考指标，一般来说炭黑分散性越好，门尼粘度值越低。在相近的门尼粘度下，门尼松弛到 90%的时间(τ_{90})对于纯胶来说是相对分子质量大小的表征，相对分子质量越大，分子恢复时间越长， τ_{90} 越大；对于未硫化的炭黑填充胶来说，该值反映了炭黑分散程度，因为按“壳层滑动模型”如把炭黑作为交联点，炭黑分散性越好，交联点越多，对外界的响应速度越快，松弛时间越短， τ_{90} 越小。

(3)动态力学性能。采用 GABOME-TER4000 型动态力学分析仪(DMA)(Gabo Qualimeter Testanlagen 公司产品)进行温度扫描，测试条件为：升温速率 2 K·min⁻¹，频率 10 Hz，预应变 3%，动应变 0.25%，温度范围 -50~+110 ℃。炭黑分散、聚合物的品种与状态对生热值均有贡献。炭黑在聚合物基体中的聚集体越多，这些聚集体在受力时发生解聚和重组程度越大，该过程的生热越高。

(4)耐磨性能。采用 LAT100 磨耗试验机(荷兰 VMI 公司产品)进行测试，测试条件为：负荷 90 N，角度 17°，磨面 金刚砂，粉量 30%，里程 1 km。磨耗是炭黑分散程度最直接的表征，磨耗量越小说明炭黑的分散性越好。

1.5.3 硫黄和促进剂分散的评价

硫黄和促进剂的分散直接影响到 M_H 和 t_{90} ，

因此一般统计不同车次混炼胶 M_H 和 t_{90} 的标准偏差,标准偏差越小,分散性越好。一般认为高温结果比低温结果对硫黄和促进剂的分散更敏感,故硫化温度选择 185 ℃。

采用 RPA 仪进行分析,试验条件为:185 ℃×4 min。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶

不同混炼工艺的混炼胶性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,对于低温一次法炼胶线的不同时间段的试样,1[#]~3[#]的规律性很强。随着混炼过程的进行,混炼胶的 τ_{90} 逐渐减小, $G'_{100\%}/$

表 2 不同混炼工艺的混炼胶性能

项 目	低温一次法			传统工艺	
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	二段混炼胶	加硫胶
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	—	109.1	95.4	—	92.0
τ_{90}/min	—	0.22	0.20	—	0.21
$\tan\delta(19.95\%)$	0.37	0.38	0.41	0.36	0.38
G'/kPa					
0.98%	3 924.5	3 346.7	2 458.4	3 443.5	2 954.2
100%	283.7	264.4	220.4	258.9	241.1
$G'_{100\%}/G'_{0.98\%}$	0.072	0.079	0.090	0.080	0.080

注:1[#]是混炼胶从 0[#]开炼机导出刚进混炼开炼机时取的试样;2[#]是胶料在混炼开炼机上补充混炼后,即将加硫黄、促进剂前 1 min 取的试样;3[#]是加硫胶混炼均匀即将出片前取的试样。1[#]和 2[#]试样的差别显示了混炼开炼机的补充混炼对胶料的作用效果;2[#]和 3[#]试样的差别显示了加硫过程对胶料的作用效果。

$G'_{0.98\%}$ 逐渐增大,从而表明炭黑分散程度逐渐提高,而这种规律性也说明采用这 2 个参数表征分散度是可行的。综合比较两种工艺胶料的参数发现,低温一次法工艺混炼胶的炭黑分散程度优于传统工艺混炼胶。

2.2 硫化胶

2.2.1 物理性能

不同混炼工艺的硫化胶的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与传统工艺相比,低温一次法工艺胶料的 300%定伸应力较小,从而推断可能是生成的炭黑凝胶少。这是因为按照“壳层滑动”模型理论,炭黑凝胶少,相对自由的橡胶分子较多,说明交联密度减小,所以 300%定伸应力偏小。低温一次法工艺胶料的耐磨性能较传统工艺胶料有明显的提高,从而更能证明炭黑分散性好。

2.2.2 动态力学性能

不同混炼工艺的硫化胶的 DMA 分析数据如表 4 所示。

橡胶的 T_g 值反应了橡胶本体的性质, T_g 随着橡胶相对分子质量的增大而升高。从表 4 可以看出,低温一次法混炼工艺胶料的 T_g 高于传统混炼工艺胶料,可以推断低温一次法混炼工艺胶

料的平均相对分子质量高于传统混炼工艺胶料。

与传统工艺相比,低温一次法工艺胶料 60 ℃ 时的 $\tan\delta$ 较大。这是由于低温一次法混炼工艺胶料中的炭黑分散性好于传统混炼工艺胶料,导

表 3 不同混炼工艺的硫化胶的物理性能

项 目	低温一次法	传统工艺
邵尔 A 型硬度/度	68	69
300%定伸应力/MPa	11.26	11.79
拉伸强度/MPa	23.46	23.74
拉断伸长率/%	555	555
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	117	121
回弹值/%	40	40
LAT100 磨耗量/g	3.331	3.963
110 ℃×24 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	72	72
300%定伸应力/MPa	16.68	17.04
拉伸强度/MPa	17.60	17.78
拉断伸长率/%	318	315
LAT100 磨耗量/g	5.195	6.242

注:硫化条件为 143 ℃×30 min。

表 4 不同混炼工艺的硫化胶的 DMA 分析数据

项 目	低温一次法	传统工艺
$T_g/^\circ\text{C}$	-42.20	-44.15
$\tan\delta^{1)}$	0.170	0.151

注:硫化条件为 143 ℃×30 min;1)测试温度为 60 ℃。

致前者的生热较低,从而也说明两种混炼工艺的本质区别正是橡胶分子的远程结构区别。

由于低温一次法混炼中胶料经历的温度均较低,特别是在混炼开炼机上的温度低于 95 ℃,显然低温一次法混炼主要是通过机械的力化学作用来达到降低橡胶相对分子质量,改善加工工艺的目的,而传统工艺是通过高温热化学作用,伴随着强烈的氧化来达到分子降解的目的,二者区别如表 5 所示。

表 5 力化学和热化学作用的区别

项 目	力化学	热化学
作用对象	相对分子质量较大的分子,特别是大于临界相对分子质量的分子	所有原子
反应产物	多链节产物,通常无单体	单体和(或)少链节产物
反应特征	适度	解聚和(或)分解

在热氧作用下,所有原子受到激发直至发生断裂、降解,降解作用点与分子结构有关,且对于大分子来讲是随机的,所以产物的相对分子质量分布宽;力化学作用一般是发生在大分子上且从中间断裂,这是由于大分子承受了最大的力。当橡胶分子断裂到低于临界相对分子质量时,应力的效果急剧下降,力化学作用的最终结果是相对分子质量分布变窄且趋于一致。张士齐^[6]应用红外光谱对 NR 在开炼机上与炭黑混炼时的化学基团研究表明,开炼机上混炼是主链断裂(而非氧化),且对侧链、端基作用较小。

综上所述,与传统混炼工艺相比,低温一次法混炼工艺胶料的平均相对分子质量较大且分布较窄;其分子形成的网络结构与相对分子质量小且分布宽的分子形成的交联结构相比,交联密度小、结构疏松,对外界的响应速度慢。因此低温一次法混炼工艺胶料的生热高。

2.3 硫黄和促进剂的分散比较

不同混炼工艺胶料的硫化数据如表 6 所示。

从表 6 可以看出,与传统混炼工艺相比,低温一次法混炼工艺胶料的 M_H 和 t_{90} 标准偏差较小,从而说明低温一次法混炼工艺中的硫黄和促进剂

表 6 不同混炼工艺胶料的硫化数据(185 ℃)

项 目	低温一次法	传统工艺
$M_H/(dN \cdot m)$		
平均值	15.49	16.08
标准偏差	0.21	0.32
t_{90}/min		
平均值	2.15	2.07
标准偏差	0.03	0.04

的分散性较好。

3 结语

(1)与传统混炼工艺相比,低温一次法混炼工艺胶料的炭黑分散性较好,硫黄和促进剂的分散程度高,胶料整体的均匀性好。

(2)在 NR/BR 并用比为 50/50 的胎面胶配方中,与传统混炼工艺相比,低温一次法混炼工艺胶料的定伸应力较小、耐磨性能较好、生热较高。这是由低温一次法混炼工艺胶料的分子远程结构特点决定的。按照“壳层滑动模型”结合试验数据分析,低温一次法形成的橡胶炭黑体系有如下特点:无法运动的吸留胶较少,相对自由的橡胶分子较多,相对分子质量均匀且较大。

参考文献:

[1] Nak Nortey. Improved Mixing Performance Using Optimized Stretch-Intermeshing Mixers[A]. Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Cleveland; 2007-10-16. 124.

[2] Le H H, S Ilisch, Kasaliwal G R, et al. Filler Phase Distribution in Rubber Blends Characterized by Thermogravimetric Analysis of the Rubber-Filller Gel[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 81(5): 767-781.

[3] Zvi Rigid. Reinforcement of Rubber by Carbon Black[J]. Properties of Polymers, 1980, 36: 21-68.

[4] Brennan J J, Jermyn T E, Boonstra B B. Carbon Black-Polymer Interaction: A Measure of Reinforcement[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(6): 2687-2706.

[5] 陈俊敏, 刘长安, 王国斌. 炭黑对橡胶补强机理的研究[J]. 沈阳化工, 1994(4): 28-31.

[6] 张士齐. 塑料橡胶的力化学反应[M]. 青岛: 青岛出版社, 1991.

收稿日期: 2014-02-18