

白炭黑水分散体质量分数对天然橡胶/白炭黑湿法混炼胶料性能的影响

边慧光, 刘 洁*, 宋凤鹏, 李海涛, 肖培光, 汪传生

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:采用湿法混炼工艺, 将4种不同质量分数的白炭黑水分散体与天然乳胶混合制备出天然橡胶/白炭黑胶料。结果表明, 当白炭黑水分散体质量分数为0.25时, 白炭黑在橡胶中的分散性较好, 混炼胶门尼粘度较低, 硫化性能较好, 硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度较大, 磨损率较小, 抗湿滑性能较好, 滚动阻力较低。

关键词:白炭黑水分散体; 天然橡胶; 湿法混炼; 质量分数; 门尼粘度; 物理性能; 滚动阻力

中图分类号:TQ332; TQ330.38⁺³ **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

湿法混炼工艺是指将炭黑和白炭黑等填料制成水分散体后加入到天然胶乳或合成胶乳中, 通过搅拌使混合液充分混合, 再经絮凝、脱水、干燥制备出橡胶/炭黑和橡胶/白炭黑母胶的方法^[1-2]。与传统干法混炼相比, 湿法混炼工艺能显著降低橡胶的混炼能耗, 降低成本, 减少粉尘污染^[3]; 改善补强填料在橡胶中的分散性, 提高硫化胶的物理性能, 从而提升产品质量。湿法混炼技术已成为目前发展前景最好、节能效果最显著的橡胶混炼工艺技术之一。

采用湿法混炼制备高性能天然橡胶/白炭黑母胶的关键技术在于白炭黑水分散体的制备和天然胶乳的预处理工作^[4]。其中白炭黑水分散体质量分数对胶料性能影响很大, 太大不利于白炭黑分散, 太小会减少白炭黑粒子与橡胶烃粒子的接触。

本工作采用球磨机^[5-6]制备不同质量分数的白炭黑水分散体, 探讨白炭黑水分散体质量分数对天然橡胶/白炭黑湿法混炼胶料性能的影响。

基金项目:山东省成果转化项目(2014CGZH0405); 山东省科技发展规划项目(2013TD16006); 山东省高等学校科技计划项目(J15LB73); 青岛市应用基础研究计划项目(16-5-1-100-jch)

作者简介:边慧光(1982—), 男, 山东菏泽人, 青岛科技大学副教授, 博士, 主要从事高分子材料加工技术与装备研究。

*通信联系人(540088303@qq.com)

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳(固形物质量分数为0.6), 泰国产品; 乙酸(分析纯), 山东莱阳双双化工有限公司产品; 白炭黑, 克罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 配方

天然胶乳(干胶计) 100, 白炭黑 60, 氧化锌 2, 硬脂酸 2, 偶联剂Si69 5, 防老剂4020 2, 硫黄 1, 促进剂D 1.3, 促进剂CZ 1.2。

1.3 主要设备和仪器

QM-QX4型全方位行星式球磨机, 南京南大仪器有限公司产品; SK-168型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; 0.3 L型密炼机, 青岛科技大学产品; QLB-400X400X2型平板硫化机, 青岛亚东橡胶机械有限公司产品; RPA2000橡胶动态加工分析仪和Disper GRADER型炭黑分散仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; MM4130C型无转子硫化仪, 高铁科技股份有限公司产品; TS2005b型拉力试验机和UM-2050型门尼粘度仪, 优肯科技股份有限公司产品; GT-7012-D型DIN磨耗机, 高铁检测仪器有限公司产品; GABOMETER-150型动态热力学分析仪(DMA), 德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

(1) 白炭黑水分散体的制备: 在不同的烧杯中加入一定量的白炭黑, 向烧杯中缓慢加入不同质

量的去离子水并搅拌,使白炭黑完全润湿,分别配成质量分数为0.20,0.25,0.30和0.35的白炭黑混合液。将白炭黑混合液倒入球磨罐中,球磨4 h,得到4种不同质量分数、分散均匀的白炭黑水分散体。

(2)天然胶乳/白炭黑混合液的制备:将预处理的液态偶联剂Si69与白炭黑水分散体通过机械搅拌混合,再加入天然胶乳,搅拌均匀,制得天然胶乳/白炭黑混合液。

(3)天然橡胶/白炭黑母胶:在天然胶乳/白炭黑混合液中加入一定量的酸并搅拌、絮凝,将凝固体进行干燥处理,制得天然橡胶/白炭黑母胶。

(4)天然橡胶/白炭黑硫化胶:母胶先在开炼机上薄通塑炼;设定好密炼机工艺参数,一次加入母胶、氧化锌、硬脂酸、防老剂4020进行混炼,排胶至开炼机上加硫黄和促进剂,下片,制得混炼胶;混炼胶停放8 h后,在平板硫化机上硫化,制得硫化胶。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表1所示。

表1 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	白炭黑水分散体质量分数			
	0.20	0.25	0.30	0.35
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	58	58	60	69
硫化仪数据(150 ℃)				
$F_L/(dN \cdot m)$	2.32	2.35	2.49	2.14
$F_{max}/(dN \cdot m)$	22.23	22.86	22.58	21.92
$F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$	19.91	20.51	20.09	19.78
t_{10}/min	1.11	1.13	1.13	1.05
t_{90}/min	10.25	9.48	10.02	10.12

从表1可以看出:不同质量分数白炭黑水分散体制备的混炼胶的门尼粘度有一定差异,但总体上,随着白炭黑水分散体质量分数的增大,混炼胶的门尼粘度增大,当白炭黑水分散体质量分数为0.20和0.25时,混炼胶表现出较优异的加工性能; t_{90} 呈先缩短后延长的趋势,这是因为白炭黑颗粒表面以极强的吸附性能吸附硫化体系中的促进剂,延缓混炼胶的硫化速度。

F_L 可表征混炼胶的流动性,其值越低,混炼胶的流动性越好,反之亦然; F_{max} 可表征硫化胶的硬

度、拉伸性能,其值越大,硫化胶的硬度越高,拉伸性能越好,反之亦然。从表1可以看出,白炭黑水分散体质量分数发生变化时,混炼胶的 F_L 和 F_{max} 变化,当白炭黑水分散体质量分数为0.25时,混炼胶的 F_L 较小和 F_{max} 最大,综合性能较好。

$F_{max} - F_L$ 在一定程度上可表征硫化胶的交联密度,其值越大,硫化胶的交联密度越大,交联网络越致密化。从表1可以看出,随白炭黑水分散体质量分数的增大,混炼胶的 $F_{max} - F_L$ 呈现出先增大后减小的趋势,白炭黑水分散体质量分数为0.25时,硫化胶的交联密度最大,主要是因为白炭黑粒子与橡胶烃粒子接触面积最大,形成较多的填料-分子链网络结构^[7]。

2.2 物理性能

硫化胶的物性能如表2所示。

表2 硫化胶的物理性能

项 目	白炭黑水分散体质量分数			
	0.20	0.25	0.30	0.35
邵尔A型硬度/度	67	69	69	70
100%定伸应力/MPa	1.91	2.45	2.42	2.09
300%定伸应力/MPa	7.22	11.08	10.18	9.31
拉伸强度/MPa	27.84	28.18	27.58	27.10
拉伸伸长率/%	653	610	606	589
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	90	132	117	87
磨损率/%	8.19	7.71	7.89	7.97

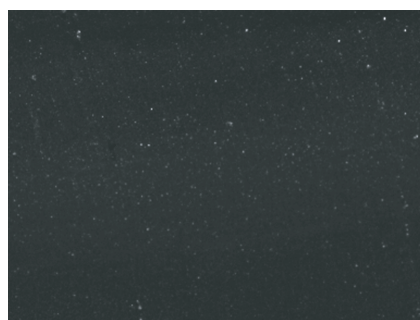
从表2可以看出,随着白炭黑水分散体质量分数的增大,硫化胶的硬度变化不大,100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均呈现先增大后减小的趋势。对于100%定伸应力,由于拉伸率较小,橡胶与填料的物理作用对硫化胶强度的影响较大,说明白炭黑水分散体质量分数为0.25时,填料与橡胶之间的物理作用较大,硫化胶表现出较大的100%定伸应力。当硫化胶继续被拉伸,橡胶与填料的物理作用被破坏,而此时硫化胶300%定伸应力和拉伸强度都较大,说明当白炭黑水分散体质量分数在0.25时,白炭黑粒子在橡胶中的分散相对均匀,在硫化胶受到外力作用时,能够有效分散和传递应力,使得硫化胶能够承受较高的应力,同时磨损率较小。

2.3 分散性

采用炭黑分散仪观察硫化胶中的白炭黑的分散性,相应的照片如图1所示。图中白色颗粒代表

白炭黑粒子聚集体。白炭黑水分散体质量分数为 0.20, 0.25, 0.30 和 0.35 时, 硫化胶的白炭黑分散等级分别为 7.9, 8.5, 8.3 和 7.8。可以得出, 随着白炭黑水分散体质量分数增大, 硫化胶的白炭黑分散等级先增大后减小。其主要原因一是白炭黑

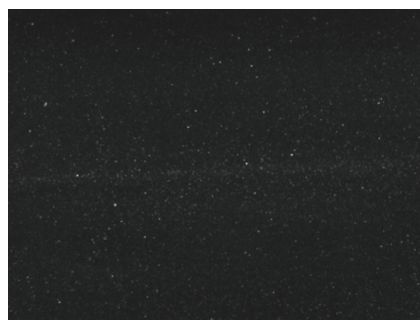
水分散体质量分数过小时, 白炭黑粒子与橡胶烃粒子接触几率很低, 一部分白炭黑粒子游离在天然胶乳中, 在脱水干燥后, 这部分白炭黑粒子移至橡胶基体表面, 导致硫化胶的白炭黑分散性差; 二是白炭黑粒子表面有很强的极性, 白炭黑水分散



(a) 白炭黑水分散体质量分数 0.20



(b) 白炭黑水分散体质量分数 0.25



(c) 白炭黑水分散体质量分数 0.30



(d) 白炭黑水分散体质量分数 0.35

图1 白炭黑在硫化胶中的分散性照片

体质量分数过大时, 过多的白炭黑粒子之间因极性相互吸引, 形成较多的白炭黑团聚体, 白炭黑分散性由此降低。综上所述, 当白炭黑水分散体质量分数为 0.25 时, 白炭黑在橡胶基体中的分散性最好。

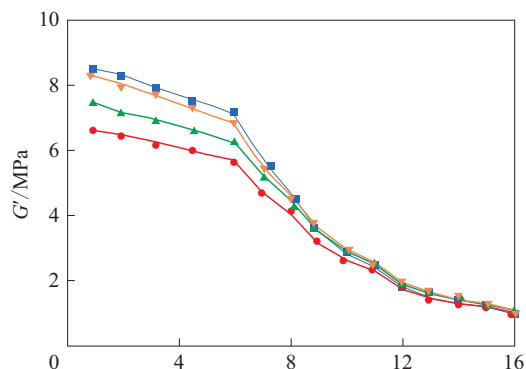
2.4 Payne效应

Payne效应^[8-9]是指胶料的剪切模量(G')随应变增大而非线性下降的一种现象, 主要受填料在橡胶基体中的分散性及填料与橡胶分子链界面结合情况等因素的影响。Payne效应越低, 填料网络结构越弱, 表明填料在橡胶基体中分散性越好, 反之亦然。

硫化胶的 G' -应变的曲线如图2所示。从图2可以看出, 不同质量分数白炭黑水分散体制备的硫化胶的初始 G' 较大, 这是因为在较低应变下, 填料网络不能被完全破坏, 因此表现出较大的模量;

随着应变的增大, G' 快速减小, 这是因为填料网络被剪切应力破坏^[10]。

从图2可以看出, 随着白炭黑水分散体质量分数的增大, 硫化胶的 $\Delta G'$ 先减小后增大, 即Payne效应先减弱后增强, 当白炭黑水分散体质量分数为



白炭黑水分散体质量分数: ■—0.20; ●—0.25; ▲—0.30; ▼—0.35。

图2 硫化胶的 G' -应变曲线

0.25时,硫化胶的Payne效应最低,填料网络结构最弱。这是因为当白炭黑水分散体质量分数过大时,白炭黑粒子容易聚集,白炭黑水分散体难分散且与天然胶乳混合不均匀;当白炭黑水分散体质量分数过小时,白炭黑粒子与天然胶乳中的橡胶烃粒子结合率降低,未与橡胶烃粒子结合的白炭黑粒子形成团聚体,促进了填料网络形成。综上所述,当白炭黑水分散体质量分数为0.25时,白炭黑分散性最好,硫化胶的均匀性和稳定性最佳。

2.5 动态力学性能

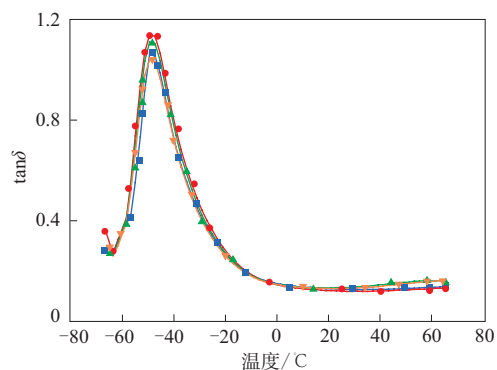
硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图3所示,局部放大曲线如图4所示。

从图3可以看出,当白炭黑水分散体质量分数为0.25时,硫化胶在玻璃化温度下的 $\tan\delta$ 值最大,说明白炭黑在橡胶基体中分散最好。分析原因,在玻璃化转变区域,橡胶的内耗主要来自橡胶分子链段之间的摩擦生热^[11],而在低温下填料网络很难被破坏,填料分散越好,填料网络结构越弱,吸留在填料网络的橡胶分子链越少。因此,填料网络越弱,对橡胶分子链的限制作用越小,使得更多的橡胶分子链段松弛,橡胶分子链之间的摩擦生热也就越大,内耗越高, $\tan\delta$ 越大,从而 $\tan\delta$ 峰值越大。

0℃时的 $\tan\delta$ 表征轮胎的抗湿滑性能,60℃时的 $\tan\delta$ 表征硫化胶的滚动阻力。从图4可以看出:白炭黑水分散体质量分数为0.20时硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 最大,其次是白炭黑水分散体质量分数为0.25时的硫化胶,说明水分散体质量分数为0.20时的硫化胶抗湿滑性能最好,其次是水分散体质量分数为0.25时的硫化胶;水分散体质量分数为0.30时硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 最小,说明白炭黑水分散体质量分数为0.30时硫化胶的抗湿滑性最差;白炭黑水分散体质量分数为0.25时的硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 最小,说明水分散体质量分数为0.25的硫化胶滚动阻力最低。综上所述,当白炭黑水分散体质量分数为0.25时,硫化胶的动态力学性能最优。

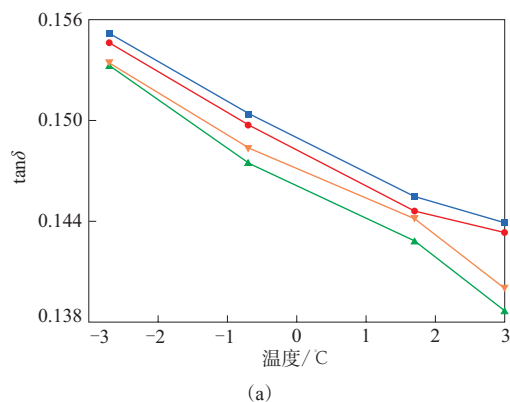
3 结论

随白炭黑水分散体质量分数的变化,天然橡胶/白炭黑湿法混炼胶料性能呈现出不同的差异,

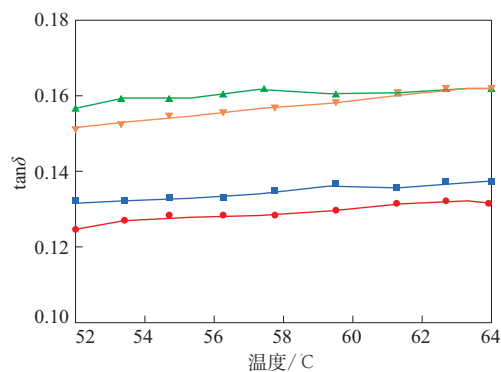


注同图2。

图3 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线



(a)



(b)

注同图2。

图4 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度局部放大曲线

白炭黑水分散体质量分数过小或过大都不能使白炭黑在天然橡胶基体中达到理想的分散效果;当白炭黑水分散体质量分数为0.25时,白炭黑在橡胶基体中分散性最好,制得的混炼胶门尼粘度较低,硫化性能较好,硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度较大,磨损率较小,抗湿滑性能较好,滚动阻力较低。

参考文献:

- [1] 陈毅敏. 国内天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术发展的现状[A]. 中国化工学会橡塑产品绿色制造专业委员会技术论坛. 杭州:2016:171-190.
- [2] 许春华. 中国橡胶工业原材料和工艺技术的绿色化进展[A]. 中国橡胶年会. 青岛:2012:181-189.
- [3] Wang M J, Wang T, Wong Y L, et al. NR/Carbon Black Masterbatch Produced with Continuous Liquid Phase Mixing[J]. Kautschuk Und Gummi Kunststoffe, 2001, 55 (7) :388-396.
- [4] 杨青, 麦千里. 白炭黑/NR湿法混炼胶制备工艺及其性能初探[J]. 中国橡胶, 2014, 30 (23) :36-42.
- [5] 颜景平, 易红, 史金飞, 等. 行星式球磨机研制及其节能机理[J]. 东南大学学报, 2008, 38 (1) :27-31.
- [6] 李利, 肖培光, 吴浩, 等. 白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (5) :543-547.
- [7] 刘大晨, 汤琦, 刘策, 等. 白炭黑/天然橡胶湿法混炼共沉胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (4) :379-384.
- [8] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6 (19) :57-63.
- [9] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44 (2) :440-478.
- [10] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71 (3) :520-589.
- [11] Robertson C G, Lin C J, Rackaitis M, et al. Influence of Particle Size and Polymer-Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers[J]. Macromolecules, 2008, 41 (7) :2727-2731.

收稿日期:2018-08-20

Effect of Mass Fraction of Silica Slurry on Properties of Natural Rubber/ Silica Wet Mixing Compound

BIAN Huiguang, LIU Jie, SONG Fengpeng, LI Haitao, XIAO Peiguang, WANG Chuansheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The natural rubber/silica compound was prepared by wet mixing process for four different mass fractions of silica slurry with natural latex respectively. The results showed that, when the mass fraction of silica slurry was 0.25, the dispersibility of silica in rubber was better, the Mooney viscosity of the compound was lower, the curing properties were better, the modulus at definite elongation, tensile strength and tear strength of the vulcanizate were larger, the abrasion was smaller, the wet skid resistance was better, the rolling resistance was lower.

Key words: silica slurry; nature rubber; wet mixing; mass fraction; Mooney viscosity; physical property; rolling resistance