

混炼工艺对丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响

王海燕,王 宏

(青岛黑猫炭黑科技有限责任公司,山东 青岛 266042)

摘要:研究混炼工艺对丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响。结果表明:将预处理白炭黑与橡胶浸润后再加入炭黑,填料的分散性提高,胶料的结合胶含量大,物理性能和耐磨性能好;在相同转子转速下,随着混炼温度提高,胶料的强度和耐磨性能总体提高;在相同混炼温度下,随着转子转速增大,胶料的强度和耐磨性能总体提高,生热降低;混炼温度和转子转速过高的胶料综合性能降低;当混炼温度为90℃、转子转速为70 r·min⁻¹时,胶料的综合性能较好。

关键词:混炼工艺;混炼温度;转子转速;丁苯橡胶;顺丁橡胶;结合胶

中图分类号:TQ330.6⁺3;TQ333.1/.2

文章编号:1000-890X(2019)02-0128-06

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0128

由于白炭黑填充胎面胶表现出良好的物理性能、高弹性、低生热等特性,在绿色轮胎中备受青睐^[1]。尽管关于橡胶补强机理的研究已经有很长时间,但至今仍不是很清晰。不同混炼工艺对填料分散性以及填料与橡胶的结合,即结合胶的形成都有很大影响。结合胶被认为是影响橡胶强度的一个重要指标^[2]。

本工作研究混炼工艺(加料顺序、混炼温度和转子转速)对丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶性能的影响,为高性能轮胎用橡胶材料的制备提供借鉴。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号为1712,充油量为37.5份,中国石化齐鲁石油化工公司产品;BR,牌号9000,中国石化北京燕山石化公司产品;炭黑N234和白炭黑HM-1160,江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

1.2 配方

SBR 103, BR 25, 炭黑 45, 白炭黑 25, 偶联剂Si69 2.5, 氧化锌 2.6, 硬脂酸 1, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1, 硫黄 1.8, 促进剂

作者简介:王海燕(1985—),女,山东临沂人,青岛黑猫炭黑科技有限责任公司工程师,硕士,主要从事炭黑新产品研发应用及轮胎配方研究工作。

E-mail:wanghaiyan756com@126.com

TBBS 2.3。

1.3 主要仪器和设备

MV2000型门尼粘度仪、2020-DC型拉力试验机、RPA2000橡胶加工分析仪和DGAV型炭黑分散度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;JSM-6700型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;GT-RH-2000N型压缩生热机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分两段在密炼机中进行。一段混炼转子转速为70 r·min⁻¹,温度为90℃,混炼工艺分如下3种方案。

方案1:SBR和BR(1 min)→部分炭黑、白炭黑和偶联剂Si69(2.5 min)→剩余炭黑、白炭黑和偶联剂Si69(4.5 min)→小料(6 min)→排胶。

方案2:SBR和BR(1 min)→小料(2 min)→部分炭黑、白炭黑和偶联剂Si69(3.5 min)→剩余炭黑、白炭黑和偶联剂Si69(6 min)→排胶。

方案3:SBR和BR(1 min)→预处理白炭黑(即白炭黑与适量偶联剂Si69提前混合均匀)(2 min)→部分炭黑(3.5 min)→剩余炭黑(4.5 min)→小料(6 min)→排胶。

二段混炼转子转速为60 r·min⁻¹,温度为70℃。混炼工艺为:投入一段混炼胶,加入硫黄和促进剂,混炼均匀后排胶。

1.5 测试分析

(1) 结合胶含量。称取约0.5 g混炼胶封包于已知质量不锈钢网中,放入100 mL甲苯溶液中,浸泡72 h,更换溶剂再浸泡48 h,取出不锈钢网,干燥后称质量,结合胶含量按下式计算。

$$R = \frac{W_g - W_s \times [M_f / (M_f + M_r)]}{W_s \times [M_f / (M_f + M_r)]} \times 100\%$$

式中, R 为结合胶含量,%; W_g 为浸泡完并干燥后胶料的质量,g; W_s 为未浸泡的胶料的质量,g; M_f 为未浸泡胶料中填料的质量,g; M_r 为未浸泡胶料中橡胶的质量,g。

(2) RPA2000橡胶加工分析仪应变扫描试验条件:温度 60 °C,频率 60 Hz,应变范围 0.25%~100%。

(3) 其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同混炼工艺胶料的性能

2.1.1 硫化特性

不同混炼工艺胶料的硫化特性见表1。

表1 不同混炼工艺胶料的硫化特性

项 目	方案1	方案2	方案3
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	67.8	66.5	69.1
硫化仪数据(160 °C)			
F_L /(dN·m)	2.6	2.5	2.4
F_{max} /(dN·m)	17.9	17.2	16.5
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	15.3	14.7	14.1
t_{10} /min	1.97	2.10	2.14
t_{90} /min	8.05	7.98	7.49
硫化速率 $[1/(t_{90}-t_{10})]$ /min ⁻¹	0.164	0.170	0.187

从表1可以看出,方案1和2胶料的 F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 相当,大于方案3胶料。这是由于炭黑与白炭黑一起加入胶料中,由于两种填料与橡胶的浸润程度不一样,加上混炼时间的影响,容易形成填料聚集体,因此方案1和2胶料的 F_{max} 较大。

从表1还可以看出,方案3胶料的 t_{90} 较短,硫化速率较大。分析认为,预处理白炭黑与橡胶浸润后再加入炭黑,炭黑在橡胶中分散均匀,填料聚集体团聚现象减少^[3],填料在橡胶中的分散性提高。

2.1.2 结合胶含量和物理性能

不同混炼工艺胶料的结合胶含量和物理性能见表2。

表2 不同混炼工艺胶料的结合胶含量和物理性能

项 目	方案1	方案2	方案3
结合胶含量/%	37.8	34.8	44.8
物理性能(160 °C×15 min)			
邵尔A型硬度/度	68	67	68
300%定伸应力/MPa	14.7	14.1	15.5
拉伸强度/MPa	21.9	20.1	22.3
拉伸伸长率/%	423	434	411
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	46	48
阿克隆磨耗量/cm ³	0.089	0.093	0.082

从表2可以看出,方案3胶料的结合胶含量最大,方案1胶料次之,方案2胶料最小。填料通过物理吸附、化学吸附和机械作用与橡胶相互作用形成结合胶。结合胶一直被认为是炭黑补强性能的一个重要指标^[4]。分析认为,方案3先加入白炭黑,在偶联剂作用下白炭黑与橡胶先偶联形成结合胶^[5],后加入的炭黑在剪切力作用下分散性提高,可见白炭黑充分分散后再加炭黑的胶料结合胶含量较大。

从表2还可以看出,方案3胶料的强度较高,耐磨性能较好。分析认为,方案3胶料的炭黑和白炭黑均匀分散在橡胶基体中,分散性较好。方案1与2小料加入顺序不同,但填料加入方式一致,而填料对胶料性能起主导作用,因此炭黑和白炭黑在橡胶中浸润程度的差异不大,方案1和2胶料的性能相差不大。

2.1.3 Payne效应分析

不同混炼工艺胶料的储能模量(G')与应变(ϵ)的关系曲线见图1。

从图1(a)可以看出,3种方案混炼胶的 G' 随着 ϵ 增大而降低,方案3混炼胶的 G' 降低幅度最大。分析认为,当 ϵ 较小时,填料与橡胶之间吸附形成填料网络,部分橡胶被填料包覆而失去弹性,所以模量较大;当 ϵ 增大时,填料与橡胶之间吸附与解吸附并存,被包覆的橡胶逐渐释放出来,模量下降,当 ϵ 增大到一定程度时,被包覆的橡胶全部释放出来,模量不再下降,这就是Payne效应^[6]。方案3胶料的Payne效应最强,说明方案3胶料的填料与橡胶吸附所形成的填料网络结构较强,而其他两种方案由于填料加入方式一致, G' 随 ϵ 的变化趋势基本一致。3种胶料Payne效应的从强到弱程度与结合胶含量从大到小顺序一致,均为方案3胶料、方案1胶料、方案2胶料。

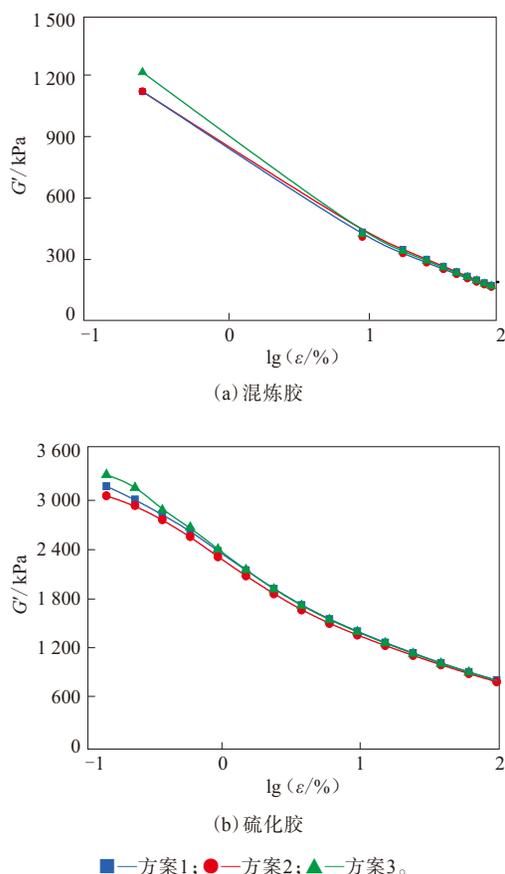


图1 不同混炼工艺胶料 G' 与 ε 的关系曲线

从图1(b)可以看出,在相同硫化体系用量下,方案3硫化胶的初始 G' 大于其他两种方案硫化胶。硫化胶在应变振幅下的 G' 是交联网络和填料网络共同作用的结果^[7]。分析认为,方案3胶料的填料-填料和填料-橡胶之间的相互作用大于其他两种方案胶料。

2.2 混炼工艺参数对胶料性能的影响

胶料混炼过程是橡胶与各种配合剂在转子转动所产生的机械剪切力作用下,同时交替发生破碎、混合、分散与简单混合变化的重复,最后达

到所期望的分散效果的一个物理化学过程^[8]。在其他工艺参数都一定的情况下,研究混炼温度和转子转速这两个因素对胶料性能的影响(采用方案3)。不同混炼温度和转子转速制备的胶样见表3。

表3 不同混炼温度和转子转速制备的胶样

混炼温度/℃	转子转速/(r·min ⁻¹)		
	50	70	90
50	胶样1	胶样2	胶样3
70	胶样4	胶样5	胶样6
90	胶样7	胶样8	胶样9

2.2.1 硫化特性

不同混炼温度和转子转速胶料的硫化特性见表4。

从表4可以看出,在相同混炼温度下,随着转子转速增大,胶料的 F_{\max} 总体提高,混炼效果提高,填料在橡胶中分散更均匀。

从表4可以看出,胶样1和4的 t_{90} 较长,说明在混炼温度较低、转子转速较小的情况下,填料与配合剂在胶料中分散不均匀,容易出现团聚现象,对硫化剂的活化促进效果降低,使混炼胶难以均匀硫化,硫化速率减小。胶样5—9的 t_{90} 缩短,硫化速率增大,说明随着混炼温度和转子转速提高,填料与橡胶的浸润速率和配合剂的分散效率均提高。

2.2.2 物理性能

不同混炼温度和转子转速胶料的物理性能见表5。

从表5可以看出:在相同转子转速下,随着混炼温度升高,胶料的强度呈升高趋势,阿克隆磨耗量呈总体减小趋势;在相同混炼温度下,随着转子转速提高,胶料的强度呈升高趋势,压缩疲劳温升和阿克隆磨耗量总体减小,只有胶样9的强度较低,压缩疲劳温升和阿克隆磨耗量较大。分析认

表4 不同混炼温度和转子转速胶料的硫化特性

项 目	胶样1	胶样2	胶样3	胶样4	胶样5	胶样6	胶样7	胶样8	胶样9
硫化仪数据(160℃)									
F_L /(dN·m)	2.46	2.36	2.36	2.38	2.42	2.43	2.51	2.48	2.45
F_{\max} /(dN·m)	17.27	17.45	17.74	17.84	17.64	17.68	17.49	17.69	17.83
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	14.81	15.09	15.38	15.46	15.22	15.25	14.98	15.21	15.38
t_{10} /min	2.30	2.29	2.28	2.39	2.36	2.35	2.44	2.35	2.30
t_{90} /min	8.84	8.75	8.72	8.94	8.76	8.74	8.74	8.64	8.51
硫化速率 $[1/(t_{90}-t_{10})]$ /min ⁻¹	0.152	0.155	0.155	0.153	0.156	0.156	0.158	0.159	0.161

表5 不同混炼温度和转子转速胶料的物理性能

项 目	胶样1	胶样2	胶样3	胶样4	胶样5	胶样6	胶样7	胶样8	胶样9
邵尔A型硬度/度	69	68	67	68	68	68	69	68	69
300%定伸应力/MPa	14.0	14.8	15.0	14.2	15.0	15.8	15.1	15.7	15.9
拉伸强度/MPa	20.1	21.4	21.5	20.8	21.5	22.0	22.2	22.9	21.8
拉伸伸长率/%	424	423	420	427	418	411	412	401	388
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	46	47	46	49	50	48	48	47
回弹值(23℃)/%	37	38	38	37	38	39	37	38	38
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	42	40	40	42	41	39	41	40	40
阿克隆磨耗量/cm ³	0.090 2	0.089 0	0.088 0	0.088 9	0.086 5	0.083 1	0.081 5	0.080 3	0.086 8

注:硫化条件为160℃×15 min;1)冲程 4.45 mm,负荷 1.01 MPa,温度 55℃。

为,随着混炼温度和转子转速提高,胶料变软且橡胶所受剪切力增大,橡胶与填料之间接触的活性位点增多,结合胶含量增大,补强性能提高。但在较高混炼温度和转子转速下,胶料剪切变形增大,从而导致生热升高,原生橡胶分子间的物理结合键断裂,活性链端变短,活性减弱,与填料生成的结合胶含量减小,导致胶料性能降低。说明选用适当的混炼温度和转子转速能够提高胶料的混炼均匀性,在本工作研究范围内采用70℃/90 r·min⁻¹或90℃/70 r·min⁻¹混炼工艺的胶料强度较高,其中90℃/70 r·min⁻¹混炼工艺的胶料的耐磨性能较好。

2.2.3 填料分散性

填料分散度是衡量混炼胶质量的一个重要的指标,同时也是衡量硫化胶性能的重要参数。不同混炼工艺参数胶料(混炼胶)的填料分散性见表6。 X 值代表分散等级,等级越高分散越好。

从表6可以看出:在相同混炼温度下,转子转速提高,填料的 X 值和分散度呈增大趋势,白区面积呈减小趋势,即填料团聚现象减少,分散均匀;在相同转子转速下,混炼温度提高,填料的分散性呈升高趋势。分析认为,随着混炼温度提高,胶料的流动性改善,填料在胶料中的分散速率增大和分散均匀性提高,但胶样9的分散性较低,这是因为在高混炼温度下,转子转速较高会引起生热提高,混炼胶的表观粘度下降,造成剪切应力下降和

表6 不同混炼工艺参数胶料的填料分散性

项 目	胶样1	胶样3	胶样4	胶样6	胶样7	胶样9
X 值	6.6	7.5	6.9	8.1	7.8	7.2
分散度/%	92.8	96.9	94.8	98.7	97.2	95.9
白区面积/%	8.8	5.4	6.9	3.6	4.5	4.9

分散性降低。

2.2.4 SEM分析

不同转子转速(混炼温度为70℃)胶料断面的SEM照片见图2。

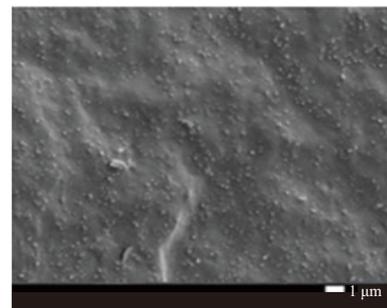
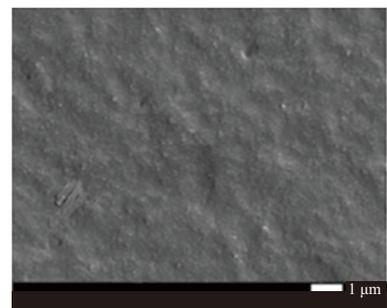
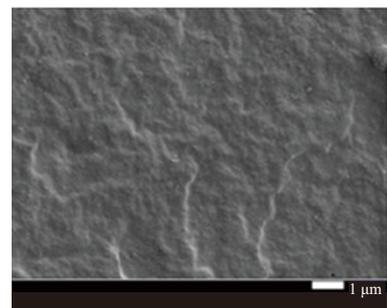
(a) 转子转速为50 r·min⁻¹(b) 转子转速为70 r·min⁻¹(c) 转子转速为90 r·min⁻¹

图2 不同转子转速胶料断面的SEM照片

从图2可以看出,当转子转速从 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 提高到 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,胶料断面粗糙程度逐渐降低,说明转子转速提高有利于提高填料在橡胶中的浸润程度。

2.2.5 结合胶含量

胶样1—9的结合胶含量分别为:37.0%, 37.1%, 37.6%, 37.4%, 37.7%, 37.8%, 38.8%, 40.0%, 37.9%。

可以看出:在相同混炼温度下,结合胶含量随着转子转速提高而增大,这是由于橡胶分子链在高剪切力的作用下发生断裂时产生较多的活性链端并与填料反应;在相同转子转速下,混炼温度升高使橡胶的流动性增加,从而增大了胶体的吃粉速率,填料与橡胶分子链间的结合能力增强,结合胶含量增大;当混炼温度和转子转速继续提高时,结合胶网络在高温或高剪切力作用下遭到一定程度破坏,结合胶含量减小。

2.2.6 动态力学性能

不同转子转速(混炼温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$)胶料 G' 与 ε 的关系曲线见图3。

从图3可以看出,相同混炼温度下,不同转子转速下混炼胶和硫化胶的 G' 变化趋势存在一定差异,当 ε 小于10%时,转子转速从 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 提高到 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, G' 增大,当转子转速再提高到 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 G' 减小。这是因为在高剪切力作用下,填料-橡胶之间作用力增强,生成的结合胶增多,结合胶将填料粘附在橡胶基体中,在橡胶与填料间起到桥梁作用,橡胶分子链运动受到限制,在宏观上表现出较大的 G' ^[9];但是当剪切力过大时,会使橡胶分子链断裂,致使生成的结合胶从橡胶上剥离下来,形成的结合胶网络遭到破坏, G' 减小。

3 结论

(1)将预处理白炭黑与橡胶浸润后,再加入炭黑,填料聚集体团聚现象减少,填料在橡胶中的分散性提高,结合胶含量较大,胶料的强度和耐磨性能提高。

(2)在相同转子转速下,随着混炼温度提高,胶料的强度和耐磨性能总体提高;在相同混炼温度下,随着转子转速提高,胶料的强度和耐磨性能提高,生热降低。

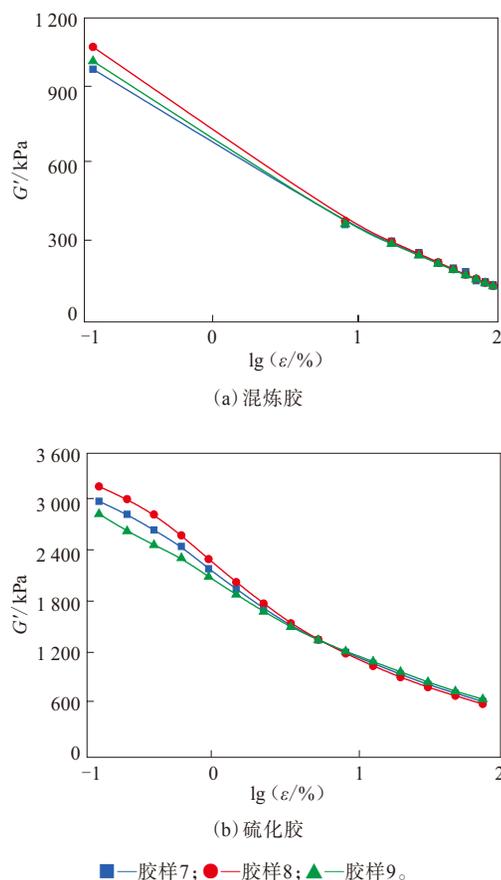


图3 不同转子转速胶料 G' 与 ε 的关系曲线

(3)随着转子转速增大,结合胶含量增大;当混炼温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,胶料的结合胶含量和 G' 最小,综合性能较差。

(4)适当的混炼温度和转子转速能提高胶料的混炼均匀性。当混炼温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,胶料的强度和耐磨性能较高。

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] 张新惠,刘亚东. 炭黑结合橡胶对天然橡胶性能的影响[J]. 应用化学,1985(4):47-52.
- [3] 王宝金,周宏斌,丁元强,等. 炭黑混炼胶和白炭黑混炼胶的结合橡胶及Payne效应研究[J]. 橡胶科技,2017,15(7):19-22.
- [4] 黄守政. 加工工艺对橡胶体系中结合胶形成及性能影响的研究[D]. 广州:华南理工大学,2015.
- [5] 李楠,吴明生. 混炼工艺对偶联剂Si69改性白炭黑填充丁苯橡胶/稀土顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(10):1160-1163.
- [6] 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[J]. 轮胎工业,2000,20(10):601-605.

- [7] Dorfmann A, Drozdov A D. The Payne Effect for Particle-reinforced Elastomers[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(3): 591-604.
- [8] 俞爱生, 谢雄春, 陈家辉, 等. 密炼机变速混炼工艺的研究[J]. *轮胎工业*, 2002, 22(1): 46-48.
- [9] 刘涛, 陈亚薇, 刘东, 等. 填充胶的Payne效应研究[J]. *特种橡胶制品*, 2015, 36(6): 76-80.
- [8] 俞爱生, 谢雄春, 陈家辉, 等. 密炼机变速混炼工艺的研究[J]. *轮胎工业*, 2002, 22(1): 46-48.

收稿日期: 2018-12-02

Effect of Mixing Process on Properties of SBR/BR Blend

WANG Haiyan, WANG Hong

(Qingdao Blackcat Carbon Black Science & Technology Co., Ltd, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of mixing process on the properties of styrene butadiene rubber (SBR)/butadiene rubber (BR) blend was investigated. The results showed that, with the process in which pretreated silica was added first and carbon black was added in the second stage, the dispersion of the filler was improved, the rubber compound had a large content of bound rubber, good physical properties and wear resistance. At the same rotor speed, with the increase of mixing temperature, the strength and wear resistance of the vulcanized rubber were generally improved. At the same mixing temperature, with the increase of rotor speed, the strength and wear resistance of the vulcanized rubber were generally improved, and the heat build-up decreased. When the mixing temperature and rotor speed were too high, the comprehensive performance decreased. When the mixing temperature was 90 °C and the rotor speed was 70 r · min⁻¹, the comprehensive performance of the vulcanized rubber was better.

Key words: mixing process; mixing temperature; rotor speed; SBR; BR; bound rubber

• 国内外动态 •

印度尼西亚首家合成橡胶工厂开业 印度尼西亚石化企业钱德拉阿斯利石化(ChandraAsri)与轮胎巨头米其林公司在印度尼西亚合资设立的合成橡胶厂近日开业。该工厂主要生产溶聚丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶,是印度尼西亚首个此类工厂。

据了解,这家合资企业名为印度尼西亚合成橡胶公司(SRI),注册资本为4.35亿美元,钱德拉阿斯利石化和米其林分别占股45%和55%。该工厂年产能达12万t,原材料丁二烯由钱德拉阿斯利石化提供,生产的合成橡胶供应米其林公司。据相关部门的统计,2017年印度尼西亚合成橡胶需求量达23万t,其中一半以上依赖进口。

印度尼西亚工业部长艾尔朗加在该厂投产仪式上说,随着SRI合成橡胶工厂的投入运营,印度尼西亚石化厂生产的丁二烯和苯乙烯作为合成橡胶原料将获得更好应用,大大提高了这些产品的附加值,有助于加强印度尼西亚石化产业链。

(摘自《中国化工报》,2018-12-06)

一种新型抗菌三元乙丙橡胶的加工工艺

由江门坚达橡胶制品厂有限公司申请的专利(公开号 CN 107245121A, 公开日期 2017-10-13)“一种新型抗菌三元乙丙橡胶的加工工艺”,提供了一种新型抗菌三元乙丙橡胶(EPDM)的加工工艺,包括如下步骤:(1)在有机溶剂中,乙烯、丙烯和第三单体在催化剂体系作用下发生聚合反应得到EPDM;(2)第三单体为1,2-聚丁二烯质量分数大于0.09的聚丁二烯橡胶或3,4-聚异戊二烯质量分数大于0.09的聚异戊二烯橡胶,第三单体的重均相对分子质量为20万~100万;(3)催化剂体系包括钒系催化剂、烷基铝化合物、活化促进剂和无机抗菌剂;(4)钒系催化剂为三氯氧钒(VOCl₃)、VO(P₂₀₄)₂、V(acac)₃、VOCl₃·nMOH、VO₂Cl·(三辛胺)、VO₂Cl₃·3(磷酸三丁酯)、VO(OH)·(八羟基喹啉)₂或VO(OH)·(α-苯偶姻肟)₂。该产品添加了无菌抗菌剂,安全性高,耐热性好,对人体更加温和,抗菌效果好。

(本刊编辑部 赵敏)