

投料顺序对填料分散度和胶料物理性能的影响

彭俊彪, 谢上盛, 谢斌, 郭燕莉

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要:研究胶料混炼过程中填料的投料顺序对填料分散度和胶料物理性能的影响。结果表明:先加防老剂等有机助剂,后加氧化锌,填料的分散度和硫化胶的物理性能有所提高;且防老剂类有机助剂越早加入,硫化胶的耐老化性能越好;氧化锌与炭黑一起加入,填料的分散性变差。

关键词:轮胎;胶料;投料顺序;混炼;应力松弛;分散度

中图分类号:TQ330.6⁺3;TQ330.38⁺2/5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)07-0429-04

胶料混炼质量关系到后续加工的难易程度和胶料本身的性能。对于一个已确定的配方,混炼工艺就显得很重要,混炼工艺包括设备和填充因数的选取、工艺参数的设定以及投料顺序的排列等。轮胎用胶料由多个组分组成,其中主要有生胶、补强剂、防老剂和增塑剂等,在胶料混炼过程中,其加入的顺序非常重要,对填料分散度和胶料物理性能有重要的影响。添加剂在共混胶各橡胶相中的分布及组分间的界面相容性对硫化胶的最终性能有巨大的影响^[1]。有大量的研发人员做过相关课题,分别研究了各种填料的投料顺序对胶料物理性能的影响。不同的投料顺序会导致炭黑与橡胶间的混炼时间不同,其中液体增塑剂的加入顺序会影响炭黑在胶料中分散的难易程度,形成结合胶的量也不同,而结合胶的生成量决定硫化胶的物理性能^[2]。

橡胶助剂可分为有机和无机两种,根据现场混炼情况可以观察到,如白炭黑和氧化锌等无机填料更难以分散。本工作选取实际生产配方作为试验对象,分别考察胶料混炼过程中各助剂的投入顺序对填料分散度和胶料物理性能的影响。

1 试验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号STR20,泰国产品;炭黑N330,卡博特公司产品。

作者简介:彭俊彪(1986—),男,江西崇仁人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方研发工作。

1.2 配方

NR 100,炭黑N330 45,硬脂酸 2,氧化锌 4,防老剂 4,树脂 2,硫黄 3.5,促进剂 1。

1.3 主要设备和仪器

BB430型密炼机,日本神户制钢公司产品;11D型密炼机,美国Farrel公司产品;QLB-D型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;disperGRADER分散分析仪,瑞典Optigrader公司产品;MDR2000型硫化仪和MV2000E型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;H10 KS型电子拉力机,美国Hounsfield公司产品;RH7型毛细管流变仪,英国Malven公司产品;低磁场核磁共振交联密度测试仪,纽迈电子科技有限公司产品。

1.4 试样制备

试验胶料采用两段混炼工艺,均在密炼机中进行混炼。具体投料顺序方案如下。

(1)一段混炼工艺,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度达 165°C 时排胶。

方案A:炭黑、NR、硬脂酸、氧化锌、防老剂、树脂。

方案B:炭黑、NR、氧化锌→硬脂酸、防老剂、树脂。

方案C:炭黑、NR→硬脂酸、氧化锌、防老剂、树脂。

方案D:炭黑、NR、硬脂酸、防老剂、树脂→氧化锌。

方案E:炭黑、NR→硬脂酸、防老剂、树脂→氧

化锌。

方案F:炭黑、NR→氧化锌→防老剂、树脂、硬脂酸。

(2)二段混炼工艺:一段混炼胶(30 s)→硫黄、促进剂→105 ℃排胶。

1.5 性能测试

(1)动态性能按照企业标准进行测试;胶料分散度采用DISPERGRADER分散分析仪测试,可自动判别胶料中炭黑分散度,其原理为显微照相法。其他物理性能均按相应国家标准进行测定。

(2)交联密度测试直接裁取8 mm×5 mm×2 mm的试样,置于核磁共振交联密度测试仪玻璃管顶端,插入磁场中稳定5 min,设定测试参数后进行测试,测试条件为:磁感应强度 (0.5±0.08) T,共振频率 (21±0.5) MHz,测试温度 60 ℃。

(3)结合胶含量测定采用溶胀法,混炼胶在室温下停放一个星期。准确称取1 g混炼胶,在滤纸中包好,浸泡于200 mL甲苯溶剂中,30 ℃下恒温48 h后取出,通风干燥24 h至恒质量,通过下式计算结合胶含量(m):

$$m=(m_2-m_1w_2)/m_1w_1$$

式中, m_1 和 m_2 分别为混炼胶抽滤前后的质量, w_1 和 w_2 分别为混炼胶中橡胶和炭黑的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 不同投料顺序试验

首先采用方案A—D进行不同投料顺序的工艺试验。

2.1.1 分散度分析

方案A—D胶料的分散度测试结果如表1所示。比较方案A与D两者的分散度可以看出,当有机助剂与NR一起加入,氧化锌后加入时,胶料的分散性有所提高;比较方案B与C可以看出,方案B中氧化锌与NR一起加入混炼所得胶料的分散性很

表1 方案A—D胶料的分散度测试结果

试验方案	分散度	
	X	Y
方案A	4	8
方案B	1	6
方案C	6	9
方案D	7	9

注:X和Y值越大,说明分散性越好。

差($X=1,Y=6$),胶料的分散度低于方案C中氧化锌与有机助剂一起加入的情况,说明氧化锌与炭黑一起加入时,将影响到胶料中炭黑的分散,导致胶料的分散性很差,方案B混炼胶的分散度不符合生产要求;比较方案C与D可以看出,先加入有机助剂与NR混炼时,胶料的分散性与氧化锌和有机助剂一起加入的情况差不多。

从上述4个方案得出,有机助剂先于氧化锌加入或与氧化锌一起加入有助于提高胶料中炭黑的分散和分布;氧化锌比有机助剂先加入时,胶料的分散性变差。

2.1.2 应力松弛分析

方案A—D胶料的应力松弛测试结果如表2所示。比较方案B与D可以看出,有机助剂先加入的混炼胶的门尼粘度在停放过程中几乎保持不变,方案D胶料的门尼粘度值在2 d内都保持为37,而方案B胶料在2 d内下降了2个门尼值。

从剪切粘度的角度分析,可以得出有机助剂先加入的混炼胶的剪切粘度变化较小,从方案D就可以观察到,在2 d内剪切粘度的变化率比其他方案都小。通过比较4个方案可以明显地发现,有机助剂先于氧化锌加入所得胶料的剪切粘度和应力松弛80%所需要的时间变化较小。

2.1.3 硫化特性和物理性能分析

方案A—D胶料的硫化特性和物理性能测试结果如表3所示。比较方案C与D可以看出,有机助剂与无机助剂一起投入,胶料的拉伸强度偏大;从

表2 方案A—D胶料的应力松弛测试结果

试验方案	剪切粘度/(Pa·s)			应力松弛时间/min								
				t_{x80}			t_{x30}			门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
停放时间/d	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
方案A	4 893	5 114	5 237	13.2	16.86	19.88	15.21	15.45	17.69	36	36	37
方案B	5 017	5 089	5 257	15.32	16.68	17.88	15.87	16.33	16.59	40	40	38
方案C	4 805	4 921	5 183	15.79	16.00	16.54	15.79	16.00	16.54	40	40	39
方案D	5 104	5 151	5 157	15.04	15.29	16.16	15.99	16.03	16.44	37	37	37

表3 方案A—D胶料的硫化特性和物理性能测试结果

项 目	试验方案			
	A	B	C	D
门尼焦烧时间(135℃)/min	21.97	23.91	21.20	22.56
硫化仪数据(150℃)				
M_L /(dN·m)	2.35	2.42	2.55	2.48
M_H /(dN·m)	23.26	22.83	24.62	23.88
t_{10} /min	3.58	3.79	3.54	3.66
t_{50} /min	5.91	6.22	5.81	6.09
t_{90} /min	10.37	10.76	10.18	10.85
硫化胶性能(150℃×30 min)				
100%定伸应力/MPa	2.60	2.40	2.87	2.67
300%定伸应力/MPa	12.47	12.17	13.87	13.13
拉伸强度/MPa	26.33	26.20	28.43	27.47
拉伸伸长率/%	497.33	506.67	511.33	504.00
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	40	47	42
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	14	12.8	12.2	12.0
屈挠疲劳次数×10 ⁻⁴				
龟裂1级	5	5	4	4
龟裂6级	13	11	11	13
100℃×24 h老化后				
100%定伸应力/MPa	3.53	3.37	3.83	3.67
300%定伸应力/MPa	16.23	15.60	17.57	16.87
拉伸强度/MPa	24.37	23.77	25.73	25.00
拉伸伸长率/%	406.33	410.67	416.67	419.67
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	31	36	36

注:1)温度 55℃,负荷 250 N,频率 30 Hz。

方案B可以看出,氧化锌先加入的投料工艺所制备胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较低;比较4个方案所制备胶料的100%定伸应力和300%定伸应力可以看出,先加氧化锌的胶料偏低,其原因可能是氧化锌与炭黑一起加入时会吸附在炭黑表面,从而进一步影响炭黑与生胶的结合。从方案A、D与方案B所制备的胶料物理性能对比可以发现,防老剂加入得越晚,胶料的耐老化性能越差,而方案A、D中防老剂先加入,胶料的耐老化性能较好。从压缩疲劳生热的角度分析,发现方案A所制备胶料的压缩生热最大,可见投料顺序对压缩生热也有影响;从屈挠疲劳寿命角度分析,发现有机助剂后加入的胶料耐屈挠龟裂性能偏差。

由此可见,防老剂等有机助剂的加入顺序不仅影响填料的分散,而且影响胶料的老化性能。

氧化锌与硬脂酸一起加入可以提高氧化锌的分散性,进而提高硫化胶的物理性能。氧化锌与炭黑一起加入会影响炭黑分散。

2.2 投料工艺验证性试验

在总结上述试验结论的基础上,采用方案E和F做投料工艺验证性试验。

2.2.1 分散度分析

方案E和F胶料的分散度测试结果如表4所示。从表4可以看出,方案F中氧化锌先于有机助剂加入时混炼胶的分散性很差($X=1, Y=6$),与试验方案B的结论相同。可见氧化锌与NR一起加入或先于有机助剂加入都不利于炭黑和氧化锌分散。

表4 方案E和F胶料的分散度测试结果

试验方案	分散度	
	X	Y
方案E	5	8
方案F	1	6

注:同表1。

2.2.2 应力松弛分析

方案E和F胶料的应力松弛测试结果如表5所示。从表5可以看出,方案E中有机助剂先加入时,混炼胶的应力松弛时间和门尼粘度变化相对较小,与方案D的试验结果一致。可见有机助剂先加入有利于提高胶料的分散性。

2.2.3 硫化特性和物理性能分析

方案E和F胶料的硫化特性和物理性能测试结果如表6所示。比较方案E和F可以看出,有机助剂比无机助剂先加入时,硫化胶的物理性能较好。方案E硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度都大于方案F硫化胶。而且方案E硫化胶的屈挠疲劳寿命高于方案F硫化胶。由此可进一步得出结论:氧化锌先于有机助剂加入会降低填料的分散性及硫化胶的拉伸强度和定伸应力,主要原因在于有机助剂先加入可以促进胶料快速软化,从而改善填料的分散性及其与橡胶的结合;其

表5 方案E和F胶料的应力松弛测试结果

试验方案	剪切粘度/(Pa·s)	应力松弛时间/min									门尼粘度[ML(1+4)100℃]		
停放时间/d	0	1	4	0	1	4	0	1	4	0	1	4	
方案E	4 945	4 953	5 122	14.00	14.64	16.12	15.26	15.36	16.33	38	38	38	
方案F	4 918	4 977	5 248	13.96	14.72	16.40	14.85	15.53	16.49	40	40	38	

表6 方案E和F胶料的硫化特性和物理性能测试结果

项目	试验方案	
	E	F
门尼焦烧时间(135 ℃)/min	21.34	23.11
硫化仪数据(150 ℃)		
M_L /(dN·m)	2.51	2.42
M_H /(dN·m)	24.26	23.79
t_{10} /min	3.59	3.75
t_{50} /min	5.89	6.17
t_{90} /min	10.33	10.75
硫化胶性能(150 ℃×30 min)		
100%定伸应力/MPa	2.60	2.40
300%定伸应力/MPa	13.47	12.17
拉伸强度/MPa	27.33	26.20
拉伸伸长率/%	497	507
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	40
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	12.0	12.2
屈挠疲劳次数/万次		
龟裂1级	4	4
龟裂6级	11	9
100 ℃×24 h老化后		
100%定伸应力/MPa	3.53	3.37
300%定伸应力/MPa	16.23	15.60
拉伸强度/MPa	24.37	23.77
拉伸伸长率/%	416	411
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	31

注:同表3。

次有机助剂先加入可以保护断裂的橡胶链段,从而提高交联程度。

方案E和F混炼胶的结合胶含量和硫化胶的交联密度测试结果如表7所示。

从表7可以看出,投料顺序对混炼胶的结合胶含量及硫化胶的交联密度有很大的影响,有机助剂先于氧化锌加入,可以有效提高胶料的结合胶

表7 方案E和F胶料的结合胶含量和交联密度测试结果

项 目	试验方案	
	E	F
结合胶质量分数×10 ²	37.34	33.21
交联密度×10 ⁻⁴ /(mol·L ⁻¹)	1.89	1.73

含量及交联密度。

3 结论

投料顺序对填料的分散度和胶料的物理性能有一定的影响。在混炼过程中,通过对助剂加入顺序的调整试验,得到如下结论。

(1)有机助剂先于氧化锌加入或与氧化锌一起加入时,填料的分散性好,硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力略有提高。

(2)氧化锌先于有机助剂加入时,填料的分散性差,硫化胶的压缩生热大,屈挠龟裂性能差,尤其是当氧化锌与炭黑一起加入混炼时,填料的分散性很差。

(3)在混炼过程中还发现,防老剂类有机助剂越早加入,胶料的耐老化性能越好。

(4)有机助剂先于氧化锌加入可以提高混炼胶的结合胶含量及硫化胶的交联密度。

参考文献:

[1] Anon. 添加剂加入顺序对NR/BR并用胶性能的影响[J]. 王进文,编译. 世界橡胶工业,2004,31(6):19-22.
[2] 陈翔,王郡余,赵菲. 加料顺序对炭黑/NR相互作用及性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2013,34(1):38-55.

收稿日期:2016-02-03

Effects of Feeding Sequence on Dispersion of Fillers and Mechanical Properties of Compound

PENG Junbiao, XIE Shangsheng, XIE Bin, GUO Yanli
(Double Coin Group Shanghai Tyre Research Institute Co. Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The effects of feeding sequence of fillers on the dispersion of fillers and mechanical properties of compound during mixing were investigated. The results showed that, if organic additives such as antioxidant were added before zinc oxide, the dispersion of fillers and mechanical properties of compound could be improved, and the antioxidants organic additives should be added as early as possible to guarantee better aging resistance. If zinc oxide and carbon black were added simultaneously, the dispersion of fillers decreased.

Key words: tire; compound; feeding sequence; mixing; stress relaxation; dispersion