

促进剂DPG在白炭黑填充天然橡胶胶料混炼中加料顺序对胶料性能的影响

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: 研究促进剂DPG在白炭黑填充天然橡胶(NR)胶料混炼中加料顺序对胶料性能的影响。结果表明: 促进剂DPG与NR、白炭黑和硅烷偶联剂同时加入混炼能够参与和促进硅烷化反应, 改善白炭黑与NR之间的相容性, 减轻白炭黑聚集, 因此可降低Payne效应, 提高胶料的耐热老化性能, 但因其参与硅烷化反应而减小了参与硫化反应的量, 导致硫化速率降低, 焦烧时间延长, 同时由于交联密度下降导致硫化胶的耐磨性能、300%定伸应力和撕裂强度降低及60℃时的损耗因子增大, 在配方开发和混炼工艺设计时, 应考虑适量补充促进剂DPG在前期混炼阶段加入时的损耗。

关键词: 天然橡胶; 促进剂; 混炼; 加料顺序; Payne效应; 硅烷化

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ330.6⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)11-0670-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.11.0670



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

为了应对轮胎标签法, 轿车轮胎胎面配方中广泛采用改性溶聚丁苯橡胶和白炭黑, 使轮胎具有高湿地抓着力和低滚动阻力^[1]。然而轻型载重轮胎行驶路况复杂、负荷大, 为防止出现早期磨损和切割撕裂问题, 其胎面配方通常采用以高强度天然橡胶(NR)为主的生胶体系, 同时为了降低滚动阻力、提高湿地抓着力, 并保持优良的耐磨性能, 采用白炭黑与炭黑并用的填料体系。

众所周知, NR具有相对分子质量大、自结晶和生胶强度大等优点, 然而其表面呈弱极性, 导致强极性的白炭黑在其中分散困难。白炭黑由于表面含有大量羟基, 具有很高的表面极性, 在胶料混炼和储存中容易发生聚集, 从而影响胶料的各项性能。

通常白炭黑配方中使用硅烷偶联剂(如TESPD或TESPT)对白炭黑进行表面改性, 以提高橡胶与白炭黑的相容性, 白炭黑表面的羟基与硅烷偶联剂的羟基之间发生反应, 即硅烷化反应。然而, 白炭黑表面的羟基有强烈的吸附作用, 对胶料中的各种助剂(如促进剂、防老剂等)产生吸附, 从而降低硫化速率。W. Kaewsakul等^[2]研究表明,

促进剂DPG在一段混炼中加入可以促进硅烷化反应。

本工作研究促进剂DPG在白炭黑填充NR配方体系中加料顺序对硅烷化反应, 进而对胶料性能的影响, 以为胶料配方开发和混炼工艺设计提供参考。

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I165MP, 索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品; 硅烷偶联剂, 牌号Si-75, 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; 促进剂DPG, 山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑N220 20, 白炭黑 30, 硅烷偶联剂 2.4, 环保油 2, 促进剂DPG 0.6, 其他 15.5。

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(RPA)仪, 美

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, 主要从事轿车轮胎配方开发和管理工作的。

E-mail: zc_dxw@126.com

国阿尔法科技有限公司产品;GT-M2000型硫化仪、GT-TS-2000-M型电子拉力机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

混炼采用1.5 L切线型密炼机,填充因数为0.70,转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。方案1,2,3中促进剂DPG分别在一段、二段和三段混炼时加入。

一段混炼工艺为:加入NR塑炼30 s→加白炭黑、硅烷偶联剂、促进剂DPG(仅方案1)、氧化锌、硬脂酸和防老剂等混炼至 130°C →提压砑清扫→压压砑混炼至 155°C →恒温120 s排胶,在开炼机上出片后停放24 h。

二段混炼工艺为:加入一段混炼胶和促进剂DPG(仅方案2)混炼至 130°C →提压砑清扫→压压砑混炼至 150°C →排胶,在开炼机上出片后停放24 h。

三段混炼工艺为:加入二段混炼胶、促进剂DPG(仅方案3)和硫黄等→压压砑混炼至 95°C →提压砑清扫→压压砑混炼至 110°C →排胶,在开炼机上出片后停放24 h。

1.5 性能测试

(1)加工性能和物理性能等。各项性能根据相应的国家标准进行测试,其中撕裂强度测试采用新月形试样。

(2)采用RPA仪对硫化仪测试后硫化胶($160^\circ\text{C} \times t_{90}$)进行分析。

应变扫描测试储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)。测试条件为:温度 60°C , 频率 1.67 Hz , 应变范围 $0.28\% \sim 42\%$ 。以 0.28% 与 42% 应变下的 G' 之差($\Delta G'$)表征Payne效应,以 60°C 时的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力。

时间扫描测试条件为:温度 60°C , 频率 1.67 Hz 。以 0.28% 应变下的时间扫描曲线表征白炭黑的聚集程度,以 42% 应变下的时间扫描曲线表征橡胶-橡胶及橡胶-白炭黑的相互作用^[3]。

(3)结合胶含量和溶胀率。利用化学方法进行测定^[2]。

2 结果与讨论

2.1 加工性能和硫化速率

胶料加工性能和硫化速率的测试结果如表1

表1 胶料的加工性能和硫化速率

项 目	方案1	方案2	方案3
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]	52	53	51
门尼焦烧时间 t_5 (127°C)/min	33.9	31.1	27.1
硫化速率/ s^{-1}	23	28	31

所示。

从表1可以看出:方案1—3胶料门尼粘度相当,表明促进剂DPG的加料顺序对胶料的门尼粘度没有明显影响;方案1—3胶料的门尼焦烧时间依次缩短,硫化速率依次提高。这主要是由于促进剂DPG在一段混炼加入,参与并促进硅烷化反应;促进剂DPG在二段混炼加入,由于硅烷化反应已经开始,其仅有少部分参与硅烷化反应,大部分参与后期的硫化反应;促进剂DPG在三段混炼加入,硅烷化反应已经完成,其仅作为硫化促进剂参与后期的硫化反应,因此方案1,2,3胶料的门尼焦烧时间依次缩短,硫化速率依次提高。

2.2 Payne效应

3个方案胶料的应变扫描 G' 曲线如图1所示。方案1—3胶料的 $\Delta G'$ 分别为237.6、266.9和336.3 MPa。

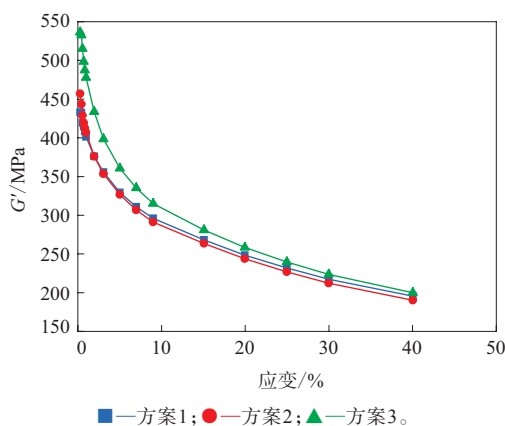


图1 3个方案胶料的应变扫描 G' 曲线

由此可见:方案1—3胶料的Payne效应依次提高,表明促进剂DPG在一段混炼加入,促进了硅烷化反应,降低了Payne效应;在二段混炼加入对硅烷化反应的影响变小;在三段混炼加入则对硅烷化反应没有影响。

2.3 硅烷化程度

3个方案胶料的时间扫描曲线如图2所示。

从图2(a)可以看出,在 0.28% 应变下,转矩随着时间的延长逐渐增大,方案1—3胶料的曲线依

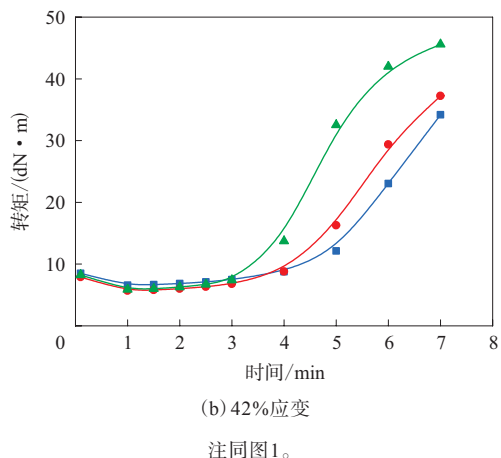
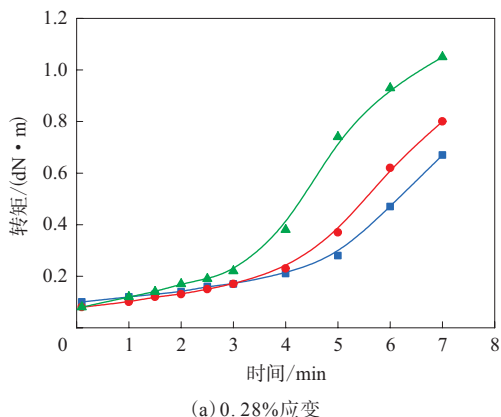


图2 3个方案胶料的时间扫描曲线

次升高。在小应变下的时间扫描曲线转矩越小,白炭黑的聚集网络化程度越小,硅烷化反应程度越高。这表明促进剂DPG在一段混炼加入对硅烷化反应的促进作用最大,在二段混炼加入的促进作用较小,在三段混炼加入则没有参与硅烷化反应。

从图2(b)可以看出,在42%应变下,转矩随着时间的延长逐渐增大,方案1—3胶料的曲线依次升高。这与前述结论一致,促进剂DPG在一段或二段混炼加入,参与并促进了硅烷化反应,使参与最终硫化反应的量减少,转矩小于在三段混炼加入的情况。因此,在进行配方开发和工艺设计时应注意,促进剂DPG如果在一段或二段混炼加入,在加硫黄终炼时要适量补充促进剂DPG。

2.4 结合胶含量和交联密度

胶料结合胶含量和溶胀率的测试结果如表2所示。通过溶胀率来讨论交联密度,溶胀率越大,交联密度越小。

表2 胶料的结合胶含量和溶胀率

项 目	方案1	方案2	方案3
结合胶质量分数	0.77	0.73	0.72
溶胀率/%	152	149	145

从表2可以看出,方案1—3胶料的结合胶含量和溶胀率依次减小,这与促进剂DPG在一段或二段混炼加入,参与并促进硅烷化反应的结论是一致的,硅烷化程度高,结合胶含量大,但交联密度低。

2.5 物理性能

硫化胶物理性能的测试结果如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	方案1	方案2	方案3
300%定伸应力/MPa	8.9	9.4	10.5
拉伸强度/MPa	25.2	25.1	25.9
拉断伸长率/%	631	650	621
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	148	150	160
DIN磨耗量/cm ³	0.105 3	0.100 8	0.096 2
70℃×96 h热老化后			
300%定伸应力/MPa	11.9	11.0	12.9
拉伸强度/MPa	26.4	25.1	24.5
拉断伸长率/%	624	590	524
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	146	139	129

注:硫化条件为160℃×15 min。

从表3可以得出如下结论。

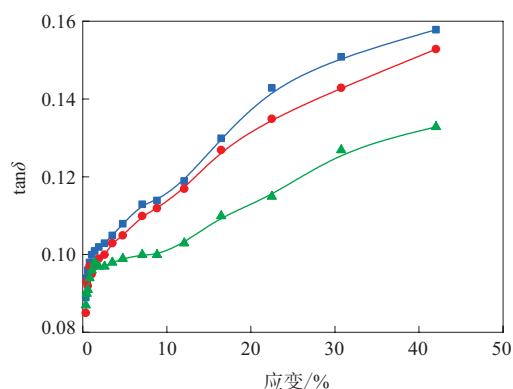
(1) 方案1—3硫化胶的300%定伸应力、撕裂强度和耐磨性能依次提高;3个方案硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率相当。这说明促进剂DPG在一段混炼加入,硅烷化程度最高,但最终参与硫化反应的量最少,因此方案3硫化胶的300%定伸应力和撕裂强度最大,耐磨性能最好。

(2) 在70℃×96 h热老化后,方案1—3硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度依次减小,方案1硫化胶的300%定伸应力仅次于方案3硫化胶,这与老化前的变化趋势正好相反。这是由于方案1中促进剂DPG在一段混炼加入,对硅烷化反应的促进作用最强,使白炭黑与橡胶之间的相容性更好,因此提高了硫化胶的耐热老化性能。

2.6 动态生热性能

采用RPA仪测试的3个方案胶料的应变扫描tanδ曲线如图3所示。方案1—3硫化胶60℃时的tanδ分别为0.116,0.111和0.107。

由此可见,方案1—3硫化胶60℃时的tanδ依



注同图1。

图3 3个方案胶料的应变扫描 $\tan \delta$ 曲线

次减小,这是由于方案1中促进剂DPG在一段混炼加入,参与硅烷化反应,使参与硫化反应的量减小,导致交联密度降低,硫化胶生热增大。

3 结论

在白炭黑填充的NR配方体系中,促进剂DPG与NR、白炭黑和硅烷偶联剂同时加入混炼能够参与和促进硅烷化反应,改善白炭黑与NR之间的相容性,减轻白炭黑聚集,因此可降低Payne效应,提

高硫化胶的耐热老化性能,但因其参与硅烷化反应而减小了参与硫化反应的量,导致硫化速率降低,焦烧时间延长,同时由于交联密度下降导致耐磨性能、300%定伸应力和撕裂强度降低及60℃时的 $\tan \delta$ 增大。

由此可见,在配方开发和混炼工艺设计时,如果促进剂DPG在前期混炼阶段加入时,应考虑在加硫黄终炼阶段适量补充促进剂。

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] 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.
- [3] Wang D L, Ren F J, Cheng Q M, et al. Using Rubber Processing Analyzer to Study Scorch Behavior of Silica-filler Compound[C]. RubberCon2019 & 15th China Rubber Fundamental Research Conference, Beijing: CIESC, 2019: 818-825.

收稿日期: 2020-05-19

Effect of Adding Sequence of Accelerator DPG in the Mixing of Silica-filled Natural Rubber Compound on Compound Properties

DONG Xingwang, LIU Hui, REN Fujun, ZHANG Jianjun

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of the adding sequence of the accelerator DPG in the mixing of silica-filled natural rubber (NR) compounds on the properties of the compound was studied. The results showed that the accelerator DPG participated in and promoted the silanization reaction when it was mixed with NR, silica and silane coupling agent at the same time, and thus the compatibility between silica and NR was improved, and the silica aggregation was reduced. Therefore, the Payne effect was reduced and the heat aging resistance of the compound was improved. However, due to its participation in the silanization reaction, the amount involved in the vulcanization reaction was reduced, resulting in a decrease in the vulcanization rate and a prolonged scorch time. At the same time, due to the decrease in cross-linking density, the wear resistance, modulus at 300% elongation and tear strength of the vulcanizate decreased, and $\tan \delta$ at 60℃ increased. Therefore, appropriate supplementary accelerators should be considered during formulation development and mixing process design.

Key words: natural rubber; accelerator; mixing; adding order; Payne effect; silanization