

胶料组分对填料分散性的影响

徐艺,李威,许秋焕,董凌波

(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

摘要:研究胶料中组分对填料分散性的影响。结果表明:普通白炭黑胶料加入配合剂或硅烷偶联剂后有利于填料的分散;高分散性白炭黑的分散性优于普通白炭黑;硅烷偶联剂对无配合剂胶料中的填料分散起促进作用,且对普通白炭黑的促进作用高于高分散性白炭黑;高分散性白炭黑比表面积较大的分散性较差;氧化锌和硬脂酸对胶料中的填料分散起促进作用;炭黑分散性优于白炭黑。

关键词:胶料;组分;填料;Payne效应;分散性

中图分类号:TQ330.7⁺2;TQ330.38

文献标志码:B

文章编号:2095-5448(2019)10-0579-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.10.0579

在混炼过程中,生胶和各种配合剂的混合与分散,特别是填料的分散对胶料的加工性能影响很大。封闭于填料网络中的橡胶会失去部分弹性体特征,就应力-应变性能而言,其行为基本与填料类似。因此,在填料聚集时,填料有效体积大幅增大,而主要由填料有效浓度决定的胶料模量也随之增大。应变增大后,填料网络被破坏,将封闭其中的橡胶释放出来,使填料-填料有效体积和胶料模量下降^[1]。由于填料间物理作用力的破坏,填充橡胶的动态模量随应变的增大而急剧下降的现象称为Payne效应^[2],它可以用于评价填料的聚集程度,低应变与高应变下的胶料弹性模量差值($\Delta G'$)越小,Payne效应越弱,填料的分散性越好。

本工作采用RPA2000橡胶加工分析仪研究胶料组分对填料分散性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),1[#]烟胶片,印度尼西亚产品;白炭黑,牌号LK975,山东联科新材料科技股份有限公司产品;高分散性白炭黑,牌号1115MP和1165MP,索尔维化工(上海)有限公司产品;炭黑,工业参比炭黑。

作者简介:徐艺(1987—),女,山东临沂人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎材料的测试研究工作。

E-mail:xuyi@triangle.com.cn

1.2 配方

各胶料配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

GK-5E型密炼机,德国克虏伯公司产品;LOH-9000型开炼机,泰国Labtech公司产品;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

胶料于密炼机中混炼,投料顺序为NR、配合剂、白炭黑和硅烷偶联剂,在开炼机上下片。

1.5 测试分析

采用RPA2000应变扫描模式进行胶料中填料的分散性分析。扫描频率分析条件如下:温度 100℃,应变范围 0.7%~100%,扫描频率 1,1.7和2.5 Hz;温度分析条件如下:扫描频率 1 Hz,应变范围 0.7%~100%,温度 50,60,80,100和120℃;应变分析条件如下:扫描频率 1 Hz,温度 100℃,应变范围 0.7%~100%和 0.7%~50%。

以两种胶料的 $\Delta G'$ 变化率分析不同组分对两种胶料中填料分散性的影响程度。以胶料A和胶料B的 $\Delta G'$ 变化率($\Delta G'_{A,B}$)分析为例, $\Delta G'_{A,B} = (\Delta G'_A - \Delta G'_B) / \Delta G'_A \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 应变扫描条件确定

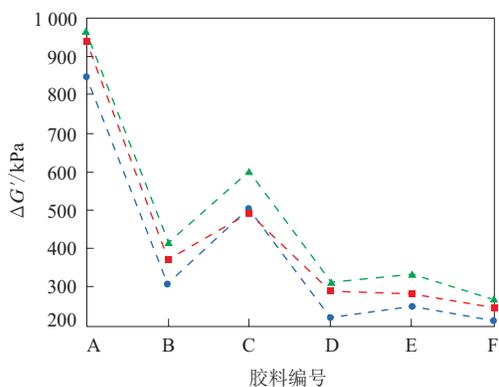
2.1.1 扫描频率

不同扫描频率测试得到各胶料的 $\Delta G'$ 如图1

表1 胶料配方

组 分	配方编号										
	A	A ₁	A ₂	B	C	C ₁	D	E	F	F ₁	F ₂
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
白炭黑	50	30	0	50	0	0	0	50	50	50	50
炭黑	0	20	50	0	0	0	0	0	0	0	0
高散性白炭黑1115MP	0	0	0	0	50	0	50	0	0	0	0
高散性白炭黑1165MP	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
硅烷偶联剂	0	0	0	10	0	0	10	0	10	10	10
配合剂	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1 ¹⁾	1 ²⁾

注:1)无氧化锌;2)无硬脂酸。



扫描频率/Hz: ●—1; ■—1.7; ▲—2.5。

图1 不同扫描频率下各胶料的ΔG'变化趋势

所示。由图1可见,不同扫描频率下各胶料中填料分散性的变化趋势一致,其中胶料A的ΔG'最大,填料分散性最差,胶料D和F的ΔG'较小,填料分散性较好。

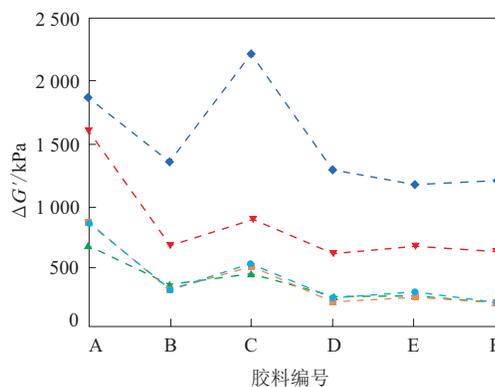
不同扫描频率下各胶料间ΔG'变化率如表2所示。由表2可以看出,不同频率下ΔG'变化率不同,在扫描频率为1 Hz时,各胶料间ΔG'变化最明显,分析效果最好。

表2 不同扫描频率下各胶料间ΔG'变化率 %

项 目	扫描频率/Hz		
	1	1.7	2.5
ΔG' _{A,B}	63.75	60.74	57.33
ΔG' _{A,C}	40.54	47.96	37.92
ΔG' _{A,E}	70.82	70.18	65.82
ΔG' _{C,D}	57.09	42.09	48.42
ΔG' _{E,F}	15.27	13.37	19.54

2.1.2 温度

不同温度测试得到各胶料的ΔG'如图2所示。由图2可见,不同温度下各胶料的ΔG'变化趋势相似,胶料A中填料分散性较差,胶料D,E,F中填料分散性较好。



温度/℃: ◆—50; ▼—60; ▲—80; ■—100; ●—120。

图2 不同温度下各胶料的ΔG'变化趋势

不同温度下各胶料间ΔG'变化率如表3所示。由表3可以看出,温度为100℃时,各胶料间ΔG'变化较明显,能较好地体现配合剂、硅烷偶联剂等对胶料中填料的分散作用。

表3 不同温度下各胶料间ΔG'变化率 %

项 目	温度/℃				
	50	60	80	100	120
ΔG' _{A,B}	27.42	58.48	46.96	63.75	62.94
ΔG' _{A,C}	-18.90	44.76	35.32	40.54	37.08
ΔG' _{A,E}	37.66	58.36	63.26	70.82	64.95
ΔG' _{C,D}	42.27	30.76	40.83	57.09	53.49
ΔG' _{E,F}	-3.14	6.53	10.90	15.27	31.04

2.1.3 应变范围

不同应变范围测试得到各胶料的ΔG'如图3所示。由图3可见,不同应变范围下各胶料ΔG'变化趋势一致,本试验应变扫描到50%即可满足要求,减小小应变幅度有利于缓解样品漏胶的情况。

综合以上试验结果,确定试验条件为:扫描频率 1 Hz,温度 100℃,应变范围 0.7%~50%。

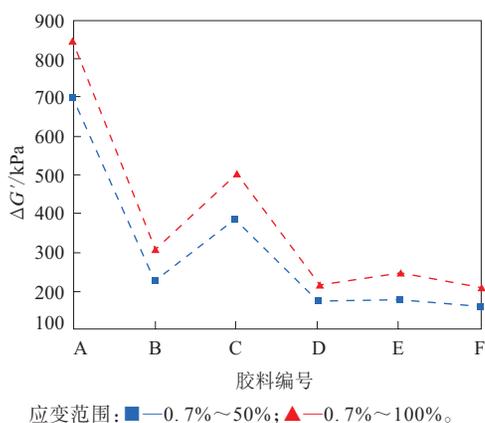


图3 不同应变范围下各胶料的 $\Delta G'$ 变化趋势

2.2 填料分散性影响因素分析

在确定的扫描条件下进行测试,分析不同组分胶料中填料分散性的影响因素。

在此条件下测试得到 $\Delta G'_{A,B}$, $\Delta G'_{A,C}$, $\Delta G'_{A,E}$, $\Delta G'_{C,D}$ 和 $\Delta G'_{E,F}$ 分别为68.13%,44.88%,75.25%,55.10%和9.41%。由此可见:(1) $\Delta G'_{A,E}$ 最大,说明胶料A中填料的分散性最差,即加入硅烷偶联剂和配合剂对胶料中填料的分散可起到促进作用,高分散性白炭黑的分散性优于普通白炭黑;(2)各胶料间 $\Delta G'$ 变化率中 $\Delta G'_{A,E}$ 最大,说明配合剂的加入对普通白炭黑胶料中填料的分散促进作用最明显;(3) $\Delta G'_{A,B}$ 大于 $\Delta G'_{C,D}$,说明硅烷偶联剂对普通白炭黑的分散作用大于高分散性白炭黑;(4) $\Delta G'_{E,F}$ 最小,说明硅烷偶联剂对含有配合剂的胶料中填料的分散性影响不明显。

2.2.1 高分散性白炭黑比表面积

胶料C和C₁的 $\Delta G'$ 分别为386.47和1301.47 kPa, $\Delta G'_{C,C}$ 为70.31%。可见高分散性白炭黑比表面积较大的分散性较差。

2.2.2 配合剂组分

胶料F₁和F₂的 $\Delta G'$ 分别为298.96和365.96

kPa,均高于胶料F的 $\Delta G'$ (160.67 kPa),其中 $\Delta G'_{F_1,F}$ 和 $\Delta G'_{F_2,F}$ 分别为46.26%和56.10%。这说明氧化锌和硬脂酸对胶料中的填料分散起促进作用,且硬脂酸的促进分散效果优于氧化锌。

2.2.3 填料体系

胶料A₁和A₂的 $\Delta G'$ 分别为304.58和286.33 kPa,均小于胶料A的 $\Delta G'$ (846.02 kPa),其中 $\Delta G'_{A,A_1}$ 和 $\Delta G'_{A,A_2}$ 分别为64.0%和66.16%。这说明炭黑比白炭黑易分散,当填料为全炭黑或全白炭黑时分散效果的差异最明显。

3 结论

(1)普通白炭黑胶料加入配合剂或硅烷偶联剂有利于填料的分散,且配合剂的作用更明显。

(2)高分散性白炭黑的分散性优于普通白炭黑。

(3)硅烷偶联剂对无配合剂胶料中的填料分散起促进作用,且对普通白炭黑的分散作用大于高分散性白炭黑,但是对含有配合剂的胶料中填料的分散性影响不明显。

(4)高分散性白炭黑比表面积较大的分散性较差。

(5)氧化锌和硬脂酸对胶料中的填料分散起促进作用,且硬脂酸的促进分散效果优于氧化锌。

(6)炭黑比白炭黑易分散,当填料为全炭黑或全白炭黑时分散效果的差异最明显。

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] 于海富,李凡珠,杨海波,等. 有限变形下橡胶材料非线性高弹-粘弹性本构模型[J]. 橡胶工业,2017,64(11):645-649.

收稿日期:2019-04-30

Effect of Compound Components on Dispersion of Fillers

XU Yi, LI Wei, XU Qiuhan, DONG Lingbo

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The effect of the components in compounds on the dispersion of fillers was investigated. The results showed that addition of compounding additives or silane coupling agent was beneficial to the silica

dispersion in the ordinary silica filler compound. The dispersion of highly dispersible silica was better than that of common grade silica. It was found that addition of silane coupling agent could improve the filler dispersion without any other compounding additive, and the effect was more significant for common grade silica than highly dispersible silica. The silica with larger specific surface area was more difficult to be well dispersed in the compound. Use of zinc oxide and stearic acid could improve the filler dispersion, and the dispersion of carbon black was better than that of silica.

Key words: compound; component; filler; Payne effect; dispersion

言能践行,伊士曼推动轮胎制造业革新

2019年9月18日,伊士曼正式启用位于上海的高水准轮胎添加剂实验室,践行其深度承诺:立志为轮胎制造业树立行业新标杆。

位于上海的这家全新轮胎添加剂实验室,集区域跨学科化学家、工程师及应用开发专家于一体,依托先进的实验器材,旨在为中国乃至整个亚太地区的轮胎制造商提供快速及时的轮胎橡胶相关方面的技术服务。

在实验室的启动典礼上,伊士曼高级副总裁兼首席技术官Steve Crawford详细介绍了伊士曼近年来在全球轮胎制造产业中的成果以及对全球轮胎制造产业新的承诺。

“作为一家以创新型增长模式,利用世界先进的技术平台以及差异化的应用开发为主旨的全球性特种材料公司,在轮胎制造领域中,伊士曼始终与客户紧密合作,在提供创新产品和解决方案的同时,致力于维护安全生产和可持续发展。”Steve Crawford表示,“为了解决传统轮胎生产体系生产效率低的问题,伊士曼推出了Crystex™ Cure Pro不溶性硫黄,帮助轮胎制造商通过改善物料操作效率,缩短密炼时间,降低材料损耗及人力成本,以提高生产效率,获取更高经济效益。”

“此外,在日益严苛的安全法规的形势下,伊士曼Impera™功能性树脂能帮助轮胎制造商在各种配方参数范围内实现滚动阻力、抗湿滑性能和效率的最佳平衡。”Steve Crawford补充道,“除了创新材料,伊士曼在技术层面也在不断为轮胎制造商提供全面支持。在被誉为‘世界橡胶之都’的美国俄亥俄州的阿克隆市,我们拥有一家独立实验室,携手全球领先的轮胎制造商,不断研发创新解决方案。”

关于全新启用的伊士曼轮胎添加剂上海实验室,Steve Crawford介绍道:“中国橡胶和轮胎制

造业始终是伊士曼重点关注的对象。在上海建立轮胎添加剂实验室,有利于快速推动我们与中国乃至亚太地区轮胎制造商的紧密合作,共同为轮胎制造业树立行业新标杆。”

伊士曼轮胎添加剂上海实验室配置了齐全的橡胶混炼及橡胶检测、分析设备,确保伊士曼技术团队在材料物理性能、轮胎性能指标、耐用性、橡胶加工和硫化等方面为客户提供技术保障;还配置了在橡胶混合过程中进行精确温度检测的FLIR红外热成像仪以及由伊士曼研发的Keyence光学显微镜用于分散性能分析与拉伸强度分布曲线分析,检测分析不溶性硫黄的分散性。该实验室还具备功能性树脂相容性和胶料物理性能和动态力学性能的分析能力。

Steve Crawford最后强调,伊士曼将凭借上海实验室的先进实验设备与优秀的技术团队,为区域客户提供更快速、有效的技术支持,更好地满足客户需求,推动行业整体发展。

言能践行,伊士曼在推动轮胎制造业革新的道路上不断前行。

伊士曼是一家全球性的特种材料公司,总部位于美国田纳西州金斯波特,在全球范围内拥有约14 500名员工。其产品广泛应用于人们日常生活的各个领域。为了切实提高人们的生活质量,伊士曼与客户紧密合作,在提供创新产品和解决方案的同时,致力于维护安全生产和可持续发展。伊士曼的创新型增长模式运用其优异的技术平台、不断深入的市场开拓及差异化的应用开发,在交通、建筑及消费品等终端市场中具有优势地位。作为一家包容与多元化的全球企业,公司业务遍布全球超过100个国家,2018年公司收入约为100亿美元。

(黄丽萍)