

用RPA2000橡胶加工分析仪研究胶料硫化过程中填料的聚集程度

张琳^{1,2}, 王玉海^{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:用RPA2000橡胶加工分析仪研究胶料(丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶)硫化过程中填料的聚集程度。结果表明:随着转矩提高,硫化过程中不同配方胶料动态力学性能[储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)]之间的差异增大;随着防焦剂用量增大,促进剂CZ胶料的焦烧时间延长, $\Delta G'$ 增大,填料聚集程度提高, $\tan\delta$ 随应变增大的增幅增大;迟效型促进剂DZ胶料的焦烧时间较长,硫化速度较慢,在硫化过程中填料聚集时间较长,聚集程度较高,在大应变下 $\tan\delta$ 较大;在硫化过程中填料的聚集效应发生在焦烧期和热硫化初期,在保证胶料加工安全性能下,应尽量缩短设计的配方胶料的焦烧时间,提高硫化速度,以降低填料聚集程度。

关键词:橡胶加工分析仪;填料;聚集;硫化;Payne效应;储能模量;损耗模量;损耗因子

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ330.6⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)06-13-09

填料在胶料中的分散性能在一定程度上影响着橡胶制品的性能,尤其对轮胎而言,填料在胶料中的分散性能与其耐磨性能关系密切^[1-3]。国内外学者对填料-橡胶和填料-填料相互作用对胶料性能的影响进行了深入研究^[4-11]。

本工作采用RPA2000橡胶加工分析仪研究胶料硫化过程中填料的聚集程度,并对其影响因素进行分析,为降低填料聚集程度提供思路。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1712(充油量为37.5份);顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石化公司产品。炭黑N134,上海卡博特化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

2.5 L密炼机,捷克Buzuluk公司产品; $\Phi 160$ mm \times 320 mm双辊开炼机,上海轻工机械技术研究产品;MV2000型门尼粘度仪、MDR3000型硫化

作者简介:张琳(1984—),男,山东临朐人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶/填料性能研究和轮胎配方设计工作。

表1 试验配方

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
SBR1712	96.3	96.3	96.3	96.3
BR9000	30	30	30	30
炭黑N134	70	70	70	70
氧化锌	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2
防老剂4020	2	2	2	2
防护蜡	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂CZ	1.4	1.4	1.4	0
促进剂DZ	0	0	0	1.4
防焦剂CTP	0.2	0.4	0.6	0.2

仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分3段进行。一段和二段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一段混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 2/3炭黑 $\xrightarrow{80 \text{ s}}$ 1/3炭黑 $\xrightarrow{130 \text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{200 \text{ s}}$ 排胶。二段混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 小料 $\xrightarrow{80 \text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{160 \text{ s}}$ 排胶。

终炼在开炼机上进行,混炼工艺为:二段混炼胶 \rightarrow 硫黄、促进剂和防焦剂 \rightarrow 清扫 \rightarrow 薄通 \rightarrow 打三角包 \rightarrow 下片。

1.5 性能测试

胶料动态力学性能测试:采用RPA2000橡胶

加工分析仪进行应变扫描,频率为10 Hz,应变为0.1%~100%。

胶料其他性能测试按照相应国家标准进行。

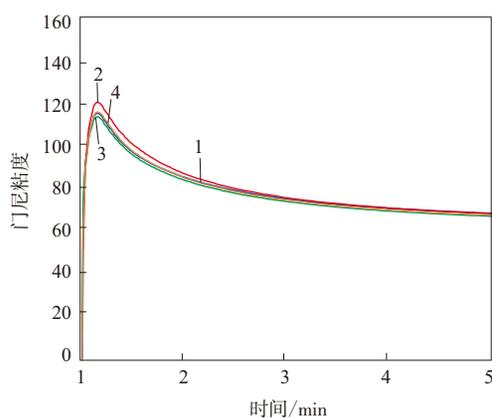
2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

胶料的门尼粘度[ML(1+4)100℃]曲线见图1。从图1可以看出,1[#]—4[#]配方胶料的门尼粘度曲线几乎重合,说明其门尼粘度非常接近。对一定聚合物-填料体系,填料聚结体在聚合物基体中的分散性能在絮凝动力学中起重要作用。聚结体扩散系数取决于聚合物粘度和聚结体尺寸^[12]。由于4个配方胶料的门尼粘度相当,可以排除硫化过程中胶料初始门尼粘度对填料聚集效应的影响。

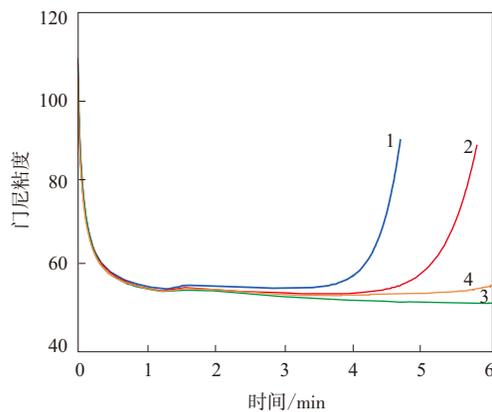
2.2 门尼焦烧时间

胶料的门尼焦烧时间曲线(125℃)见图2。从



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#]。

图1 胶料的门尼粘度曲线



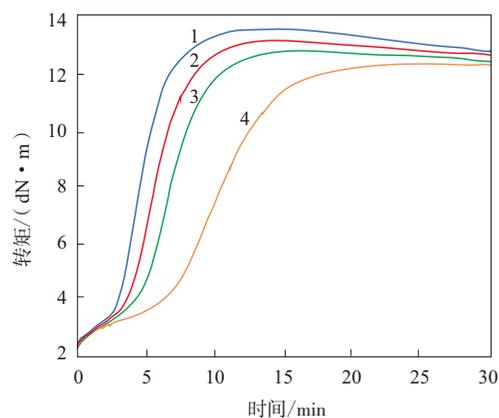
注同图1。

图2 胶料的门尼焦烧时间曲线

图2可以看出:促进剂CZ胶料(1[#]—3[#]配方胶料)的门尼焦烧时间随着防焦剂CTP用量增大而延长;由于促进剂DZ为迟效型促进剂,因而促进剂DZ胶料(4[#]配方胶料)的门尼焦烧时间较长。

2.3 硫化特性

胶料的硫化特性曲线(165℃)如图3所示。从图3可以看出,1[#]—4[#]配方胶料达到最大扭矩的时间顺序延长,这是由于1[#]—3[#]配方胶料的防焦剂用量逐渐增大,胶料的焦烧时间延长,4[#]配方胶料添加的促进剂DZ为迟效型促进剂,胶料的抗焦烧性能强。从图3还可以看出,当扭矩达到4 dN·m时,4个配方胶料均从焦烧期进入热硫化期。



注同图1。

图3 胶料的硫化曲线

2.4 动态力学性能

2.4.1 不同胶料在不同转矩和不同硫化时间下的动态力学性能

2.4.1.1 不同转矩

在RPA2000橡胶加工分析仪老化模式下对胶料进行硫化。老化模式下模腔不转动,可以避免硫化模式下剪切变形对填料形态的影响;老化模式还能更好地模拟实际硫化过程中的胶料流动与填料运动情况。在老化模式下(温度为165℃),胶料达到不同转矩时的硫化时间如表2所示。

表2 胶料达到不同转矩时的硫化时间

转矩/(dN·m)	硫化时间/min			
	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
4	3.07	3.58	4.00	5.70
6	4.08	4.93	5.96	8.80
8	4.65	5.75	6.80	10.50
10	5.53	6.75	8.10	12.50

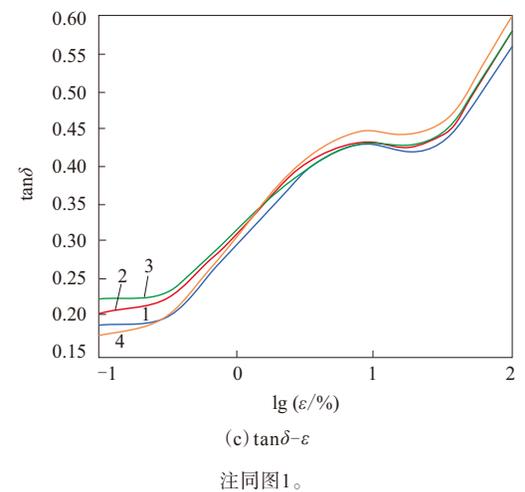
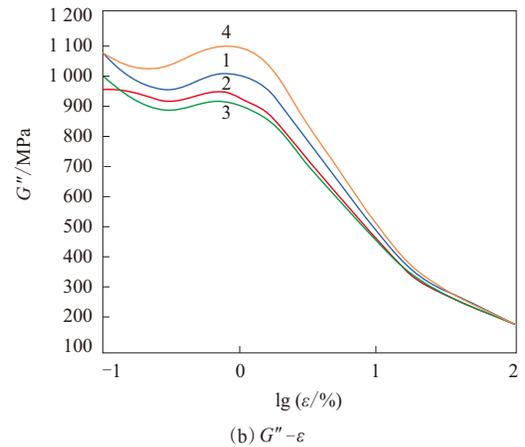
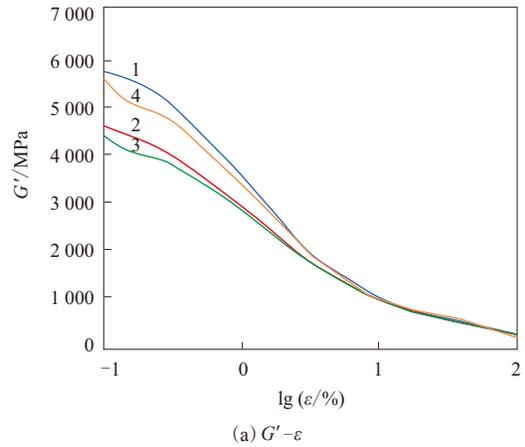
用RPA2000橡胶加工分析仪对达到不同转矩(4, 6, 8, 10 dN·m)的胶料进行应变扫描(温度为60 °C, 频率为10 Hz), 得到胶料的动态力学性能[储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)]与应变(ε)的关系。

胶料动态力学性能(转矩为4 dN·m)见图4。随着应变增大, G' 呈现典型非线性降低的现象称为Payne效应^[11,13-14]。对于不同用量填料胶料,Payne效应随填料用量增大而增大;对于相同用量填料胶料,Payne效应主要受橡胶基体中填料网络的影响^[12]。G. G. A. Böhm等^[15]用 $\Delta G'$ ($\Delta G' = G'_{\max} - G'_{\min}$)作为填料聚集程度的度量。 $\Delta G'$ 越大,填料聚集程度越高,Payne效应越大; $\Delta G'$ 越小,填料聚集程度越低,Payne效应越小。

从图4(a)可以看出,4#配方胶料的 $\Delta G'$ 较大,这说明转矩为4 dN·m时,4#配方胶料填料的聚集程度较高,填料网络化结构较强。

与 G' 随着应变增大单纯降低不同, G'' 随着应变增大达到最大值后迅速降低。A.R.Payne^[11]认为,在动态应变中,胶料的能量损耗主要由填料网络的打破与重建造成。从图4(b)可以看出,4#配方胶料的 G'' 在整个形变过程中都较高,这也说明转矩为4 dN·m时,4#配方胶料中填料聚集程度相对较高。

$\tan\delta$ 为 G'' 与 G' 的比值。在动态应变过程中, G' 主要与填料网络结构降低程度有关,而 G'' 主要与填料网络结构的打破与重建有关。因此,决定 $\tan\delta$ 的主要因素是填料网络结构的状态,即在动态应变过程中,打破与重建的填料网络与保持不变的填料网络的比例(以下简称为填料网络变化比)^[13]。在小应变下,填料聚集而包裹的橡胶还没有释放出来,未发生能量损耗,橡胶在填料网络中的比例假性降低,胶料的 $\tan\delta$ 减小;在大应变下,包裹的橡胶释放出来,发生能量损耗,使胶料的 $\tan\delta$ 增大。从图4(c)可以看出,4#配方胶料的 $\tan\delta$ 在小应变下较小,大应变下较大。这是因为转矩在达到4 dN·m时,4#配方胶料由于填料聚集而包裹的橡胶最多,在小应变下,4#配方胶料有更多的包裹橡胶未发生能量损耗,使 $\tan\delta$ 较小;在大应变下,4#配方胶料由于填料网络打破而释放的包裹橡胶较多,填料网络变化比较大,因此 $\tan\delta$ 较大。



注同图1。

图4 胶料的动态力学性能(转矩为4 dN·m)

胶料的动态力学性能(转矩为6 dN·m)见图5。从图5(a)可以看出,1#配方胶料的 $\Delta G'$ 较小,其Payne效应较弱,填料聚集程度较低。从图5(b)也可以看出,1#配方胶料的 G'' 较低,这验证了1#配方胶料的填料聚集程度较低,说明其填料网络化结

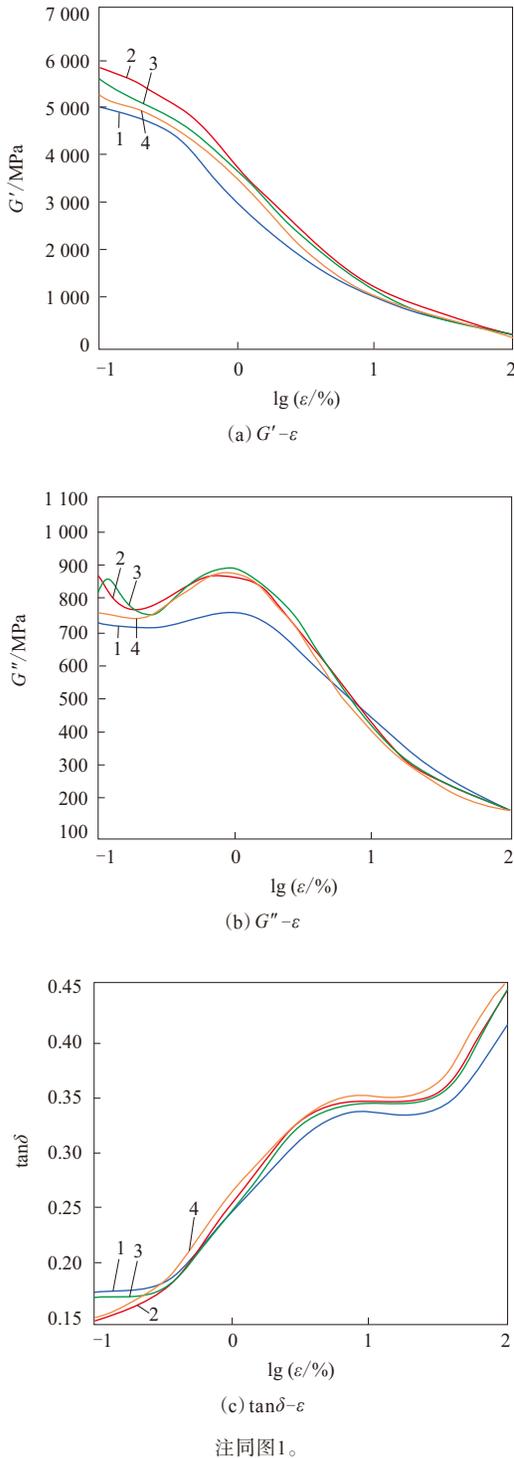


图5 胶料的动态力学性能(转矩为6 dN·m)

构较弱。从图5(c)可以看出,在小应变下,1[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 较大,在大应变下较小。这说明在达到转矩6 dN·m的过程中,1[#]配方胶料的填料聚集程度较低,填料聚集而包覆的橡胶较少,实际参与小应变的橡胶较多,导致 $\tan\delta$ 增大。而随着应变增大,

填料网络结构打开,释放包覆橡胶,由于1[#]配方胶料包覆橡胶释放量较小,发生能量损耗的橡胶较少,即填料网络变化比较小,因此 $\tan\delta$ 较小。

胶料的动态力学性能(转矩为8 dN·m)见图6。随着硫化程度提高,1[#]—4[#]配方胶料的 G' , G'' 和

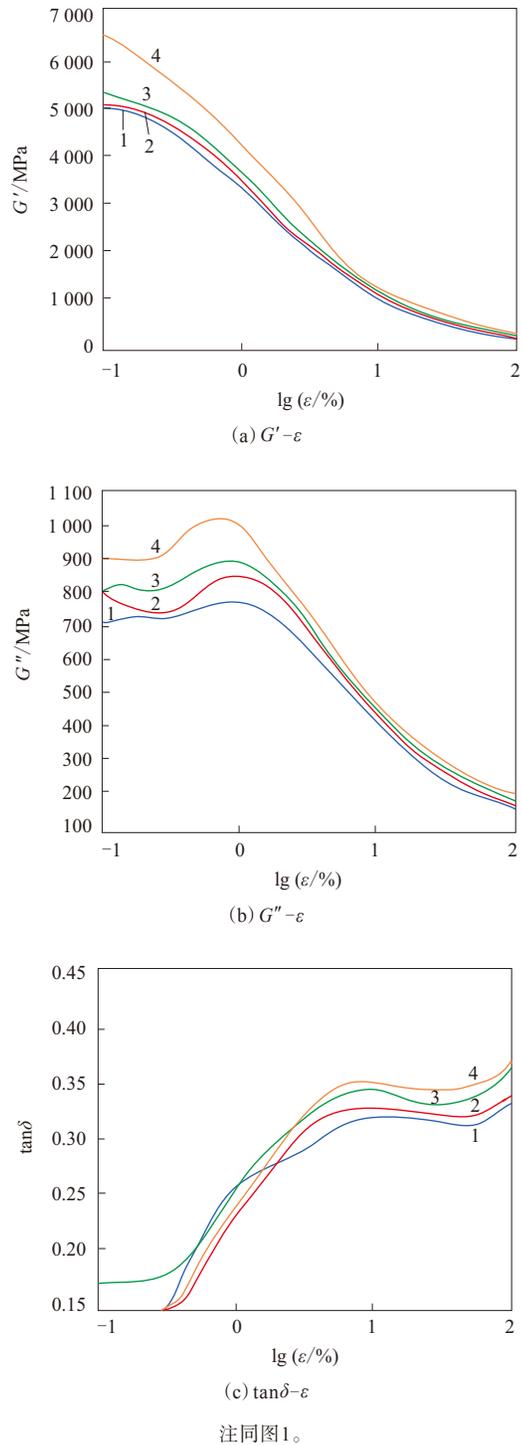


图6 胶料的动态力学性能(转矩为8 dN·m)

$\tan\delta$ 与应变关系的差异更明显。从图6(a)和(b)可以看出,在相同形变下,1[#]—4[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 和 G'' 均顺序增大,这说明1[#]—4[#]配方胶料的Payne效应顺序增大。图6(c)也清晰地显示出整个形变过程中胶料的能量损耗情况,与图5(c)相似,在小应变下,1[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 较大,在大应变下较小;在小应变下,4[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 较小,在大应变下较大。

胶料的动态力学性能(转矩为10 dN·m)见图7。当转矩达到10 dN·m时,胶料的 G' , G'' 和 $\tan\delta$ 与应变的关系十分清晰。从图7可以看出:在相同应变下,1[#]—4[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 和 G'' 顺序增大;在小应变下,1[#]—4[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 顺序减小;在大应变下,1[#]—4[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 顺序增大。这更明确地说明,在1[#]—4[#]配方胶料中填料的聚集程度顺序提高;在应变增大过程中,1[#]—4[#]配方胶料的填料网络变化比顺序增大。

从图7还可以看出,2[#]和3[#]配方胶料的曲线几乎重合,1[#]和4[#]曲线明显远离2[#]和3[#]配方胶料曲线。从图3可以看出:1[#]—3[#]配方胶料仅焦烧时间不同,在热硫化期的硫化速度基本相当;4[#]配方胶料的焦烧时间明显较长,且在热硫化期的硫化速度较慢。由此推测,胶料的焦烧时间和硫化速度会影响填料聚集,焦烧期和热硫化前期是填料聚集最严重的两个阶段。

2.4.1.2 不同硫化时间

为验证以上结论,在老化模式下,将胶料在165℃下分别硫化不同时间(8,10和20 min),然后进行应变扫描(温度为60℃,频率为10 Hz)。

胶料的动态力学性能(硫化时间为8 min)见图8。从图8可以看出,4[#]配方胶料的 $\Delta G'$, G'' 和 $\tan\delta$ 都较大。从图3可以看出,硫化时间为8 min时,1[#]—3[#]配方胶料已进入热硫化末期,而4[#]配方胶料刚进入热硫化初期。

胶料的动态力学性能(硫化时间为10 min)见图9。从图9可以看出,随着硫化程度提高,4[#]配方胶料的 $\Delta G'$, G'' 和 $\tan\delta$ 仍较大,但与其他3种胶料之间的差异缩小。从图3可以看出,硫化时间为10 min时,4[#]配方胶料仍未达到硫化平坦期,这说明在不同硫化程度下对比各胶料的 G' , G'' 和 $\tan\delta$ 与应变的关系是不太合理的,这也证明了在相同转矩下对比胶料的动态力学性能是相对客观的。

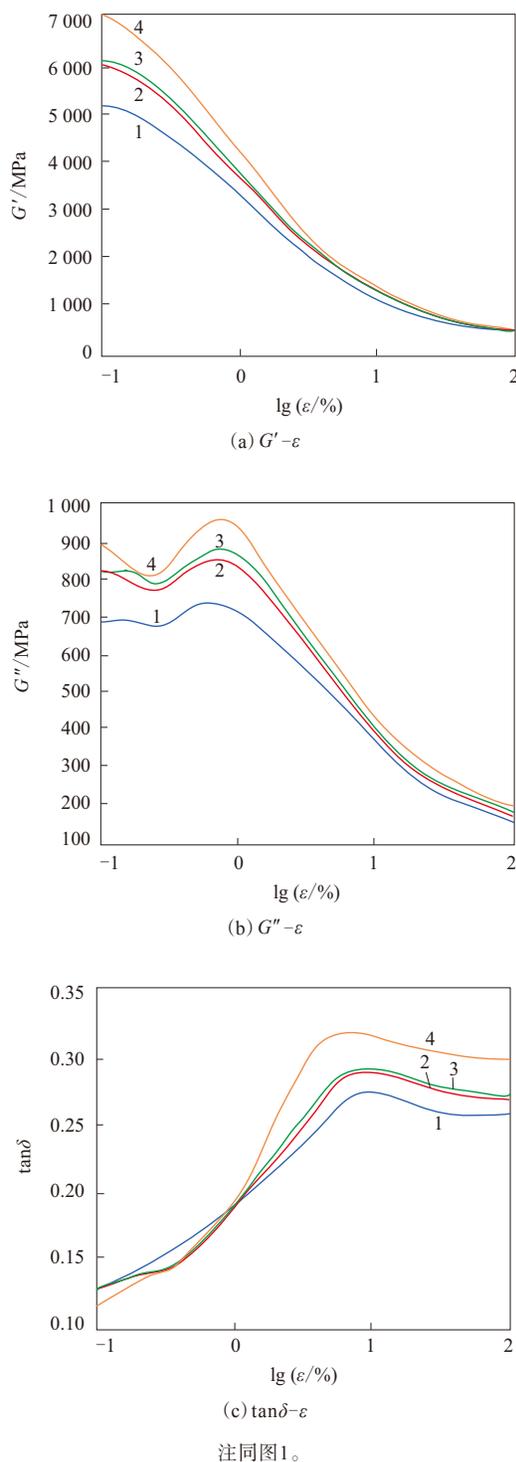
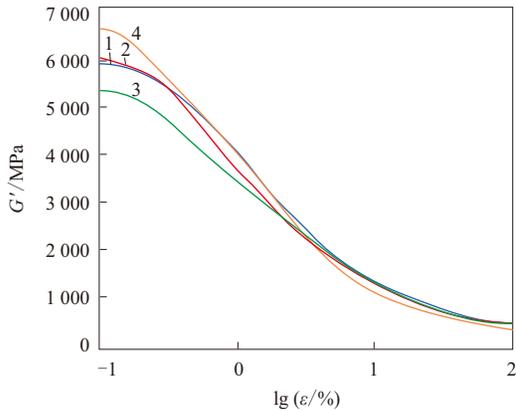
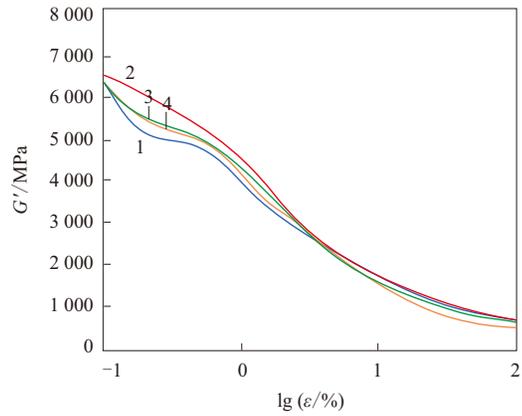


图7 胶料的动态力学性能(转矩为10 dN·m)

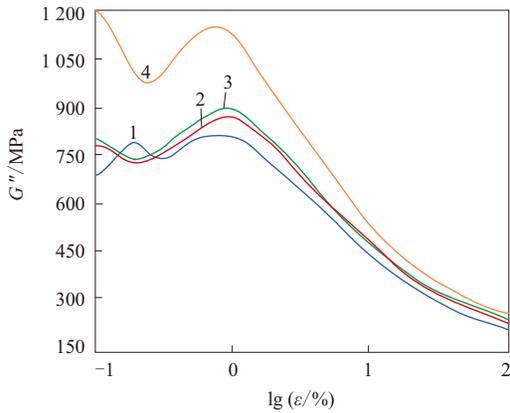
胶料的动态力学性能(硫化时间为20 min)见图10。从图3可以看出,当硫化时间延长至20 min时,1[#]—4[#]配方胶料都已到达硫化平坦期,1[#]配方胶料已有轻微返原现象,这从图10也可以反映出来。从图10(c)可以看出,4[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 在大



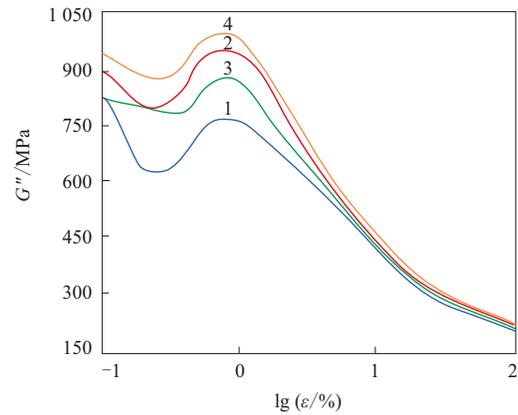
(a) $G' - \varepsilon$



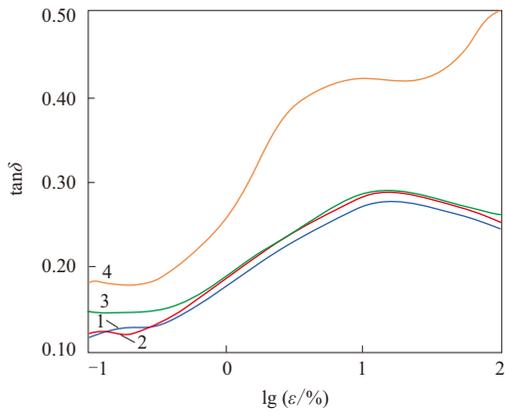
(a) $G' - \varepsilon$



(b) $G'' - \varepsilon$

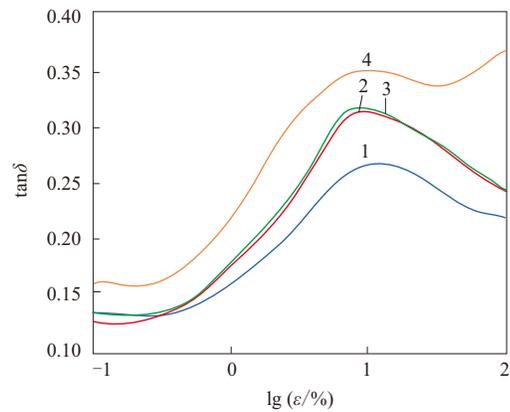


(b) $G'' - \varepsilon$



(c) $\tan\delta - \varepsilon$

注同图1。



(c) $\tan\delta - \varepsilon$

注同图1。

图8 胶料的动态力学性能(硫化时间为8 min)

应变下较大,这说明4#配方胶料中的填料网络在动态应变过程中填料网络变化比较大,即4#配方胶料的填料聚集程度较高。

2.4.2 相同胶料在不同转矩下的动态力学性能

针对1#配方胶料(焦烧时间短,硫化速度快)

图9 胶料的动态力学性能(硫化时间为10 min)

和4#配方胶料(焦烧时间长,硫化速度慢),用RPA2000橡胶加工分析仪对达到不同转矩(4,6,8,10 dN·m)时的胶料进行应变扫描(温度为60℃,频率为10 Hz),得到胶料的动态力学性能。

转矩4,6,8,10 dN·m基本对应胶料硫化过

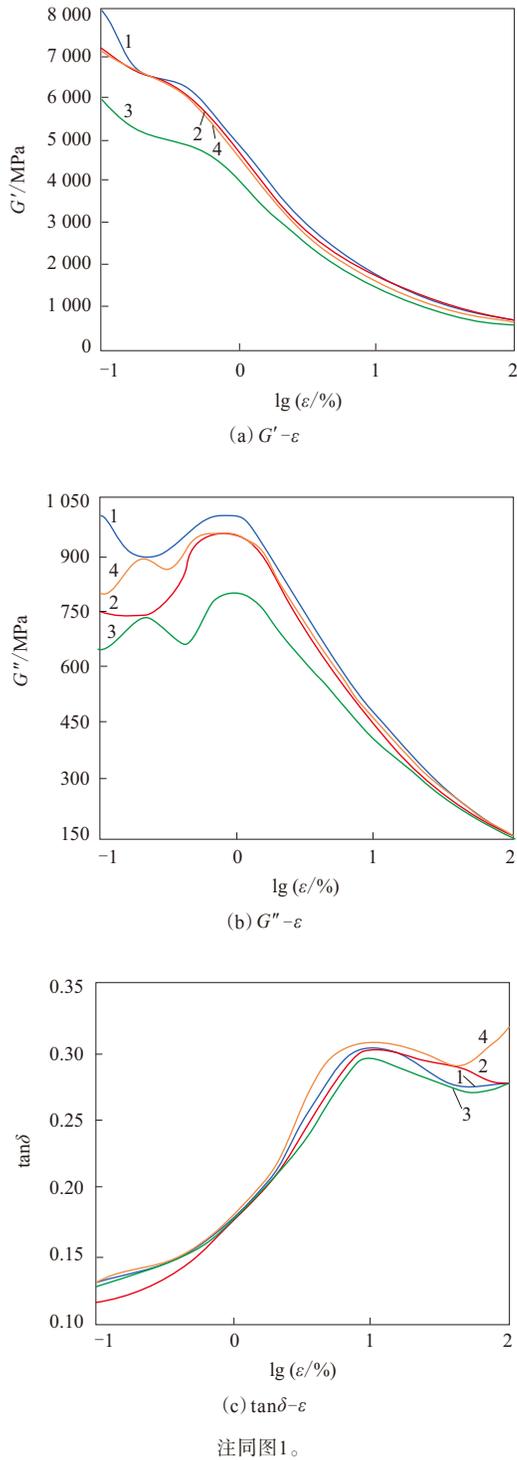
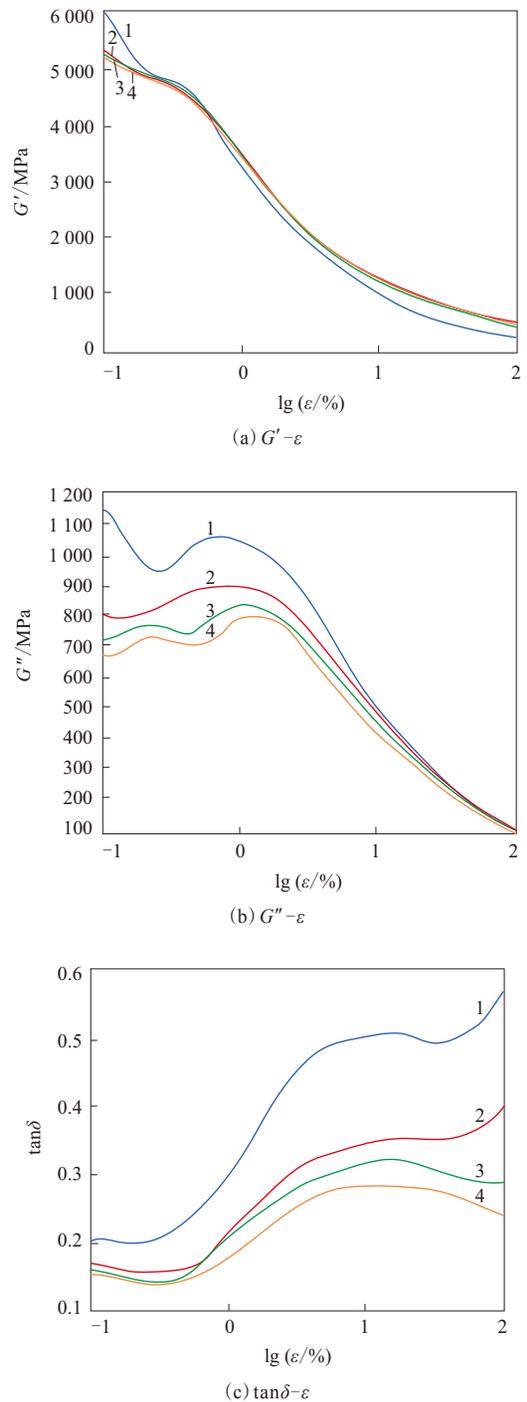


图10 胶料的动态力学性能(硫化时间为20 min)
程的4个阶段:焦烧末期,热硫化初期,热硫化中期和热硫化末期。这样可以清晰地分析每个硫化阶段的差异,以便定性推断每个硫化阶段填料的聚集程度。

1[#]和4[#]配方胶料的动态力学性能分别如图11

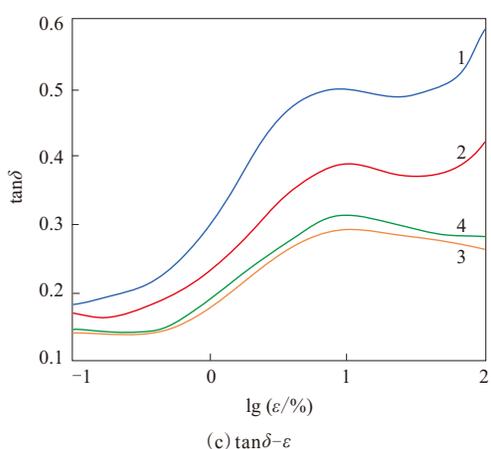
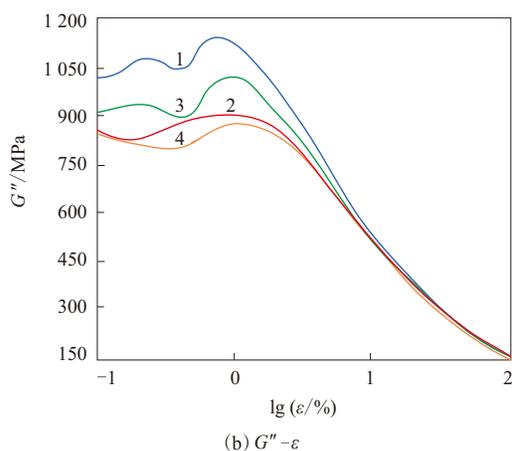
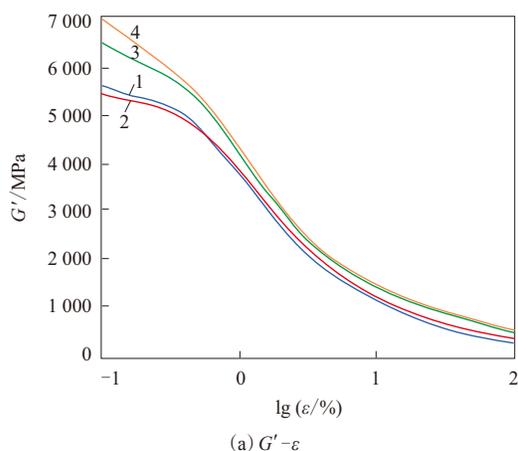
和12所示。从图11可以看出,1[#]配方胶料的 $\Delta G'$, G'' 和 $\tan\delta$ 在转矩为6, 8, 10 dN·m时均比较接近, 分别与转矩为4 dN·m时的 $\Delta G'$, G'' 和 $\tan\delta$ 差异明显。

从图12可以看出,与1[#]配方胶料相比,4[#]配方



转矩(dN·m): 1—4; 2—6; 3—8; 4—10。

图11 1[#]配方胶料的动态力学性能



注同图11。

图12 4[#]配方胶料的动态力学性能

胶料的 $G' - \varepsilon$ 曲线明显不同,其在转矩为6,8和10 $\text{dN} \cdot \text{m}$ 时曲线间距较大,这个可以用在硫化过程中填料发生聚集的时间长短来解释。4[#]配方胶料的焦烧时间长,硫化速度慢,这样从焦烧期进入热

硫化期时,胶料的硫化速度较慢,转矩提高也较慢,使填料聚集的时间延长,造成填料聚集程度较高,因此随着转矩提高,4[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 总体提高。

3 结论

(1)随着转矩提高,硫化过程中不同配方胶料动态力学性能(G' 、 G'' 和 $\tan\delta$)之间的差异增大。

(2)随着防焦剂用量增大,添加促进剂CZ的1[#]—3[#]配方胶料焦烧时间延长,在硫化过程中 $\Delta G'$ 增大,填料聚集程度提高,在应变增大过程中,填料网络变化比增大, $\tan\delta$ 增幅增大。

(3)添加迟效型促进剂DZ的4[#]配方胶料焦烧时间较长,硫化速度较慢,因此其在硫化过程中填料聚集时间较长,聚集程度较高,在大应变下 $\tan\delta$ 较大。

(4)在硫化过程中,填料的聚集效应不仅发生在焦烧期,在热硫化初期同样存在。因此,在保证胶料加工安全性能的前提下,应尽量缩短设计的配方胶料焦烧时间,提高硫化速度,以降低填料聚集程度。

参考文献:

- [1] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27(10): 579-584.
- [2] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响(续一)[J]. 轮胎工业, 2007, 27(11): 648-656.
- [3] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响(续完)[J]. 轮胎工业, 2007, 27(12): 712-720.
- [4] Wang M J, Wolff S, Donnet J B. Filler-Elastomer Interactions. Part I. Silica Surface Energies and Interactions with Model Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(4): 559-576.
- [5] Wang M J, Wolff S, Donnet J B. Filler-Elastomer Interactions. Part II. Carbon Black Surface Energies and Interactions with Elastomer Analogs[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(5): 714-736.
- [6] Wolff S, Wang M J. Filler-Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomers Reinforcement[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(2): 329-342.
- [7] Wang M J, Wolff S. Filler-Elastomer Interactions. Part V. Investigation of the Surface Energies of Silane-modified Silicas[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(4): 715-735.
- [8] Wang M J, Wolff S. Filler-Elastomer Interactions. Part VI. Characterization of Carbon Black by Inverse Gas Chromatography at

- Finite Concentration[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65 (5): 890-907.
- [9] Wang M J, Wolff S, Tan E H. Filler-Elastomer Interactions. Part VIII. The Role of the Distance between Filler Aggregates in the Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (2): 178-195.
- [10] Tan E H, Wolff S, Haddeman M, et al. Filler-Elastomer Interactions. Part IX. Performance of Silicas in Polar Elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (4): 594-604.
- [11] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6 (19): 53-57.
- [12] 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.
- [13] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72 (2): 430-448.
- [14] Lion A, Kardelky C, Haupt P. On the Frequency and Amplitude Dependence of the Payne Effect: Theory and Experiments[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76 (2): 533-547.
- [15] Böhm G G A, Nguyen M N. Flocculation of Carbon Black in Filled Rubber Compounds. I. Flocculation Occurring in Unvulcanized Compounds during Annealing at Elevated Temperatures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 55 (7): 1041-1050.

收稿日期: 2016-12-05

Study on Filler Aggregation of Rubber Compound during Curing Process by RPA2000 Rubber Processing Analyzer

ZHANG Lin^{1,2}, WANG Yuhai^{1,2}, LIU Zhen^{1,2}

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

Abstract: The filler aggregation during the vulcanization process of rubber compound (styrene-butadiene rubber/butadiene rubber blend) was studied with RPA2000 rubber processing analyzer. The results showed that the difference between the dynamic mechanical properties [storage modulus (G'), loss modulus (G'') and loss factor ($\tan\delta$)] of different formulations compound increased with the increase of the torque. With increase of the amount of scorch retarder, the scorch time of the compound with accelerator CZ was prolonged, $\Delta G'$ increased, the degree of filler network increased, and $\tan\delta$ increased with the increase of strain. The scorch time of accelerator DZ compound was long and curing rate was low, therefore the time for filler aggregation during curing process was long and the degree of filler aggregation was high, and the $\tan\delta$ value was high under large strain. It was found that the filler aggregation occurred mostly during the scorch period and initial curing stage. In order to reduce the filler aggregation, the compound formulation was designed to have short scorch time and fast curing speed as long as it possessed good processing safety property.

Key words: rubber processing analyzer; filler; aggregation; vulcanization; Payne effect; storage modulus; loss modulus; loss factor

大陆轮胎公司合肥工厂进行第3阶段扩能

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

大陆轮胎公司日前宣布对其合肥工厂进行第3阶段扩能。项目总投资额约为2.5亿美元,将使该工厂的轮胎年生产能力从目前的800万条提高到2019年的1 400万条。扩能后,合肥工厂员工将达到2 700名,几乎是目前员工人数的近两倍。

合肥轮胎工厂是大陆轮胎公司在中国的第1家工厂。自2011年以来,大陆轮胎公司有计划地

提升合肥工厂的生产能力,总投资额达到5.7亿美元。大陆轮胎公司于2015年在合肥工厂建设了研发测试中心,于2016年建设了亚太地区首个培训中心。这些措施为大陆轮胎公司在亚太地区的发展计划奠定了坚实的基础。此次扩能有助于大陆轮胎公司进一步巩固和增强其在亚太和中国市场的竞争力,提升销售业绩,同时也再次表明了大陆轮胎公司的信心和对中国市场的承诺。

(钱伯章)