

湿法白炭黑母胶混炼工艺探讨

李再琴,刘 强,姬贝贝,李万顺

(八亿橡胶有限责任公司,山东 枣庄 277800)

摘要:研究湿法白炭黑母胶混炼工艺(湿法混炼)与传统干法混炼工艺(干法混炼)的差异。结果表明:加料顺序对湿法混炼影响较大,需将具有润滑作用的配合剂调整到一段混炼加入;与干法混炼胶料相比,湿法混炼胶料的300%定伸应力增大,损耗因子略高,加工尺寸稳定性较好;湿法混炼过程控制更加方便。

关键词:湿法白炭黑母胶;混炼工艺;加料顺序;损耗因子;尺寸稳定性;过程控制

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺3;TQ330.6⁺3

文章编号:1006-8171(2019)09-0562-04

文献标志码:B

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.09.0562

白炭黑是用于制造“绿色轮胎”的最常用补强材料之一^[1],也是不依赖石油资源的橡胶补强剂。其用于轮胎胎面胶不仅能够有效降低滚动阻力,还能保持良好的抗湿滑性能,降低生热,达到节油和减少汽车废气排放的目的。但白炭黑与橡胶极性差异大,使其总趋向于二次附聚,易吸收水分,产生氢键缔合。二次附聚体混炼分散困难,且白炭黑用量大时生成大量凝胶,使胶料硬化,混炼生热大;此外,白炭黑投料时粉尘飞扬比较严重。白炭黑采用干法混炼较难获得大填充量高分散的混炼效果。

近几年国内在白炭黑胶料的混炼工艺方面开展了大量的试验研究,目前干法混炼主要通过添加偶联剂、定制混炼设备和优化混炼设备配置相组合的方法改善白炭黑分散性,但上述方法仍存在一定缺点,不能达到最理想的白炭黑分散效果。有研究预先把白炭黑浆液分散到天然胶乳中制成湿法白炭黑母胶,实现液体相混合分散^[2-3]。湿法白炭黑母胶制备工艺流程如图1所示,湿法白炭黑母胶如图2所示。

本工作采用胎面胶配方,研究湿法白炭黑母胶混炼工艺(以下简称湿法混炼)与白炭黑干法混炼工艺(以下简称干法混炼)的差异,探讨两种混炼方法的优缺点,以期为解决白炭黑在橡胶中

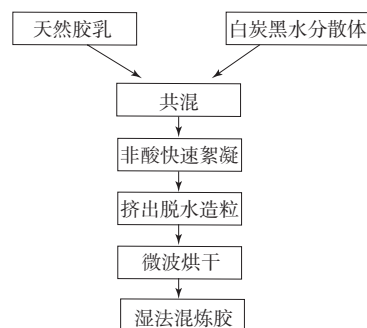


图1 湿法白炭黑母胶制备工艺流程



图2 湿法白炭黑母胶

的分散问题提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

湿法白炭黑母胶,50型,白炭黑用量为50份,国内某橡胶厂产品;天然橡胶(NR),STR20,泰国进口产品;白炭黑,牌号JINSIL700,山东金能科技有限责任公司产品;硅烷偶联剂TESPT,南京曙光化工有限公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品;防老剂4020,江苏圣奥化学科技有限公司

作者简介:李再琴(1987—),男,四川达州人,八亿橡胶有限责任公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。

E-mail:929317533@qq.com

产品。

1.2 试验配方

NR 100,白炭黑 52,硅烷偶联剂 14,硬脂酸 2,氧化锌 3.5,防老剂RD 1.5,防老剂4020 2,增塑剂A 1.5,硫黄和促进剂 3.6,其他 1.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;Φ660型开炼机,青岛双星机械股份有限公司产品;F370型和F305型本伯里密炼机,软控股份有限公司产品;MV-3000型门尼粘度仪、MD3000A型无转子硫化仪、GT-AI7000M型电子拉力试验机和DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;LX-A型邵氏A型硬度计和401AB型老化试验箱,江都市腾达试验仪器厂产品;disperGRADER+型炭黑分散仪和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

湿法白炭黑母胶比较硬,在混炼前存放在胶库烘软。湿法混炼分三段进行,采用两种方案。

方案一,一段混炼压力为0.6 MPa,混炼工艺为:湿法白炭黑母胶和硅烷偶联剂 $\xrightarrow[30\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[25\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[25\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(155℃,10 s,45 r·min⁻¹)。二段混炼压力为0.6 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶和小料 $\xrightarrow[35\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[25\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[25\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(155℃,10 s,45 r·min⁻¹)。三段混炼压力为0.5 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄和促进剂 $\xrightarrow[35\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[40\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(10 s,30 r·min⁻¹)。

方案二,一段混炼压力为0.6 MPa,混炼工艺为:湿法白炭黑母胶和硅烷偶联剂 $\xrightarrow[40\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 硬脂酸、防老剂和增塑剂A $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[25\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[25\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(155℃,10 s,45 r·min⁻¹)。二段混炼压力为0.6 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶和

氧化锌 $\xrightarrow[35\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[25\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(155℃,10 s,45 r·min⁻¹)。三段混炼压力为0.5 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄和促进剂 $\xrightarrow[35\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[40\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(10 s,30 r·min⁻¹)。

干法混炼分四段进行。一段混炼压力为0.6 MPa,混炼工艺为:NR $\xrightarrow[30\text{ s}]{50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 2/3白炭黑和硅烷偶联剂 $\xrightarrow[30\text{ s}]{50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵(140℃) $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵(155℃) $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(10 s,50 r·min⁻¹)。二段混炼压力为0.6 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶和1/3白炭黑 $\xrightarrow[30\text{ s}]{50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 小料 $\xrightarrow[20\text{ s}]{50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[20\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 停顿 $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵(155℃) $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(10 s,50 r·min⁻¹)。三段混炼压力为0.5 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶 $\xrightarrow[25\text{ s}]{40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵(140℃) $\xrightarrow[30\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(10 s,40 r·min⁻¹)。四段混炼压力为0.5 MPa,混炼工艺为:三段混炼胶、硫黄和促进剂 $\xrightarrow[35\text{ s}]{30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[40\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 提压砵 $\xrightarrow[30\text{ s}]{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 排胶(10 s,30 r·min⁻¹)。

湿法混炼和干法混炼每段制得的混炼胶均需停放8 h后再进行下一段混炼。湿法混炼段数比干法混炼少一段,混炼周期缩短15~20 s,混炼过程操作简便,混炼转速主要以中速为主。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

混炼胶和终炼胶门尼粘度和门尼焦烧时间如表1所示。

表1 混炼胶和终炼胶门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	干法混炼	湿法混炼	
		方案一	方案二
门尼粘度[MS(2+3) 100℃]	56 ¹⁾	52 ²⁾	62 ²⁾
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	60	54	65
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	16.2	23.1	21.2

注:1)三段混炼胶;2)二段混炼胶。

从表1可以看出,采用不同混炼方式的胶料门尼粘度差异较大,湿法混炼方案一胶料门尼粘度最低,其次为干法混炼胶料,湿法混炼方案二胶料门尼粘度最高。分析原因为:干法混炼段数多,门尼粘度偏低;湿法混炼方案一由于加料顺序的原因,二段混炼胶打滑时间长,导致混炼周期偏长,胶料排胶前升温时间长,导致门尼粘度下降严重;湿法混炼方案二相对方案一调整了加料顺序,门尼粘度更接近胎面胶生产值。

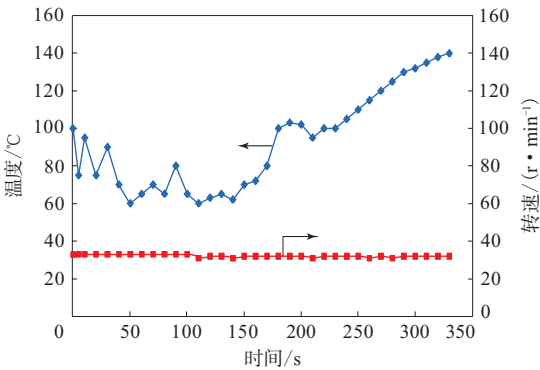
终炼胶炭黑分散度如表2所示。

表2 终炼胶炭黑分散度		
混炼方式	X	Y
干法混炼	5.24	9.18
	5.22	9.14
	5.48	9.23
湿法混炼方案一	5.89	9.34
	5.88	9.56
	5.76	9.63
湿法混炼方案二	5.81	9.31
	5.67	9.24
	5.56	9.26

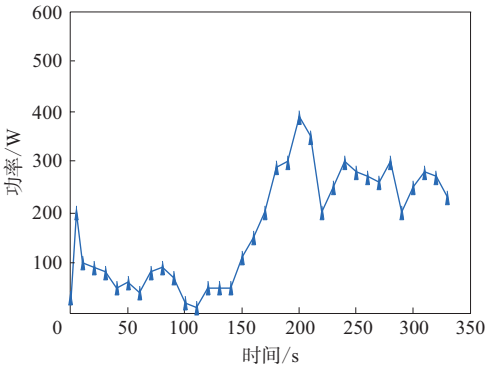
从表2可以看出:干法混炼和湿法混炼终炼胶的炭黑分散度差异较小;湿法混炼两种方案终炼胶的炭黑分散度也相当,即加料顺序对炭黑分散度影响较小。

对湿法混炼而言,加料顺序不同导致混炼胶打滑时间存在差异,湿法混炼方案一中二段混炼胶打滑时间长达160 s,严重影响了混炼效率,如图3所示。

方案一打滑主要是由于湿法白炭黑母胶中白炭黑已经完全分散到NR中,混炼过程对白炭黑湿润阶段弱化,白炭黑与橡胶分子间作用强,润滑性质的配合剂较长时间附在湿法白炭黑母胶表面,导致混炼胶与设备及自身接触面摩擦力小,使得配合剂短时间内不能均匀分散到白炭黑母胶中,润滑性质的配合剂更甚,因此表面易出现严重的打滑现象。湿法混炼方案二对湿法混炼方案一的加料顺序进行调整,将具有润滑作用的配合剂调整到一段混炼加入,避免了长时间打滑。调整后湿法混炼(方案二)加料顺序与干法混炼完全



(a) 温度和转速曲线



(b) 功率曲线

图3 湿法混炼方案一中二段混炼曲线

不同。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

表3 胶料的硫化特性 (151 °C×60 min)			
项 目	干法混炼	湿法混炼	
		方案一	方案二
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.68	1.61	1.89
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	17.4	22.8	22.4
t_{30} / min	5.85	5.25	4.26
t_{60} / min	7.13	6.99	5.72
t_{90} / min	11.42	13.50	13.04

从表3可以看出:干法混炼胶料的 $F_{\max}$ 比湿法混炼胶料小约4 dN·m;湿法混炼方案一和方案二胶料的硫化特性相当。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:湿法混炼硫化胶的物理性能与干法混炼差异较大,前者300%定伸应力稍高;湿法混炼方案二硫化胶的物理性能与方案一硫化胶相比明显提高,说明湿法混炼工艺对硫化胶物理

表4 硫化胶的物理性能

项 目	干法混炼				湿法混炼							
					方案一				方案二			
硫化时间 (151 ℃)/min	20	30	40	60	20	30	40	60	20	30	40	60
密度/(Mg·m ⁻³)		1.142				1.156				1.154		
邵尔A型硬度/度	64	65	65	65	69	71	69	68	67	69	68	68
100%定伸应力/MPa	2.8	2.8	3.0	2.8	3.7	4.7	5.3	4.9	3.8	4.0	4.9	3.9
300%定伸应力/MPa	14.2	14.6	15.0	14.6	15.5	17.3	19.7	19.8	16.6	17.9	18.9	18.9
拉伸强度/MPa	28.7	28.6	28.0	28.1	24.7	24.2	24.5	23.8	28.2	27.0	26.5	25.2
拉断伸长率/%	521	516	480	490	450	410	385	335	488	449	428	393
拉断永久变形/%	22	18	20	20	25	20	20	16	26	22	20	19
回弹值 (23 ℃)/%		58				58				60		
撕裂强度(裤型)/(kN·m ⁻¹)		80				50				63		
DIN磨耗量/mm ³			117.2				135.3				120.3	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃		11.3				13.7				10.8		
100 ℃×48 h老化后												
密度/(Mg·m ⁻³)		1.144				1.158				1.156		
邵尔A型硬度/度		68				74				73		
100%定伸应力/MPa		3.6				5.8				6.1		
300%定伸应力/MPa		18.0				—				22.6		
拉伸强度/MPa		23.0				20.0				25.3		
拉断伸长率/%		367				285				334		
回弹值 (23 ℃)/%		62				58				61		
撕裂强度(裤型)/(kN·m ⁻¹)		44				44				48		
DIN磨耗量/mm ³			138.7				146.8				138.2	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃		10.8				12.6				11.8		

注:1) 试验温度 55 ℃, 冲程 4.45 mm, 负荷 1 MPa。

性能的影响较大,湿法混炼方案一的加料顺序导致混炼过程中打滑时间偏长,胶料易过炼。

2.4 动态力学性能

胶料的动态力学性能如表5所示,tanδ为损耗因子。

表5 胶料的动态力学性能

tanδ	干法混炼	湿法混炼	
		方案一	方案二
80.0 ℃	0.086	0.107	0.105
60.0 ℃	0.085	0.104	0.101

注:频率 10 Hz,摆角 1°。

从表5可以看出:干法混炼胶料的tanδ较小;湿法混炼两种方案胶料的tanδ较大,且两者差别不大,说明湿法混炼加料顺序对tanδ影响小。

2.5 加工性能

湿法白炭黑母胶在加工过程中表现出了良好的特性,密炼车间白炭黑粉尘飞扬的情况得到明显改善。

胎面挤出过程中,湿法混炼胎面胶的尺寸和质量均较干法混炼胎面胶好,气孔率小。

3 结论

(1) 加料顺序对湿法混炼工艺影响较大,具有润滑性质的配合剂需要在一段混炼时加入。

(2) 湿法混炼硫化胶与干法混炼硫化胶的物理性能差别较大,湿法混炼对300%定伸应力提高较为明显,其tanδ略高。

(3) 湿法白炭黑母胶在加工过程中表现良好,密炼车间白炭黑粉尘飞扬的情况得到改善;湿法混炼工艺少一段混炼,能耗减小,对过程控制有利。采用湿法混炼的半成品尺寸稳定性较好,收缩率和气孔率小。

参考文献:

[1] 彭迁迁,丁乃秀. 白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究[J]. 橡胶工业,2019,66(3):184-188.

[2] 陆铭,林庆奇,王永伟,等. 湿法白炭黑天然橡胶母胶在大型工程机械轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2016,36(10):596-600.

[3] 陆铭,巫超,王婷,等. 湿法白炭黑天然橡胶母胶在全钢载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2017,37(2):89-96.

收稿日期:2019-05-16