

三种软化剂对炭黑填充天然橡胶胶料流变性能的影响

曾光耀* 雷文学* 缪桂韶 栗志东

(华南理工大学 广州 510641)

摘要 用孟山都加工性能试验机(MPT)在温度为70~130℃、表观剪切速率为50~631s⁻¹的范围内测定不同用量的高芳烃油、4[#]橡胶油、石蜡烃操作油用于高耐磨炭黑填充天然橡胶胶料中时胶料表观剪切应力的变化。对具有第I类流动曲线的体系,通过计算机处理数据,建立了软化指数(SI)同软化剂用量(P)的数学关系式,表明了温度及表观剪切速率对SI-P关系的影响。

关键词 软化剂,天然橡胶,流变性能

软化剂对于调节橡胶制品的使用性能,改善加工工艺等具有重要作用,这早已为人们所熟悉。对于软化剂的软化效应,G. E. Derringer^[1]曾采用“软化指数(SI)”作为评价参数;夏新德等^[2]用孟山都加工性能试验机(MPT)通过SI探讨过齐聚酯对高填充白炭黑丁腈橡胶的软化效应。对于近年来国内推广应用的几种软化剂(高芳烃油、石蜡烃操作油、4[#]橡胶油),国内使用单位以等量取代或单一用量评价过其软化效果,但未见系统的对比或评估。基于此,本文采用MPT对这几种软化剂用于高耐磨炭黑(HAF)填充天然橡胶时的软化效果加以评价,以便了解体系组成一流变性能-加工性能之间的相互关系,同时也为其工业应用提供参考数据。

1 试验

1.1 原材料及配方

天然橡胶(NR2[#]),新加坡产;高耐磨炭黑(HAF),抚顺炭黑厂产;高芳烃油 BOA-2,天津大港油田产,配方代号A;石蜡烃操作油 F220,广东茂名石化公司产,配方代号B;4[#]橡胶油,上海产,配方代号C。

基本配方特征为:NR 100;HAF 50;

软化剂 变量。

胶料用Φ160mm开炼机按常规方法混炼,辊温为65℃,薄通6次,总混炼时间为20min。A、B、C三组胶料分三批混炼,每组6个配方为一批,同时混炼。1~6号配方中软化剂用量(P)依次为0,4,8,12,16和20份,含胶率分别为66.7%,64.9%,63.3%,61.7%,60.2%和58.8%。

1.2 试验参数

毛细管直径为1.5mm,长径比(L/D)为20,程序编码03。

表观剪切速率($\dot{\gamma}_a$)分为a、b两组。a组为:79.4,199.5,389.1,631.1s⁻¹;b组为:50.1,100.0,158.5,251.2s⁻¹。

实验数据用计算机进行处理。

2 结果与讨论

2.1 流动曲线的分类

根据MPT实测的表观剪切应力(τ_a)原始数据(略)绘出的流动曲线($\lg \tau_a - \lg \dot{\gamma}_a$ 关系)如图1所示。在90~130℃范围内,A、B、C三组配方,在每个试验温度下,同组6个配方的6条流动曲线近似为直线,并且近乎相互平行(限于篇幅,仅以B组配方为例)。为下文叙述方便,称作I类 $\lg \tau_a - \lg \dot{\gamma}_a$ 关系。在此温度

* 本校橡塑工程专业1987年毕业生。

短纤维,载荷传递长度较大,界面应力就较小,4g 粘合剂提供的界面强度就可传递很大的应力,因为载荷传递长度会随界面模量提高而有所下降^[3],所以再增加粘合剂用量,界面模量提高反而会使所能传递的应力下降,导致 SFRC 物理性能降低;对于长度为 7mm 的短纤维,由于其断裂率大,且其易弯曲折叠,因此它的有效长度很可能不如 5mm 长的聚酯短纤维,所需的 D 法处理粘合剂要多些。总之,最佳界面的粘合应该是应力传递最大时所匹配的界面层强度,而不单纯是界面

模量越高越好。

上述结论对于实际生产有着非常重要的意义,因为我们可以不影响短纤维分散的情况下,选取较长的短纤维,这样不仅可以提高切丝效率,而且可减少粘合剂用量,从而降低短纤维预处理成本,而 SFRC 性能反而提高。

2.5 D 法预处理尼龙、聚酯短纤维 SFRC 的性能

D 法预处理尼龙、聚酯短纤维 SFRC 炭黑胶的性能见附表。

附表 D 法处理尼龙、聚酯短纤维 SFRC 的性能

性 能	尼龙-NR			聚酯-CR		
	纯炭黑胶	未处理	D 法处理	纯炭黑胶	未处理	D 法处理
20℃定伸应力,MPa	0.3	5.6	8.8	0.5	16.4	21.0
拉伸强度,MPa	16.6	7.6	23.0	24.4	17.0	25.4
补强因子,MPa	—	—	1.35	—	—	0.67
扯断伸长率,%	608	180	53	672	60	50
撕裂强度,kN·m ⁻¹	34.7	43	73	55.5	97	101
线性溶胀率,%	61.0	7.7	1.5	52.8	10.2	0.0
周长溶胀率,%	61.0	30.0	13.7	52.8	24.5	12.0

注:尼龙、聚酯短纤维的长度均为 5mm。

从上表可以看出,D 法预处理对短纤维与基质间界面粘合有积极作用。

3 结论

- (1)尼龙、聚酯短纤维经 D 法预处理可以使其与橡胶间形成牢固的界面层,以保证应力向短纤维传递,从而充分发挥短纤维的补强作用。
- (2)短纤维 D 法处理粘合剂的用量存在着一个最佳值,这个最佳值依赖于短纤维的长度。

参考文献

- 1 张立群等,橡胶工业,41[3],132(1994)。
- 2 张立群,尼龙、聚酯短纤维的预处理和粘合及其天然橡胶、氯丁橡胶复合材料研究,北京化工学院,硕士研究生学位论文,1993。
- 3 顾震隆,短纤维复合材料力学,国防工业出版社,北京,1987。
- 4 USP 4263184(1981)。
- 5 吴卫东,短纤维预处理和短纤维-丁苯橡胶复合材料性能研究,北京化工学院,硕士研究生学位论文,1991。
- 6 陈涛,短纤维预处理和短纤维-丁腈橡胶复合材料性能研究,北京化工学院,硕士研究生学位论文,1990。

收稿日期 1993-08-09

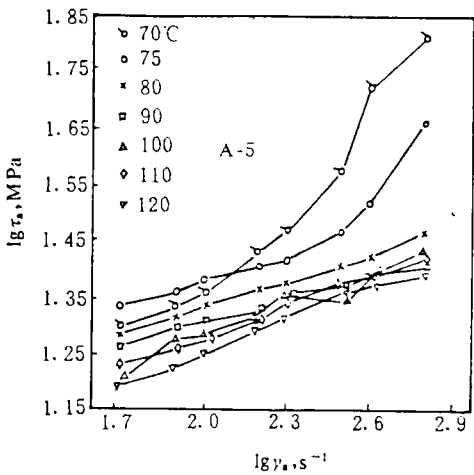


图 4 温度对 $\lg \tau_a$ - $\lg \dot{\gamma}_a$ 曲线的影响

2.2 SI 与 P 的关系

恒 $\dot{\gamma}_a$ 下, SI 的计算公式^[1]如下:

$$SI = \left[\frac{\text{含软化剂胶料的剪切应力 } \tau_a}{\text{无软化剂胶料的剪切应力 } \tau_0} \right]_{\dot{\gamma}_a}$$

由上式可见, SI 越小, 则软化剂的软化效果越好。

恒 $\dot{\gamma}_a$ 的高芳烃油的 SI-P 关系如图 5 所示。在具有 I 类 $\lg \tau_a$ - $\lg \dot{\gamma}_a$ 关系的 90~120 C 范围内, 软化剂同量相同时, 温度高则 SI 小, 软化效果好。

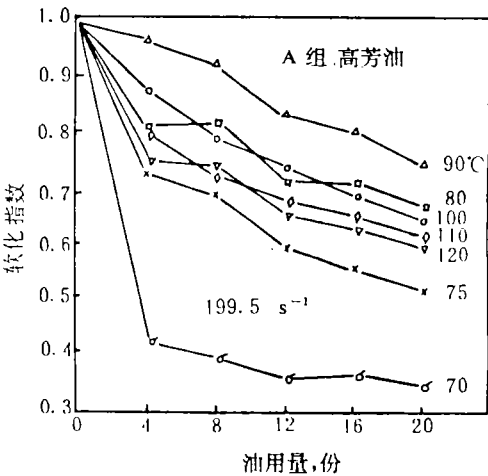


图 5 恒 $\dot{\gamma}_a$ 下高芳烃油的 SI-P 关系示例

恒温下高芳烃油的 SI-P 关系如图 6 所示。在 $\dot{\gamma}_a=50\sim631\text{s}^{-1}$ 时, SI-P 关系曲线在具有 I 类 $\lg \tau_a$ - $\lg \dot{\gamma}_a$ 关系的 90~120 C 范围内的各个温度大体上呈直线, 与 $\dot{\gamma}_a$ 无关。表 1 列出了根据 MPT 实测 τ_a 数据用计算机求出的高芳烃油的 SI-P 关系式。

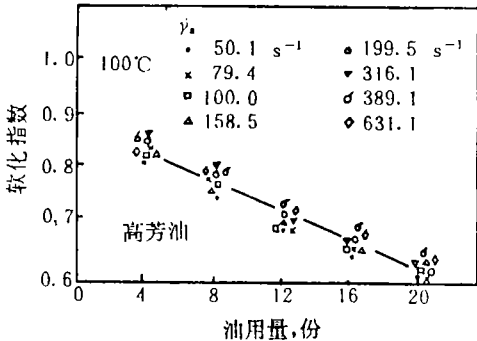


图 6 恒温下高芳烃油的 SI-P 关系示例

表 1 根据实测数据求出的高芳烃油的 SI-P 关系式

温度, °C	SI-P 关系式	相关系数
	$\dot{\gamma}_a=50\sim631\text{s}^{-1}, P=4\sim20$ 份	
90	$SI=0.945-0.0126P$	0.7926
100	$SI=0.895-0.0139P$	0.9634
110	$SI=0.874-0.142P$	0.9304
120	$SI=0.798-0.106P$	0.9018

4[#] 橡胶油在 90~130 C 时呈现 I 类 $\lg \tau_a$ - $\lg \dot{\gamma}_a$ 关系。恒温时, 在 $\dot{\gamma}_a=50\sim631\text{s}^{-1}$ 范围内 SI-P 具有线性关系, 且与 $\dot{\gamma}_a$ 无关, 可用单一直线表示, 这与高芳烃油的情况一致, 可参见图 6。恒 $\dot{\gamma}_a$ 时, 在 90~130 C 范围内, 各个温度下的 SI-P 关系亦同温度无关, 可成为单一直线(参见图 7)。

用计算机进行回归分析得到的 4[#] 橡胶油的 SI-P 关系式如下:

$$SI=0.914-0.161P \quad (P=4\sim20 \text{ 份})$$

即 SI-P 关系与温度和 $\dot{\gamma}_a$ 均无关。

石蜡烃操作油在 $\dot{\gamma}_a=50\sim631\text{s}^{-1}$ 、温度为 90~130 C 时呈现 I 类 $\lg \tau_a$ - $\lg \dot{\gamma}_a$ 关系。恒温时 SI-P 关系与 $\dot{\gamma}_a$ 无关(参见图 8); 恒 $\dot{\gamma}_a$

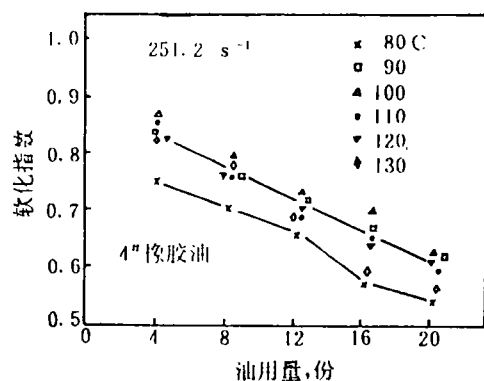


图7 恒 $\dot{\gamma}$ 时4#橡胶油的 $SI-P$ 关系示例

时, $SI-P$ 关系与温度无关(参见图9),都可采用单一直线表达。粗略看来, $SI-P$ 曲线似可分成二个线段, $P=12$ 份之前, SI 随 P 下降较快,之后就变缓慢了。这一点显然与高芳烃油和4#橡胶油的情况不同,很可能与软化剂的组成有关。我们在评价齐聚酯对丁腈橡胶/白炭黑的软化效应时也有类似发现^[2]。

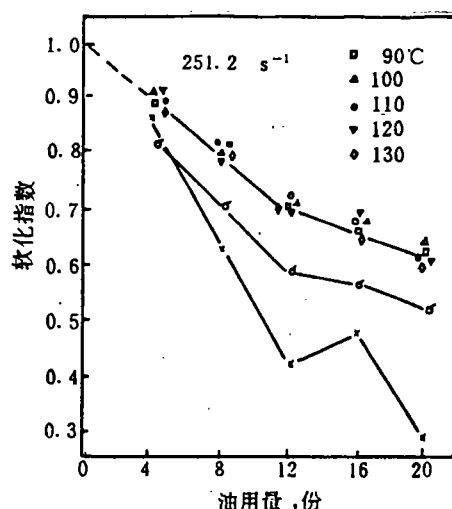


图9 恒 $\dot{\gamma}$ 下石蜡烃操作油的 $SI-P$ 关系示例

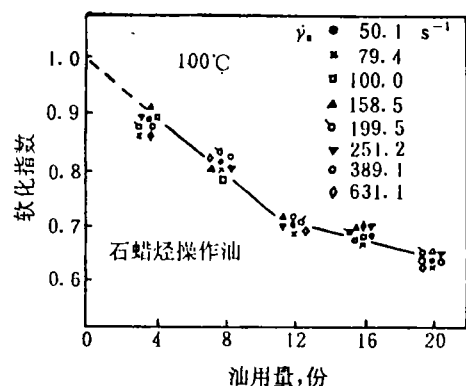


图8 恒温下石蜡烃操作油的 $SI-P$ 关系示例

如果用橡胶的质量百分数(W)取代软化剂用量(P),则 $\ln SI-W$ 呈现线性关系,参见图10。用计算机对 $P=4\sim 20$ 份、 $W=0.649\sim 0.588$ 、温度为 $90\sim 130^\circ\text{C}$ 、 $\dot{\gamma}_s=50\sim 631\text{s}^{-1}$ 的200个 SI 数据进行回归分析得:

$$\ln SI = -4.227 + 6.328W$$

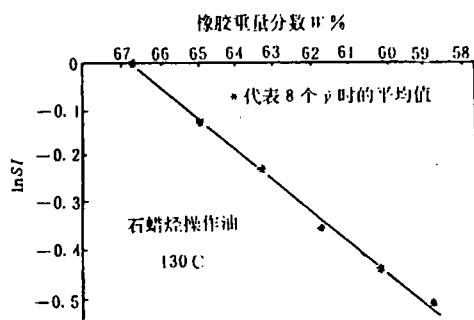


图10 石蜡烃操作油的 $\ln SI-W$ 关系示例

在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 时,胶料出现I、II类 $\lg \tau_s - \lg \dot{\gamma}_s$ 关系,各个 $\dot{\gamma}_s$ 点的 $SI-P$ 关系曲线的走向与 90°C 以上时相近,但相互之间的具体位置无序;恒 $\dot{\gamma}_s$ 时各个温度的 $SI-P$ 关系曲线的具体位置也没有规律,只是一般都在 90°C 时的下方,这一点可参见图5,7,9。因此往往容易给人以“温度低时软化剂的软化效果特别好”的错觉。实际上这一温度段的 SI 较小是由于无软化剂胶料的 τ_s 陡然增大所致,“软化效果”也就同加入软化剂使流动曲线的“上翘”缓和和相关联,因此与出现I类 $\lg \tau_s - \lg \dot{\gamma}_s$ 关系的胶料的 SI 内涵不尽相同了。综上所述,在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 时,出现I、II类 $\lg \tau_s - \lg \dot{\gamma}_s$ 。

关系的胶料的 SI 缺乏可比性,唯有在出现 I 类 $\lg\tau_a-\lg\dot{\gamma}_a$ 关系的前提下,求算出的 SI 才具有可比性,可以用来评价软化剂的软化效果。

2.3 软化剂对熔体断裂的影响

表 2 列出了各个配方胶料出现熔体断裂时的温度和临界表观剪切速率($\dot{\gamma}_{\text{crit}}$)。从表 2 可以看出,软化剂的加入,可缓解以至消除熔体断裂,提高加工速率($\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 增大)。70~80℃ 时出现熔体断裂,在实验中经常遇见。若升高温度便可使之消除,从而获得表面光洁、尺寸稳定的挤出物。三组配方胶料在 90~110℃、 $\dot{\gamma}_a\leq 631\text{s}^{-1}$ 时无熔体断裂便是例证。但出乎意料的是,三组配方胶料不管是否加入软化剂,在 120,130℃ 时出现了熔体断裂,且 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 相当低,这种现象以前未遇到过,其中石蜡烃操作油表现最为突出。这是胶料内在因素所致,还是外部未控因素引起,有待今后进一步探索。

根据 $\dot{\gamma}_{\text{crit}}$ 及橡胶常见加工剪切速率范围进行评价,可以认为比较适宜的加工温度范围分别为:高芳烃油 80~120℃;石蜡烃操作油 80~110℃;4[#] 橡胶油 80~110℃。

3 结论

(1)只有呈现 I 类 $\lg\tau_a-\lg\dot{\gamma}_a$ 关系的胶料, SI 才可用来定量描述软化剂的软化效应,具有可比性。对于呈现 II, III 类 $\lg\tau_a-\lg\dot{\gamma}_a$ 关系的胶料,软化剂的加入有利于缓解 $\lg\tau_a-\lg\dot{\gamma}_a$ 曲线的“上翘”,具有与升高温度同等的功效,此时 SI 只能用来相对表征软化剂缓解“上翘”的效果,不能用来评价、比较软化剂在不同温度时的软化效应。

(2)在呈现 I 类 $\lg\tau_a-\lg\dot{\gamma}_a$ 关系的前提下,对高芳烃油而言,恒 $\dot{\gamma}_a$ 时,温度越高则软化效果越好;恒温时, $SI-P$ 关系同 $\dot{\gamma}_a$ 无关。对 4[#] 橡胶油而言, $SI-P$ 关系同 $\dot{\gamma}_a$ 和温度均无

关,

表 2 熔体断裂时的温度及临界表观剪切速率($\dot{\gamma}_{\text{crit}}$)

配方编号	$\dot{\gamma}_{\text{crit}}, \text{s}^{-1}$			
	70℃	75℃	80℃	120℃
A-1	100.0	199.5	≥ 631	50.1
A-2	316.2	389.1	≥ 631	158.5
A-3	316.2	631.1	≥ 631	≥ 631
A-4	389.1	—	≥ 631	≥ 631
A-5	389.1	—	≥ 631	≥ 631
A-6	631.1	—	≥ 631	≥ 631
B-1	50.1	—	251.2	50.1
B-2	50.1	—	389.1	100.0
B-3	158.0	—	≥ 631	158.5
B-4	251.2	—	≥ 631	≥ 158.5
B-5	251.2	—	≥ 631	199.5
B-6	389.1	—	≥ 631	199.5
C-1	—	—	199.5	100.0
C-2	—	—	631.1	100.0
C-3	—	—	≥ 631	199.5
C-4	—	—	≥ 631	251.2
C-5	—	—	≥ 631	≥ 631
C-6	—	—	≥ 631	≥ 631

注:90~110℃ 时, $\dot{\gamma}_{\text{crit}}\geq 631\text{s}^{-1}$, 未列出。

可用单一直线表达。石蜡烃操作油用量少于 12 份时, SI 随 P 的下降幅度较大, $SI-P$ 关系与 $\dot{\gamma}_a$ 和温度均无关,可用单一直线描述, SI 随配方中橡胶百分数(W)的减小而指数下降。

(3)软化剂的加入可缓解以至消除熔体断裂。加入高芳烃油的胶料在 80~120℃、加入石蜡烃操作油和 4[#] 橡胶油的胶料在 90~110℃ 时,在 $\dot{\gamma}_a\leq 631\text{s}^{-1}$ 的条件下,可获得表面光洁、尺寸稳定的挤出物。对于 120~130℃ 出现熔体断裂的成因,有待进一步探索。

参考文献

- Derringer, G. E., Rubber Chem. Technol., 47[4]825 (1974)
- 夏新德等,特种橡胶制品, [4], 3(1991)

收稿日期 1993-07-13

Influence of 3 Types of Softeners on Rheological Properties of Carbon Black-Loaded NR

Zeng Guangyao, Lei Wenxue, Liao Guishao and Li Zhidong

(South China University of Science and Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The change of the apparent shear stress in the HAF loaded NR compound with different level of high aromatic oil, 4[#] rubber oil and paraffin oil was determined by MPT (Monsanto Processibility Tester) at the temperature of 70~130 °C and at the apparent shear rate of 50~631 s⁻¹. For the system with the first group of flow curves, the data were processed with a computer before a formula for softening index (SI) and loading level of softener (P) was established to show the influence of the temperature and the apparent shear rate on the SI-P relation.

Keywords softener, NR, rheological properties

TMP 公司推出供小型加工厂使用的高功率密炼机

美国《橡胶和塑料新闻》1993年11月1日4页报道:

鉴于现有进口密炼机有些不尽人意, Technical Machine Products (TMP) 公司自行制造了一种密炼机。

这家总部设在 Cleveland 的橡胶和轮胎机械公司目前正在生产和推销它的高功率密炼机。

TMP 公司总裁 Ted Soberay 说, 今年早些时候, 公司开始推出供中小型加工厂在室内使用的“Master”牌密炼机。据称, TMP 公司原先使用的进口密炼机由于零部件购买困难, 致使维修困难, 成本过高。

“我们认为有必要研制翻斗式密炼机, 以确保美国产品的优质高效。”Soberay 强调说, “与进口产品相比, 我们的密炼机更为坚固耐用。”

TMP 公司的双桨式转子密炼机容量为 35~200L, 并装有一个能旋转 180°的翻斗, 卸

料方便, 速度可调, 可直接驱动。该机设有聚四氟乙烯防尘圈、温度控制及气动阀门控制板、温度控制器、计时器和蜂鸣器。据称, 这种密炼机还可增设质量自动控制系统。

Soberay 说, 尽管这种密炼机是特意为小型加工厂制造的, 但它同样适用于大批量生产。该产品的吸引力在于其通用性好, 用途广泛。TMP 公司可提供一系列具有各种用途的速度、温度和工艺控制方面的参数。

Soberay 补充说, 尽管公司今年仅售出 3 台这种密炼机, 但用户反映良好。因此, 有理由认为该产品前景光明。

“这种密炼机在市场上定有一席之地”。Soberay 说, 用户之所以购买我们的产品, 不仅在于它用途广泛, 操纵方便, 还在于它较进口产品价格便宜且更易于安装。

Master 牌密炼机对安装基础和净空高度没有特殊的要求。

“(简单到) 只需放在地上, 它就运转起来了。”

(许炳才译 杨 群校)