

混炼工艺对炭黑填充天然橡胶/反式1,4-聚异戊二烯并用胶性能的影响

王韵然¹, 李冀川², 刘莉¹

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042; 2. 中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院, 四川 成都 610213)

摘要:采用4种不同的混炼工艺制备炭黑填充天然橡胶(NR)/反式1,4-聚异戊二烯(TPI)并用胶,并对其进行性能进行对比研究。结果表明:采用在常温下加入炭黑和配合剂、高温下加入硫黄和促进剂的混炼工艺制备的NR/TPI并用胶加工安全性、综合物理性能和减震性能较好,动态生热较低。

关键词:混炼工艺;天然橡胶;反式1,4-聚异戊二烯;并用胶;动态力学性能

中图分类号:TQ332.1⁺2;TQ333.3;TQ330.38⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)04-0223-04

反式1,4-聚异戊二烯(TPI)在常温下形态与硬质塑料类似,需加热至70℃以上结晶熔融成为近似透明的熔体才能进行混炼加工^[1]。因此,TPI的混炼温度均高于70℃。混炼温度对胶料性能产生一定影响,如随着填料的加入,胶料的温度会大幅上升,从而引起胶料粘度下降,影响填料和其他配合剂在胶料中的均匀分散;另外,胶料温度的升高还会带来焦烧的危险,影响加工安全性。因此,为了达到更好的混炼效果和降低生产成本,有必要对天然橡胶(NR)/TPI并用胶的混炼工艺进行研究。

本工作采用4种不同的混炼工艺制备NR/TPI并用胶,并对其硫化特性、物理性能和动态力学性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号RSS3[#],泰国联益橡胶有限公司产品;TPI,反式结构摩尔分数大于0.98,相对分子质量15万~18万,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为60,青岛科技大学方泰材料工程有限公司产品;炭黑,天津海豚炭黑有限公司产品。

作者简介:王韵然(1984—),男,四川达州人,现在中蓝晨光化工研究院工作,硕士,主要从事聚合物共混及成型加工研究。

1.2 试验配方

NR 80,TPI 20,炭黑 N330 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防护蜡 1,防老剂 4010NA 1.5,防老剂 D 1,古马隆树脂 1,硫黄 1,促进剂 CZ 2。

1.3 主要设备和仪器

XSK-160型开炼机,上海橡胶机械一厂产品;YH33-50型50t四柱油压平板硫化机,江西萍乡九州精密压机有限公司产品;EK2000M型门尼粘度仪和UR2030型无转子硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;QT/10型电子拉力机,美国MTS系统公司产品;DMTA-IV动态热力学分析仪,美国Rheometric Scientific公司产品。

1.4 试样制备

NR/TPI并用胶的混炼工艺如表1所示。

混炼胶停放8h后返炼,下片。并用胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/(12~15)MPa×15min。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

并用胶的门尼粘度按GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定第1部分:门尼粘度的测定》进行测定;硫化特性采用无转子硫化仪按GB/T 16584—1996《橡胶用无转

表 1 NR/TPI 并用胶的混炼工艺

混炼工艺	第 1 阶段(常温)	第 2 阶段(70 ℃)
I	无	TPI 塑炼包辊→NR→配合剂→炭黑→硫黄和促进剂→混匀下片
II	NR 塑炼包辊→配合剂→炭黑→硫黄和促进剂→NR 混炼胶	TPI 塑炼包辊→NR 混炼胶→混匀下片
III	NR 塑炼包辊→配合剂→炭黑→NR 混炼胶	TPI 塑炼包辊→NR 混炼胶→硫黄和促进剂→混匀下片
IV	NR 塑炼包辊→配合剂→NR 混炼胶	TPI 塑炼包辊→NR 混炼胶→炭黑→硫黄和促进剂→混匀下片

注:4 种混炼工艺的混炼时间均控制为 14~15 min。
子硫化仪测定硫化特性》进行测定,震荡角度为±1°;炭黑分散性采用炭黑分散仪进行测试,放大倍数为 100。

1.5.2 物理性能

并用胶的拉伸性能和撕裂性能(直角形)分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定;回弹值按 GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测定,测试温度为 23 ℃;压缩永久变形按 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测定,试验条件为 70 ℃×22 h,压缩率 25%;耐屈挠龟裂性能按 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行测定;热空气老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测定;溶胀指数按 HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》进行测定。

1.5.3 动态力学性能

并用胶的动态力学性能采用动态热力学分析仪进行测试。试验条件为:温度范围 -100~+100 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,应变 2%,频率 2 Hz,气氛 空气。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

混炼工艺对 NR/TPI 并用胶硫化特性的影

响如表 2 所示。

表 2 混炼工艺对 NR/TPI 并用胶硫化特性的影响

项 目	混炼工艺			
	I	II	III	IV
门尼粘度				
[ML(1+4)100 ℃]	54	50	50	51
<i>t</i> ₉₀ /min	3.25	4.21	4.54	3.34
<i>t</i> ₉₀ /min	7.22	7.46	6.48	7.35
<i>M</i> _L /(dN·m)	12.10	9.16	9.47	10.02
<i>M</i> _H /(dN·m)	22.54	19.61	23.60	20.63
<i>M</i> _H - <i>M</i> _L /(dN·m)	10.44	10.45	14.13	10.61

从表 2 可以看出:混炼工艺对 NR/TPI 并用胶门尼粘度的影响不是很明显;与其他 3 种混炼工艺相比,采用混炼工艺Ⅲ制备的并用胶具有较长的焦烧时间和较短的正硫化时间。这是由于工艺Ⅲ在热辊上混炼的时间较短,且各种配合剂能更好地均匀分散。因此采用工艺Ⅲ混炼,胶料兼具了良好的加工安全性和较高的生产效率。另外采用混炼工艺Ⅲ的 *M*_H-*M*_L 较大,表明其硫化胶交联密度也较大^[2]。

2.2 溶胀指数

橡胶硫化之后不能溶于溶剂中,但能产生一定程度的溶胀,其溶胀程度取决于硫化胶的交联度,可以用溶胀指数来表示。

采用混炼工艺Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ和Ⅳ制备的 NR/TPI 并用胶的溶胀指数分别为 2.97,3.26,2.69 和 3.13。可以看出,采用混炼工艺Ⅲ制备的 NR/TPI 并用胶具有较小的溶胀指数,表明其交联度较大,此结果与硫化特性结果相一致。

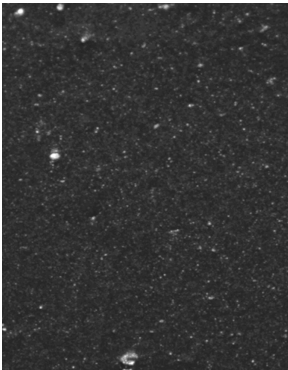
2.3 炭黑分散性

胶料的性能与填料在橡胶基体中的分散性密切相关,如果填料在橡胶基体中分散不均,不仅会加快胶料的疲劳破坏,还会影响其物理强度。不同混炼工艺的 NR/TPI 并用胶的炭黑分散仪照片如图 1 所示。

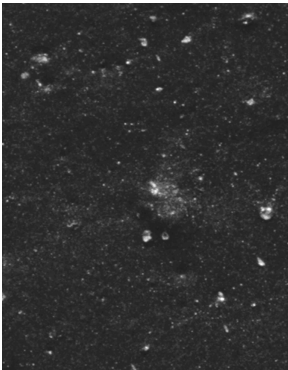
从图 1 可以看出,采用混炼工艺Ⅲ制备的 NR/TPI 并用胶中炭黑分散较均匀。

2.4 物理性能

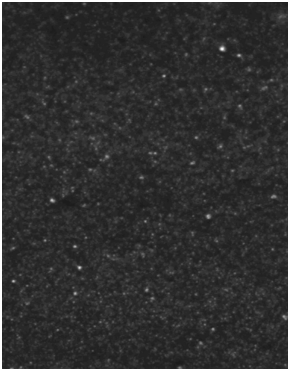
TPI 是一种在常温下易结晶性高分子材料,只有通过交联破坏其结晶才能成为橡胶弹性材料,因此混炼工艺对 NR/TPI 并用胶物理性能的影响比较复杂,如表 3 所示。



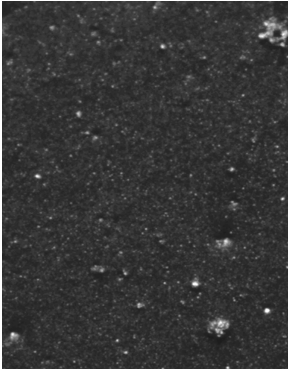
(a)混炼工艺 I



(b)混炼工艺 II



(c)混炼工艺 III



(d)混炼工艺 IV

图 1 不同混炼工艺制备的 NR/TPI 并用胶的炭黑分散仪照片

表 3 混炼工艺对 NR/TPI 并用胶物理性能的影响

项 目	混炼工艺			
	I	II	III	IV
邵尔 A 型硬度/度	75	76	75	75
300%定伸应力/MPa	10.2	10.5	11.7	10.0
拉伸强度/MPa	20.4	20.1	24.4	21.2
拉断伸长率/%	514	546	545	581
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	50	56	48
回弹值/%	46	42	44	44
压缩永久变形/%	22	27	20	26
压缩疲劳次数×10 ⁻⁴				
I 级	16	24	37	17
VI 级	35	50	74	35
热空气老化后 (70℃×96 h)				
邵尔 A 型硬度变化/度	-6	-9	-6	-7
拉伸强度/MPa	14.4	14.1	16.7	15.8
拉断伸长率/%	305	329	310	358

从表 3 可以看出:采用混炼工艺 III 制备的 NR/TPI 并用胶的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较大,这是因为采用工艺 III 制备的 NR/TPI 并用胶具有较大的交联密度,其交联网络能均匀承载外部受力,表现出较高的物理强度。采用混炼工艺 III 制备的并用胶具有中等程度的回弹值和较小的压缩永久变形,这可以用 TPI 的硫化特性和交联程度来解释。由于交联将 TPI 的结晶破坏后,形成一种局部有序的网络,其弹性来自于交联点桥键的同向构象记忆,这种结构可减小链段运动过程中位移和应力松弛,且较高的交联程度会阻碍分子链的相对滑移,因而表现出较低的压缩永久变形^[3]。采用工艺 III 制备的并用胶具有良好的耐屈挠疲劳性能,这可以从两个方面来说明:首先,TPI 的相对分子质量较小,体系内存在较多的分子链末端,赋予了 NR/TPI 共交联网络良好的弹性^[4],且 TPI 网络中链段有序,变形过程中链段运动引起的内耗低于无规线团网络的内耗;其次,由于炭黑粒子通过物理化学作用吸附于橡胶分子链上,在外力作用下,分子链与填料的接触点也会随之变动而产生摩擦,如果体系内炭黑粒子团聚,则表现出对分子链的切割作用,会加速分子链的断裂^[5]。

综合来看,采用混炼工艺 III 制备的 NR/TPI 并用胶具有良好的综合物理性能和耐热老化性能。

2.5 动态力学性能

混炼工艺对 NR/TPI 并用胶动态力学性能的影响如图 2 和表 4 所示。

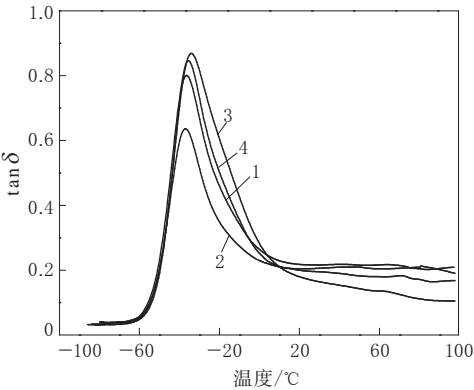


图 2 混炼工艺对 NR/TPI 并用胶动态力学性能的影响

从图 2 和表 4 可以看出,采用混炼工艺Ⅲ制备的 NR/TPI 并用胶具有较宽的损耗峰和较大的 $\tan\delta$ 值,表明其减震性能优于另外 3 种胶料。在 80 ℃下,采用混炼工艺Ⅲ制备 NR/TPI 并用胶的 $\tan\delta$ 值较小,表明其具有较低动态生热。

3 结论

- (1)混炼工艺对 NR/TPI 并用胶门尼粘度的影响不大,但对胶料的硫化特性有显著影响,采用混炼工艺Ⅲ可获得较长的焦烧时间和较短的正硫化时间。
- (2)不同的混炼工艺影响硫化胶的交联度和

表 4 不同混炼工艺制备的 NR/TPI 并用胶的动态力学性能数据

项 目	混炼工艺			
	I	II	III	IV
玻璃化温度/℃	-36.5	-37.5	-34.0	-35.5
$\tan\delta$ 峰值	0.80	0.65	0.86	0.85
80 ℃下 $\tan\delta$	0.20	0.21	0.11	0.17

炭黑在橡胶基质中的分散,从而影响硫化胶的物理性能。采用混炼工艺Ⅲ制备 NR/TPI 并用胶具有良好的物理性能和耐老化性能。

(3)动态力学性能测试表明,采用混炼工艺Ⅲ制备 NR/TPI 并用胶具有良好的减震性能和较低动态生热。

参考文献:

[1] Jia R X, Arthur E W. Quantitative Investigation of the Amorphous and Crystalline Components in trans-1,4-Polyisoprene from Solution[J]. Macromolecules, 1988, 21(1): 83-89.

[2] Vondracek P, Schatz M. NH₃-Modified Swelling of Silica-filled Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23(9): 2681-2694.

[3] 刘付永,杜爱华,黄宝琛,等. 不同门尼黏度反式-1,4-聚异戊二烯与炭黑的相互作用及其对硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(4): 263-267.

[4] 刘玉鹏,杜爱华,刘付永,等. 炭黑对 CR/TPI 并用胶性能的影响[J]. 弹性体, 2006, 16(6): 10-13.

[5] 贾剑珉. 对橡胶混炼胶粘合问题的再认识(二)[J]. 世界橡胶工业, 2006, 33(60): 26-30.

收稿日期: 2011-10-18

Influence of Mixing Process on Properties of Carbon Black Filled NR/TPI Blends

WANG Yun-ran¹, LI Ji-chuan², LIU Li¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. China Petro Southwestern Oil-Gas Field Co., Ltd, Chengdu 610213, China)

Abstract: The carbon black filled NR/TPI blends were prepared by four different mixing processes, and their properties were investigated. The results showed that, the NR/TPI blend, which was prepared by adding carbon black and compounding agents at room temperature, and adding sulfur and accelerator at high temperature, possessed better processing safety, comprehensive physical property and damping performance, and had lower dynamic heat build-up.

Key words: mixing process; NR; TPI; blends; dynamic property