

白炭黑补强胶料的开炼机混炼工艺研究(I) ——天然橡胶

王丽丽^{1,2}, 张新军^{3*}

(1. 中石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500; 2. 中国橡塑合成材料研究中心, 北京 102500; 3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 试验设计一种白炭黑补强天然橡胶的开炼机混炼工艺。相对于传统三段混炼工艺中的二段在高温开炼机上进行, 将一段胶的热处理(硅烷化反应)放在老化箱中进行, 重点考察热处理时间对胶料性能的影响。结果表明, 该混炼工艺安全易行, 二段热处理温度和时间控制精准, 避免了高温混炼对胶料的剪切破坏, 所得胶料的性能与密炼机混炼效果相当。

关键词: 白炭黑; 天然橡胶; 开炼机; 混炼; 胎面胶

中图分类号: TQ330.6⁺3; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2014)11-0688-04

在载重轮胎胎面胶中用白炭黑补强可以提高抗湿滑性能。使用白炭黑时, 促进其分散的硅烷偶联剂(如 Si69)在一定温度下才能发生硅烷化反应, 但是温度又不能过高, 否则会释放出游离硫导致早期交联, 发生焦烧。白炭黑胶料的混炼工艺相对于炭黑胶料有自己的特点。天然橡胶(NR)作为载重子午线轮胎胎面的主要用胶, 其与丁苯橡胶(SBR)在混炼特性上有所不同。SBR在混炼过程中相对分子质量比较稳定, 只是相对分子质量分布变窄。NR在混炼中会发生降解, 高温混炼时降解尤为严重。只有其相对分子质量降低到一定程度后才会呈现出与SBR类似的特性。相对于密炼机, 开炼机对胶料的剪切力更大, 胶料剪切断链也更加厉害。因此使用白炭黑补强的全钢载重子午线轮胎胎面胶混炼时要特别注意混炼时间和温度等。

马建华等^[1]曾设计过一种开炼机混炼工艺, 混炼过程分为三段, 在第2段将加入硅烷偶联剂后的胶料在温度为150℃的电加热两辊开炼机上进行原位反应, 混炼时间为5 min, 混炼后胶料出

片停放2 h。对设定加热温度的开炼机辊筒表面温度实测发现, 两辊中间与辊子前后温差较大。设定温度为150℃的开炼机, 两辊中间位置温度可达180℃, 而外侧低温位置仅有140℃。在混炼时, 胶料生热, 温度仍会快速提升, 且胶料包辊后热量难以扩散, 使温度难以控制, 如此高温必然带来操作困难和一定危险。因此在没有密炼机的情况下, 用开炼机进行高填充量白炭黑胶料的混炼时, 或者因为开炼机无加热难以达到硅烷化反应温度, 或者可加热开炼机后期温度难以控制时, 都需要设计一个更合理的混炼工艺。葛国杰等^[2]考察了加入偶联剂胶料的最佳热处理温度, 但是没有考察加热时间对胶料性能的影响。

本工作主要考察在较佳硅烷化反应温度下加入白炭黑与硅烷偶联剂的胶料置热处理时间对其性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号 SCR5, 云南西双版纳国营东风农场产品; 环保芳烃油(TDAE), 德国朗盛公司产品; 沉淀法白炭黑, 牌号 VN3, 德国萨(青岛)化学有限公司产品; 偶联剂 Si69, 南京曙光化工集团有限公司产品。

作者简介: 王丽丽(1979—), 女, 山西朔州人, 中石化北京化工研究院燕山分院工程师, 硕士, 主要从事高分子材料的复合改性工作。

* 通信联系人

1.2 试验配方

由于引用了文献[1]中开炼机混炼 NR 胶料的性能数据,因此采用与文献[1]相同的配方和原材料:NR 100,白炭黑 50,Si69 4,环保芳烃油 TDAE 5,防老剂 RD 2,防老剂 4010 2,氧化锌 5,硬脂酸 2,石蜡 1,硫黄 1.5,促进剂 D 2,促进剂 CZ 0.5。

1.3 试样制备

(1)开炼采用三段混炼工艺。其中第 1 和 3 段混炼在 $\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 开炼机(上海橡胶机械厂产品)上进行。一段工艺为:生胶→白炭黑和偶联剂 Si69→薄通后下片。二段处理(硅烷化反应)在 YH-8739 型换气式老化试验箱(东莞市越铎电子科技有限公司产品)中进行,在某一温度下采用不同的加热时间。三段工艺为:二段混炼胶→氧化锌、硬脂酸、防老剂→促进剂、硫黄→薄通下片。

一般认为,145~155℃为硅烷偶联剂最佳的硅烷化反应温度,如果温度超过 160℃,则会有硫析出而与橡胶发生交联^[3]。差示扫描量热分析(DSC)和红外光谱(IR)分析试验认为,Si69 改性白炭黑的最佳温度为 140℃^[2]。超过一定温度后,温度即使有小幅提升,也会大大加快硅烷化反应速度,因此在 140℃基础上将二段处理温度小幅提升,将老化箱温度设定为 145℃。此温度能保证硅烷化反应的进行。另外,长时间的加热可能会导致白炭黑粒子的再次团聚,并可能会导致橡胶分子的断链降解,因此试验仅考察 3 个加热时间:5,10 和 15 min。按不同加热时间得到胶料的编号分别为 KL1,KL2 和 KL3。胶料放入前剪成细条。

(2)对比密炼机混炼工艺也分为三段。一段工艺为:生胶塑炼→白炭黑和 Si69,温度达到 140℃后继续混炼 2 min,中间提砣一次,保持温度在 155℃以下→氧化锌和硬脂酸 $\xrightarrow[160\text{℃以下}]{1.5\text{ min}}$ 排胶。二段工艺为:一段母炼胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 防老剂和石蜡 $\xrightarrow[140\text{℃以下}]{3\text{ min}}$ 排胶。三段混炼在开炼机上进行:二段母炼胶混炼至包辊→硫黄和促进剂→下片,胶料编号为 ML。

1.4 性能测试

胶料性能按相应的国家标准或行业标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

2.1.1 门尼粘度

KL1~KL3,ML 和 DB(文献[1]中开炼所得 NR 胶料)胶料的门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为 47,42,44,41 和 27。

从试验结果可以看出,相对于胶料 DB,本次试验中无论是开炼机混炼还是密炼机混炼,得到混炼胶的门尼粘度都高得多。DB 胶料的门尼粘度如此低,应是在开炼机上的高温剪切引起的分子断链导致的。KL1~KL3 胶料的门尼粘度均不低于密炼胶料,可能是因为胶料未经高温剪切,分子降解较轻。KL1 胶料的门尼粘度最高,应是高温热处理时间较短,硅烷化反应尚不完全,白炭黑-偶联剂-橡胶相互作用尚未达到最佳。随着二段热处理时间的延长,胶料门尼粘度达最低值后又反弹。有研究指出,NR 与 SBR 不同,NR 在 120℃下就会与 Si69 开始发生反应,且随着温度提升,反应速度急剧提高,即在混炼处理过程中,除了白炭黑与偶联剂 Si69 的硅烷化反应,还同时发生了 NR 与 Si69 释放的游离硫间的交联反应,导致白炭黑-偶联剂-橡胶以及橡胶-橡胶之间的化学键合。门尼粘度的变化是白炭黑分散效果、偶联反应和交联反应共同作用导致的。因此 145℃热处理 10 min 已经能保证硅烷化反应的进行,又不至于产生早期交联。

2.1.2 硫化特性

混炼胶硫化特性试验结果如表 1 所示。

表 1 143℃下混炼胶的硫化特性

项 目	KL1	KL2	KL3	ML	DB
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.26	12.12	12.49	11.53	—
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	30.82	31.04	30.96	32.15	—
t_{s1}/min	5.7	4.5	4.3	4.3	—
t_{90}/min	13.4	12.9	13.1	12.7	—

从表 1 可以看出,最小转矩值与门尼粘度有相同的变化趋势。

硫化仪温度变化所致的 NR 和 SBR 转矩差

如图 1 所示。从图 1 可以清晰地看出 NR 和 SBR 与 Si69 作用温度的不同。随着温度的上升,NR 在 120 ℃开始反应,到 140 ℃即基本达到平衡,而随着温度的继续提升,转矩差由于橡胶分子链、多硫键等降解而下降。而 SBR 在 140 ℃后才开始发生白炭黑-偶联剂-橡胶的硅烷化反应。

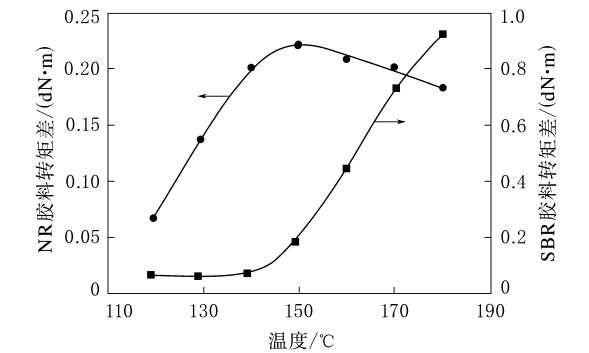


图 1 NR 和 SBR 硫化仪温度变化所致的转矩差

结合图 1 来看,选择的热处理温度不宜高于 150 ℃,因此本试验选择的 145 ℃既能保证快速硅烷化反应,又能使胶料不会发生硫化返原,是一个比较合理的温度。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

硫化胶的物理性能如表 2 所示。从表 2 可以

表 2 硫化胶的物理性能					
项 目	KL1	KL2	KL3	ML	DB
邵尔 A 型硬度/度	64	65	65	66	82
100%定伸应力/MPa	5.3	5.4	5.4	5.5	5.4
300%定伸应力/MPa	12.6	12.7	12.4	12.3	—
拉伸强度/MPa	26.3	27.1	26.9	26.2	20.5
拉断伸长率/%	564	583	571	552	266
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	91	93	92	97	—
回弹值(23 ℃)/%	50	52	51	51	48

注:硫化条件为 143 ℃×20 min。

看出,KL2 胶料各项性能稍好,但总体而言,KL1~KL3 胶料性能与 ML 胶料相当。4 个胶料性能均远好于 DB 胶料。该种差异应该不只是因为高温湿炼降解导致的,也可能来自于其他方面。

2.2.2 动态力学性能

采用动态热力学分析仪测定的动态力学性能结果如表 3 所示。

表 3 硫化胶的动态力学性能					
项 目	KL1	KL2	KL3	ML	DB
$T_g/℃$	-46	-46	-47	-46	-47
$\tan\delta$					
0 ℃	0.240	0.239	0.240	0.241	0.243
60 ℃	0.057	0.051	0.052	0.052	0.056

从表 3 可以看出,硫化胶的动态力学性能相差不大,KL1 和 DB 胶料的滚动阻力结果稍高。

3 结论

使用老化箱热处理方式进行白炭黑补强的 NR 全钢载重子午线轮胎胎面胶混炼过程的硅烷化反应是完全可行的,既能精确控制热处理温度和时间,又简单易行,安全性高。本试验中较佳的处理条件为 145 ℃×10 min,所得胶料的物理性能和动态力学性能均较好,与密炼机混炼得到的胶料性能相当。

参考文献:

[1] 马建华,张法忠,伍社毛,等. 混炼工艺对白炭黑填充橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2013,60(10):598-602.

[2] 葛国杰,刘高君,孙立水,等. Si69 在白炭黑补强溶聚丁苯橡胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,2013,34(2):32-36.

[3] 林俊. 白炭黑胶料混炼工艺探讨[J]. 轮胎工业,2004,24(3):170-171.

收稿日期:2014-05-12

Investigation on Mill Mixing Technology of Silica Reinforced Compound(I)
——Natural Rubber

WANG Li-li^{1,2},ZHANG Xin-jun³

[1. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch, Beijing 102500, China; 2. Rubber and Plastics National Engineering Research Center(RPNERC), Beijing 102500, China; 3. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China]

Abstract: A mill mixing technology of natural rubber reinforced with silica was designed and ex-

perimentally investigated. Compared with traditional three-stage mixing process on open mill, the heat treatment of the mix from first stage mixing (i. e. silylation reaction) was carried out in the ageing oven rather than on high temperature mill. The influence of the heat treatment time on the property of the compound was investigated. The results showed that, the modified mixing technology showed good processing safety and was quite effective, in which the time and temperature of heat treatment could be controlled accurately, so that the shear breakdown of the compound due to mixing at high temperature was avoided, and the properties of the vulcanizates were comparable to that using the internal mixer.

Key words: silica; natural rubber; mill; mixing; tread compound

普利司通新增载重轮胎和翻新轮胎

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年8月21日报道:

普利司通商业解决方案部(BCS)推出全轮位子午线轮胎 Firestone FS561 (见图 1) 和补充 Bridgestone M799 翻新轮胎的 Bandag B799。



图 1 Firestone FS561

BCS 称, Firestone FS561 是一款全轮位高速子午线轮胎, 建议用于部分区域运输卡车的导向轮。FS561 轮胎具有降低石子夹持和刺扎的特点, 普遍用于高刮擦场合。

卡车和公共汽车营销总监 Matt Loos 称, 新款 FS561 轮胎为满足环境要求而设计, 具有坚韧的胎面胶和结实的胎肩加强筋, 有助于抵抗强力刮擦, 从而延长胎面使用寿命。

Firestone FS561 还具有以下特点:

- * 具有胎侧保护加强筋的牢固胎体可提高轮胎的抗切割、抗刺扎和耐磨损性能;

- * 中央花纹沟的排石子结构有利于防止石子夹持和刺扎, 保护带束层和提高胎体的耐久性能;

- * 创新的胎侧设计可减小轮胎的质量, 提高燃油经济性而不牺牲耐久性能。

295/75R22.5 和 11R22.5 规格 Firestone

FS561 已在美国和加拿大销售, 更多规格将随后推出。

BSC 称, Bandag B799 翻新轮胎胎面的设计具有较好的牵引性能和更大的胎面花纹深度, 可延长用于越野、非越野、区域运输卡车的轮胎的胎面磨损寿命。

翻新轮胎市场经理 Matt Schnedler 称, Bandag B799 满足混合服务环境中车队的要求, 即要求良好的越野性能和非越野性能, 牵引力和耐久性能很重要。

(肖大玲摘译 吴淑华校)

一种巨型工程轮胎成型鼓

中图分类号: TQ330.4⁺6 文献标志码: D

由中国石油大学(华东)申请的专利(公开号 CN 103831985A, 公开日期 2014-06-04)“一种巨型工程轮胎成型鼓”, 涉及的巨型工程机械轮胎成型鼓包括宽、窄鼓瓦, 鼓瓦涨缩机构和窄鼓肩收缩机构。窄鼓瓦涨缩机构悬挂在窄鼓瓦内侧, 导引窄鼓肩沿与成型鼓轴线成一定夹角方向伸缩; 相邻两窄鼓瓦的窄鼓肩收缩量不同, 在叠合状态布置在不同层; 在展开状态, 鼓瓦涨缩机构对宽、窄鼓瓦呈三角支撑。该发明的窄鼓肩收缩机构叠合时收缩在其支撑主、副连杆附近, 可以充分利用叠合空间, 折叠比可以很大; 窄鼓肩在叠合状态布置在不同层, 不发生窄鼓肩侧切现象; 窄鼓肩沿与成型鼓轴线成一定夹角的导轨向成型鼓中心收缩, 避免了鼓肩轴向收缩产生的胎坯切向挤压现象, 提高了巨型工程机械轮胎的成型质量; 展开状态鼓瓦涨缩机构的三角支撑, 提高了成型鼓的刚度。

(本刊编辑部 马 晓)