

橡胶基体预分散母粒的制备和表征

苏巨桥, 唐大航, 廖霞, 杨其*

(四川大学 高分子科学与工程学院/高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:采用预分散包覆造粒法制备橡胶基体预分散母粒。通过扫描电子显微镜、高级流变扩展系统和凝胶渗透色谱对橡胶基体品种、预分散体及其混炼胶进行研究。结果表明:低相对分子质量丁苯橡胶(LMWSBR)与促进剂NS的复合相容性和尺寸均匀性较好;LMWSBR制备的促进剂NS预分散体的临界应变值增大,在低频区域其弹性模量(G')与频率(ω)的 $\lg G' - \lg \omega$ 曲线出现平台,反映出网络的生成,而其高频区的流动性优于高相对分子质量丁苯橡胶(HMWSBR)制备的预分散体,这对预分散体的储存和加工有利;预分散体混炼胶的焦烧时间更长,加工安全性好。

关键词:丁苯橡胶;预分散橡胶母粒;流变行为;流动性;相容性;加工性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)05-0271-05

橡胶基体预分散母粒(PDRMA)是橡胶行业具有发展前景的产品,可以促进工业环保生产,为工业自动化程度提高创造条件,改善粉体与橡胶主体的相容性,实现高效共混,稳定橡胶制品质量。预分散产品有多种类型:1)熔融制得的粒料和片料,如防老剂、分散剂和树脂等;2)芳纶浆粕、粘土、纤维素等预分散母胶^[1];3)乳液与炭黑/白炭黑混合共凝聚生成的炭黑/白炭黑母胶;4)高含量的硫化剂粉体和少量橡胶及分散剂等,通过特定工艺形成预分散母粒。工业主要采用湿法挤出造粒、回转带式冷凝造粒和基体预分散包覆造粒3种工艺路线。橡胶基体预分散包覆造粒主要制造商有德国朗盛莱茵化学、山东阳谷华泰等^[2],国内外在包覆造粒技术方面有少量文献报道^[3-6]。本研究采用橡胶基体预分散包覆造粒工艺制备硫化体系的PDRMA,对其进行测试分析,并将预分散产品用于混炼胶,与普通粉末硫化体系混炼胶进行对比,以期为进一步开发应用打下良好的基础。

1 实验

1.1 主要原材料

标准天然橡胶(NR),云南农垦橡胶公司产

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51421061);国家重点实验室聚合物材料支持项目(SKLPME-2014-2-08)

作者简介:苏巨桥(1975—),男,山东日照人,四川大学在读博士研究生,主要从事橡胶复合材料方面的研究。

*通信联系人

品;丁苯橡胶(SBR),牌号1500E,中国石油兰州石化公司产品;炭黑N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;白炭黑,赢创嘉联白炭黑(南平)有限公司产品;硅烷偶联剂NXT,大连奥利凯化工有限公司产品;氧化锌,贵州中江矿业发展有限公司产品;硬脂酸,江苏中鼎化学有限公司产品;防老剂RD,中国石化集团南京化学工业有限公司化工厂产品;促进剂NS,山东尚舜化工有限公司产品;硫黄,贵州航怡化工有限公司产品。

1.2 试验配方

1[#]试验配方:SBR 11~14,脂肪酸盐及其他分散剂 6~9,促进剂NS 80。

2[#]试验配方:NR 100,白炭黑 45,炭黑 N330 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 2.5,硅烷偶联剂 6,预分散硫黄 1.5,预分散促进剂NS 1.78。

3[#]试验配方:将2[#]试验配方的预分散硫化体系改为普通粉体硫黄和促进剂(硫黄 1.2,促进剂NS 1.42),其他组分和用量不变。

1.3 试样制备

(1)预分散体的制备。按1[#]试验配方制备预分散促进剂NS。准确称量SBR、促进剂NS和助剂在捏合密炼机中混炼(混炼填充系数比普通橡胶配方大一些),混合料随即投入造粒机喂料槽挤出。机头口型压力保持在3.0~5.0 MPa,温度为50~60℃,挤出切粒,母粒直径为6.0 mm,控制切粒长度为6.0~8.0 mm,冷却干燥,筛分,收取,得

到预分散产品备用。

(2) 混炼胶的制备。采用两段混炼法分别制备2[#]和3[#]试验配方的混炼胶。

一段混炼工艺为:经塑炼处理的NR加入本伯里密炼机,混炼1 min后加入白炭黑、炭黑、硅烷偶联剂,再混炼1 min后加入氧化锌、硬脂酸、防老剂。控制混炼时间在50~55 min,排胶温度为145℃,冷却备用。

二段混炼工艺为:开炼机辊温保持在50~60℃,将一段混炼胶过辊多次,减小辊距,加入硫化体系,左右各割刀4次,薄通6次,下片。

采用平板硫化机硫化,硫化条件为145℃/10 MPa×30 min。

1.4 测试分析

(1) 硫化特性测试。采用美国阿尔法科技有限公司生产的MDR2000型硫化仪测试混炼胶的最小、最大转矩及硫化速度。

(2) 扫描电子显微镜(SEM)分析。采用美国FEI公司生产的QUANTA 250型SEM观察试样断面,对试样做液氮淬断处理,观察前在试样淬断面喷金覆形。

(3) 高级流变扩展系统(ARES)分析。采用美国TA公司生产的ARES进行流变行为测试。应变扫描条件:温度 100℃,频率 1 rad·s⁻¹,应变范围 0.01%~100%。频率扫描条件:温度 90℃,应变 0.1%,频率范围 0.01~100 rad·s⁻¹。

(4) 凝胶渗透色谱仪(GPC)分析。采用日本东曹株式会社生产的HLC-8320型GPC测定SBR载体的相对分子质量及其分布。TSK Gel Super HZM-M和TSK Gel Super HZ3000两根色谱柱(Φ6.0 mm×150 mm)之间相互串联,采用示差折光检测器。THF(四氢呋喃)流动相流速 0.6 mL·min⁻¹,体系温度 40℃,标样 聚苯乙烯。

2 结果与讨论

针对用于轮胎和通用橡胶制品的预分散体,载体的双键含量应尽可能低,热塑性和极性兼容性好。在通用橡胶中,SBR和三元乙丙橡胶均较为适宜作预分散载体^[7-8]。载体在整个配方体系中的含量极小(质量分数在0.005以下),不必考虑载体本身对硫化速度的影响。从成本角度考虑,SBR更

为经济,因此本研究选择SBR作为载体。

2.1 GPC分析

采用GPC分析高相对分子质量SBR(HMW-SBR)和经机械塑炼的低相对分子质量SBR(LMWSBR)的相对分子质量(M)及其分布,如图1所示。

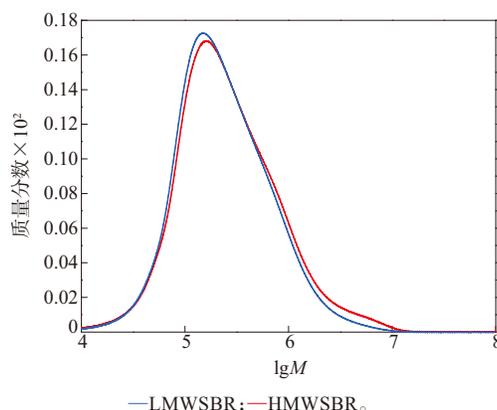


图1 SBR载体的相对分子质量及其分布

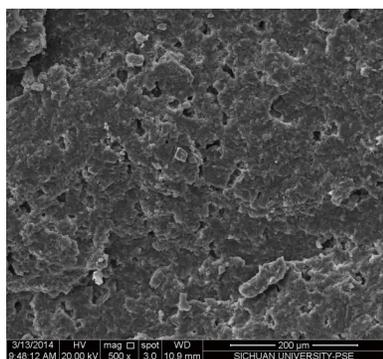
结果表明,HMWSBR的重均相对分子质量(M_w)为435 210,其 M_w/M_n 均相对分子质量(M_n)为3.068,LMWSBR的 M_w 为361 021, M_w/M_n 为2.671,LMWSBR的 M_w 比HMWSBR低约17%。

根据链缠结模型,高聚物的零切粘度(η_0)与 M 有如下关系: $\eta_0 = KM^{3.4}$,即高聚物的 η_0 随 M 增大急剧提高,意味着链缠结愈加严重,流动阻力显著增大^[9-10]。从共聚物成型加工角度看,相对分子质量适当小一些,空间位阻较小,流动性好,有利于挤出造粒。同时预测低相对分子质量载体将对橡胶和促进剂的复合及预分散体网络构建有利,本研究将进一步对此进行比较和分析。

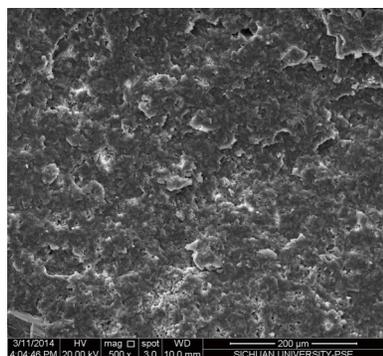
2.2 SEM分析

为进一步观察采用HMWSBR和LMWSBR为载体制备的促进剂NS预分散体(HMWNS和LMWNS),采用SEM观察淬断样品,结果如图2所示。

从图2可以看到:LMWNS预分散体系中促进剂NS与基体界面模糊,复合物相容性较好,片层结构的尺寸大致以50 μm居多;而HMWNS预分散体系在试样拉伸断裂过程中,促进剂NS从橡胶基体中剥落形成微孔较多,促进剂NS与基体结合界面比较清晰,相容性不好。



(a) HMWNS



(b) LMWNS

图2 促进剂NS预分散体的SEM照片

2.3 PDRMA的流变学特征

通过ARES对不同相对分子质量SBR制备的促进剂NS预分散体在熔融状态下分别进行应变(ϵ)和频率(ω)扫描,结果如图3和4所示。

研究表明, ϵ 较低时,混炼胶的动态流变行为处于线性粘弹区域,此时网络结构相对稳定^[11]。

从图3可见,当 ϵ 超过临界应变(ϵ_c)时, G' 随 ϵ 增

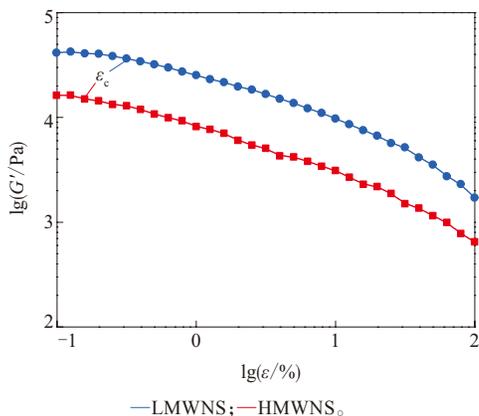
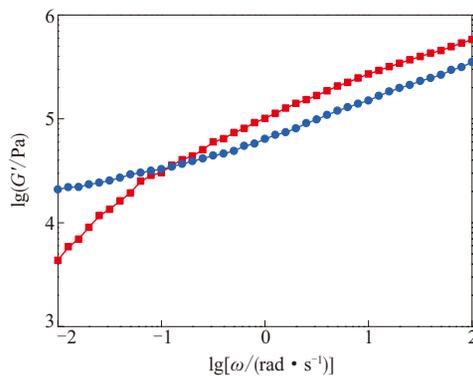
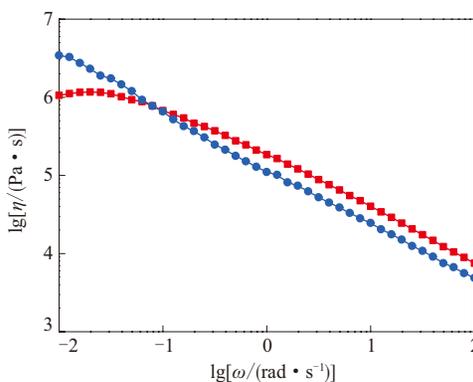


图3 促进剂NS预分散体弹性模量(G')的动态应变扫描曲线



(a) G'



(b) 复合粘度(η)

注同图3。

图4 促进剂NS预分散体的动态频率扫描曲线

大迅速下降,表明体系中网络结构随 ϵ 增大而逐渐受到破坏^[12-13]。HMWNS预分散体的 ϵ_c 约为0.15%,LMWNS预分散体约为0.35%,表明后者的低应变抵抗能力更强,其 G' 也始终高于前者,这对预分散体的抗输送破碎和储存稳定性是非常有利的。

多相/多组分高聚物体系流变学研究表明,低频区域 $\lg G' - \lg \omega$ 曲线的斜率通常偏离线性粘弹理论($\lg G' \propto 2 \lg \omega$)所给出的斜率值2,其偏离程度可敏感地反映多组分高分子体系的非均相程度和网络的构建状况^[14-15]。

从图4可以看到,在低频区域,LMWNS预分散体的模量明显高于HMWNS预分散体。一般而言,粒子填充聚合物的低频平台反映了粒子网络化倾向,对于超高含量的预分散体,这却是所需要的。分析认为,少量低相对分子质量橡胶基体主要起网络均布和与粉体有效复合的作用,参与了低频区域粒子网络的构建,这与通常高橡胶含量复合

体系或低含量高相对分子质量橡胶基体在多相体系中的作用有所区别。高相对分子质量基体预分散体系中分散相对有限,对粉体低频网络化贡献较少,而粉体仅靠类似色散力等较弱的范德华力无法构建更强的网络结构^[16],因此其对应的模量响应亦较小,相应预分散体的低频斜率无明显第二平台^[17]。

图4(b)也给出了一致的结论。同时,在高频区域,LMWNS预分散体的 G' 和 η 均低于HMWNS预分散体,这对预分散体在实际剪切加工速率条件下的有效混入和分散有利。

2.4 胶料的硫化特性和物理性能

对预分散硫磺和预分散促进剂的应用进行了研究。预分散与粉体硫化体系胶料的硫化特性和物理性能对比如表1所示。

表1 预分散与粉体体系胶料的硫化特性和物理性能对比

项 目	2 [#] 试验配方	3 [#] 试验配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	84.7	90.8
门尼焦烧时间(127℃)/min	23.38	22.42
M_L /(dN·m)	3.68	4.19
M_H /(dN·m)	20.31	20.41
t_{90} /min	19.25	20.08
100%定伸应力/MPa	4.8	4.6
拉伸强度/MPa	16.7	16.8
拉断伸长率/%	366	371

从表1可以看出,2[#]试验配方胶料的门尼粘度较低,这对加工有利,同时其焦烧时间较长。分析认为,硫化剂粉体经载体预处理后,粉体表面的载体分子链起到一定的空间位阻作用,因此混炼胶加工流动时间延长。而在硫化温度下其硫化速度还略快,这是由于3[#]试验配方白炭黑表面吸附促进剂粉体^[18],硫化体系浓度降低,导致硫化速度变慢,而 M_H 基本无变化,这说明两方案的最终交联密度无明显差别,定伸应力和拉伸强度的结果也与此一致。

在开炼机混炼过程中,3[#]试验配方粉体硫化体系辊压180 s左右完全混入,加工中托盘上洒落较多粉体,需多次清扫,而2[#]试验配方预分散硫化体系辊压90 s左右即完全混入,说明预分散硫化体系的混入效果优于粉体硫化体系,且不会造成物料耗散,有利于各项物理性能指标的的稳定,对于规模化的工业生产意义明显。

预分散产品制备还需要注意加工条件:1)根

据Darnell和Mol固体输送理论,只有当固体与料筒间的摩擦力大于固体与螺杆间的摩擦力时,固体才会沿螺槽移动^[19],而温度过高会导致机筒一侧熔体粘度降低,使熔体与料筒间的摩擦力明显减小;2)螺杆挤出速度过快会导致挤出剪切速率超过临界剪切速率,从而发生熔体破裂现象,而挤出螺纹角度、螺杆与料筒的间隙也影响挤出过程的稳态剪切区间;3)挤出口型温度梯度对物料挤出尺寸和表面粗糙度有重要影响等。

3 结论

(1) LMWSBR与促进剂NS的结合界面模糊,复合相容性和尺寸均匀性较好。

(2) 相对而言,预分散硫化体系混炼胶的焦烧时间更长,加工安全性好。

(3) 预分散硫化体系混入效率更高,有利于提高混炼胶的质量稳定性。

(4) LMWNS预分散体的临界应变值增大,在低频区域其 $\lg G' - \lg \omega$ 曲线出现平台反映出网络的生成,这对预分散体抗输送破碎和储存稳定性是非常有利的。

(5) 与通常高橡胶含量复合体系或低含量高相对分子质量橡胶基体在多相体系中的作用有所区别,低含量低相对分子质量橡胶基体在多相体系中参与了低频区域粒子网络的构建。

(6) 在高频区域,LMWNS预分散体的 G' 和 η 均低于HMWNS预分散体,这对预分散体在实际剪切加工速率条件下的有效混入和分散有利。

参考文献:

- [1] 吴卫东,周彦豪,张立群. 新型芳纶浆粕短纤维补强CR复合材料结构与性能的研究[J]. 橡胶工业, 2007, 54(2): 69-75.
- [2] 樊云峰,温达. 国内外橡胶助剂进展[J]. 橡胶工业, 2003, 50(3): 180-185.
- [3] White L. Chemicals Progress Extends Elastomer Types Used in Hose Belting[J]. European Rubber Journal, 2000, 182(2): 22-25.
- [4] Hoover J W. Zinc Oxide Dispersion[P]. USA: USP 6 046 260, 2000-04-04.
- [5] 陈逢刚,乔辉. 高浓色母粒的制备及流变行为研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(4): 11-19.
- [6] 吕百龄. 世界橡胶添加剂的未来发展趋势[A]. 2005年首届全国塑料橡胶添加剂发展论坛论文集[C]. 北京: 全国化学助剂信息总站, 2005: 48-51.

- [7] Kuhn W, Baah P, Denner P, et al. Characterization of Elastomeric Materials by NMR Microscopy[J]. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1996, 6(4): 295-301.
- [8] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 25-46.
- [9] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 286-304.
- [10] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 261-364.
- [11] 宋义虎, 孙晋, 郑强, 等. 硅烷偶联剂对SiO₂补强SSBR混炼胶体系动态流变行为的影响[J]. 高分子学报, 2007, 50(2): 153-157.
- [12] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chem. and Technol., 1998, 71(3): 520-589.
- [13] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers[M]. New York: Wiley, 1980: 366-394.
- [14] Lakadawala K, Salovey R. Absorbency Properties and Electron Paramagnetic Resonance Characterization of Polymeric Carbon Black Composites[J]. Polym. Eng. Sci., 1987, 27(12): 1043-1049.
- [15] Romani F, Corrieri R, Braga V, et al. Monitoring the Chemical Crosslinking of Propylene Polymers through Rheology[J]. Polymers, 2002, 43(4): 1115-1131.
- [16] Wang M J. Filler-Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement [J]. Rubber Chem. and Technol., 1992, 65(2): 329-342.
- [17] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber[J]. Rubber Chem. and Technol., 1993, 66(2): 163-168.
- [18] 张岩梅, 翁国文, 钱春明. 多元醇对白炭黑填充NR胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2001, 48(3): 145-148.
- [19] 吴智华, 杨其. 高分子材料成型工艺学[M]. 成都: 四川大学出版社, 2010: 87-100.

收稿日期: 2015-11-05

Preparation and Characterization of Pre-Dispersed Rubber Masterbatch

SU Juqiao, TANG Dahang, LIAO Xia, YANG Qi

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The rubber masterbatch with pre-dispersed additive was prepared, and the influence of rubber and additive type, and properties of the compound with the masterbatch were investigated by SEM, ARES and GPC. The results showed that the compatibility between low molecular weight SBR (LMWSBR) and accelerator NS was good, and the dispersion of NS in the masterbatch was uniform. The masterbatch of LMWSBR and NS showed high critical strain value and a platform in $\lg G' - \lg \omega$ curve in low frequency range which indicated formation of network. It also had better flow property than the masterbatch using high molecular weight SBR (HMWSBR) and accelerator NS in high frequency range, which was good for the storage and processing of the masterbatch. The compound with pre-dispersed masterbatch had longer scorch time and better processing property.

Key words: SBR; pre-dispersed rubber masterbatch; rheological behavior; mobility; compatibility; processing property

丁腈橡胶有望迎来快速发展

中图分类号: TQ333.7 文献标志码: D

总部设在美国旧金山的市场调研机构Radiant Insights于2016年3月上旬在研究报告中预测,全球丁腈橡胶(NBR)市场有望迎来快速发展,2020年市场规模将达到26.8亿美元。

报告指出,汽车零部件(包括仪表盘、制动衬片)制造越来越多地使用NBR,从而推动这一市场发展。人们对医疗及制造业卫生和安全意识深化也将刺激NBR手套消费,因其对许多化学品和溶

剂均有高抗性。报告进一步指出,工业用和医疗用手套将是发展最快的应用领域,2014-2020年的年均增速达5.8%。亚太地区拥有众多制药和汽车制造基地,理所当然地成为NBR的最大市场。

参与全球NBR市场竞争的知名企业主要有德国朗盛集团、波兰Snythos公司、日本瑞翁化学株式会社、韩国锦湖石化公司、日本合成橡胶公司、俄罗斯西布尔控股、意大利Versalis公司和法国欧诺法公司等。

(摘自《中国化工报》, 2016-03-10)