

混炼工艺对炭黑/白炭黑补强天然橡胶/异戊橡胶/顺丁橡胶并用胶加工性能的影响

吉欣宇^{1,2}, 王茂英^{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: 研究不同混炼工艺[正常工艺、母胶工艺1(分别制成炭黑、白炭黑母胶)、母胶工艺2(分别制成炭黑、白炭黑母胶且白炭黑母胶进行热处理)]对炭黑/白炭黑补强天然橡胶/异戊橡胶/顺丁橡胶并用胶加工性能的影响。结果表明: 采用母胶工艺会略微缩短正硫化时间, 降低门尼粘度; 停放30 d后, 母胶工艺1胶料的门尼粘度、结合胶含量及Payne效应均明显小于其他两种混炼工艺胶料, 且挤出加工性能较好; 透射电子显微镜观察表明, 母胶工艺2胶料白炭黑初始分散较好。

关键词: 混炼工艺; 天然橡胶; 异戊橡胶; 顺丁橡胶; 白炭黑; 热处理; 加工性能; Payne效应

中图分类号: TQ330.38⁺1/⁺2; TQ330.6⁺3

文章编号: 1006-8171(2019)10-0614-06

文献标志码: A

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.10.0614

聚合物通过两相或多相共混可以获得具有特殊功能的材料。在橡胶制品中, 通常也会将两种或多种性能互补的橡胶进行共混以获得更好的加工性能或特殊性能^[1]。炭黑是目前在橡胶中应用最为广泛的补强材料, 但近年来, 特别是随着能源的日益紧张, 白炭黑在橡胶制品中的应用受到越来越多的关注, 白炭黑表面存在大量的硅氧烷基和硅烷醇基, 具有很高的表面极性, 在橡胶加工时容易发生团聚, 影响混炼胶的加工性能^[2-3]。为改善白炭黑在胶料中的分散, 通常需要对白炭黑进行物理改性或加入硅烷偶联剂进行化学改性^[4-5]。

对于在橡胶中应用而言, 炭黑/白炭黑并用^[6]补强两相或多相聚合物较为普遍, 因此对混炼工艺提出了较高的要求(填料分散性优良、白炭黑硅烷化反应充分、橡胶相共混均匀及其他配合剂在胶料中均匀分散等), 如何改进混炼工艺以获得优良的性能值得进一步研究。

本工作通过研究Payne效应和Garvey口型挤出等性能, 探讨了混炼工艺对炭黑/白炭黑补强天然橡胶(NR)/异戊橡胶(IR)/顺丁橡胶(BR)并用

胶加工性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR20, 泰国进口产品; IR, 牌号70, 抚顺伊科思新材料有限公司产品; 钕系BR, 牌号Nd60, 中国石化北京燕山分公司产品; 炭黑N660, 卡博特(中国)投资有限公司产品; 白炭黑115MP, 确成硅化学股份有限公司产品; 偶联剂TESPT, 南京曙光化工集团有限公司产品。

1.2 基本配方

NR 22, IR 18, BR 60, 炭黑N660 21, 白炭黑115MP 34, 偶联剂TESPT 2.72, 树脂 17.45, 氧化锌 3, 硬脂酸 1.5, 防老剂 5.5, 硫黄和促进剂 3.02。

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-D 600×600型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; 冷冻超薄切片机, 德国Leica公司产品; MV2000型门尼粘度计、MDR3000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Tecnai G²F30型透射电子显微镜(TEM), 美国

作者简介: 吉欣宇(1985—), 男, 山东潍坊人, 怡维怡橡胶研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事乘用车轮胎配方设计、优化及新材料应用研究工作。

E-mail: jixy@everi.com.cn

FEI公司产品;ARES-G2型旋转流变仪,美国TA公司产品;HAAKE转矩流变仪,德国Thermo Fisher Scientific公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 母胶制备

根据试验设计需要将一段母胶按比例拆分成母胶A(炭黑配方)和母胶B(白炭黑配方)分别制备,具体方案如表1所示。

表1 母胶制备方案				份
组 分	一段母胶 ¹⁾	母胶A	母胶B	
NR	22	55	0	
IR	18	0	30	
BR	60	45	70	
炭黑N660	21	52.5	0	
白炭黑I15MP	34	0	56.67	
偶联剂TESPT	2.72	0	4.53	
合计	157.72	152.5	161.2	

注:1) 40%母胶A+60%母胶B(以质量计,下同)。

母胶A混炼工艺:转子转速 80 r·min⁻¹,混炼起始温度 80 ℃,加料顺序为生胶 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 2/3炭黑 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 剩余1/3炭黑和防老剂 $\xrightarrow{4.5\text{ min}}$ 排胶(150 ℃)。

母胶B混炼工艺:转子转速 80 r·min⁻¹,混炼起始温度 90 ℃,加料顺序为生胶 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 2/3白炭黑和硅烷偶联剂 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 剩余1/3炭黑和防老剂 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 排胶(155 ℃)。

母胶制备完成后,取部分母胶B在密炼机中进行热处理,以保证硅烷化反应充分,热处理工艺为:转子转速 90 r·min⁻¹,混炼起始温度 75 ℃,温度达到155~160 ℃后保持5 min,排胶。

1.4.2 一段混炼

一段混炼采用3种方案,方案一采用传统混炼工艺(正常工艺),方案二和三均采用母胶工艺。

方案一(正常工艺):全部橡胶+全部填料混炼制成一段混炼胶。

方案二(母胶工艺1):40%母胶A+60%未热处理的母胶B制成一段混炼胶。

方案三(母胶工艺2):40%母胶A+60%热处理的母胶B制成一段混炼胶。

1.4.3 二段混炼

二段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 氧化锌、脂肪酸、防老剂、树脂 $\xrightarrow{50\text{ s}}$ 提

压砷、清扫 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 排胶(150 ℃)。

1.4.4 终炼

终炼在密炼机中进行,混炼工艺为:二段混炼胶 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 硫黄和促进剂 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砷、清扫 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 排胶(105 ℃),胶料在开炼机上打三角包3遍下片(辊距为2 mm)。

1.4.5 硫化

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为165 ℃/10 MPa×*t*₉₀。

1.5 测试分析

胶料门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性按照相应国家标准进行测试。

Payne效应分析。胶料RPA测试条件为:应变(ε)扫描,温度 100 ℃,频率 1/3 Hz,应变 2.8%~700%。硫化胶采用旋转流变仪进行应变扫描,测试条件为:周向剪切,温度 60 ℃,动态应变 0.1%~60%,频率 10 Hz。

Garvey口型挤出性能。使用HAAKE转矩流变仪Garvey口型将胶料在100 ℃下挤出,挤出速率分别为30,80和130 r·min⁻¹。

TEM分析。在-120 ℃下,采用Leica超薄切片机将胶料制成长度为100 μm、宽度为100 μm、厚度为100 nm的超薄切片,置于TEM下进行观察。

2 结果与讨论

2.1 胶料门尼粘度和硫化特性

不同混炼工艺制备胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

从表2可以看出,混炼工艺不同,胶料的门尼

表2 胶料的门尼粘度和硫化特性			
项 目	正常工艺	母胶工艺1	母胶工艺2
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	48	46	46
125 ℃门尼焦烧时间/min			
<i>t</i> ₅	17.75	16.95	17.95
<i>t</i> ₃₅	21.75	21.15	21.41
Δ <i>t</i> ₃₀	4.00	4.20	3.46
硫化仪数据(165 ℃)			
<i>F</i> _L /(dN·m)	1.58	1.58	1.49
<i>F</i> _{max} /(dN·m)	13.31	14.17	12.47
<i>F</i> _{max} — <i>F</i> _L /(dN·m)	11.73	12.59	10.98
<i>t</i> ₁₀ /min	1.54	1.51	1.48
<i>t</i> ₉₀ /min	3.67	3.56	3.33

粘度、门尼焦烧时间和硫化仪数据差异均不大,其中采用母胶工艺的两组胶料的门尼粘度和 t_{90} 均略低于正常工艺胶料,这细小的差异或许是由误差波动造成的,但也可能由以下两个原因导致:

(1)正常混炼工艺中,NR中的蛋白质等杂质与白炭黑相互作用会对白炭黑的硅烷化反应产生一定的屏蔽作用^[7],未完全参与硅烷化反应的白炭黑可能会吸附部分硫黄和促进剂,从而延长硫化时间;

(2)采用母胶工艺,白炭黑先与IR制成母胶避免了上述情况的发生,另外,在母胶工艺2方案中,白炭黑母胶还经过热处理,硅烷偶联剂对白炭黑表面改性更为充分,使白炭黑对橡胶的亲合力增强,并与橡胶进行偶联,硅烷化反应更为充分,从而减少了白炭黑在橡胶基体中的聚集及对硫黄和促进剂的吸附。

2.2 Payne效应

将不同混炼工艺制备的胶料在室温条件下自然停放30 d。停放前后,胶料门尼粘度变化情况如图1所示。对比发现,停放后胶料门尼粘度有所增大,且正常工艺和母胶工艺2胶料的门尼粘度增幅较大。造成这种情况最有可能的原因是填料聚集体在胶料储存过程中絮凝成填料网络^[8],也有可能是结合胶含量的影响^[9]。

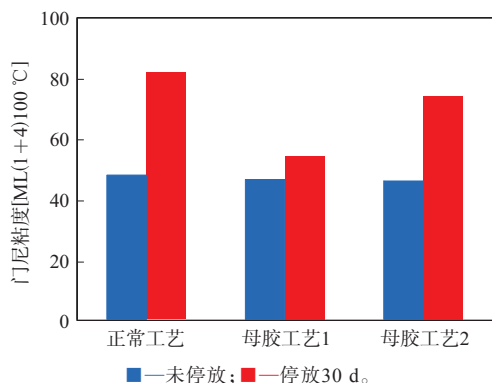


图1 不同混炼工艺胶料停放前后门尼粘度变化情况

胶料停放前后RPA应变扫描曲线如图2所示,其中 G' 为剪切储能模量。

胶料的弹性模量随应变振幅增大而呈非线性下降的现象称为Payne效应,其强弱通常用剪切储能模量差值($\Delta G'$)来衡量,普遍认为该值能在一定程度上反映胶料中填料的聚集程度^[10-11],因为

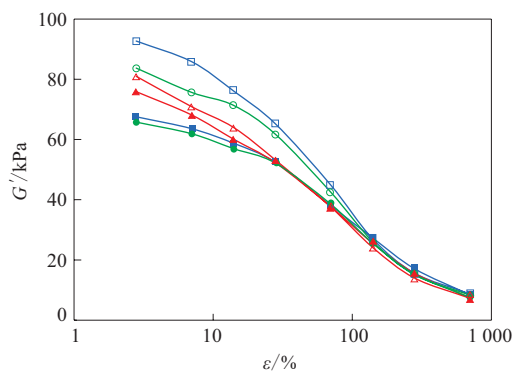


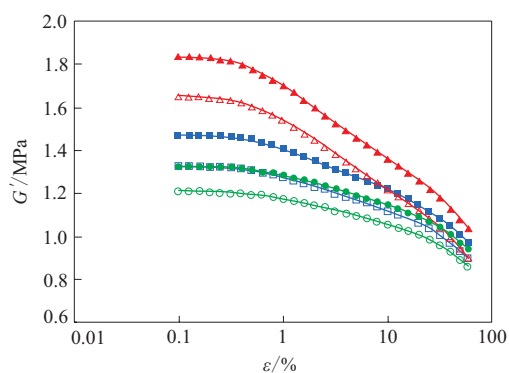
图2 胶料停放前后RPA应变扫描曲线

本次试验胶料在高应变振幅下的模量接近,所以可以近似使用低应变振幅下弹性模量对比Payne效应的大小。正常工艺、母胶工艺1和母胶工艺2胶料停放前后应变为2.8%处的 G' 变化值($\Delta G'_{2.8\%}$)分别为25.15、5.00和17.94 kPa,结合图2可以发现,停放前,正常工艺及母胶工艺2胶料在小应变(2.8%)处的 G' 值较小,即Payne效应较小,而停放后增幅较大且Payne效应大于母胶工艺1胶料,这与胶料门尼粘度变化情况一致。对于胶料Payne效应变化的影响因素除了普遍认为的胶料在停放过程中填料聚集外,或许还有许多其他因素。有研究表明,Payne效应的机理与填料表面活动能力受限的分子链在应力诱导作用下的吸附与解吸附过程有关,即与结合胶的形成紧密相关^[12]。

停放30 d后正常工艺、母胶工艺1和母胶工艺2胶料的结合胶质量分数分别为0.510、0.327和0.518,可以看出,正常工艺及母胶工艺2的结合胶含量较大,这与胶料停放后Payne效应及门尼粘度变化趋势相一致,也间接印证了结合胶含量的影响。

采用ARES-G2型旋转流变仪对停放及未停放胶料制备的硫化胶进行应变扫描,结果如图3所示, $\Delta G'_a$ (应变为0.1%处的 G' 与应变为60%处的 G' 的差值)如表3所示。

从图3和表3可以看出,无论何种炼胶工艺,停放后胶料制得的硫化胶的Payne效应均小于未停放胶料制得的硫化胶,这与停放前后胶料的Payne效应变化规律恰好相反。胶料在停放过程中,结合胶含量会随着停放时间的延长而增大^[13],根据填料网



注同图2。

图3 硫化胶的应变扫描曲线

表3 硫化胶的 $\Delta G'_a$ MPa

项 目	正常工艺	母胶工艺1	母胶工艺2
未停放	0.495	0.796	0.386
停放30 d	0.433	0.744	0.350

络形成动力学的相关研究,填料的絮凝主要发生在硫化过程中,热处理温度越高絮凝速度越快,增多结合胶以增大有效聚集体尺寸和聚合物母体粘

度可以降低絮凝速率,抑制填料网络的形成^[8]。因此,停放后的胶料由于结合胶增多在硫化过程中填料聚集程度反而较小,母胶工艺1由于结合胶含量较小,Payne效应最大,填料聚集现象最为严重。

2.3 Garvey口型挤出性能

使用Garvey口型在不同挤出速率下挤出的胶料外观如图4和5所示。

从图4和5可以看出:停放前3组不同混炼工艺的胶料挤出表面较为光滑,尺寸较为均匀,当挤出速率为 $130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,母胶工艺2的挤出样品出现轻微膨胀变形;将胶料在室温条件下停放30 d,再在同样的条件下进行挤出,正常工艺及母胶工艺2的挤出样品已经严重变形且表面较为粗糙,母胶工艺1的挤出样品外观则相对较好。这是由于正常工艺及母胶工艺2的胶料在停放过程中粘度增大导致挤出加工性能下降,挤出物表面粗糙。

2.4 TEM分析

胶料TEM照片如图6所示。

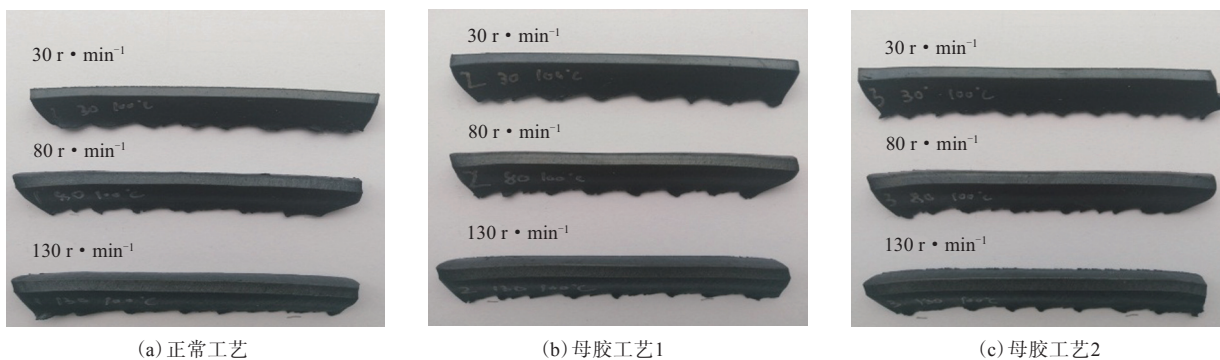


图4 停放前不同挤出速率条件下Garvey口型挤出胶料外观

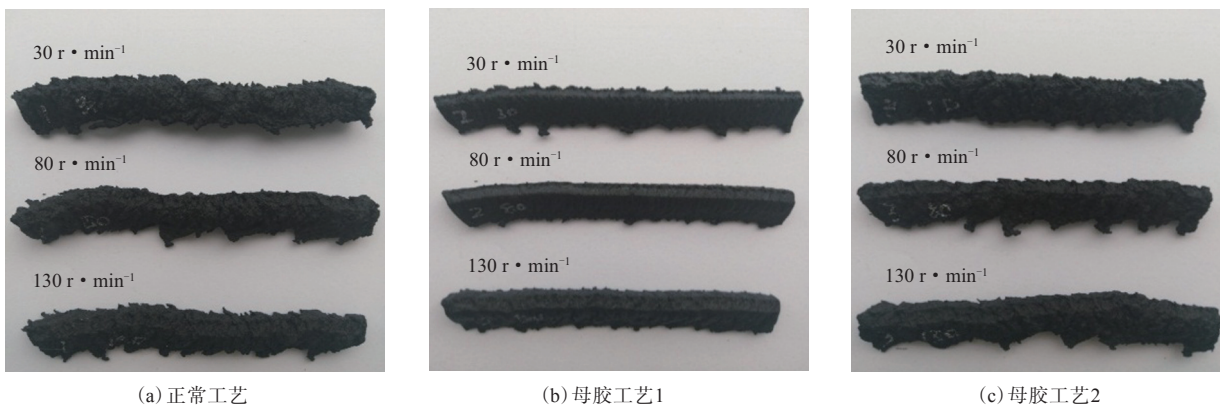


图5 停放30 d后不同挤出速率条件下Garvey口型挤出胶料外观

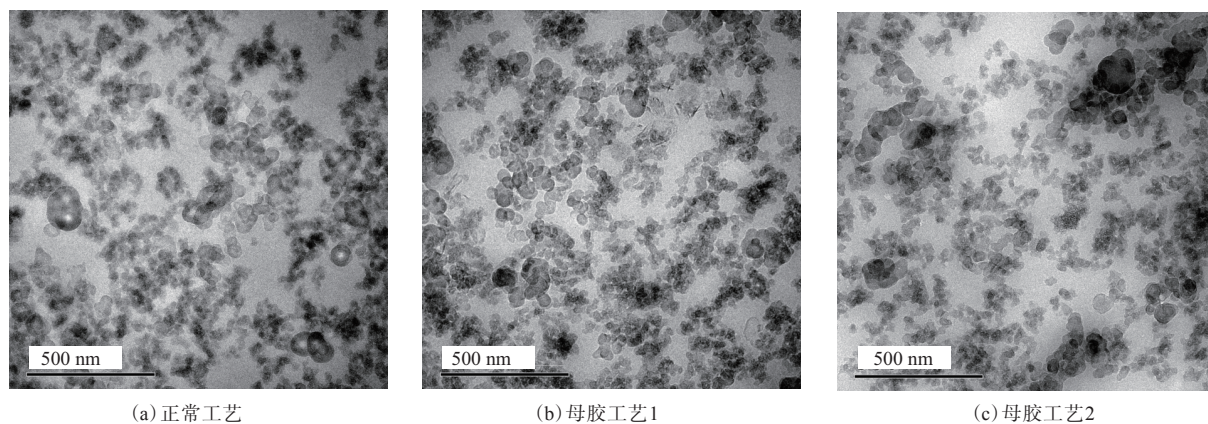


图6 胶料TEM照片(放大1.2万倍)

由于炭黑N660的粒径大于白炭黑I15MP且用量较小,因此在胶料的TEM照片上较易区分。从图6可以看出,混炼工艺不同,填料的初始分散情况也有所差异。正常工艺及母胶工艺1胶料中填料聚集,尤其是白炭黑的聚集情况较为严重,而母胶工艺2胶料中填料聚集尺寸较小,说明采用母胶工艺2的胶料填料聚集程度较小,这主要是由于白炭黑母胶(母胶B)经过热处理后,硅烷偶联剂对白炭黑表面的改性更为充分,改善了白炭黑与橡胶基体的亲和力,并与橡胶基体进行偶联,硅烷化反应较为充分,从而使得填料-聚合物相互作用增强。

3 结论

(1) 采用母胶工艺会略微缩短胶料的 t_{90} ,降低门尼粘度,但总体影响不大。

(2) 停放30 d后,正常工艺及母胶工艺2胶料的门尼粘度、结合胶含量及Payne效应均明显大于母胶工艺1胶料,但硫化胶的变化趋势相反。

(3) 3组混炼工艺的Garvey口型挤出样品表面均较为光滑,但是停放后,正常工艺及母胶工艺2胶料的挤出加工性能较差。

(4) TEM分析可知,母胶工艺2胶料中白炭黑初始分散较好,填料聚集程度较低。

致谢: 分析测试中心及部门同事们对本研究的测试与试验过程提供了帮助,在此诚恳地表示感谢。

参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 217-235.
- [2] 刘树骏, 雍占福, 王瑞华, 等. 白炭黑用量对NBR/BR的动态力学性能和Payne效应的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1006-1011.
- [3] 朱永康. 沉淀白炭黑和炭黑补强橡胶的新方法[J]. 橡塑资源利用, 2006(6): 11-12.
- [4] 张永军, 王辰辰, 沈家锋. 碳包覆白炭黑的制备及其在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 894-900.
- [5] 程锐. 硅烷偶联剂在填充白炭黑斜交轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2001, 21(10): 609-613.
- [6] 李旭, 李遇春, 吴友平. 炭黑/白炭黑并用补强天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 997-1001.
- [7] Sarkawi S S, Dierkes W K, Noordermeer J W. Natural Rubber-Silica Combinations for Low Rolling Resistance Truck Tire Treads[J]. Rubber World, 2012, 247(2): 26-31.
- [8] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续2)[J]. 轮胎工业, 2000, 20(12): 737-743.
- [9] Choi Sung Seen. Properties Silica-filled Styrene-butadiene Rubber Compounds Containing Acrylonitrile-butadiene Rubber: The Influence of the Acrylonitrile Butadiene Rubber Type[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(2): 385-393.
- [10] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black Loading Natural Rubber Vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(19): 57-63.
- [11] 王梦蛟. 填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续1)[J]. 轮胎工业, 2000, 20(11): 670-677.
- [12] Maier P G, Goritz D. Molecular Interpretation of the Payne Effect[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1996, 49(1): 18-21.
- [13] 王宝金, 周宏斌, 丁元强, 等. 炭黑混炼胶和白炭黑混炼胶的结合橡胶及Payne效应研究[J]. 橡胶科技, 2017, 15(7): 17-22.

收稿日期: 2019-05-18

Effects of Mixing Process on Processing Properties of NR/IR/BR Blend Filled with Carbon Black and Silica

JI Xinyu^{1,2}, WANG Maoying^{1,2}, LIU Zhen^{1,2}

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

Abstract: The effects of different mixing process on the processing properties of natural rubber (NR) / isoprene rubber (IR) / butadiene rubber (BR) blend filled with carbon black and silica were investigated. The studied mixing processes included common mixing process, masterbatch mixing process 1 in which the carbon black and silica masterbatch were prepared separately, and masterbatch mixing process 2 which was the same as the masterbatch mixing process 1 except that the silica masterbatch underwent heat treatment. The results showed that, the Mooney viscosity and optimum cure time of the compounds decreased slightly by using masterbatch mixing process. After 30 days of storage, the Mooney viscosity, bound rubber content and Payne effect of the compound prepared by masterbatch mixing process 1 were lower than the others, and it showed excellent extrusion processing performance. TEM test showed that, silica was dispersed well in the compound prepared by masterbatch mixing process 2.

Key words: mixing process; NR; IR; BR; silica; heat treatment; processing property; Payne effect

大陆扩大通用品牌特种轮胎产品线

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年6月26日报道:

大陆轮胎美洲公司扩大其材料处理轮胎产品线,推出通用品牌General Tire Trac和General Tire Smooth轮胎,分别见图1和2。

这两款压带式轮胎在美国和加拿大出售。通用特种轮胎产品线在2018年曾扩大推出General Tractor V. ply轮胎。

该公司称,新材料处理轮胎提供良好的抗切割和抗撕裂性能、长行驶里程和高耐久性能,性价比



图2 General Tire Smooth轮胎

比非常高。

General Tire Trac轮胎设计有抓着边缘,适于所有户外应用场合。优化的胎面设计确保其顶级牵引性能和高稳定性。该轮胎现有 $16 \times 6 \times 10 \frac{1}{2}$ 和 $18 \times 6 \times 12 \frac{1}{8}$ 等6个规格。

General Tire Smooth轮胎也具有高稳定性,其光胎面设计适于室内应用,具有优异的牵引性能,抗崩花掉块,综合使用性能优良。该轮胎现有 $10 \times 5 \times 6 \frac{1}{2}$, $14 \times 4 \frac{1}{2} \times 8$ 和 $15 \times 5 \times 11 \frac{1}{4}$ 等13个规格。

(吴秀兰摘译 赵敏校)



图1 General Tire Trac轮胎