

白炭黑的吸附水含量对胶料性能的影响

吴忠成¹, 李红卫, 薛伯勇, 刘华侨, 顾培霜, 朱家顺

[特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266100]

摘要:研究了不同吸附水含量的白炭黑对SSBR/NR胶料的硫化特性、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明:采用密炼机进行两段混炼工艺时,白炭黑的吸附水含量低于9%时,SSBR/NR胶料的综合性能变化不大。白炭黑的吸附水含量为9%时,SSBR/NR胶料的综合性能最佳,门尼粘度和邵尔A型硬度最小,60℃时的损耗因子最低。白炭黑的吸附水含量高于9%时,SSBR/NR胶料的综合性能变差,门尼粘度和邵尔A型硬度增大,低应变下的定伸应力增大,60℃时的损耗因子升高。

关键词:混炼工艺;吸附水含量;白炭黑;损耗因子

中图分类号:TQ330.7⁺3;TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2019)01-0001-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.01.0001



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑中的水分一般分为两类,吸附水和结合水。其中,结合水是指白炭黑表面化学键合的羟基,对于填料的补强具有重要意义^[1]。吸附水是指白炭黑通过范德华力或氢键作用物理结合的羟基。根据《HGT 3065—2008 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 加热减量的测定》结合水的含量可通过1000℃灼热减量测定;根据《HGT 3066—2008 橡胶配合剂沉淀水合二氧化硅干燥样品灼烧减量的测定》吸附水的含量可通过105℃加热减量测定。

代传银^[2]研究白炭黑的加热减量应该小于某数值,也就是说白炭黑的吸附水含量低于该数值时才能充分发挥其在橡胶中的补强作用,而非HGT 3061—1999和ISO5794-1所提供的白炭黑加热减量的范围值。关于对白炭黑的吸附水含量低于某一具体数值还缺乏研究评价。

本文将白炭黑的吸附水含量作为变量,研究白炭黑的吸附水含量对SSBR/NR胶料性能的影响。其中,在密炼机中采用两段混炼工艺,二段混炼工艺即在一段混炼工艺基础上增加一个升温过程,目的是在混炼过程能够脱除更多的白炭黑吸附水,以期获得保证SSBR/NR胶料性能最佳的白

炭黑的最佳吸附水含量,为控制白炭黑入厂检验时吸附水含量的上限值提供数据支持^[3-4]。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯(SSBR),牌号RC2557S,独山子石化公司产品;天然橡胶(NR),牌号STR20,泰国正大农业集团公司产品;硅烷偶联剂双-(3-乙氧基硅烷丙基)-四硫化物(Si69),荆州市江汉精细化工有限公司产品;环保油V500,宁波汉圣化工有限公司产品;白炭黑115MP,确成硅化学股份有限公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;其他,市售。

1.2 试验配方

SSBR 116.875, NR 15, 白炭黑115MP 80, 炭黑N234 10, 环保油V500 15, Si69 12, 硫黄 1-2, 促进剂NS 1-2, 其他 10。

1.3 主要设备与仪器

GT-7005-C恒温恒湿箱,台湾高铁检测仪器公司产品;PLC-6020真空恒温干燥箱、X(S)M-1.6 L型密炼机和Φ160 mm×320 mm开炼机,青岛科技大学混炼工程研究室提供;MM4130C无转子硫化仪,高特威尔检测仪器有限公司产品;UT-2060拉力试验机,优肯科技股份有限公司产品;150 N动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪

作者简介:吴忠成(1990—),男,山东德州人,本科,特拓(青岛)轮胎技术有限公司中级工程师,主要从事轮胎配方类的研究。

E-mail:od0019@tta-solution.com

器制造有限公司产品,邵尔A型硬度计,上海六菱仪器厂产品。

1.4 试样制备

白炭黑吸附水含量的变量通过恒温恒湿箱和真空恒温干燥箱进行控制。首先通过加热减量的方法测试23℃,50%湿度的标准实验室条件下的白炭黑吸附水含量为5.4%。把部分白炭黑放入真空恒温干燥箱,105℃恒温烘干3 h得到吸附水含量为0的白炭黑;105℃恒温烘干35 min得到吸附水含量为3.1%的白炭黑。通过恒温恒湿箱控制温度为23℃,湿度为50%~85%变量得到其他吸附水含量的白炭黑如表1所示。

表1 白炭黑的不同吸附水含量

项 目	方案编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
吸附水含量%	0	3.1	5.4	7.2	9	11.5	13.4

混炼过程在密炼机和开炼机上完成,其中SSBR/NR胶料的填料分别使用表1中不同吸附水含量的白炭黑,并且称量时均按照纯白炭黑(不含吸附水)的质量为准。

SSBR/NR胶料的制备采用三段混炼工艺。一段和二段混炼采用1.6 L密炼机。转子转速为55 r·min,冷却水温度为40℃,排胶温度157~160℃。三段混炼在开炼机上进行。

一段混炼工艺为:生胶(30 s)→小料和炭黑(60 s)→1/2白炭黑(90 s)→剩余1/2白炭黑和环保油(90 s)→加压升温至150~160℃,恒温保持90 s→排胶→在开炼机上下片冷却。

二段混炼工艺为:一段混炼胶(90 s)→加压升温至150~160℃,恒温保持120 s→排胶→在开炼机上下片冷却并停放2 h。

三段混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄→促进剂NS和促进剂MBT→打三角包3次→薄通3次→取出混炼胶并下片。

终炼胶采用平板硫化机硫化,硫化条件150℃×40 min,硫化胶停放12 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性。按照GB/T16584—1996,将SSBR/NR混炼胶置入无转子硫化仪中测试,测试条件为150℃×60 min。

(1) 邵尔A型硬度。采用硬度计按照GB/T531.1—2008进行测试。

(2) 拉伸性能。按照GB/T528—2009,测试SSBR/NR硫化胶的拉伸性能。

(3) DMA分析。采用拉伸模式,试样长度10 mm,预加载力1 N。测试条件:静态条件是形变7%,保护力80 N;动态条件是形变0.25%,保护力40 N。升温速率2℃/min,取点频率2℃/min,温度范围-65~65℃。

(4) 其余性能。

SSBR/NR胶料的其余性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同吸附水含量白炭黑SSBR/NR胶料的硫化特性如表2所示。从表2可以看出:采用方案5[#]白炭黑吸附水含量为9%,SSBR/NR胶料具有最低的门尼粘度, t_5 和 t_{90} 最短, $F_{\max}$ 最小。方案6[#]和7[#]SSBR/NR胶料的门尼粘度显著变高, t_{10} 和 t_{90} 显著变长, $F_{\max}$ 明显变大。表明当白炭黑的吸附水含量高于9%时,由于混炼过程未将白炭黑中所有的吸附水去除,残余水分会影响其分散。方案1[#]和2[#]SSBR/NR胶料的硫化特性差异不大,但方案2[#]SSBR/NR胶料的门尼粘度和 $F_{\max}$ 稍低于方案1[#]。

2.2 物理性能

不同吸附水含量白炭黑的SSBR/NR硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,方案6[#]、7[#]SSBR/NR硫化胶的硬度、拉断伸长率、 M_{10} 和 M_{50} 偏大,说明在混炼过程中白炭黑的吸附水含量过高(高于9%),吸附水没有完全脱除,影响了白炭黑与SSBR/NR的硅烷化反应和硫化反应。方案5[#]SSBR/NR硫化胶的硬度和 M_{50} 最小, M_{300} 和拉伸强度最高。表明在混炼过程中白炭黑具有适当含量的吸附水(等于9%)是能够脱除彻底。此时,白炭黑中吸附水脱除过程对于SSBR/NR胶料来说,属于微观层面的再分散,一定程度改善白炭黑的分散效果。对于二段混炼工艺来说,能够保证脱除最高白炭黑的吸附水含量为9%。白炭黑吸附水含量低于9%时,SSBR/

表2 不同吸附水含量白炭黑SSBR/NR胶料的硫化特性

项 目	方案编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	69.13	71.02	68.79	67.54	65.43	71.57	73.66
门尼焦烧时间 t_5 (130 ℃)/min	20.58	21.33	20.02	20.11	19.1	2139	22.77
硫化仪数据 (150 ℃)							
$F_{\max}$ /dN·m	15.06	14.9	15.22	13.97	13.58	14.73	16.21
F_L /dN·m	1.93	1.94	1.84	1.95	1.86	1.91	2.33
t_{10} /min	6.89	6.04	6.22	5.36	5.44	6.11	6.37
t_{90} /min	24.73	25.12	25.79	24.72	24.15	26.75	29.2

注:焦烧测试温度130 ℃,流变测试条件150 ℃×60 min

表3 不同吸附水含量白炭黑SSBR/NR硫化胶的物理性能

项 目	方案编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
比重 g/cm ³	1.176	1.770	1.754	1.782	1.181	1.172	1.169
邵尔A型硬度/度	64	64	63	64	63	65	66
10%定伸应力 (M_{10})/MPa	0.41	0.57	0.59	0.55	0.56	0.64	0.71
50%定伸应力 (M_{50})/MPa	1.61	1.53	1.53	1.57	1.48	1.71	1.65
100%定伸应力 (M_{100})/MPa	2.62	2.51	2.59	2.67	2.61	2.52	2.7
300%定伸应力 (M_{300})/MPa	14.66	14.27	14.57	14.31	14.75	13.57	12.98
拉伸强度/MPa	18.22	18.05	17.98	18.17	18.74	17.02	16.53
拉断伸长率/%	429	395	416	402	435	494	517

注:硫化测试条件150 ℃×40 min

NR硫化胶的物理性能差距很小,原因是二段混炼工艺是对一段混炼工艺的补充,二段混炼工艺确保了白炭黑的充分分散和白炭黑与SSBR/NR胶料的硅烷化反应,二段混炼工艺也弱化了白炭黑中低含量吸附水对于混炼过程的影响。

2.3 动态力学性能

上述讨论表明白炭黑的吸附水含量不超过9%时,其对SSBR/NR胶料的硫化特性和物理性能影响不大。本文选取方案2[#],5[#]和7[#]的SSBR/NR胶料进行DMA测试。不同吸附水含量白炭黑的SSBR/NR胶料的tanδ与温度的关系曲线如图1所示。

从图1可以看出:方案2[#]和5[#]SSBR/NR胶料的60 ℃时tanδ相接近,都优于方案7[#]。方案2[#],5[#]和7[#]SSBR/NR胶料的动态玻璃化转变温度(T_g)基本相同,但是方案7[#]SSBR/NR胶料的tanδ_{max}值最小,表明方案7[#]SSBR/NR胶料中的填料白炭黑和橡胶SSBR/NR结合能力稍差。

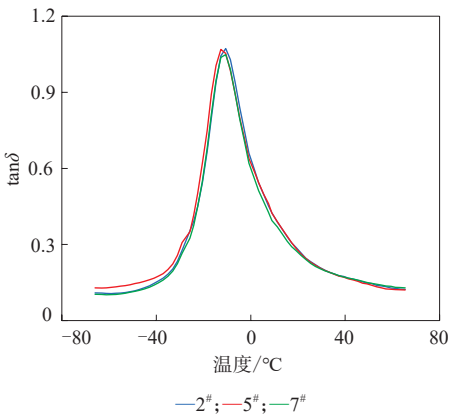


图1 不同吸附水含量白炭黑的SSBR/NR胶料的tanδ-温度曲线

轮胎行业通常将60 ℃时的tanδ值代表滚动阻力,60 ℃时的tanδ与滚动阻力成正相关^[5]。DMA测试的 T_g 和tanδ如表4所示。

由表4的数据可知:方案5[#]SSBR/NR胶料的tanδ最低,方案7[#]SSBR/NR胶料的tanδ最高。方

案2[#]SSBR/NR胶料的 $\tan\delta$ 处于中间值。进一步表明白炭黑吸附水含量低于9%时,二段混炼工艺对SSBR/NR胶料的性能影响不大;白炭黑吸附水含量高于9%后,SSBR/NR胶料的性能下降明显;白炭黑吸附水含量为9%时,SSBR/NR胶料具有最低的滚动阻力。

表4 DMA测试的 T_g 和 $\tan\delta$

项 目	方案编号		
	2 [#]	5 [#]	7 [#]
$T_g/^\circ\text{C}$	-10.59	-10.69	-10.65
60 $^\circ\text{C}$ $\tan\delta$ 值	0.129	0.123	0.135

综上所述,当白炭黑的吸附水含量为9%时,SSBR/NR胶料具有最佳的加工性能、物理性能和最低的滚动阻力。表明SSBR/NR胶料中白炭黑具有适当含量的吸附水是能够在混炼过程脱除,且脱除过程对SSBR/NR胶料形成补充混炼的效果。当白炭黑的吸附水含量过高时,SSBR/NR胶料混炼过程中并不能完全脱除吸附水,残余的吸附水不仅造成白炭黑团聚,影响白炭黑与SSBR/NR胶料的硅烷化反应,而且也会影响其硫化升温过程,对SSBR/NR胶料的各项性能造成不利影响。本研究中SSBR/NR胶料在密炼机中混炼段数的增加,也增加了白炭黑的受热时间,能够脱除更多的白炭黑吸附水。值得注意的是,白炭黑的吸附水含

量稍低时,SSBR/NR胶料的各项性能差异不大;白炭黑的吸附水含量高于混炼工艺下的“脱除极限”时,SSBR/NR胶料性能会明显变差。严格控制白炭黑入厂检验时吸附水含量的上限值具有重要意义,同时也要注意白炭黑存储过程中的防潮。

3 结论

(1) 对于二段混炼工艺,白炭黑的吸附水含量存在最佳值为9%,SSBR/NR胶料具备最佳的混炼效果,加工性能、物理性能和最低的滚动阻力。

(2) 白炭黑的吸附水含量低于9%时,SSBR/NR胶料的性能变化不大,吸附水含量高于9%时,SSBR/NR胶料的性能明显变差。故控制白炭黑吸附水含量的上限值具有重要意义。

参考文献

- [1] 李旭,李遇春,吴友平. 炭黑/白炭黑并用补强天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业,2018,65(9):997-1001.
- [2] 代传银. 白炭黑中“水”的解析[J]. 炭黑工业,2002(3):17-20.
- [3] 王兵辉,王魁业,熊玉竹. 有机湿法改性白炭黑对天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(11):803-811.
- [4] 吴淑华,涂学忠,单东杰. 白炭黑在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2002(7):428-433.
- [5] 高聿,战之明,马秋平,等. 加料顺序对白炭黑胶料性能的影响[J]. 科学技术与工程,2012,12(32):8763-8766.

收稿日期:2021-3-23

Influence of the Adsorbed Water Content of Silica on the Properties of Rubber Compound

WU Zhongcheng¹, LI Hongwei, XUE Boyong, LIU Huaqiao, GU Peishuang, ZHU Jiashun

[Teto(Qingdao) Tire Technology Co., Ltd, Qingdao 266100, China]

Abstract: The effects of silica with different adsorbed water content on the vulcanization characteristics, physical properties and dynamic mechanical properties of SSBR/NR compounds were studied. The results showed that, the internal mixer was used for the two stages mixing process, when the adsorbed water content of silica was lower than 9%, the comprehensive properties of the SSBR/NR compound did not change much. When the adsorbed water content of silica was 9%, the comprehensive properties of SSBR/NR compound were the best, the Mooney viscosity and shore A hardness were the smallest, and the loss factor at 60 $^\circ\text{C}$ was the lowest. When the adsorbed water content of silica was higher than 9%, the comprehensive properties of the SSBR/NR compound would be worse, the Mooney viscosity and shore A hardness would increase, the tensile stress under low strain would increase, and the loss factor at 60 $^\circ\text{C}$ would increase.

Key words: mixing process; adsorbed water content; silica; loss factor