

塑炼过辊次数对国产和泰国产天然橡胶塑性和物理性能的影响

林广义¹, 孔令伟¹, 王权杰¹, 王 祥¹, 井 源¹, 朱连超²

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 上海诗董贸易有限公司, 上海 200040)

摘要: 采用两辊开炼机塑炼天然橡胶(NR), 研究塑炼过辊次数对国产和泰国产NR(SCR20和STR20)塑性和物理性能的影响。结果表明: 随着塑炼过辊次数的增加, NR生胶的门尼粘度、塑性值和剪切储能模量(G')减小, 损耗因子($\tan\delta$)增大, 塑炼过辊次数相同时, SCR20生胶的 G' 大于STR20生胶, $\tan\delta$ 小于STR20生胶; 随着NR塑炼过辊次数的增加, 混炼胶的排胶温度降低, Payne效应减弱, 硫化速率加大, STR20塑炼过辊20次时硫化胶的拉伸强度最大, SCR20塑炼过辊30次时硫化胶的拉伸强度达到最大。动态力学分析结果表明, 随着NR塑炼过辊次数的增加, 硫化胶的抗湿滑性能提高, 滚动阻力增大, SCR20塑炼过辊30次、STR20塑炼过辊20次时, 硫化胶的动态力学性能最佳。

关键词: 天然橡胶; 塑炼; 过辊次数; 门尼粘度; 塑性; 物理性能; 动态性能

中图分类号: TQ332.6; TQ330.6⁺3

文章编号: 1000-890X(2019)04-0297-07

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0297

橡胶作为一种良好的弹性体, 广泛应用于国民经济和军工领域。天然橡胶(NR)常温下处于高弹态, 给产品的加工带来了很大的困难^[1-3]; 一方面配合剂无法在生胶中分散均匀, 另一方面大部分机械能将消耗在弹性变形上。因此, NR生胶在混炼前需要进行塑炼, 以降低生胶的弹性, 获得流动性, 使生胶与配合剂易于混合均匀^[4]。

我国NR自给率仅为20%左右, 需要大量进口。对用胶企业来说不可能长时间使用一种产地的NR。由于不同产地的NR塑性和物理性能存在差异, 给轮胎产品质量造成了极为不利的影响, 因此在满足混炼工艺要求的前提下, 确定合适的塑炼工艺, 既可以节约能源, 又可以保证产品质量^[5]。目前, 关于塑炼过辊次数对不同产地NR塑性和物理性能的影响的研究报道很少。

本工作采用传统的开炼机塑炼NR, 研究过辊次数对国产和泰国产NR塑性和物理性能的影响, 以期对用胶企业NR塑炼提供参考依据。

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研究工作。

E-mail: gylin666@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR20, 海南中化橡胶有限公司产品; STR20, 泰国联谊橡胶有限公司产品。炭黑N326, 卡博特化工(天津)有限公司产品。

1.2 基本配方

顺丁橡胶(BR) 70, NR 30, 炭黑N326 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 橡胶油 5, 微晶蜡 1, 防老剂4010 2.5, 硫磺 2, 促进剂CZ 1.3。

1.3 主要设备和仪器

BL-6157型双辊开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品; XK-160型开炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂有限公司产品; 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; RM-200C型混炼式转矩流变仪, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品; P1/4型华莱士快速塑性计, 高特威尔检测仪器有限公司产品; UM-2050型门尼粘度计和TS2005b型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; LX-A型邵尔硬度计, 上海六菱仪器厂产品; RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国

阿尔法科技有限公司产品;SATA861e型动态力学分析(DMA)仪,梅特勒-托利多国际股份有限公司产品。

1.4 NR生胶塑炼

取NR 1 500 g,将开炼机辊距设为0.5 mm,辊温为30 ℃,过辊10次,取150 g生胶待用;过辊20,30,40和50次时依次重复上述操作。将取下的150 g生胶分别进行门尼粘度、塑性值和RPA应变扫描测试。

1.5 试样制备

1.5.1 混炼工艺

将NR塑炼胶剪成细条状;密炼机(转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)预热(温度为90 ℃),准备炼胶;放入NR塑炼胶炼胶1 min后加入小料混炼0.5 min,再加入补强剂混炼1 min,最后加入橡胶油混炼0.5 min,6 min后排气。

在开炼机上加硫磺和促进剂,混炼工艺为:开炼机辊筒预热到50 ℃,加入母炼胶,包辊1 min,加入硫磺和促进剂混炼2 min,左右割刀各5次,打三角包、下片,停放8 h。

1.5.2 硫化工艺

采用硫化仪测定混炼胶硫化曲线,温度为150 ℃。胶料在平板硫化机上硫化,条件为150 ℃/10 MPa $\times$ 1.3 t_{90} 。硫化试样停放8 h后进行性能测试。

1.6 性能测试

(1)门尼粘度和应力松弛按GB/T 1232.1—2016测试,测试条件为:测试温度 100 ℃,预热时间 1 min,测试时间 4 min,松弛时间 2 min。

(2)塑性值采用华莱士快速塑性计测试。

(3)硫化特性按GB/T 16584—1996测定。

(4)采用RPA进行应变扫描。NR塑炼胶应变扫描条件为:温度 100 ℃,频率 0.1 Hz,应变范围 0.7%~70%;NR混炼胶应变扫描条件为:温度 85 ℃,频率 0.1 Hz,应变范围 0.7%~70%。

(5)DMA测试条件为:温度 $-65 \sim 65$ ℃,频率 10 Hz,负荷 5 N,形变 20 μm ,升温速率 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(6)邵尔A型硬度按GB/T 531—2009进行测试,拉伸强度按GB/T 528—2009测定。

2 结果与讨论

2.1 生胶

2.1.1 门尼粘度

表1示出了塑炼过辊次数对NR生胶门尼粘度和应力松弛系数的影响。

表1 塑炼过辊次数对NR生胶门尼粘度和应力松弛系数的影响

项 目	塑炼过辊次数					
	0	10	20	30	40	50
门尼粘度						
STR20	79	60	43	34	28	24
SCR20	85	74	61	49	40	32
应力松弛系数						
STR20	0.281 8	0.336 4	0.504 7	0.587 6	0.748 5	0.789 4
SCR20	0.212 2	0.304 9	0.397 6	0.491 0	0.537 8	0.620 2

从表1可以看出:塑炼过辊次数相同时,SCR20生胶的门尼粘度大于STR20生胶,这是因为SCR20的相对分子质量更大,分子链之间缠结多;随着塑炼过辊次数的增加,两种NR生胶的门尼粘度均逐渐下降,这是因为随着塑炼过辊次数的增加,NR在机械力的反复作用下发生分子链的断裂,断裂形成的活性自由基被氧或其他自由基接受体捕获,生成分子链较短的分子,门尼粘度逐渐降低^[5]。当塑炼过辊次数为10,20和30次时,两种NR生胶的门尼粘度降幅较大,塑炼30次之后,降幅逐渐减小。原因是塑炼初期NR生胶较硬,弹性大,所受的机械作用力大,分子链容易断裂,随着塑炼过辊次数的增加,NR相对分子质量减小,弹性降低,生胶因温度逐渐升高而软化,分子链容易滑移,不易被机械力破坏。此外,塑炼过辊前30次STR20生胶门尼粘度下降幅度大于SCR20,过辊30次之后则小于SCR20。分析认为,塑炼过辊30次后,STR20生胶相对分子质量变小,再继续过辊,相对分子质量变化不大,门尼粘度趋于稳定。

从表1还可以看出,随着塑炼过辊次数的增加,两种NR生胶的应力松弛系数均逐渐增大。这是由于随着塑炼过辊次数的增加,NR分子链变短,分子链之间的缠结减少,应力松弛速率变大,因此应力松弛系数增大^[6]。

2.1.2 塑性值

图1示出了塑炼过辊次数对NR生胶塑性值的影响。

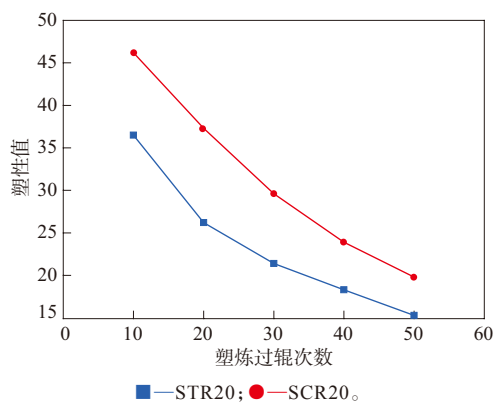


图1 塑炼过辊次数对NR生胶塑性值的影响

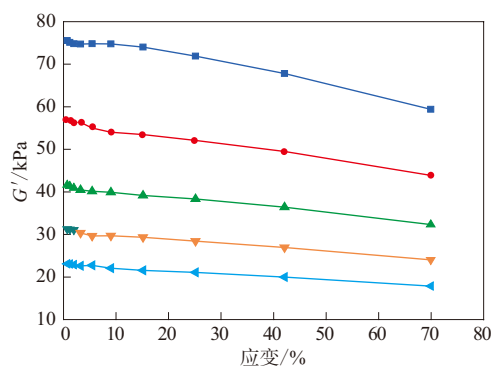
从图1可以看出,随着塑炼过辊次数的增加,两种NR生胶的塑性值逐渐减小,这是因为随着塑炼过辊次数的增加,NR分子链在机械与氧的共同作用下发生断裂,相对分子质量逐渐变小,弹性逐渐减小,塑性值降低。塑炼过辊30次前两种NR生胶的塑性值降幅较大,过辊30次之后塑性值降幅变小,这与门尼粘度的变化趋势相吻合。

2.1.3 应变扫描

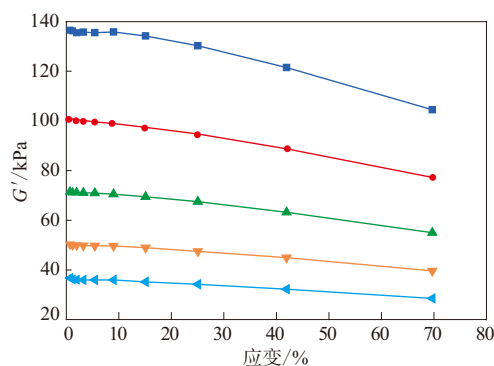
图2示出了塑炼过辊次数对NR生胶应变扫描结果的影响, G' 为剪切储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图2(a)和(b)可以看出:随着塑炼过辊次数的增加,两种NR生胶的 G' 随着应变的增大呈非线性下降,低应变下NR生胶的 G' 基本不变,这是由于小应变不足以使NR分子链解缠结,只存在链段的运动;随着应变的增大,发生NR分子链的滑移及分子链的解缠结, G' 迅速下降;SCR20生胶的 G' 明显大于STR20生胶,这与门尼粘度、塑性值的大小相互验证,说明 G' 的大小可以反映生胶门尼粘度和塑性值的大小^[7]。

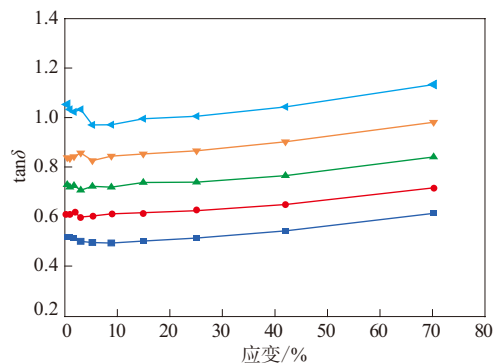
从图2(c)和(d)可以看出,随着塑炼过辊次数的增加, $\tan\delta$ 不断增大,这是因为随着塑炼过辊次数的增加,NR分子链之间的缠结减少,NR分子链运动性增强,并且塑炼导致NR分子链支化度降低,而线性聚合物比支化聚合物对剪切效应更加



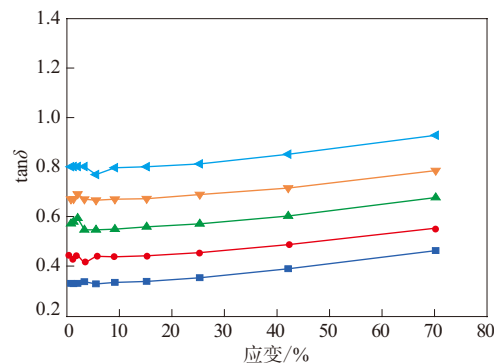
(a) STR20



(b) SCR20



(c) STR20



(d) SCR20

塑炼过辊次数: ■—10; ●—20; ▲—30; ▼—40; ◀—50。

图2 塑炼过辊次数对NR生胶应变扫描结果的影响

敏感,因此 $\tan\delta$ 不断增大^[8]。通过对比可以看出,SCR20生胶塑炼后的 $\tan\delta$ 明显小于STR20,这可能是因为STR20平均相对分子质量小于SCR20,分子链更容易运动。

2.2 混炼胶

2.2.1 排胶温度

表2示出了NR塑炼过辊次数对混炼胶排胶温度的影响。

表2 NR塑炼过辊次数对混炼胶排胶温度的影响 $^{\circ}\text{C}$

NR	塑炼过辊次数				
	10	20	30	40	50
STR20	131.3	130.1	128.5	127.8	126.5
SCR20	132.7	132.3	130.5	128.9	126.5

从表2可以看出,随着NR塑炼过辊次数的增加,混炼胶的排胶温度逐渐降低,这是因为随着塑炼过辊次数的增加,NR塑炼程度高,NR分子链断裂严重,在混炼过程中NR分子链受到的剪切作用变弱,生热量减小,因而排胶温度降低。

通过对比可以看出,SCR20的混炼胶的排胶温度高于STR20的混炼胶,这是因为SCR20的相对分子质量大于STR20,在混炼过程中分子链受到的剪切作用更强。

2.2.2 应变扫描

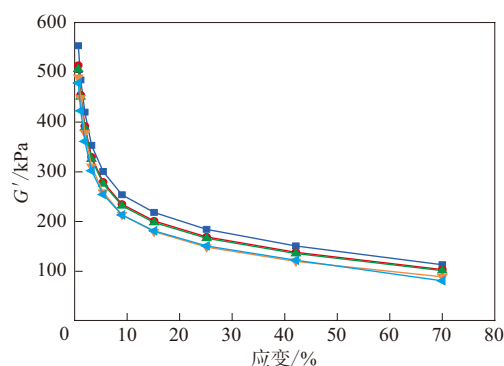
图3示出了NR塑炼过辊次数对混炼胶应变扫描结果的影响。

从图3可以看出:随着应变的增大, G' 降低,混炼胶表现出Payne效应^[9];随着塑炼过辊次数的增加,Payne效应逐渐减弱,说明炭黑网络化程度变弱,混炼胶混合均匀。分析认为,随着塑炼过辊次数的增加,NR分子链逐渐变短,橡胶逐渐变软,有利于炭黑等配合剂的均匀分散,炭黑网络化程度减弱,Payne效应逐渐减弱^[10]。

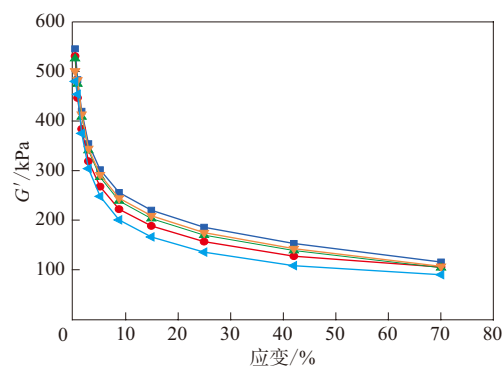
2.2.3 硫化特性

表3示出了NR塑炼过辊次数对混炼胶硫化特性的影响。

从表3可以看出,STR20和SCR20的混炼胶的 $F_{\max}$ 分别在塑炼过辊20和30次时达到最大值,而 $F_{\max}$ 的大小可以反映胶料能够达到的理想交联密度,预示着STR20塑炼过辊20次、SCR20塑炼过辊30次的混炼胶的物理性能最好。另一方面随着NR塑炼过辊次数的增加,混炼胶的焦烧时间略有缩



(a) STR20



(b) SCR20

注同图2。

图3 塑炼过辊次数对BR/NR混炼胶应变扫描结果的影响

表3 塑炼过辊次数对BR/NR混炼胶硫化特性的影响

项 目	塑炼过辊次数				
	10	20	30	40	50
t_{10}/min					
STR20	5.33	5.15	5.12	5.00	4.93
SCR20	5.73	5.65	5.48	5.38	5.00
t_{90}/min					
STR20	10.30	10.15	10.12	9.83	9.75
SCR20	12.87	11.78	11.00	10.70	10.37
$t_{R97}^{(1)}/\text{min}$					
STR20	25.23	24.60	24.20	24.07	23.62
SCR20	31.57	25.67	25.27	24.88	24.58
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$					
STR20	1.94	1.87	1.80	1.88	1.81
SCR20	1.85	1.88	1.82	1.94	1.81
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$					
STR20	20.26	21.20	20.46	20.02	19.55
SCR20	19.63	19.93	20.46	19.55	19.88

注:1) 胶料转矩达到 $F_{\max}$ 后再下降到97% $F_{\max}$ 所对应的时间。

短,硫化速度加快,抗硫化返原性变差。这可能是由于塑炼导致NR分子链变短,硫黄、促进剂与NR分子链结合的几率增大,硫化速度加快。与SCR20

相比,STR20的 t_{90} 明显缩短,抗硫化返原性变差。

2.3 硫化胶

2.3.1 物理性能

表4示出了NR塑炼过辊次数对硫化胶物理性能的影响。

表4 NR塑炼过辊次数对硫化胶物理性能的影响

项 目	塑炼过辊次数				
	10	20	30	40	50
100%定伸应力/MPa					
STR20	2.40	2.47	2.49	2.46	2.69
SCR20	2.33	2.33	2.36	2.35	2.24
300%定伸应力/MPa					
STR20	9.72	9.75	9.70	9.80	10.22
SCR20	9.31	9.27	9.44	9.15	9.11
拉伸强度/MPa					
STR20	22.31	23.53	22.29	20.14	18.81
SCR20	20.75	22.30	22.76	21.63	21.00
拉断伸长率/%					
STR20	553	568	570	568	478
SCR20	517	548	554	565	569
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)					
STR20	87	84	80	80	75
SCR20	92	90	88	88	87

从表4可以看出,随着NR塑炼过辊次数的增加,STR20硫化胶的定伸应力总体上略大于SCR20硫化胶。STR20塑炼过辊20次时硫化胶的拉伸强度达到最大值,SCR20塑炼过辊30次时硫化胶的拉伸强度达到最大值。随着NR塑炼过辊次数的增加,两种NR硫化胶的拉断伸长率总体上逐渐增大,STR20塑炼过辊50次时硫化胶的拉断伸长率出现突变,这可能是由于薄通次数过多导致胶料过炼。随着塑炼过辊次数的增加,两种NR硫化胶的撕裂强度逐渐降低,SCR20硫化胶的撕裂强度高于STR20硫化胶,这可能是由于SCR20的相对分子质量高于STR20的缘故。

2.3.2 DMA分析

滚动阻力与胶料在60℃左右的 $\tan\delta$ 有关, $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越小;而抗湿滑性能与胶料在0℃左右的 $\tan\delta$ 有关, $\tan\delta$ 值越大,抗湿滑性能越好^[11-14]。图4示出了NR塑炼过辊次数对硫化胶DMA测试结果的影响。

从图4可以看出,随着NR塑炼过辊次数的增加,硫化胶的 $\tan\delta$ 增大,硫化胶的抗湿滑性能提高,同时滚动阻力增大。综合考虑抗湿滑性能和滚动

阻力,STR20塑炼过辊20次、SCR20塑炼过辊30次时,硫化胶的动态力学性能最好。

3 结论

(1)随着塑炼过辊次数的增加,NR生胶的相对分子质量、门尼粘度和塑性下降,塑炼过辊次数为10,20和30次时,门尼粘度降幅较大,过辊30次之后,降幅逐渐减小。塑炼过辊前30次STR20生胶门尼粘度下降幅度大于SCR20,过辊30次之后,则小于SCR20。

(2)应变扫描结果表明,NR生胶的 G' 随着塑炼过辊次数的增加而减小, $\tan\delta$ 随着塑炼过辊次数的增加而增大,塑炼过辊次数相同时,SCR20的 G' 大于STR20, $\tan\delta$ 小于STR20。

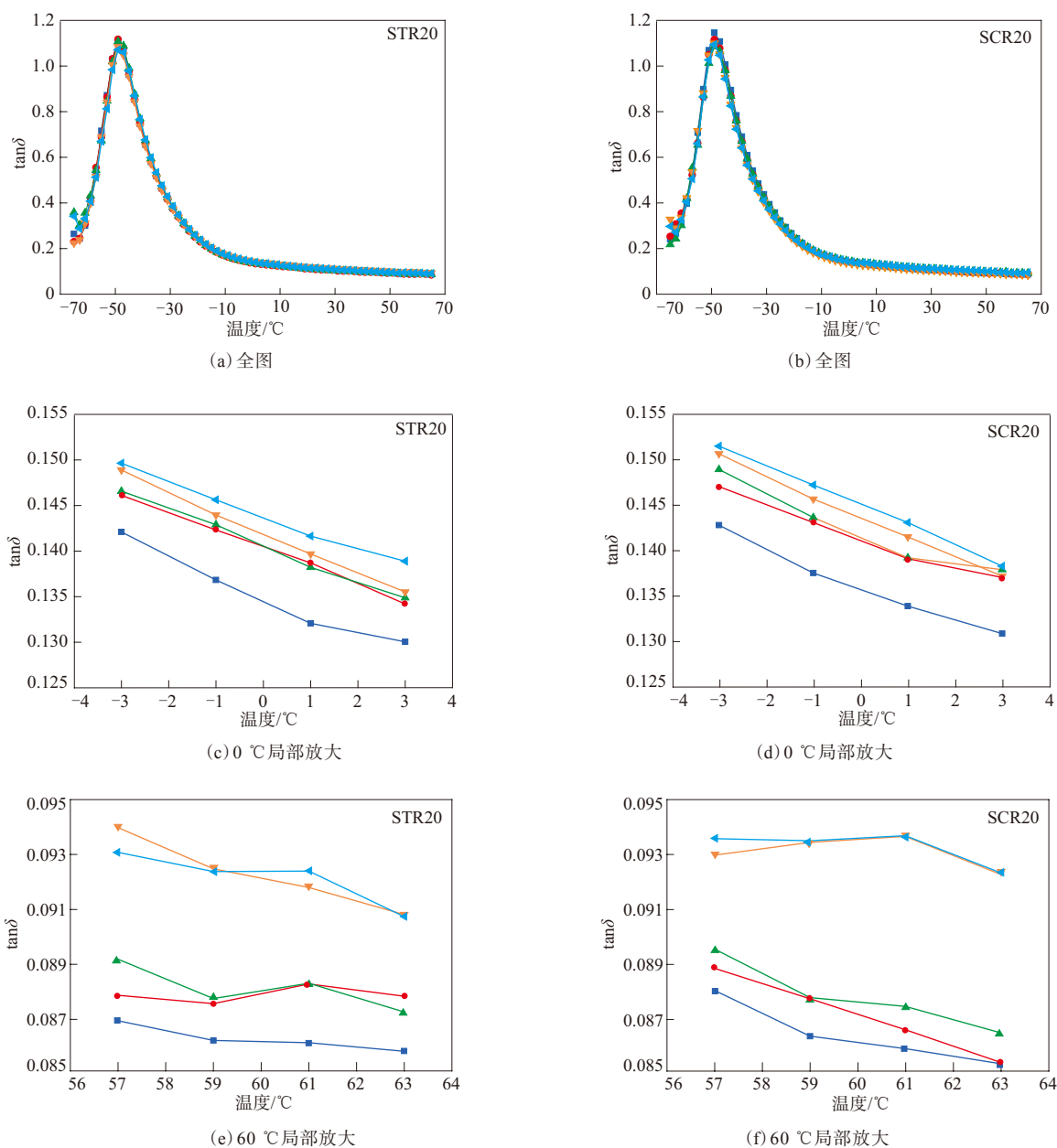
(3)随着塑炼过辊次数的增加,SCR20和STR20混炼胶的排胶温度降低,Payne效应逐渐减弱,SCR20的Payne效应更加显著;SCR20和STR20混炼胶的硫化速率加大,硫化胶的抗硫化返原性减弱,SCR20硫化胶的抗硫化返原性好于STR20。

(4)STR20硫化胶的定伸应力总体上略大于SCR20,拉伸强度在塑炼过辊20次时达到最大值,而SCR20硫化胶拉伸强度在塑炼过辊30次时达到最大值;随着塑炼过辊次数的增加,硫化胶的撕裂强度逐渐降低,且SCR20硫化胶的撕裂强度高于STR20硫化胶。

致谢:本研究得橡塑科学与工程教育部重点实验室张建明、刘璐和庄涛等的帮助,特此致谢!

参考文献:

- [1] 熊永强,华贲,李亚军,等.废旧橡胶低温粉碎中LNG冷能利用的集成分析[J].华南理工大学学报(自然科学版),2009,37(12):58-63.
- [2] 郑骏驰,叶欣,韩冬礼,等.乳液共混法制备天然橡胶复合材料研究进展[J].橡胶工业,2015,62(6):377-382.
- [3] 许远,陈静,潘荣楷,等.炭黑/煤矸石/碳纳米管复合填料对天然橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2016,63(3):155-159.
- [4] 刘玉科.橡胶加工塑炼机理及实验研究[J].工业工程与技术,2013,13(1):33.
- [5] 惠炳国,王振大,刘瑞强,等.塑炼对NR胶料性能的影响[J].橡胶科技市场,2009,7(15):15-17.
- [6] 陈德,刘元.使用橡胶加工分析仪表征天然橡胶Mr的变化趋势[J].化学推进剂与高分子材料,2015,13(3):81-83.
- [7] 来庆存.NR/炭黑复合材料炭黑分散性与动态性能的研究[D].青



注同图2。

图4 NR塑炼过辊次数对硫化胶DMA测试结果的影响

岛:青岛科技大学,2015.

- [8] Chandy Kim, Jerome Sainte Beuve, Stephane Guilbert, et al. Study of Chain Branching in Natural Rubber Using Size-Exclusion Chromato-Gragh Coupled with a Multi-Angle Light Scattering Detector (SEC-MALS)[J]. European Polymer Journal, 2009, 45 (8) : 2249-2259.
- [9] Fu Wen, Wang Li. Variation of Payne Effect in Natural Rubber Reinforced by Graft-modified Carbon Black[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics, 2017, 56 (1) : 53-63.
- [10] 刘涛,陈亚薇,刘东,等. 填充橡胶的Payne效应[J]. 特种橡胶制品,

2015, 36 (6) : 76-81.

- [11] 吴其晔,张萍,杨文君,等. 高分子物理学[M]. 北京:高等教育出版社,2011.
- [12] 王博,邹涛,苍飞飞,等. 用动态力学热分析仪研究胶料的动态力学性能[J]. 橡胶科技市场, 2017, 15 (1) : 12-16.
- [13] 盛柏松. 橡胶动态力学性能分析的影响因素[J]. 橡胶科技市场, 2017, 15 (6) : 22-24.
- [14] 贺建芸,胡永康,付新华,等. 轮胎胶料的动态力学性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (1) : 14-18.

收稿日期:2018-11-10

Influence of Mill Runs during Plasticizing on Plasticity and Physical Properties of NR Produced in China and Thailand

LIN Guangyi¹, KONG Lingwei¹, WANG Quanjie¹, WANG Xiang¹, JING Yuan¹, ZHU Lianchao²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shanghai Sri Trang Trading Co., Ltd, Shanghai 200040, China)

Abstract: In this study, natural rubber (NR) was milled by using a two-roll mill, and the influence of the number of milling cycles during plasticizing on the plasticity and physical properties of NR produced in China and Thailand (SCR20 and STR20, respectively) was investigated. The results showed that, with the milling number increasing, the Mooney viscosity, plasticity and shear storage modulus (G') of NR raw rubber decreased, and the loss factor ($\tan\delta$) increased. When the milling number was the same, the G' of SCR20 raw rubber was larger than that of STR20 raw rubber, and $\tan\delta$ was smaller than that of STR20 raw rubber. With the mill number increasing, the discharge temperature of the mix was reduced, the Payne effect was weakened, and the vulcanization rate increased. It was found that STR20 possessed the highest tensile strength when the milling number was 20, while SCR20 possessed the highest tensile strength when the milling number was 30. The results of dynamic mechanical analysis showed that with the milling number increasing, the wet skid resistance of the vulcanizate was improved, the rolling resistance increased, and the vulcanizate possessed the best dynamic mechanical properties when the milling number was 30 for SCR and 20 for STR20.

Key words: NR; number of milling cycles during plasticizing; Mooney viscosity; plasticity; physical property; dynamic property

• 国内外动态 •

美发布对华载重轮胎“双反”税令 近日,美国商务部发布对华载重轮胎的“双反”税令,美国海关开始对上述产品征收反倾销和反补贴税。

美国商务部经过2016—2017年的反倾销和反补贴调查,确定浦林成山(山东)轮胎有限公司(以下简称浦林成山)、双钱轮胎集团股份有限公司(以下简称双钱轮胎)及贵州轮胎股份有限公司(以下简称贵州轮胎)等百余家中国载重轮胎生产及出口企业的倾销幅度为9%~22.57%;同时确定了贵州轮胎、双钱轮胎和其他生产者的补贴率分别为63.34%,20.98%和42.16%。

美国商务部同时发布了对中国全国税率企业修改反倾销税保证金的备忘录。根据计算,最终美国对浦林成山、双钱轮胎和贵州轮胎的合并保证金税率分别为42.16%,23.81%和66.17%,其他企业单独税率为42.16%。

中国橡胶工业协会轮胎分会秘书长史一峰介绍,此项税令的发布时间正值中国春节结束、企业刚恢复生产的时期,企业很难在第一时间进行有效应对。此外,由于海运物流需要1个月左右的时间抵港,我国2019年1月发往美国的载重轮胎产品大部分还在途,新税令将直接影响在途轮胎产品的到港情况,这将对我国很大一部分的轮胎企业产生巨大影响。

早前,美国对中国半钢轮胎“双反”案涉及金额约20亿美元,全钢轮胎“双反”案涉及金额约22亿美元,而中国只取得了全钢轮胎“双反”案的胜利。在这两个“双反”调查结果宣布后,中美双方依旧互相起诉。2019年2月初,美国国际贸易委员会(ITC)发出了其就中国载重轮胎损害案重新裁决的通知函,认定中国载重轮胎对美存在实质性损害。

(摘自《中国化工报》,2019-02-25)