

白炭黑填充天然橡胶胶料的混炼工艺优化

董兴旺, 刘 辉, 任福君, 张建军

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究白炭黑填充天然橡胶胶料中加料顺序对硅烷化反应及胶料性能的影响。结果表明: 与防老剂和活化剂在一段混炼时加入相比, 防老剂和活化剂在二或三段混炼时加入, 白炭黑与硅烷偶联剂的反应更彻底, 胶料的门尼粘度降低, 门尼焦烧时间延长, Payne效应减弱, 结合胶含量增大; 硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能提高, 60 ℃时的损耗因子减小。

关键词: 白炭黑; 天然橡胶; 混炼工艺; 硫化特性; Payne效应; 结合胶; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ330.6⁺3; TQ332

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2020)07-0434-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.07.0434



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自1992年米其林提出“绿色轮胎”概念以来, 白炭黑被广泛应用于低滚动阻力、高抗湿滑性、节能、安全轮胎中^[1]。

目前, 轿车轮胎胎面胶采用了改性溶聚丁苯橡胶和高分散性白炭黑, 具有高湿路面抓着力和低滚动阻力^[2]。由于轻型载重轮胎主要面临混合路面和高负荷, 如果胎面胶使用溶聚丁苯橡胶会导致其早期磨损和撕裂等, 因此胎面胶采用以天然橡胶(NR)为主的生胶体系, 以保持优良的物理性能^[3]。然而白炭黑表面存在硅羟基基团, 具有强极性, 与NR之间的相容性差, 导致其在NR中分散困难。使用硅烷偶联剂对白炭黑进行表面改性, 可提高橡胶与白炭黑的相容性, 从而显著改善胶料的物理性能^[4]。由于白炭黑胶料中还添加有其他各种橡胶助剂, 在白炭黑进行硅烷化反应过程中与这些助剂也会发生反应^[5]。

本工作主要研究白炭黑填充NR胶料中加料顺序对白炭黑硅烷化反应的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SVR3L, 越南产品; 炭黑N220, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 牌号1165MP,

作者简介: 董兴旺(1981—), 男, 浙江杭州人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方开发和生产管理工作。

E-mail: zc_dxw@126.com

索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品; 偶联剂Si75, 浙江金茂橡胶助剂品有限公司产品; 环保油, 牌号V700, 宁波汉圣化工有限公司产品; 氧化锌, 石家庄志亿锌业有限公司产品; 硬脂酸, 杭州油脂化工有限公司产品; 防老剂4020, 山东圣奥化学科技有限公司产品; 防老剂RD, 科迈化工股份有限公司产品。

1.2 配方

NR 100, 炭黑N220 5, 白炭黑 50, 偶联剂Si75 5, 环保油 2, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂4020 2.5, 防老剂RD 1.5, 其他 6.5。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L切线型密炼机, 青岛测控科技有限公司产品; VSMV100B型门尼粘度仪, 上海诺甲仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-M2000型硫化仪和GT-TS-2000-M型电子拉力机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; 阿克隆磨耗试验机, 江都市金都试验机械厂产品。

1.4 混炼工艺

混炼使用1.5 L切线型密炼机, 填充因数为0.70, 转子转速为55 r·min⁻¹。

方案1, 2, 3中防老剂(防老剂4020和RD)、活化剂(氧化锌和硬脂酸)分别在一段、二段和三段混炼时加入。

一段混炼工艺如下: 加入NR塑炼30 s→加入

白炭黑、偶联剂Si75、环保油以及防老剂和活性剂(只方案1加入)混炼至130℃→提压砗清扫→压砗混炼至155℃→恒温120s排胶,在开炼机上出片后停放24h。

二段混炼工艺如下:加入一段混炼胶以及防老剂和活性剂(只方案2加入)混炼至130℃→提压砗清扫→压砗混炼至150℃→排胶,在开炼机上出片后停放24h。

三段混炼工艺如下:加入二段混炼胶、硫化剂、促进剂以及防老剂和活性剂(只方案3加入)混炼至95℃→提压砗清扫→压砗至105℃排胶,在开炼机上出片后停放24h待用。

1.5 性能测试

胶料硫化特性和物理性能均按相应国家标准测试,采用化学方法测定结合胶含量^[5]。

采用橡胶加工分析仪进行以下测试:(1)应变扫描:温度 60℃,频率 1.67 Hz,应变范围 0.28%~42%,以混炼胶42%与0.28%应变下的储能模量(G')之差($\Delta G'$)表征白炭黑的分散程度,以硫化胶60℃时的损耗因子($\tan\delta$)表征滚动阻力^[1];(2)时间扫描:温度 160℃,频率 1.67 Hz,分别在0.28%和42%应变下测试转矩(S')^[6]。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同混炼方案胶料的硫化特性见表1。

表1 不同混炼方案胶料的硫化特性

| 项 目 | 方案1 | 方案2 | 方案3 |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100℃] | 53 | 47 | 47 |
| 门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min | 34.57 | 36.32 | 36.77 |
| CRI | 18.4 | 20.0 | 22.7 |

注:CRI为硫化速率。

由表1可见,方案2和3胶料具有较低的门尼粘度,这是由于方案1胶料在白炭黑与硅烷偶联剂进行反应时,部分反应被防老剂和活化剂干扰,导致白炭黑表面的硅羟基基团不能完全反应,使白炭黑聚集。门尼焦烧时间间接验证了上述结果,方案2和3的防老剂和活化剂分别在二、三段混炼时加入,减少了对白炭黑硅烷化反应的干扰,使门尼焦烧时间延长。

由表1还可以看出,方案1,2,3胶料的硫化速

率依次增大,这说明防老剂和活化剂在一段混炼时加入对白炭黑硅烷化反应影响最大,二段混炼时加入依旧有一定的影响,三段混炼时加入影响最小。这与门尼焦烧时间的变化相对应,白炭黑的硅烷化反应越彻底,门尼焦烧时间越长,硫化速率越大。

2.2 Payne效应

方案1,2,3胶料的 $\Delta G'$ 分别为1 173.62, 1 092.53, 998.46 MPa,3个方案硫化胶的 G' -应变曲线见图1。

胶料的 $\Delta G'$ 越小,白炭黑的分散越好,Payne效应越低。由图1可见,方案1,2,3胶料的Payne效应依次降低,原因同样是防老剂和活化剂在一段混炼时加入影响了白炭黑与硅烷偶联剂的反应效率。

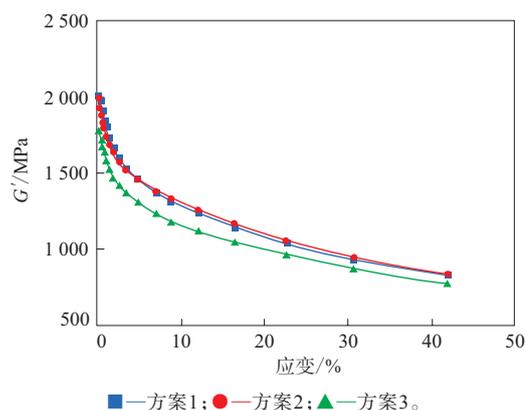


图1 3个方案硫化胶的 G' -应变曲线

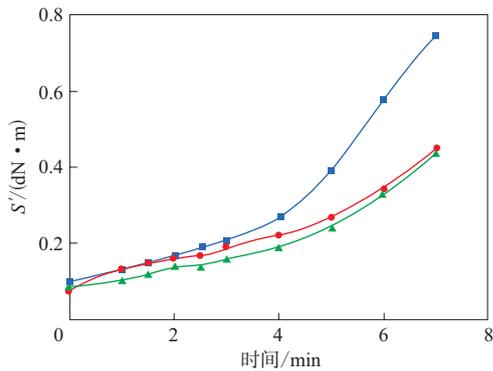
2.3 硅烷化程度

硫化胶的 S' -应变曲线见图2。

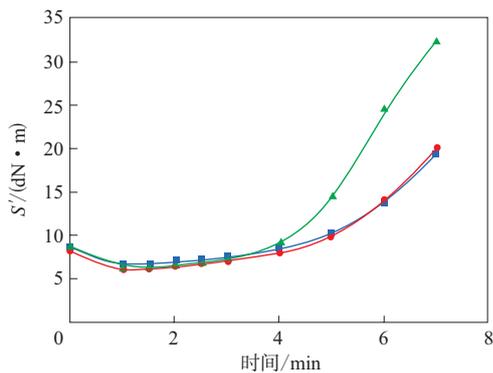
由图2可见:在0.28%应变下, S' 随着时间的延长逐渐增大,方案1硫化胶的 S' 最大,方案2硫化胶的 S' 略大于方案3硫化胶,这说明白炭黑的聚集网络在小应变下没有被破坏,方案1中防老剂和活化剂在一段混炼时加入影响了白炭黑的硅烷化反应,白炭黑的聚集程度远高于方案2和3硫化胶;在42%应变下,白炭黑的聚集网络在大应变下被破坏,此时 S' 表征橡胶与橡胶及橡胶与填料之间的交联结构强度,方案3硫化胶的 S' 最大,方案2硫化胶次之,方案1硫化胶最小。

2.4 结合胶含量与硫化胶性能的关系

结合胶含量与硫化胶物理性能和动态性能的关系见表2。硫化胶在60℃下的 $\tan\delta$ -应变曲线见图3。



(a) 0.28%应变



(b) 42%应变

注同图1。

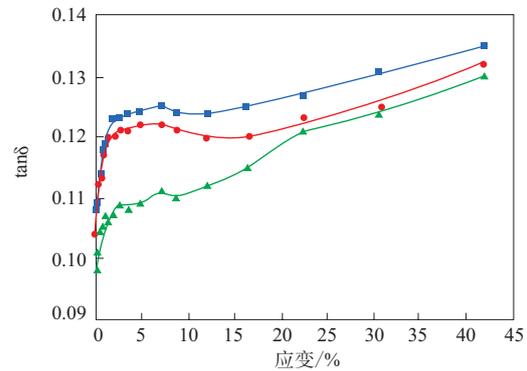
图2 硫化胶在不同应变下的 S' -时间曲线

表2 结合胶含量与硫化胶物理性能和动态性能的关系

| 项 目 | 方案1 | 方案2 | 方案3 |
|--|---------|---------|---------|
| 结合胶质量分数 $\times 10^2$ | 0.71 | 0.76 | 0.78 |
| 邵尔A型硬度/度 | 65 | 65 | 66 |
| 300%定伸应力/MPa | 6.7 | 7.7 | 8.0 |
| 拉伸强度/MPa | 23.6 | 24.4 | 25.5 |
| 拉断伸长率/% | 698 | 716 | 686 |
| 撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$) | 141 | 143 | 152 |
| 阿克隆磨耗量/ cm^3 | 0.121 7 | 0.101 5 | 0.083 2 |
| 60 °C时的 $\tan\delta$ | 0.122 | 0.119 | 0.111 |

注:硫化条件为160 °C \times 15 min。

由表2和图3可见,方案1,2,3胶料的结合胶含量依次增大,硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度依次增大,耐磨性能依次提高,60 °C时的 $\tan\delta$ 依次减小。60 °C时的 $\tan\delta$ 越小,滚动阻力越低。结果说明与防老剂和活化剂在一段混炼时加入相比,防老剂和活化剂在二或三段混炼时加入对白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应影响减小,



注同图1。

图3 硫化胶在60 °C下的 $\tan\delta$ -应变曲线

结合胶含量增大,硫化胶的耐磨性能提高,同时滚动阻力降低。

3 结论

在白炭黑填充NR胶料混炼工艺中,当防老剂和活化剂与白炭黑和硅烷偶联剂在一段混炼同时加入时,降低了白炭黑的硅烷化反应效率。防老剂和活化剂在二或三段混炼时加入,白炭黑与硅烷偶联剂的反应更彻底,胶料门尼粘度降低、门尼焦烧时间延长,Payne效应减弱,结合胶含量增大;硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能提高,60 °C时的 $\tan\delta$ 减小。

参考文献:

- [1] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 105-112.
- [2] 陶燕春, 孙征, 吴友平. 白炭黑补强高乙烯基溶聚丁苯橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 20-24.
- [3] 付文, 苏绍昌, 王丽. 改性白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 9-13.
- [4] 蒋云, 王丹灵, 任福君, 等. 使用抗聚集能力表征白炭黑的分散性[J]. 轮胎工业, 2019, 39(8): 476-481.
- [5] Kaewsakul W, Sahakaro K, Dierkes W K, et al. Optimization of Mixing Conditions for Silica-reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2012, 85(2): 277-294.
- [6] Wang D L, Ren F J, Cheng Q M, et al. Using Rubber Processing Analyzer to Study Scorch Behavior of Silica-filler Compound[C]. RubberCon 2019 & 15th China Rubber Fundamental Research Conference, Hangzhou, the Chemical Industry and Engineering Society of China, 2019: 818-825.

收稿日期: 2020-02-26