

不同类型密炼机转子对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶/ 天然橡胶胶料性能的影响

刘 辉, 谢诚坚, 董兴旺, 王 超, 王丹灵

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:针对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶/天然橡胶胶料, 研究不同类型密炼机转子(啮合型转子和剪切型转子)对胶料性能的影响。结果表明:采用啮合型转子密炼机混炼白炭黑胶料, 能够降低白炭黑在胶料中的絮凝和胶料的Payne效应, 延长胶料的焦烧时间, 提升胶料加工安全性, 同时可以降低胶料的滚动阻力, 提高胶料老化后的物理性能。

关键词:密炼机; 啮合型转子; 剪切型转子; 白炭黑絮凝; Payne效应; 硅烷化; 滚动阻力; 物理性能

中图分类号: TQ330.4⁺3; TQ330.38⁺3

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2021)10-0641-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.10.0641



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自20世纪90年代米其林将白炭黑引入轮胎生产以来, 白炭黑越来越多地应用于轮胎胶料中。特别是2012年欧盟轮胎标签法规实施以来, 轿车轮胎广泛采用改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)和高分散性白炭黑, 以使轮胎具有高湿地抓着力和低滚动阻力^[1-5]。

随着轮胎技术的发展, 为了追求更好的抓着力性能和操纵性能, 胎面胶配方中白炭黑的用量增大至100份以上, 白炭黑胶料的混炼工艺引起了更多的关注。董兴旺等^[6]通过调整促进剂DPG加料顺序促进硅烷化反应, 通过调整防老剂及活化剂的加入顺序, 降低它们对硅烷化反应的干扰等。

本工作主要研究不同类型密炼机转子对白炭黑分散性及胶料性能的影响, 主要表现为对白炭黑的絮凝和胶料的Payne效应、焦烧时间、60℃时的损耗因子(tan δ)和物理性能等的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR), 牌号SVR3L, 越南产品; SSBR, 牌号E581, 日本旭化成株式会社产品; 炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 牌

号1165MP, 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; 其他原材料皆为市场在售工业产品。

1.2 配方

NR 25, SSBR 103.1, 炭黑N234 5, 白炭黑1165MP 85, 偶联剂Si75 8.2, 其他 23.8。

1.3 主要设备和仪器

396L剪切型转子, 国内某公司产品; 332L啮合型转子, 德国HF机械制造有限公司产品; 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; VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪, 日本上岛制作所产品。

396L剪切型转子(见图1)的特点是填充因数大、混炼效率高, 主要用于加工对温度不敏感的胶料; 332L啮合型转子(见图2)混炼胶料的温度分布均匀、散热快、温度易于控制, 主要用于加工对温度敏感的胶料。

1.4 混炼工艺

方案1采用396L剪切型转子密炼机混炼, 方案2采用332L啮合型转子密炼机混炼, 方案1与方案2的混炼工艺相同, 均采用3段混炼工艺。

一段混炼工艺为: NR和SSBR塑炼30 s → 白炭黑1165MP、炭黑N234、偶联剂Si75等 → 压压砭至

作者简介: 刘辉(1977—), 男, 浙江杭州人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 主要从事轿车轮胎配方研究和开发工作。

E-mail: sunnylh5@126.com

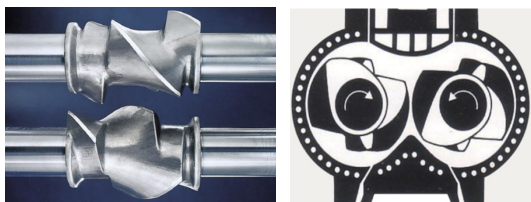


图1 剪切型转子

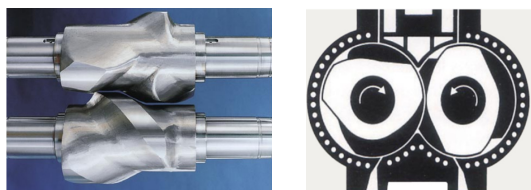


图2 啮合型转子

120 ℃→提压砣清扫→压砣至155 ℃→恒温70 s 排胶,用挤出机出片,胶片停放24 h待用。

二段混炼工艺为:一段混炼胶→压砣至120 ℃→提压砣清扫→压砣至155 ℃→恒温100 s排胶,用挤出机出片,胶片停放24 h待用。

三段(终炼)混炼工艺为:二段混炼胶和硫化体系→压砣至95 ℃→提压砣清扫→压砣至105 ℃→排胶。

1.5 测试表征

(1) 白炭黑聚集的表征。可使用橡胶加工分析仪进行时间扫描来表征白炭黑的分散^[7],在温度60 ℃下,分别在0.28%和42%应变下对胶料进行时间扫描,测量扭矩(S'),其中0.28%应变扫描下的 S' 可表征填料-填料的相互作用,而42%应变扫描下的 S' 可表征橡胶-橡胶和橡胶-填料的网络作用。

(2) Payne效应。采用橡胶加工分析仪,在温度60 ℃、应变0.28%~100%范围内进行应变扫描,测试胶料的储能模量(G')和 $\tan\delta$,用0.28%应变下的 G' 与42%应变下的 G' 差值($\Delta G'$)表征白炭黑的分散程度, $\Delta G'$ 越小,白炭黑分散越好。

(3) 动态力学性能。将终炼胶在160 ℃平板硫化机上硫化,试片厚度为2 mm,用裁刀将试片裁切成规定的尺寸,DMA仪测试条件为:频率 20 Hz,预应变 7%,温度 -50~80 ℃,动应变 0.25%,0 ℃时的 $\tan\delta$ 表征湿地抓着力,60 ℃时的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力。

(4) 其他各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表1。

表1 胶料的硫化特性

项 目	方案1	方案2
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	17.02	27.43
CRI/s ⁻¹	24	31

注:CRI为硫化速率,CRI=100/($t_{90}-t_2$)。

由表1可见,方案2胶料的焦烧时间长于方案1胶料,这说明啮合型转子混炼的胶料硅烷化反应更彻底。由于啮合型转子的升温慢,转子散热快,胶料的温度分布均匀,混炼过程中产生的热量以及白炭黑硅烷化反应产生的热量被迅速带走,恒温过程容易控制,同时胶料混炼能够在较高的转速下进行。

此外,方案2胶料的CRI明显大于方案1胶料,这也说明方案2的白炭黑硅烷化反应更彻底,硫化速率快,这与门尼焦烧时间变化趋势是一致的,啮合型转子更有利于控制白炭黑的硅烷化反应。而采用剪切型转子混炼的胶料门尼焦烧时间短,硫化速率慢,白炭黑硅烷化反应不彻底。

2.2 白炭黑的絮凝

胶料在0.28%应变下的时间扫描曲线如图3所示。在小应变下白炭黑的聚集网络没有被破坏,这时的 S' 曲线表征填料-填料的相互作用。

由图3可见,方案2胶料的 S' 曲线位于方案1胶料的下方,这说明方案2胶料的白炭黑分散好于方案1胶料,啮合型转子混炼胶料的白炭黑絮凝降低,白炭黑分散性得到改善。

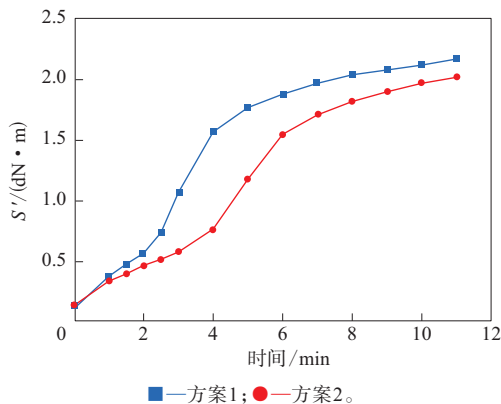


图3 胶料在0.28%应变下的时间扫描曲线

胶料在42%应变下的时间扫描曲线如图4所示。在大应变下,白炭黑的聚集网络被破坏,这时的 S' 曲线表征橡胶-橡胶和橡胶-填料的网络作用。

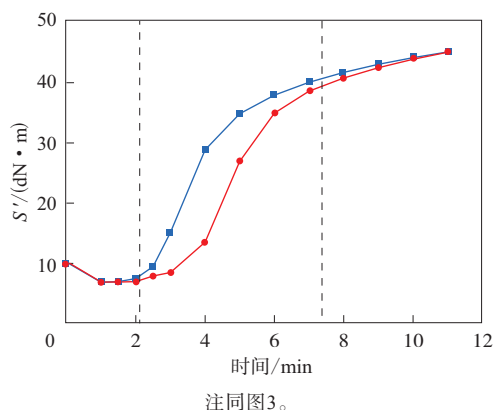


图4 胶料在42%应变下的时间扫描曲线

由图4可见,在虚线区域内,方案1胶料的 S' 曲线位于方案2胶料的上方,这是白炭黑硅烷化反应程度更彻底的体现。在时间扫描前期,方案2胶料具有更优异的加工安全性,这与方案2胶料的门尼焦烧时间长于方案1胶料是一致的;在时间扫描后期方案1胶料与方案2胶料的 S' 曲线基本重合。

2.3 Payne效应及 $\tan\delta$ -应变扫描曲线

利用橡胶加工分析仪测试的方案1和2胶料的Payne效应和 $\tan\delta$ -应变曲线分别见图5和6。

由图5可见,方案2胶料的 $\Delta G'$ (2 448.89 MPa) 小于方案1胶料的 $\Delta G'$ (3 810.58 MPa),方案2胶料的Payne效应更低。这说明采用啮合型转子密炼机混炼有利于降低胶料的Payne效应,改善白炭黑的分散性,这与利用啮合型转子降低白炭黑絮凝

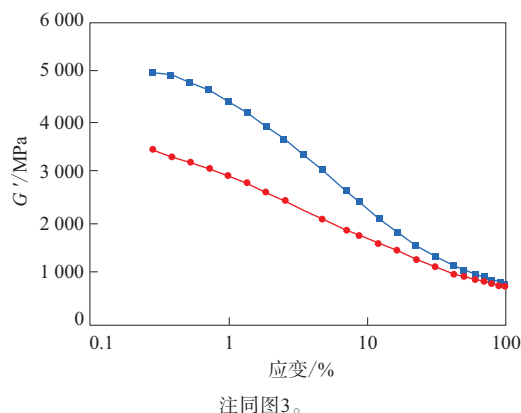


图5 胶料的Payne效应曲线

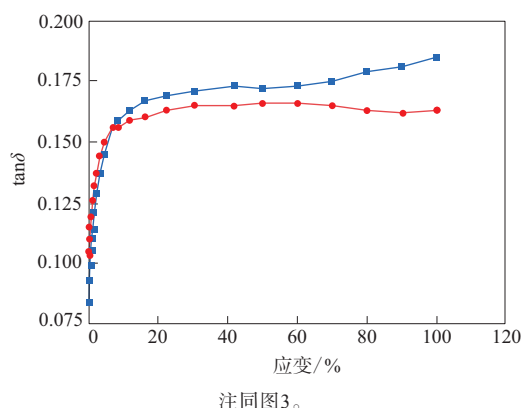


图6 胶料的 $\tan\delta$ -应变扫描曲线

的结论是一致的。

由图6可见,方案2胶料的 $\tan\delta$ 小于方案1胶料。这说明采用啮合型转子有利于降低胶料的滚动阻力。

2.4 动态力学性能

两个方案胶料0和60℃时的 $\tan\delta$ 指数见表2, $\tan\delta$ -温度扫描曲线见图7。

表2 胶料0和60℃时的 $\tan\delta$ 指数

项 目	方案1	方案2
0℃时的 $\tan\delta$ 指数	100	100
60℃时的 $\tan\delta$ 指数	100	81

注:硫化条件为160℃×15 min。

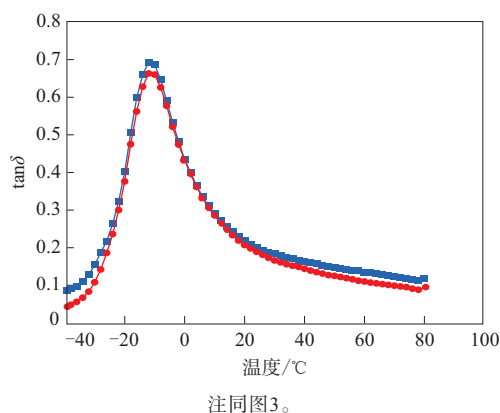


图7 胶料的 $\tan\delta$ -温度扫描曲线

由表2和图7可见:方案2胶料0℃时的 $\tan\delta$ 与方案1胶料相当,说明两者的湿地抓着性能相当;方案2胶料60℃时的 $\tan\delta$ 小于方案1胶料,说明其滚动阻力较低。

2.5 物理性能

两个方案胶料的物理性能见表3。

表3 胶料的物理性能

项 目	方案1	方案2
邵尔A型硬度/度	71	70
拉伸强度/MPa	20.02	19.30
拉断伸长率/%	414	430
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	41
DIN磨耗量/cm ³	0.133 7	0.130 3
70℃×96 h老化后		
邵尔A型硬度/度	75	75
拉伸强度/MPa	18.36	20.37
拉断伸长率/%	368	410
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	41
DIN磨耗量/cm ³	0.113 5	0.112 0

注:同表2。

由表3可见:方案2胶料的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率与方案1胶料相当,方案2胶料的撕裂强度高于方案1胶料;老化后方案2胶料的邵尔A型硬度与方案1胶料相同,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度高于方案1胶料;老化前后两种胶料的耐磨性能相当。这说明采用啮合型转子密炼机混炼白炭黑填充胶料有利于改善胶料老化后的物理性能。

3 结论

对于白炭黑填充SSBR/NR胶料,采用啮合型转子密炼机混炼,能够有效提高白炭黑的硅烷化反应程度,改善白炭黑的分散性,降低白炭黑的絮

凝和胶料的Payne效应,延长胶料的焦烧时间,提高胶料的硫化反应速率,同时可降低胶料的滚动阻力,改善胶料老化后的物理性能。

参考文献:

[1] 赵百顺,汪传生.白炭黑胎面胶热解动力学研究[J].橡胶工业,2020,67(11):812-820.

[2] 叶能.白炭黑环保改性剂的开发及其在绿色轮胎胎面材料中的应用[D].北京:北京化工大学,2020.

[3] 孙鲁,徐文龙,于海洋,等.白炭黑对轮胎胎面胶性能的影响[C].2019年全国无机硅化物行业协会年会暨会员大会论文集.桂林:全国无机硅化物行业协会,2019:63-65.

[4] 李鹏举.氧化石墨烯白炭黑纳米杂化填料在绿色节能轮胎中的应用研究[D].北京:北京化工大学,2019.

[5] 李亚平.白炭黑补强轮胎胎面胶料中的官能化SBR:白炭黑填料和氧化锌之间相互作用的证据[C].2018年全国无机硅化物行业协会暨长江经济带发展研讨会论文集.武汉:中国无机盐工业协会,2018:204-211.

[6] 董兴旺,刘辉,任福君,等.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[J].轮胎工业,2020,40(11):670-673.

[7] 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: Rubber Institute, Chemical Industry and Engineering Society of China,2019:818-825.

收稿日期:2021-04-01

Effect of Different Types of Internal Mixer Rotors on Properties of Silica Filled SSBR/NR Compound

LIU Hui,XIE Chengjian,DONG Xingwang,WANG Chao,WANG Danling

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

Abstract: For the silica-filled solution polymerized styrene-butadiene/natural rubber compound, the influence of different types of internal mixer rotors (kneading rotor and shearing rotor) on the properties of the compound was studied. The results showed that the use of a kneading rotor internal mixer to mix silica compound could reduce the silica aggregation in the compound, reduce the Payne effect of the compound, extend the scorch time, and improve the processing safety. At the same time, it could reduce the rolling resistance of the compound and improve the physical properties after aging.

Key words: mixer; kneading rotor; shearing rotor; silica aggregate; Payne effect; silanization; rolling resistance; physical property