

密炼机转子转速对白炭黑补强溶聚丁苯橡胶性能的影响

王晓营,赵树高*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:分析溶聚丁苯橡胶(SSBR)5025-2、2564S 和 72612S 分子结构,研究密炼机转子转速对 SSBR 与白炭黑的相互作用以及对胶料物理性能和动态力学性能的影响。结果表明:随着转子转速的提高,胶料的物理性能呈现不同的变化规律,其中 72612S 的拉伸强度和撕裂强度明显减小;5025-2 和 2564S 的抗湿滑性能提高、滚动阻力降低,而 72612S 的抗湿滑性能和滚动阻力在转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 最佳。随着转子转速的提高,各胶料的弹性剪切模量(G')和低应变到高应变时的 G' 变化幅度($G'_0 - G'_{100\%}$)呈下降趋势,填料分散性变好,Payne 效应减弱,而 72612S 剪切效果的提高不如其他两者明显;在相同转速下,白炭黑补强 SSBR72612S 的 $G'_0 - G'_{100\%}$ 最小,白炭黑分散性较好。

关键词:溶聚丁苯橡胶;白炭黑;转子转速;相互作用;动态性能

中图分类号:TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)12-0720-06

在轮胎工业中,白炭黑和硅烷偶联剂的配合使用日益重要,这是因为偶联剂改性白炭黑可以显著降低轮胎的滚动阻力,同时能保持较好的抗冰滑性和抗湿滑性^[1-7]。白炭黑与橡胶的相互作用是影响胎面胶性能的主要因素。白炭黑、硅烷偶联剂和橡胶同时加入到密炼机中,通常在混炼阶段硅烷偶联剂与白炭黑发生硅烷化反应释放出乙醇,在硫化阶段硅烷偶联剂中的硫与橡胶分子链发生反应形成橡胶-偶联剂-填料的结构^[8],因此混炼工艺条件的控制是非常重要的。对于轮胎胎面胶,最佳混炼的判断依据是在取得最高生产效率的同时获得满意水平的填料分散,尤其是微观分散以及满意的胶料物理性能^[9]。本工作研究密炼机转子转速对高分散性白炭黑 1165MP 分别与溶聚丁苯橡胶(SSBR)5025-2、72612S 和 2564S 的相互作用以及对胶料物理性能和动态性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

环保型充油 SSBR72612S 和 SSBR2564S,中

作者简介:王晓营(1987—),女,山东滨州人,现在山东玲珑轮胎股份有限公司工作,硕士,主要从事溶聚丁苯橡胶与白炭黑的相互作用研究。

* 通信联系人

国石油天然气股份有限公司新疆独山子石化公司产品;环保型充油 SSBR5025-2,德国朗盛公司产品;白炭黑,牌号 1165MP,青岛罗地亚白炭黑有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR 100,白炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,偶联剂 Si69 4,硫黄 1.75,促进剂 NS 1,促进剂 DPG 2。

1.3 设备和仪器

BL-6175 型开炼机,赛轮精密检测仪器有限公司产品;XSM-500 型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS100T-RTMO-905 型平板硫化机和 VC150T-FTMO-3RT-909 型真空硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;Zwick/Roell 2005 型电子拉力试验机,德国 Zwick/Roell 公司产品;GT-7042-RE 型橡胶回弹性实验机和 GT-7012-D 型邵玻尔磨损试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和核磁共振谱仪(NMR),德国 Bruker 公司产品;DSC204F1 型差示扫描量热仪(DSC)、TG209F1 型热重(TG)分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品;Waters 1515/2414 型凝胶渗透色谱仪(GPC),美国 Waters 公司产品;MV2000 型门尼粘度计,

MDR2000 型无转子硫化仪和 RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;DMTS 型动态热力学分析(DMTS)仪,德国 GABO 仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼采用两步混炼工艺。第一步混炼在密炼机中分两段进行。一段混炼分两次加入白炭黑与偶联剂 Si69,起始温度为 80 ℃,转子转速分别为 60,70,80,90,100 r·min⁻¹,混炼 6 min 后排胶;然后进行二段混炼,且每次二段的起始温度和转子转速与一段相同,混炼 5 min 后排胶。第二步混炼在开炼机上进行,加入硫黄和促进剂 NS,混炼均匀后排气下片。

1.5 测试分析

(1)采用 FTIR 和 NMR 对 SSBR 的分子结构进行定量及定性分析。采用 FTIR 的 ATR 全反射模式测绘试样的红外谱图,然后根据 Asuka Shimba^[10]的计算方法计算 SSBR 中各结构单元含量;采用 NMR 以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷作内标,测定物质的¹H-NMR。

(2)采用 GPC 进行相对分子质量及其分布的测定,流动相为四氢呋喃;采用 DSC204F1 进行玻璃化温度(*T_g*)测试,测试条件:温度范围 -90~+20 ℃,升温速率 10 ℃·min⁻¹,氮气气氛;采用 TG209F1 进行 TG 分析测试,测试条件:温度范围 30~600 ℃,升温速率 10 ℃·min⁻¹,氮气气氛。

(3)物理性能均按相应的国家标准进行测试。

(4)采用 DMTS 仪进行温度扫描,测试条件:温度范围 -70~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,频率 10 Hz,动应变 0.25%,静应变 7%。

(5)采用 RPA 仪对硫化胶进行应变扫描,测试条件:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~100%。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

SSBR 的理化分析结果如表 1 所示。
从表 1 可以看出:SSBR 中各结构单元的数量差别不大,SSBR72612S 的乙烯基质量分数最

表 1 SSBR 的理化分析结果

项 目	SSBR		
	5025-2	72612S	2564S
顺式 1,4-结构质量分数	0.261	0.286	0.279
反式 1,4-结构质量分数	0.219	0.223	0.217
1,2-结构质量分数	0.520	0.491	0.504
苯乙烯结构质量分数	0.247	0.248	0.221
嵌段苯乙烯结构质量分数	0.020	—	—
数均相对分子质量×10 ⁻⁵	1.144	2.803	1.452
重均相对分子质量×10 ⁻⁵	3.564	5.751	4.989
峰位相对分子质量×10 ⁻⁵	3.059	6.682	4.458
相对分子质量分布指数	3.11	2.05	3.44
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	49.0	48.0	50.8
油质量分数	0.276	0.289	0.281
<i>T_g</i> /℃	-31.7	-28.2	-25.8

小,而顺式 1,4-结构和反式 1,4-结构质量分数最大;SSBR5025-2 的乙烯基质量分数最大,而顺式 1,4-结构质量分数最小;其中 SSBR5025-2 的反式 1,4-结构质量分数与 SSBR2564S 的相差不大。SSBR2564S 的苯乙烯结构质量分数最小,而 SSBR5025-2 与 SSBR72612S 基本一致,不同的是 SSBR5025-2 含有嵌段苯乙烯结构。

从表 1 还可以看出:SSBR72612S 的相对分子质量最高,相对分子质量分布指数最小;而 SSBR5025-2 的相对分子质量最低,但相对分子质量分布指数比 SSBR2564S 小。

从表 1 还可以看出:SSBR72612S 的门尼粘度稍低而 SSBR2564S 的较高;SSBR72612S 的充油量最高,SSBR5025-2 的较低;SSBR5025-2 的 *T_g* 最低,分子链柔顺性最好,相较之下 SSBR2564S 分子链的柔顺性最差。

2.2 转子转速对排胶温度的影响

转子转速对胶料排胶温度的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出:随着密炼机转子转速的提高,各胶料受到的剪切作用越来越大,排胶温度几乎呈线性增加;相同转速条件下,硅偶联 SSBR72612S 的排胶温度比非偶联的 SSBR2564S 和 5025-2 的高,这与其相对分子质量高且分子链缠结作用强的结构特点密切相关;非偶联 SSBR2564S 的升温速率比 SSBR5025-2 的慢,这是因为 SSBR2564S 的分子链柔顺性差,分子链剪切运动时的摩擦生热小。

2.3 转子转速对门尼粘度和硫化特性的影响

转子转速对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表 2 所示。

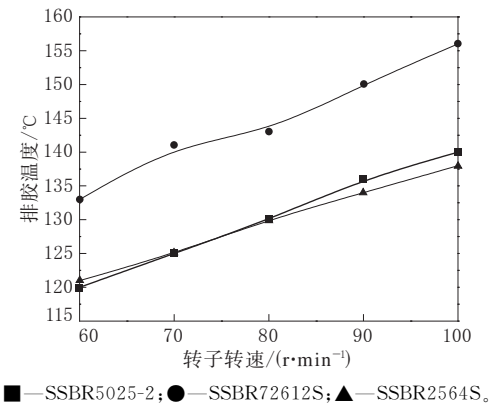


图1 转子转速对胶料排胶温度的影响

表2 转子转速对胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	转子转速/(r·min ⁻¹)				
	60	70	80	90	100
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]					
SSBR5025-2	76.2	75.9	75.3	76.7	78.7
SSBR72612S	105.8	125.8	125.4	134.2	135.0
SSBR2564S	68.1	70.3	69.7	68.2	69.5
M _L /(dN·m)					
SSBR5025-2	2.62	2.33	2.28	2.23	2.15
SSBR72612S	4.01	4.53	4.42	4.57	4.53
SSBR2564S	2.32	2.20	2.01	1.97	1.92
M _H /(dN·m)					
SSBR5025-2	23.30	21.46	20.91	19.74	18.22
SSBR72612S	21.33	20.83	20.64	19.96	19.31
SSBR2564S	23.56	22.49	19.20	19.55	18.02
t ₁₀ /min					
SSBR5025-2	2.27	2.55	2.64	2.81	3.27
SSBR72612S	2.39	2.92	2.97	3.10	3.22
SSBR2564S	2.45	2.72	3.13	3.31	3.71
t ₉₀ /min					
SSBR5025-2	18.88	17.34	16.76	17.30	18.12
SSBR72612S	18.32	18.17	18.18	18.22	18.27
SSBR2564S	16.85	17.01	19.01	18.07	18.97

从表2可以看出,随着转子转速的提高,SSBR5025-2和SSBR2564S的门尼粘度变化不大, M_L 和 M_H 呈减小趋势,而SSBR72612S的门尼粘度和 M_L 则呈增大趋势,这是由于随着转子转速的提高,剪切作用越来越强,SSBR72612S的相对生热量较大,升温快、易焦烧。另外,随着转子转速的提高,3个胶料的焦烧时间延长,加工安全性好;硫化时间变化不大。

2.4 转子转速对物理性能的影响

转子转速对胶料物理性能的影响如表3所示。从表3可以看出,随着转子转速的提高,高分

表3 转子转速对胶料物理性能的影响

项 目	转子转速/(r·min ⁻¹)				
	60	70	80	90	100
邵尔 A 型硬度/度					
SSBR5025-2	67	67	66	64	64
SSBR72612S	67	66	66	66	66
SSBR2564S	69	67	65	65	63
100%定伸应力/MPa					
SSBR5025-2	3.35	3.15	3.06	3.05	3.15
SSBR72612S	3.43	3.60	3.71	4.31	4.04
SSBR2564S	3.08	3.41	2.78	3.05	2.91
300%定伸应力/MPa					
SSBR5025-2	14.58	13.78	13.14	13.65	14.80
SSBR72612S	16.50	—	—	—	—
SSBR2564S	14.50	16.02	13.57	15.93	14.35
拉伸强度/MPa					
SSBR5025-2	15.2	13.2	16.2	14.8	14.7
SSBR72612S	15.7	14.3	14.0	12.7	11.4
SSBR2564S	15.9	16.1	15.7	14.8	16.1
拉断伸长率/%					
SSBR5025-2	309	287	346	321	298
SSBR72612S	293	130	252	211	204
SSBR2564S	326	294	332	288	321
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)					
SSBR5025-2	38	36	45	41	43
SSBR72612S	45	44	41	37	39
SSBR2564S	46	42	48	43	43
DIN 磨耗量/mm ³					
SSBR5025-2	177	149	162	171	142
SSBR72612S	143	161	153	163	150
SSBR2564S	165	154	144	152	162
回弹值/%					
SSBR5025-2	23	23	22	23	23
SSBR72612S	23	25	26	26	25
SSBR2564S	20	20	20	20	20

散性白炭黑补强 SSBR 的拉伸性能呈现不同的变化规律,其中 SSBR72612S 的拉伸强度明显减小,这是由于随着转子转速的提高,SSBR72612S 受剪切作用时相对生热量较大,温升过高加快了分子链的热降解,即过炼。

当转子转速为 80 r·min⁻¹ 时,SSBR5025-2 和 2564S 的撕裂强度达到最大值,SSBR72612S 的撕裂强度随着转子转速的提高而明显减小。这可能是因为随着转子转速的提高,SSBR72612S 受剪切作用时的相对生热量较大,升温快,致使分子链热降解或部分区域白炭黑团聚产生了应力集中点。

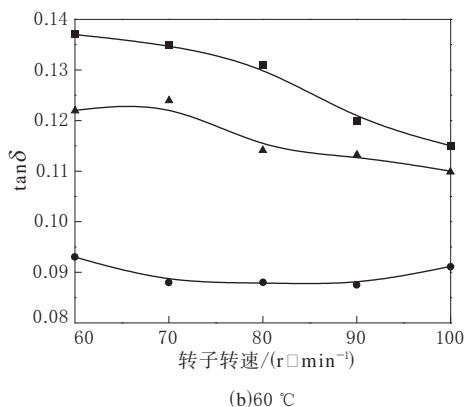
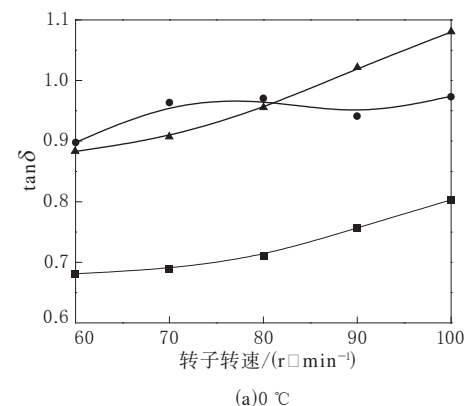
随着转子转速的提高,非偶联的 SSBR5025-2 和 SSBR2564S 的邵尔 A 型硬度呈减小趋势,而

硅偶联的 SSBR72612S 则基本不变。当转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, SSBR2564S 的 DIN 磨耗量最小, 耐磨性能最好; SSBR5025-2 呈先减小后增大再减小趋势; SSBR72612S 的 DIN 磨耗量在转子转速为 70 和 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时最大, 耐磨性能最差。

从表 3 还可以看出, 随着转子转速的提高, 非偶联的 SSBR5025-2 和 2564S 的弹性变化较小, 硅偶联的 SSBR72612S 的弹性则先上升后下降。当转子转速相同时, SSBR2564S 的回弹值最小, SSBR72612S 则反之。

2.5 转子转速对动态力学性能的影响

采用 0 和 60°C 下的损耗因子 ($\tan\delta$) 分别表征胶料的抗湿滑性能和滚动阻力大小。 0°C 下的 $\tan\delta$ 值越大, 表明胶料的抗湿滑性能越好, 而 60°C 下的 $\tan\delta$ 值越小, 表明胶料的滚动阻力越小^[11]。转子转速对胶料动态力学性能的影响如图 2 所示。



注同图 1。

图 2 转子转速对胶料动态力学性能的影响

从图 2 可以看出: 随着转子转速的提高, 高分散性白炭黑补强 SSBR5025-2 和 SSBR2564S 的

抗湿滑性越来越好, 且滚动阻力越来越低, 这说明转速提高使高分散性白炭黑在胶料中分散越来越好, 动态力学性能也随之提高; 而 SSBR72612S 的抗湿滑性和滚动阻力在 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时最佳, 这是因为随着转速的提高, 高分散性白炭黑补强 SSBR72612S 胶料受到的剪切作用越来越大, 使得白炭黑分散越来越好, 但转速继续提高则胶料生热量大、升温快, 致使白炭黑团聚快、剪切效果下降, 动态力学性能随之降低。

从图 2 还可以看出, 在相同转速条件下, 当转速未超过 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 各胶料的抗湿滑性优劣顺序为 $\text{SSBR72612S} > \text{SSBR2564S} > \text{SSBR5025-2}$, 而转速超过 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 之后的优劣顺序则为 $\text{SSBR2564S} > \text{SSBR72612S} > \text{SSBR5025-2}$; 相同转速时, 滚动阻力由低到高的顺序为 $\text{SSBR72612S} < \text{SSBR2564S} < \text{SSBR5025-2}$ 。

2.6 不同转速条件下动态粘弹性的应变依赖性

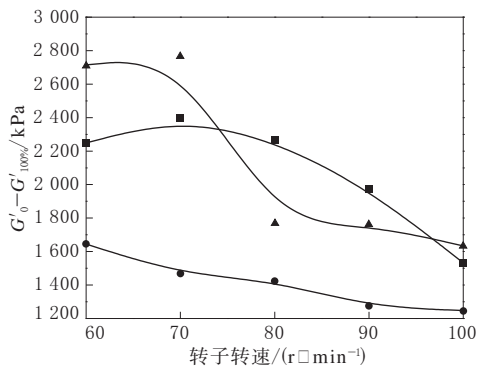
橡胶材料在动态变形条件下使用时将呈现出不同的粘弹行为, 实验中常用 RPA 仪应变扫描来考察填料补强胶料的动态粘弹性的应变依赖性, 即通常所指的 Payne 效应^[12]。

Payne 效应的大小也可用在低应变到高应变时的弹性剪切模量 (G') 的变化幅度即 $\Delta G'$ 来表示, $\Delta G' = G'_0 - G'_{100}$, G'_0 表示最小应变下的模量, G'_{100} 表示在最大应变下的模量。 $\Delta G'$ 越大, Payne 效应越高, 填料的分散性越差, 即填料聚集体间的相互作用越大, 网络化程度越高, 同时填料与橡胶的相互作用越小^[13]。转子转速对硫化胶 G' 和 $G'_0 - G'_{100}$ 的影响分别如图 3 和 4 所示。

从图 3 可以看出, 不同转速条件下的高分散性白炭黑补强 SSBR 硫化胶的 G' 随剪切应变的增大呈下降趋势, 这是由 SSBR 分子间滑移和白炭黑网络结构被破坏以及白炭黑与 SSBR 基体间的界面滑移引起的。因此, 不同转速下白炭黑补强 SSBR 的硫化胶也有类似于混炼胶的 Payne 效应。随着转速的提高, 胶料受到的剪切作用越来越强, 白炭黑分散速度比团聚速度快, 剪切效果明显, 硅烷化反应效率变高, Payne 效应变弱, 因此随着转速的提高, 低应变下的 G' 值和 $G'_0 - G'_{100}$ 呈下降趋势。与 SSBR5025-2 和 SSBR2564S 相比, SSBR72612S 由于相对分子质量高、分子链缠

结作用强,受到剪切作用时升温较快,而转速的继续提高致使填料团聚速度加快,分散效果提高不明显,因此剪切效果随转子转速提高不如两者明显。

从图4可以看出,当转子转速相同时,SS-BR72612S硫化胶的 $G'_0 - G'_{100\%}$ 最小。这与其相对分子质量大、分布窄以及分子链末端硅偶联的结构特点密切相关,这种结构提高了白炭黑分散



注同图1。

图4 转子转速对硫化胶 $G'_0 - G'_{100\%}$ 的影响性,降低了Payne效应,增强了白炭黑与SS-BR72612S之间的相互作用。

3 结论

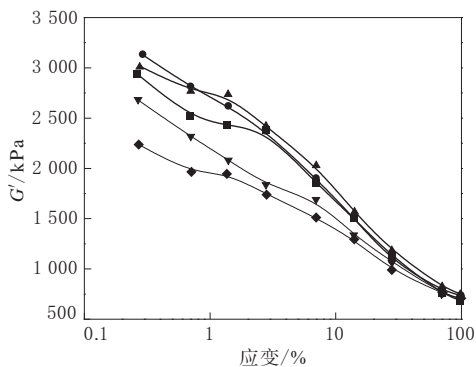
(1)随着转子转速的提高,高分散性白炭黑补强SSBR硫化胶的物理性能呈现不同的规律,其中SSBR72612S的拉伸强度、撕裂强度下降很明显。随着转子转速的提高,高分散性白炭黑补强SSBR5025-2和SSBR2564S的抗湿滑性越来越好,且滚动阻力越来越低,而SSBR72612S的抗湿滑性和滚动阻力在80 r·min⁻¹时最佳。

(2)随着转子转速的提高,低应变下高分散性白炭黑补强各硫化胶的 G' 和 $G'_0 - G'_{100\%}$ 呈下降趋势。与SSBR5025-2和SSBR2564S相比,SS-BR72612S剪切效果随转速提高不如两者提高的明显,但在相同转速条件下,SSBR72612S硫化胶的 $G'_0 - G'_{100\%}$ 最小。

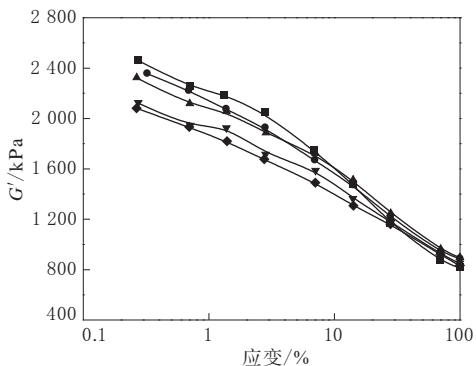
(3)SSBR72612S的相对分子质量大、分布窄以及分子链末端硅偶联的结构提高了白炭黑分散性,降低了Payne效应,增强了白炭黑与SS-BR72612S之间的相互作用。

参考文献:

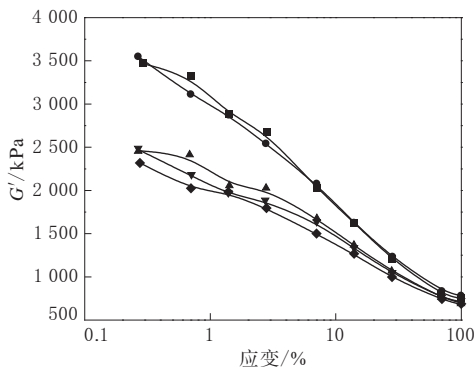
- [1] 游长江. 高性能轮胎用橡胶复合材料应用理论研究进展[J]. 轮胎工业, 2000, 20(7): 387-395.
- [2] Bomal Y, Touzet S, Barruel R, et al. Developments in Silica Usage for Decreased Tyre Rolling Resistance[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1997, 50(6): 434-441.
- [3] Cochet I. 在SSBR中采用高分散性白炭黑优化轿车轮胎胎面胶性能[J]. 谭向东, 译. 橡胶工业, 1997, 44(10): 603-608.
- [4] John T B. 用硅烷偶联剂增强白炭黑性能[J]. 王小琼, 译. 轮胎工业, 2000, 20(7): 411-413.



(a)SSBR5025-2



(b)SSBR72612S



(c)SSBR2564S

转子转速/(r·min⁻¹): ■—60; ●—70; ▲—80;
▼—90; ◆—100。

图3 转子转速对硫化胶 G' 的影响

[5] Ten Brink J W. Mechanistic Aspects of the Role of Coupling Agents in Silica-Rubber Composites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63: 1165-1174.

[6] 赵敏. 降低轮胎滚动阻力的途径[J]. 轮胎工业, 2006, 26(10): 586-593.

[7] 蒋鹏程, 陈福林, 曹有名, 等. 绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(4): 332-338.

[8] 那洪东. 降低轮胎滚动阻力的材料和技术[J]. 世界橡胶工业, 2006, 33(7): 22-26.

[9] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续完)[J]. 轮胎工业, 2001, 21(3): 157-163.

[10] Asuka Shimba, Mitsuhiko Morimoto, Eiji Sato, et al. Characterization of Microstructure in Styrene-Butadiene Rubber by FTIR Spectroscopy Using Single Reflection ATR[J]. Analytical Sciences, 2001, 17: 1503-1505.

[11] Kainradl P, Kaufmann G. Heat Generation in Pneumatic Tire[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1976, 49(3): 823-824.

[12] Wang Mengjiao. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(3): 520-589.

[13] 董凌波. 溶聚丁苯橡胶耐屈挠疲劳性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.

收稿日期: 2014-06-02

Influence of Mixer Rotor Speed on Properties of Silica-reinforced SSBR

WANG Xiao-ying, ZHAO Shu-gao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The molecular structure of SSBR5025-2, 2564S and 72612S was analyzed, and the influence of the mixer rotor speed on the interaction between high dispersion silica and SSBR, as well as the physical and dynamic mechanical properties of the vulcanizates, were investigated. The results showed that, with the increase of rotor speed, the physical properties of the vulcanizates with different SSBR showed different change trends. The tensile and tear strength of the 72612S were significantly reduced. The wet skid resistance of 5025-2 or 2564S was improved and the rolling resistance was reduced, while the wet skid resistance and the rolling resistance of 72612S showed the best performance as the rotor speed was $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. With the increase of rotor speed, both the G' value and $\Delta G'$ ($G'_0 - G'_{100\%}$) of the vulcanizates decreased, the filler dispersion was improved, and the Payne effect decreased. It was also found that the increase of shear effect of 72612S was not as obvious as that of the other two. Under the same rotor speed, compared with that of 5025-2 and 2564S, the $\Delta G'$ of 72612S filled with high dispersion silica was lower, and the dispersion of silica was better.

Key words: SSBR; silica; rotor speed; interaction; dynamic property

低成本绝缘橡胶电缆料及其制备工艺

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由江苏亨通电力电缆有限公司申请的专利(公开号 CN 103232629A, 公开日期 2013-08-07)“低成本绝缘橡胶电缆料及其制备工艺”, 涉及的低成本绝缘橡胶电缆料配方为: 氯化聚乙烯 8~14, 乙烯-辛烯共聚物弹性体(辛烯单体的质量分数大于 0.20) 15~21, 改性煅烧陶土 15~31, 800# 石蜡基橡胶油 5~8, 活性氧化镁

0.5~1, 活性氧化锌 1~2, 超细滑石粉 4~7, 环保稳定剂 0.3~0.6, 微晶蜡 1~2, 钛白粉 0.5~1, 4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯胺 0.5~0.8, 过氧化二异丙苯 1~2, 三聚氰酸三烯丙酯 1~1.5。该发明有利于无机粉体添加均匀, 连续硫化温度在 190~210℃时所得绝缘橡胶电缆料产品仍然保持较高的拉伸伸长率, 同时成本大幅降低。

(本刊编辑部 赵敏)