

混炼外场条件对溶聚丁苯橡胶/天然橡胶胶料性能的影响

林广义, 王佳, 吕宁宁, 赵辉绩*, 张士杰, 刘彦昌

(青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究混炼外场条件对溶聚丁苯橡胶/天然橡胶胶料性能的影响。结果表明: 随着转子转速增大, 混炼胶的门尼粘度变化不大, F_L 先增大后减小, F_{max} 增大, t_{10} 缩短, t_{90} 变化不大; 硫化胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率增大, 撕裂强度减小; 胶料的Payne效应先增强后减弱。随着初始混炼温度升高, 混炼胶的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短; 硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度呈减小趋势; 胶料的Payne效应明显增强。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 天然橡胶; 转子转速; 初始混炼温度; 硫化特性; 物理性能

中图分类号: TQ330.6⁺3; TQ333.2; TQ332

文章编号: 1000-890X(2019)03-0217-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0217

混炼是橡胶制品生产过程中的重要工序之一, 混炼效果直接影响橡胶制品的品质^[1-5]。影响橡胶混炼的因素较多, 如生胶性质、填料性质、混炼外场条件等^[6-8]。胶料在密炼机中混炼时受到剪切力作用使温度升高、粘度降低, 具有一定可塑性, 从而影响填料在橡胶基体中的分散效果^[9]。因此, 若获得高性能橡胶制品, 须对橡胶混炼外场条件进行深入研究。橡胶混炼外场条件包括剪切力场和温度场, 其中密炼机转子转速决定剪切力场, 初始混炼温度决定温度场^[10-11]。

本工作通过改变密炼机转子转速和初始混炼温度研究混炼外场条件对溶聚丁苯橡胶(SSBR)/天然橡胶(NR)胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号T2000, 上海高桥石油化工有限公司产品; NR, SCR5, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; 炭黑N550, 美国卡博特公司产品; 白炭黑Z115, 德国德国赛公司产品。

基金项目: 青岛市科技发展计划项目(17-6-3-16-gx); 山东省重点研发计划项目(2017GSF17127)

作者简介: 林广义(1975—), 男, 山东青岛人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料成型技术的研究。

*通信联系人(m17854299683@163.com)

1.2 试验配方和工艺条件

试验配方: SSBR/NR 60/40, 炭黑N550 15, 白炭黑Z115 35, 硬脂酸 1.2, 防老剂4020 2.5, 氧化锌 3, 硅烷偶联剂Si69 3.5, 不饱和聚酯树脂 2, 微晶蜡 2, 橡胶油 5, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1。

试验工艺条件: (1) 转子转速分别为40, 50和60 r·min⁻¹, 初始混炼温度为45℃; (2) 初始混炼温度分别为45, 55和65℃, 转子转速为40 r·min⁻¹。

1.3 主要设备和仪器

BL-6157型两辊开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; M-2000-AN型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; UM-2050型门尼粘度计和TS 2005b型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; WML-76型阿克隆磨耗机, 东莞科锐仪器科技有限公司产品; LX-A型邵尔硬度计, 上海六菱仪器厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼工艺

胶料在密炼机中进行混炼, 混炼工艺为: 将

SSBR和NR加入密炼机中混炼30 s→加入小料混炼30 s,分两次加入白炭黑,每次混炼30 s→加入炭黑混炼30 s→加入橡胶油,当温度保持在145~150 °C时,60~90 s后排胶。母胶在开炼机上开炼并加入硫磺和促进剂,薄通8~10次,压片、冷却、待用。

1.4.2 硫化工艺

混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为150 °C/10 MPa×1.3 t_{90} 。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

转子转速和初始混炼温度对SSBR/NR混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响分别如表1和2所示。

表1 转子转速对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	转子转速/(r·min ⁻¹)		
	40	50	60
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	45	47	48
F_L /(dN·m)	1.39	2.51	2.18
F_{max} /(dN·m)	15.16	18.50	18.51
t_{s1} /min	3.32	0.55	0.53
t_{10} /min	5.68	1.07	1.00
t_{50} /min	12.32	9.85	11.10
t_{90} /min	18.05	17.33	17.98

表2 初始混炼温度对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	初始混炼温度/°C		
	45	55	65
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	45	49	51
F_L /(dN·m)	1.39	2.60	2.76
F_{max} /(dN·m)	15.16	18.42	18.79
t_{s1} /min	3.32	0.58	0.52
t_{10} /min	5.68	1.03	0.93
t_{50} /min	12.32	10.25	9.82
t_{90} /min	18.05	15.68	15.15

由表1可知:随着转子转速增大,混炼胶的门尼粘度变化不大; F_L 先增大后减小,这是由于排胶温度一定,当转子转速由40 r·min⁻¹增至50 r·min⁻¹时胶料在密炼机中的混炼时间缩短,填料的分散性变差而形成填料网络结构,导致 F_L 增大,当转子转速升至60 r·min⁻¹时,由于转子转速增大剪切力场显著增大,填料的分散性变好, F_L 减

小; F_{max} 增大,表明交联密度增大; t_{10} 大幅缩短, t_{90} 变化不大,这是因为转子转速增大使胶料局部生热量增大,出现焦烧。

由表2可知,随着初始混炼温度升高,混炼胶的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短,这是由于排胶温度和转子转速一定,随着初始混炼温度升高,混炼时胶料温升增大,混炼时间缩短,导致填料分散性变差,填料网络结构增多,门尼粘度和 F_L 增大;温升增大也可能导致胶料出现焦烧, t_{10} 缩短。

2.2 物理性能

转子转速和初始混炼温度对SSBR/NR硫化胶物理性能的影响分别如表3和4所示。

表3 转子转速对硫化胶物理性能的影响

项 目	转子转速/(r·min ⁻¹)		
	40	50	60
邵尔A型硬度/度	70	73	75
100%定伸应力/MPa	3.12	3.10	2.96
300%定伸应力/MPa	9.93	9.54	9.22
拉伸强度/MPa	19.44	19.61	20.10
拉断伸长率/%	573	593	633
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	62	60
阿克隆磨耗量/cm ³	0.148	0.159	0.140

表4 初始混炼温度对硫化胶物理性能的影响

项 目	初始温度/°C		
	45	55	65
邵尔A型硬度/度	70	72	71
100%定伸应力/MPa	3.12	2.45	2.68
300%定伸应力/MPa	9.93	7.43	7.77
拉伸强度/MPa	19.44	19.29	18.32
拉断伸长率/%	573	586	537
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	62	58
阿克隆磨耗量/cm ³	0.159	0.161	0.164

由表3可知:随着转子转速增大,硫化胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率增大,这是因为胶料的交联密度增大;撕裂强度减小,这是由于胶料受到的剪切作用增强,升温较快,导致分子链出现热降解(即过炼),而填料分散性变差也可能导致撕裂强度减小。

由表4可知,随着初始混炼温度升高,硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势,这是因为转子转速和排胶温度一定,初始混炼温度升高使胶料在密炼机中的混炼时间缩短,填料的分散性变差,导致硫化胶的物理

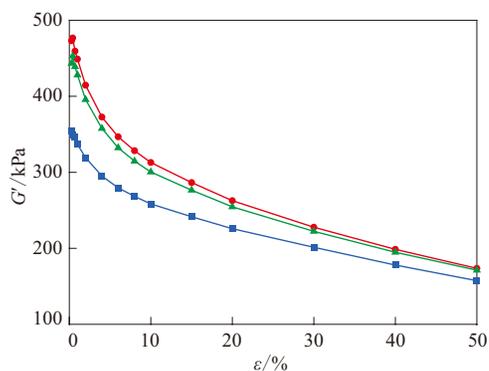
性能下降。

2.3 动态力学性能

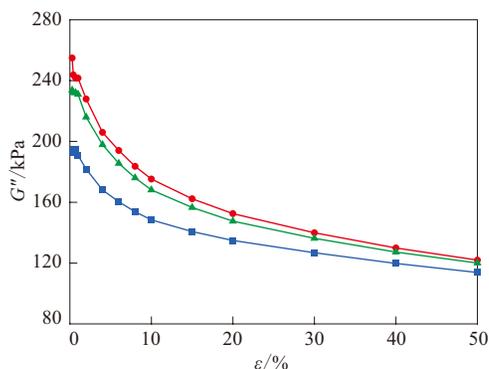
转子转速和初始混炼温度对SSBR/NR胶料动态力学性能的影响分别如图1和2所示, G' 为储能模量, G'' 为损耗模量, ε 为应变。

从图1可以看出: 胶料的储能模量随着应变增大而减小, 表现出明显的Payne效应; 随着转子转速增大, 胶料的Payne效应先增强后减弱, 这是由于排胶温度和初始混炼温度一定, 转子转速增大使填料的分散性变差, 填料网络结构增多, 当转子转速增至 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 转子对胶料的剪切力大幅增大, 又使填料的分散性有所改善, 这与转子转速对混炼胶门尼粘度和 F_L 影响的结果一致; 胶料的损耗模量随着转子转速增大先增大后减小, 其原因同样是由填料的分散性先变差后改善造成的。

从图2可以看出: 胶料的储能模量随着应变增大而减小, 出现Payne效应; 随着初始混炼温度升



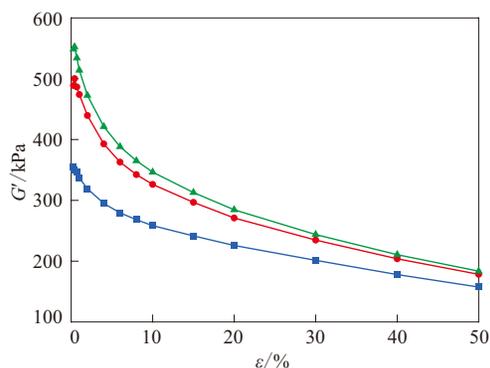
(a) G' - ε 曲线



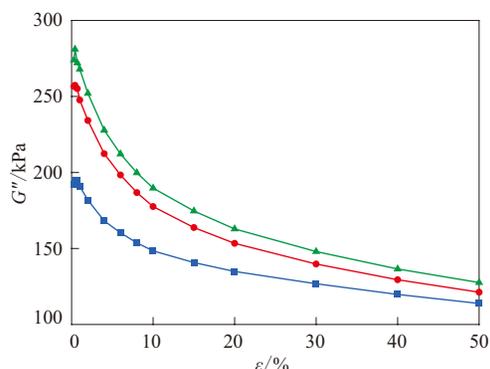
(b) G'' - ε 曲线

转子转速/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$: ■—40; ●—50; ▲—60。

图1 转子转速对胶料动态力学性能的影响



(a) G' - ε 曲线



(b) G'' - ε 曲线

初始混炼温度/ $^{\circ}\text{C}$: ■—45; ●—55; ▲—65。

图2 初始混炼温度对胶料动态力学性能的影响

高, 胶料的Payne效应明显增强, 这是由于转子转速和排胶温度一定, 初始混炼温度升高使胶料在密炼机中的混炼时间缩短, 导致填料的分散性变差, 填料网络结构增多, Payne效应明显增强, 这一现象也可以从损耗模量随着初始混炼温度变化的趋势看出, 因为损耗模量变化趋势表征胶料中填料网络结构随着应变变化被破坏和重建所消耗的能量, 因此损耗模量随着初始混炼温度升高而增大也是由于填料分散性变差所致。

3 结论

(1) 随着转子转速增大, 混炼胶的门尼粘度变化不大, F_L 先增大后减小, F_{\max} 增大, t_{10} 缩短, t_{90} 变化不大; 硫化胶的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率增大, 撕裂强度减小; 胶料的Payne效应先增强后减弱。

(2) 随着初始混炼温度升高, 混炼胶的门尼粘度、 F_L 和 F_{\max} 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短; 硫化胶的300%定伸

应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度呈减小趋势;胶料的Payne效应明显增强。

参考文献:

- [1] 马建华,张法忠,伍社毛,等.混炼工艺对白炭黑填充橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2013,60(10):598-603.
- [2] 罗勇悦,吕明哲,伊智峰.混炼工艺对NR性能的影响[J].橡胶工业,2010,57(6):347-349.
- [3] 刘庆燕,杨文超,汪传生.同步转子密炼机转速对混炼过程影响的研究[J].特种橡胶制品,2007,28(1):46-48.
- [4] Hasse A, Wehmeier A, Luginland H D. Crosslinking and Reinforcement of Silica/Silica-filled Rubber Compounds[J]. Rubber World, 2004, 230(1):22-30.
- [5] 莫跃飞,胡纪全,边慧光.不同螺旋角同步转子混炼效果的有限元分析[J].橡胶工业,2017,64(8):493-497.
- [6] 王晓营,赵树高.密炼机转速对白炭黑补强溶聚丁苯橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2014,61(12):720-725.
- [7] 张海燕.双转子连续混炼机转子结构的优化及混炼机理的研究[D].北京:北京化工大学,2009.
- [8] White S L. Development of Internal-mixer Technology for the Rubber Industry[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(3):527-579.
- [9] 张俊岭.密炼机混炼过程中流场和温度场的三维有限元模拟机实验分析[D].青岛:青岛科技大学,2008.
- [10] 张安强,王炼石,周奕雨.混炼条件对HAF填充型粉末SBR混炼性能的影响[J].橡胶工业,2002,49(10):581-584.
- [11] 陈锦波.橡胶混炼技术的最新研究[J].世界橡胶工业,2005,32(6):28-32.

收稿日期:2018-10-16

Effect of Mixing Field Conditions on Properties of SSBR/NR Compound

LIN Guangyi, WANG Jia, LYU Ningning, ZHAO Huiji, ZHANG Shijie, LIU Yanchang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effect of mixing field conditions on the properties of the SSBR/NR compound was investigated. The results showed that, with the increase of rotor speed, the Mooney viscosity of compound changed little, minimum torque was increased first and then decreased, the maximum torque was increased, the scorch time was shortened, the optimum cure time changed little; the Shore A hardness, tensile strength and elongation at break of vulcanizate were increased, the tear strength was decreased, and the Payne effect of the compound was strengthened first and then weakened. With the increase of initial mixing temperature, the Mooney viscosity, minimum torque and maximum torque of the compound were increased, the scorch time and optimum cure time were shortened, the modulus at 300%, tensile strength, elongation at break and tear strength of vulcanizate decreased in general, and the Payne effect of the compound was significantly enhanced.

Key words: SSBR; NR; rotor speed; initial mixing temperature; curing characteristic; physical property

• 国内外动态 •

桂林橡胶拓“一带一路”市场 桂林橡胶机械有限公司(以下简称桂林橡胶机)加大了“一带一路”沿线市场和地区的开拓力度,并结合当地轮胎制造商的实际需求,有针对性地研发适用的设备机型,获得了客户的青睐。

近3年来,桂林橡胶机“一带一路”沿线国家及地区新签订单7.5亿元,占出口订单总额的96.49%。2016年3月,桂林橡胶机与印度客商签订近1.6亿元轮胎硫化机新订单;出口订单占全年订单总额的74.34%,其中“一带一路”沿线国家及地区新

签订单占出口订单总额的99.75%。在东南亚地区,2017年3月,由桂林橡胶机自主研发设计制造的成型机新产品鼓式帘布筒工程机械轮胎成型机试车成功,发往东南亚某知名轮胎企业交付使用,这也是桂林橡胶机轮胎成型机产品首次跨出国门。2017年桂林橡胶机出口订单占全年订单总额的47.98%,其中“一带一路”沿线国家及地区新签订单占出口订单总额的85.76%;2018年“一带一路”沿线国家及地区新签订单占出口订单总额的96.68%。

(摘自《中国化工报》,2019-01-09)