

HAF 填充型粉末 SBR 的混炼流变性能

张安强, 王炼石, 周奕雨

(华南理工大学 材料学院高分子系, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了高耐磨炭黑(HAF)和芳烃油用量对 HAF 填充型粉末 SBR[P(SBR/HAF)] 和块状 SBR(SBR/HAF) 胶料混炼流变性能的影响。试验结果表明, P(SBR/HAF) 胶料的表观混炼转矩、单元混炼功等对混炼时间、HAF 和芳烃油用量的敏感程度均小于 SBR/HAF, 为 SBR/HAF 的 50%~70%; 当 HAF 用量超过 30 份, P(SBR/HAF) 胶料具有较小的混炼能耗; P(SBR/HAF) 胶料的混炼温升对 HAF 用量不敏感, 随芳烃油用量的增大而下降。

关键词: 高耐磨炭黑; SBR; 芳烃油; 混炼; 流变性能

中图分类号: TQ330.38⁺1; TQ330.38⁺7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)08-0453-06

粉末橡胶与普通块状橡胶的区别主要在物理形态上:前者为粒径小于 1.0 mm 的粉末,具有良好的流动性;后者为块状,加工过程中需要进行切割和破碎。Evans C W^[1]认为,粉末橡胶具有混炼时间短、动力消耗小、排胶温度低以及最终分散较好等优点。Gorl U 等^[2]认为,粉末橡胶可以像炭黑等填料一样进行管道输送以及自动称量,有助于工厂混炼生产自动化程度的提高。以往的研究^[3~7]对粉末橡胶的加工性能只是定性地进行评价,很少有定量和更深入的评价与研究。

混炼流变性能是橡胶加工性能的重要特性之一,采用定量的方法研究和评价粉末橡胶的混炼加工性能,对于综合评价粉末橡胶尤其是炭黑填充型粉末橡胶^[8]的加工性能具有重要意义。本工作就是定量地研究高耐磨炭黑(HAF)和芳烃油对 HAF 填充型粉末 SBR[P(SBR/HAF)] 胶料混炼流变性能的影响,并与 HAF 填充型块状 SBR(SBR/HAF)进行比较,以期能更全面地评价炭黑填充型粉末橡胶的混炼性能。

1 实验

1.1 原材料

SBR(牌号 1502)胶乳,干胶质量分数约为

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59773010);广东省自然科学基金资助项目(970554)

作者简介:张安强(1976-)男,湖南安仁人,华南理工大学材料学院高分子系在读博士研究生,主要从事橡胶复合材料及轮胎结构设计的研究。

0.21,兰州化学工业公司合成橡胶厂提供;SBR,牌号 1502,吉林化学工业股份有限公司有机合成厂产品;HAF,牌号 N330,上海立事化工实业有限公司产品;高芳烃油,天津大港油田产品;包覆剂和絮凝剂,实验室制备;其它材料均为橡胶工业常用原料。

1.2 试验配方

胶料基本配方为:SBR 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 4010NA 1。

P(SBR/HAF)和 SBR/HAF 的混炼配方为:

(1)HAF 0~70;芳烃油 0。(2)HAF 50;芳烃油 0~50。

1.3 试样制备

采用共沉法制备 P(SBR/HAF),即在分散剂水溶液中加入炭黑,充分搅拌 30 min 后加入 SBR 胶乳和包覆剂,搅拌混合均匀,水浴加热至 85 °C,并恒温搅拌 50 min,加入芳烃油,恒温搅拌 20 min,加入絮凝剂,强烈搅拌 15 min 后将凝聚物过滤,洗涤,过筛,干燥,即得到平均粒径小于或等于 0.9 mm 的粉末状产物。

1.4 混炼试验

混炼设备为德国产 Brabender PLE 651 型转矩流变仪,采用 N50H 混炼头进行混炼。混炼室容积为 78 cm³,填充因数取 0.85,每批混炼量约为 68 cm³。

混炼投料顺序为:P(SBR/HAF)与配合剂先行混合均匀后投入混炼室;SBR/HAF 采用“逆混

法”进行混炼,即炭黑与芳烃油混合后首先投料,然后加入生胶和小料。

混炼条件为:转子转速 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 转子速比 3:2, 混炼室循环油温 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 Brabender 自带的 PC100 功率积分仪记录混炼能。

2 结果与讨论

2.1 表观剪切粘度

Goodrich 和 Porter^[9]认为,混炼胶的流变性能与 Brabender 转矩流变仪测得的转矩、转速等的关系由式(1)~(4)确定。

$$\sigma_a = k_1 \tau_a \quad (1)$$

式中 σ_a ——表观剪切应力;

k_1 ——设备因数;

τ_a ——表观混炼转矩。

$$\gamma_a = k_2 S \quad (2)$$

式中 γ_a ——表观剪切速率;

k_2 ——设备因数;

S ——角速度。

$$S = (2\pi/60)R \quad (3)$$

式中, R 表示转子转速。

$$\eta_a = \sigma_a / \gamma_a = k_1 \tau_a / (k_2 S) = Q \tau_a / S \quad (4)$$

式中 η_a ——表观剪切粘度;

Q ——设备因数,即 k_1/k_2 。

由式(4)可见, τ_a/S 与表观剪切粘度 η_a 成正比,因此,可以用 τ_a/S 来表征胶料在混炼过程中的表观剪切粘度。当转子转速一定时,可直接用混炼转矩 τ_a 表示表观剪切粘度 η_a 。下面将分别讨论 HAF 和芳烃油的用量对 τ_a 的影响。

2.1.1 HAF 用量的影响

图 1 和 2 所示分别为 HAF 用量对 P(SBR/HAF)和 SBR/HAF 胶料的 τ_a-t 关系曲线的影响。

表 2 所示是根据图 1 和 2、采用最小二乘法拟合得到的 HAF 不同用量下 P(SBR/HAF)和 SBR/HAF 胶料的 τ_a-t 关系式。式中的系数项表征胶料的最大转矩 $\tau_{a(\max)}$; 指数项表征胶料的转矩 τ_a 对时间 t 的依赖性,其绝对值越大,则 τ_a 对 t 的依赖性越大。

由图 1 和 2 及表 2 可以看出,随着 HAF 用量的增大, P(SBR/HAF)胶料的 $\tau_{a(\max)}$ 略有增大, τ_a

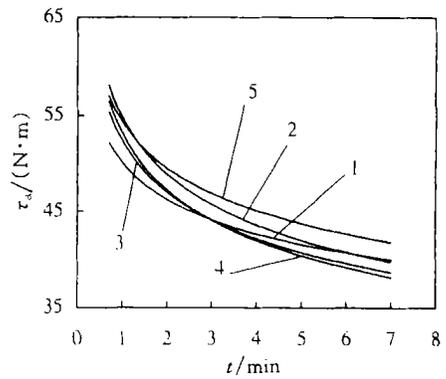


图 1 HAF 用量对 P(SBR/HAF)胶料 τ_a-t 关系曲线的影响

1—0份; 2—20份; 3—30份; 4—50份; 5—70份

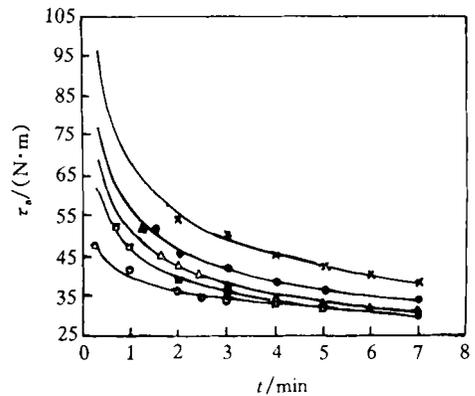


图 2 HAF 用量对 SBR/HAF 胶料 τ_a-t 关系曲线的影响

○—0份; □—20份; △—30份; ●—50份; ×—70份

表 2 HAF 不同用量下的 τ_a-t 关系式

项 目	HAF 用量/份	τ_a-t 关系式
P(SBR/HAF)	0	$\tau_a = 51.5t^{-0.159}$
	20	$\tau_a = 54.8t^{-0.165}$
	30	$\tau_a = 55.2t^{-0.203}$
	50	$\tau_a = 52.8t^{-0.159}$
	70	$\tau_a = 54.3t^{-0.135}$
SBR/HAF	0	$\tau_a = 40.0t^{-0.134}$
	20	$\tau_a = 46.6t^{-0.230}$
	30	$\tau_a = 51.1t^{-0.258}$
	50	$\tau_a = 56.0t^{-0.263}$
	70	$\tau_a = 67.8t^{-0.293}$

对 t 的依赖性为 SBR/HAF 胶料的 70%~80%, 说明 P(SBR/HAF)胶料的表观混炼转矩对 HAF 用量和混炼时间的敏感程度都较低; 而 SBR/HAF 胶料的 $\tau_{a(\max)}$ 以及 τ_a 对 t 的依赖性都随

HAF 用量的增大呈明显的上升趋势。

2.1.2 芳烃油用量的影响

芳烃油是 SBR 常用的一种操作油, 它的加入对提高 SBR 的加工性和成型性、改善炭黑的分散与混合等都具有一定的作用。

图 3 和 4 所示分别为芳烃油用量对 P(SBR/HAF) 和 SBR/HAF 胶料的 τ_a-t 关系曲线的影响。

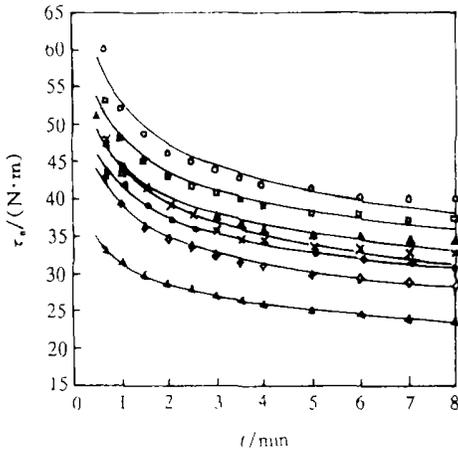


图 3 芳烃油用量对 P(SBR/HAF) 胶料 τ_a-t 关系曲线的影响

○—0 份; □—5 份; △—10 份; ×—15 份;
●—20 份; ◇—30 份; ▲—50 份

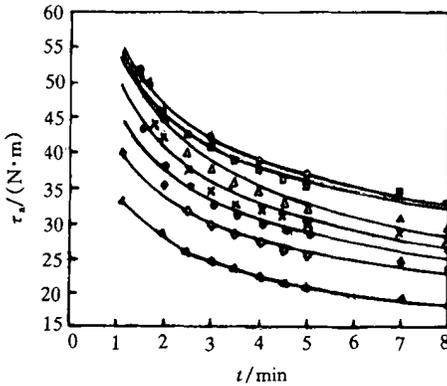


图 4 芳烃油用量对 SBR/HAF 胶料 τ_a-t 关系曲线的影响
注同图 3

表 3 所示是根据图 3 和 4 拟合得到的芳烃油不同用量下 P(SBR/HAF) 和 SBR/HAF 胶料的 τ_a-t 关系式。

由图 3 和 4 及表 3 可见, P(SBR/HAF) 和 SBR/HAF 胶料的 $\tau_{a(max)}$ 随芳烃油用量增大而下

表 3 芳烃油不同用量下的 τ_a-t 关系式

项 目	芳烃油用量/份	τ_a-t 关系式
P(SBR/HAF)	0	$\tau_a = 52.8t^{-0.139}$
	5	$\tau_a = 48.2t^{-0.144}$
	10	$\tau_a = 44.4t^{-0.142}$
	15	$\tau_a = 44.1t^{-0.165}$
	20	$\tau_a = 41.5t^{-0.147}$
	30	$\tau_a = 39.1t^{-0.160}$
	50	$\tau_a = 31.4t^{-0.140}$
SBR/HAF	0	$\tau_a = 56.0t^{-0.263}$
	5	$\tau_a = 54.2t^{-0.238}$
	10	$\tau_a = 55.8t^{-0.336}$
	15	$\tau_a = 50.8t^{-0.314}$
	20	$\tau_a = 45.9t^{-0.295}$
	30	$\tau_a = 40.9t^{-0.285}$
	50	$\tau_a = 34.2t^{-0.310}$

降的幅度大致相近。而在芳烃油不同用量下, P(SBR/HAF) 胶料的 τ_a 对 t 的依赖性仅为 SBR/HAF 胶料的 1/2。

2.2 单元混炼功

单元混炼功是单位体积橡胶中混入与分散既定填料至某一分散水平所需要的能量, 是表征橡胶-填料体系在密炼机中混炼加工性能的一个重要参数^[10]。对于 Brabender 转矩流变仪, 单元混炼功为:

$$W_u = W_t / V_b \quad (5)$$

式中 W_u ——单元混炼功, $J \cdot m^{-3}$;

W_t ——混炼总功, J;

V_b ——批料的体积, m^3 。

Brabender 转矩流变仪的 PC100 功率积分仪可以在混炼的同时显示某一时刻的混炼总功。Dolezal P T 等^[10]的研究认为, 对于在较高温度下混炼的胶料, 当其混炼功率曲线达到由下降速率较快到出现平衡混炼功率的拐点时, 混炼胶的综合物理性能较好。本试验用达到平衡混炼功率时的混炼功作为混炼总功 W_t , 以此求出单元混炼功 W_u 。

图 5 和 6 所示分别为 HAF 和芳烃油用量对 P(SBR/HAF) 和 SBR/HAF 胶料 W_u 的影响。

以往的研究^[3~7]认为, 粉末橡胶具有较小的混炼能耗。由图 5 可见, 当 HAF 用量为 50 和 70 份时, P(SBR/HAF) 胶料的 W_u 分别为 SBR/HAF 的 81% 和 73%; 当 HAF 用量为 20~30 份时, 二者的混炼能耗大致相同; 而当 HAF 用量为 0 份

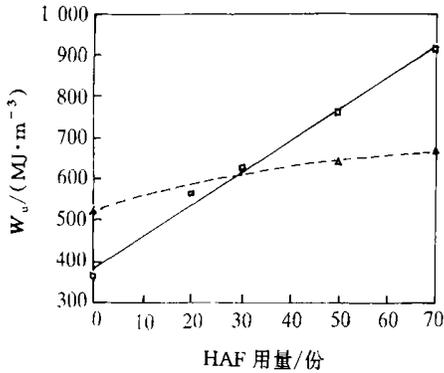


图5 HAF用量对 W_u 的影响
△—P(SBR/HAF); □—SBR/HAF

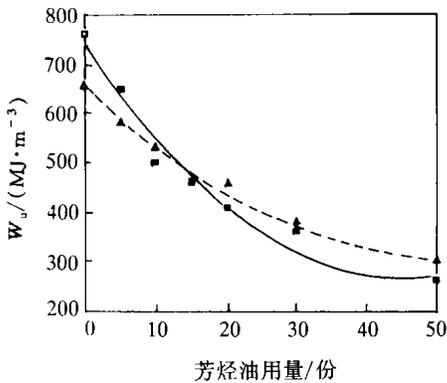


图6 芳烃油用量对 W_u 的影响
注同图5

时,即非填充型粉末SBR的混炼能耗反而较SBR高。这是由于在采用高分子树脂包覆法制备的P(SBR/HAF)中,粉末橡胶粒子是被高分子树脂膜包覆的,P(SBR/HAF)胶料在混炼过程中,首先要消耗部分能量来破坏包覆膜,从而使P(SBR/HAF)胶料在HAF用量较低(小于30份)时的混炼能耗优势难以体现出来。

Palmgren H等^[1]认为,炭黑胶料在密炼机中的混炼过程可以大体分为5个阶段:破碎、混入、分散、单纯混合和粘度降低。

与SBR/HAF不同的是,P(SBR/HAF)粒子中的炭黑与橡胶基体在混炼前已经形成宏观上的均匀分散和微观上的良好物理结合^[12],即炭黑已经混入橡胶基体。因此,P(SBR/HAF)胶料在密炼室的混炼过程中没有炭黑混入阶段,这一阶段能量的节省使P(SBR/HAF)胶料的混炼能耗相

对较小,达到混炼均匀所需的总能量较小,尤其是在炭黑填充量较大的情况下,这种混炼低能耗更明显,如图5所示。有研究^[10,13]认为,在密炼机混炼中,胶料的破碎和炭黑的混入所消耗的能量占整个混炼能耗的1/3~1/2。因此,P(SBR/HAF)胶料混炼能耗的差别主要是不同用量的炭黑在分散阶段所消耗的能量不同;而SBR/HAF胶料混炼能耗的差别还包括炭黑在混入阶段所消耗的能量不同。这就说明了在本试验的炭黑用量范围内,P(SBR/HAF)胶料的 τ_a 和 W_u 等对HAF用量的敏感程度均小于SBR/HAF。这一解释同样适用于芳烃油填充的P(SBR/HAF)和SBR/HAF胶料。

由图6可见,当HAF用量为50份时,随着芳烃油用量的增大, W_u 呈非线性的下降,即芳烃油用量小于30份时, W_u 下降较快;当芳烃油用量超过30份, W_u 的下降幅度有所减小。

式(5)和(6)为采用最小二乘法由图5拟合得到的 W_u 与HAF用量 x 的关系式:

$$\text{P(SBR/HAF): } W_u = -0.0226x^2 + 3.69x + 520.7 \quad (5)$$

$$\text{SBR/HAF: } W_u = 7.66x + 385.4 \quad (6)$$

式(5)和(6)表明,P(SBR/HAF)胶料的混炼能耗对HAF用量的依赖性较小,约为SBR/HAF胶料的1/2,且随着HAF用量的增大,混炼能耗的增大趋缓。与SBR/HAF胶料相比,在HAF用量较大时P(SBR/HAF)胶料具有较小的混炼能耗,这一特点对于降低密炼机功率消耗具有重要意义。

式(7)和(8)是由图6拟合得到的 W_u 与芳烃油用量 x 的关系式:

$$\text{P(SBR/HAF): } W_u = 0.116x^2 - 12.7x + 651.7 \quad (7)$$

$$\text{SBR/HAF: } W_u = 0.239x^2 - 21.2x + 738.9 \quad (8)$$

式(7)和(8)表明,P(SBR/HAF)胶料的混炼能耗对芳烃油用量的依赖性较小,随着芳烃油用量的增大,P(SBR/HAF)和SBR/HAF胶料的混炼能耗下降都有所趋缓。

2.3 胶料混炼升温

以往的研究认为,由于炭黑与橡胶分子链在

混炼过程中的内摩擦作用,胶料在密炼机中的混炼温升,即胶料排胶温度与投胶温度之差($\Delta\theta$)随炭黑用量的增大而升高,图7中 SBR/HAF 胶料的混炼温升曲线也验证了这一结论。但本研究却发现, P(SBR/HAF)胶料的混炼温升 $\Delta\theta$ 对 HAF 用量的变化不敏感,即在试验的 HAF 用量范围内, $\Delta\theta$ 的变化幅度小于 5°C 。

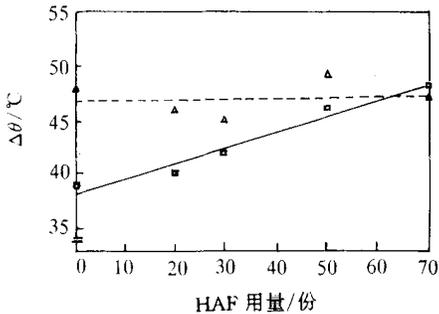


图7 HAF用量对 $\Delta\theta$ 的影响

注同图5

芳烃油用量对 $\Delta\theta$ 的影响如图8所示。由图8可见, P(SBR/HAF)和 SBR/HAF 胶料的混炼温升 $\Delta\theta$ 都随芳烃油用量的增大而下降,但 P(SBR/HAF)具有较高的混炼温升,说明 P(SBR/HAF)胶料在混炼过程中的内摩擦较 SBR/HAF 胶料大。

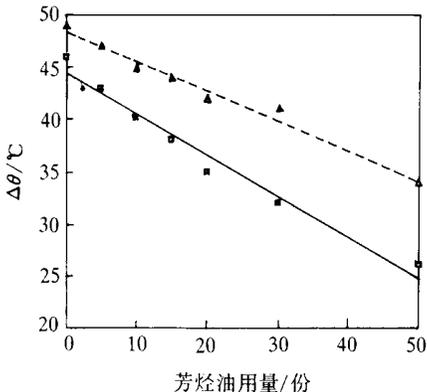


图8 芳烃油用量对 $\Delta\theta$ 的影响

注同图5

式(9)为图7拟合得到的 SBR/HAF 胶料的 $\Delta\theta$ 与 HAF 用量 x 的关系式:

$$\text{SBR/HAF: } \Delta\theta = -0.284x + 48.4 \quad (9)$$

式(10)和(11)为图8拟合得到的 $\Delta\theta$ 与芳烃油用量 x 的关系式:

$$\text{SBR/HAF: } \Delta\theta = -0.140x + 38.2 \quad (10)$$

$$\text{P(SBR/HAF): } \Delta\theta = -0.394x + 44.4 \quad (11)$$

式(10)和(11)表明, P(SBR/HAF)胶料的 $\Delta\theta$ 对芳烃油用量的敏感程度约为 SBR/HAF 胶料的 70%。

3 结论

(1) P(SBR/HAF)胶料的表观混炼转矩对混炼时间、HAF 和芳烃油用量的敏感程度均小于 SBR/HAF, 为 SBR/HAF 的 50%~70%。

(2) 当 HAF 用量超过 30 份, P(SBR/HAF)胶料的混炼能为 SBR/HAF 的 70%~80%, 表明 HAF 用量较大时 P(SBR/HAF)胶料的混炼能耗较小。

(3) P(SBR/HAF)胶料的混炼温升对 HAF 用量不敏感, 随芳烃油用量的增大而下降。

(4) P(SBR/HAF)胶料粒子中的炭黑与橡胶基体在混炼前已形成宏观上的均匀分散和微观上的良好物理结合, 导致其在混炼过程中的“炭黑混入”阶段不明显, 这是 P(SBR/HAF)胶料具有以上混炼特点的主要原因。

参考文献:

- [1] Evans C W. Powdered polymer at work [J]. Rubber Age, 1976, 108(8): 19-24.
- [2] Gori U, Nordsiek K H, Frankfurt M. Rubber/filler batches in powder form [J]. Kautschuk Gummi Kunststoff, 1998, 51(4): 250-258.
- [3] Smith L P. European powdered rubber technology [J]. Elastomerics 1978, 4(11): 32-36.
- [4] Capelle G, Meier G, Hannover. Powder rubber processing [J]. Kautschuk Gummi Kunststoff, 1982, 35(7): 391-393.
- [5] Hans Widmer Mihel P W. Powdered rubber [J]. Rubber Age, 1974, 106(11): 41-46.
- [6] Ellwood H. Optimisation of the mixing process [J]. European Rubber Journal, 1977, 159(12): 15-19.
- [7] Захарин О А. 应用粉末工艺制备混炼胶等前景 [J]. 黄锡仁译. 橡胶译丛, 1982, 9(2): 53-60.
- [8] 胡洪军. 炭黑填充型粉末丁苯橡胶的制备与研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2000.
- [9] Goodrich J F, Porter R S. A rheological interpretation of torque-rheometer data [J]. Polymer Engineering and Science, 1967, 7(1): 45-51.
- [10] Dohez P T, Johnson P S. Contribution of power profiles to

mixing efficiency [J] . Rubber Chemistry and Technology, 1980, 53(2): 252-269.

- [11] Palmgren H. Processing conditions in the batch-operated internal mixer[J] . Rubber Chemistry and Technology, 1975, 48(2): 462-494.

[12] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M] . 北京: 化学工业出版社, 2000. 237-242, 335-337.

- [13] 周彦豪. 聚合物加工流变学基础[M] . 西安: 西安交通大学出版社, 1988. 279-344.

收稿日期: 2002-02-11

Rheological property of HAF-filled powdered SBR during mixing

ZHANG An-qiang, WANG Lian-shi, ZHOU Yi-yu

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The rheological property of HAF-filled powdered SBR [P(SBR/HAF)] with different addition levels of HAF and aromatic oil during mixing was investigated and compared to that of HAF-filled bale SBR (SBR/HAF). The test results showed that the dependence of the apparent viscosity η_a and unit mixing energy W_u on the mixing time and the addition levels of HAF and aromatic oil for P(SBR/HAF) was lower than that for SBR/HAF by 30% ~ 50%; the less energy was consumed for mixing P(SBR/HAF) when the addition level of HAF was more than 30 phr; and the temperature rise of P(SBR/HAF) during mixing was not sensitive to the addition level of HAF, but decreased as the addition level increased.

Keywords: HAF; SBR; aromatic oil; mixing; rheological property

2001年橡胶工业产销进出口情况

中图分类号: TQ336; TQ330.4 文献标识码: D

2001年, 橡胶工业专用设备制造业工业增加值为5.46亿元, 同比增长15.53%; 销售收入16.12亿元, 同比增长13.52%; 利润总额0.14亿元, 同比增长141.27%。橡胶制品业销售收入799.62亿元, 同比增长8.31%; 利润总额27.88亿元, 同比增长147.38%。产品产量为: 合成橡胶104.55万t, 同比增长19.31%; 橡胶助剂14.04万t, 同比增长8.25%; 炭黑76.36万t, 同比增长13.37%; 轮胎外胎13356.17万条, 同比增长8.24%; 力车轮胎外胎27469.08万条, 同比增长0.19%; 输送带7245.91万m², 同比增长16.09%; V带63692.03万A米, 同比增长3.92%; 橡胶胶管21072.26万标米, 同比增长12.85%; 胶鞋80773.17万双, 同比增长0.52%。橡胶制品业的资产比例有所上升, 新增资产67.5亿元, 占全年化工新增资产的13.9%。进出口情况: 橡胶及其制品进口额为202325万美元, 同比增长6.16%, 出口额160788万美元, 同比增长3.08%; 胶鞋进口量为281.8万双, 同

比增长39.5%, 进口额998万美元, 同比增长62.01%, 出口量283721.5万双, 同比增长1.86%, 出口额502495万美元, 同比增长6.11%。

(本刊讯)

贵轮30万条子午线轮胎项目通过验收

中图分类号: U463.341+.6 文献标识码: D

贵州轮胎股份有限公司年产30万条全钢载重子午线轮胎技术改造项目日前通过国家经贸委组织的验收。该项目是国家经贸委批准和“九五”轮胎行业调整产品结构重点项目, 同时被列为第三批国债专项资金重点技术改造项目, 总投资为7.2亿元, 1999年开工建设, 2001年9月进入试生产, 目前已先后开发、试制出14种规格的全钢载重子午线轮胎。经测试, 轮胎外缘尺寸、强度、高速性能、耐久性能等技术指标均达到国家标准。今年前4个月, 生产全钢载重子午线轮胎72555条, 合格率达98%以上。现日产量稳定在1000条左右, 实现了年产30万条能力的目标。

(摘自《中国化工报》, 2002-06-11)