

工艺·设备

湿法混炼雾化干燥技术增大全钢载重子午线轮胎胎面胶白炭黑用量的研究

朱东林, 边慧光*, 汪传生, 宋凤鹏

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究采用湿法混炼雾化干燥技术以增大全钢载重子午线轮胎胎面胶白炭黑用量。结果表明: 通过湿法混炼雾化干燥技术可将全钢载重子午线轮胎胎面胶白炭黑用量增大至35份; 白炭黑在胶料中的分散性提高, 胶料的 t_{90} 缩短, Payne效应减弱, 邵尔A型硬度、100%和300%定伸应力、回弹值明显增大, 抗湿滑性能提高。

关键词: 湿法混炼; 雾化干燥; 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶; 白炭黑; 天然橡胶; 天然胶乳

中图分类号: TQ330.6⁺3; TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)03-0208-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.03.0208



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

湿法混炼工艺是指将炭黑或白炭黑等补强填料制成水分散体并加入到天然胶乳或合成胶乳中, 通过搅拌使混合液充分混合后进行絮凝、脱水、干燥而制备橡胶/白炭黑或橡胶/炭黑母胶, 这是近几年橡胶领域内的热门课题^[1-4]。与传统干法混炼工艺相比, 湿法混炼工艺能显著降低胶料的混炼能耗和生产成本; 提高补强填料在橡胶基体中的分散性, 从而提高胶料的物理性能, 改善产品质量^[5-6]。

为增大白炭黑在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的用量, 本工作研究湿法混炼雾化干燥技术(天然胶乳/白炭黑混合液喷射雾化干燥以制备母胶)在全钢载重子午线轮胎胎面胶生产中的应用^[7], 并与干法混炼技术进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

离心浓缩天然胶乳(固形物质量分数为0.6),

泰国产品; 天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 白炭黑1165MP, 青岛罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品; 炭黑N110, 上海卡博特化工有限公司产品。

1.2 配方

天然胶乳(以干胶计)或NR 100, 白炭黑1165MP 变量, 炭黑N110 12, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂4020 3.5, 微晶蜡 2.5, 偶联剂Si69 6.2, 硫黄 1.9, 促进剂TBBS 2.5。

其中, 湿法混炼工艺胶料配方采用天然胶乳和35份白炭黑, 干法混炼工艺胶料配方采用NR和8份白炭黑。

1.3 主要设备和仪器

QM-QX4型全方位行星式球磨机, 南京南大仪器有限公司产品; SK-168型开炼机, 上海双翼橡胶机械厂有限公司产品; 0.3 L实验室小型密炼机, 哈尔滨哈普电气技术有限公司产品; AI-7000-MM4130C型无转子硫化仪和MGD型拉力试验机, 高铁科技股份有限公司产品; RPA2000橡胶动态加

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2019GGX102018); 青创科技计划项目(2019KJB007); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

作者简介: 朱东林(1993—), 男, 河南周口人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事高分子材料先进加工技术与装备研究工作。

*通信联系人(bianhuihuang@163.com)

引用本文: 朱东林, 边慧光, 汪传生, 等. 湿法混炼雾化干燥技术增大全钢载重子午线轮胎胎面胶白炭黑用量的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(3): 208-211.

Citation: ZHU Donglin, BIAN Huihuang, WANG Chuansheng, et al. Study on increasing amount of silica in tread compound of all-steel TBR tire by wet mixing and atomization drying technology[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(3): 208-211.

工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XLD-400×400×2型平板硫化机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;MT-2207型数字式弹性试验机,青岛默托森特精密检测技术有限公司产品;BM-3型便携式BPST湿滑测试仪,上海雷韵试验仪器制造有限公司产品;GABOMETER-150型动态热力学分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 湿法混炼工艺

(1) 白炭黑浆料的制备

先在烧杯中加入一定量的白炭黑,再用玻璃棒边搅拌边加入去离子水,配置成质量分数为0.25的白炭黑水溶液。

将制备好的白炭黑水溶液倒入球磨机中,球磨4 h,得到分散均匀的白炭黑浆料。

(2) 天然胶乳/白炭黑母胶的制备

将离心浓缩天然胶乳加入白炭黑浆料中,用叶片式搅拌器搅拌均匀,得到天然胶乳/白炭黑混合液。

将制备好的天然胶乳/白炭黑混合液倒入容器罐内,在一定压力下通过气相辅助喷射雾化枪使天然胶乳/白炭黑混合液进行喷射雾化并高温干燥[絮凝和干燥一体化完成(中间无酸参与)],得到母胶。

(3) 胶料的混炼和硫化

将母胶在开炼机上薄通塑炼后,进行密炼。设置密炼机初始温度为100 °C,转子转速为90 r·min⁻¹,将母胶、炭黑和小料加入后进行混炼,温度达145 °C时保持1 min后排胶至开炼机,在开炼机上加入硫黄和促进剂,下片制得混炼胶。

混炼胶停放8 h后采用无转子硫化仪测试150 °C的 t_{90} ,然后采用平板硫化机硫化,硫化条件为150 °C×1.3 t_{90} 。

1.4.2 干法混炼工艺

设置密炼机初始温度为100 °C,转子转速为90 r·min⁻¹,先加入2/3的NR,混炼1 min后加入白炭黑、炭黑、小料和剩余1/3的NR,继续混炼6.5 min,温度达145 °C时排胶至开炼机,在开炼机上加硫黄和促进剂,下片制得混炼胶。

干法混炼工艺混炼胶的硫化与湿法混炼工艺混炼胶相同。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性(150 °C)如表1所示。

表1 混炼胶的硫化特性
Tab. 1 Curing characteristics of compounds

项 目	湿法混炼工艺	干法混炼工艺
F_L /(dN·m)	0.91	1.28
F_{max} /(dN·m)	23.97	23.34
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	23.06	22.06
t_{10} /min	3.45	3.48
t_{90} /min	9.91	14.07

从表1可以看出:与干法混炼工艺胶料相比,湿法混炼工艺胶料的 F_L 减小, F_{max} 增大,说明湿法混炼工艺的雾化干燥技术可以在一定程度下提高胶料的流动性和加工性能; $F_{max}-F_L$ 增大,即交联密度增大,这是由于湿法混炼工艺采用无酸絮凝以及雾化干燥技术,使得胶料形成较多的填料-橡胶分子链网络结构,致使交联网络结构致密化。

从表1还可以看出,湿法混炼工艺胶料的 t_{90} 较干法混炼工艺缩短29.6%。这是由于湿法混炼工艺提高了白炭黑的分散程度,在制备母胶时白炭黑与橡胶更好结合,从而减弱了白炭黑对硫化助剂的吸附作用,提高了胶料的硫化反应速度,而硫化加工安全性基本不变。

2.2 Payne效应

混炼胶的储能模量-应变曲线如图1所示。

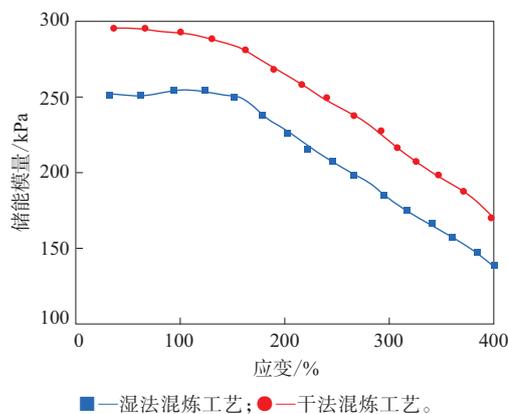


图1 混炼胶的储能模量-应变曲线

Fig. 1 Storage modulus-strain curves of compounds

Payne效应^[8-9]是指胶料的动态储能模量随应变的增大而减小的现象,主要受填料在橡胶基体中的分散性以及其与橡胶的界面结合性的影响,界面分散性和结合性越好,Payne效应越弱。白炭黑是目前绿色轮胎的关键填料,由于其表面存在大量羟基,吸附性较好,极易团聚^[10-11],尤其在大量填充时难以仅通过普通混炼工艺达到较好的分散效果而限制了其本身的优势。

从图1可以看出,湿法混炼工艺胶料的储能模量最大值与最小值之差较干法混炼工艺小,其Payne效应弱,说明湿法混炼工艺有利于填料的分散及其与橡胶的结合,这是由于湿法混炼工艺将白炭黑水溶液与天然胶乳以液态形式混合,这样有利于白炭黑的分散和填料与橡胶网络结构的形成,减少了填料与填料的物理网络结构,有利于提高胶料的物理性能。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 硫化胶的物理性能
Tab. 2 Physical properties of vulcanizate

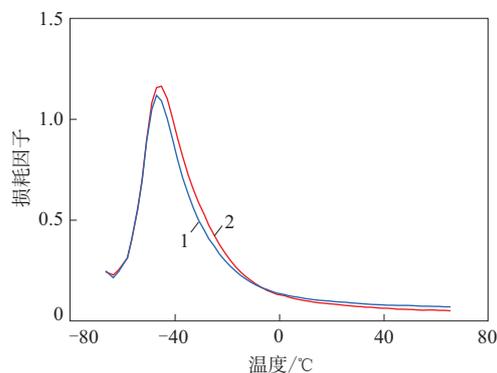
项 目	湿法混炼工艺	干法混炼工艺
邵尔A型硬度/度	70	61
100%定伸应力/MPa	3.3	2.3
300%定伸应力/MPa	14.6	10.3
拉伸强度/MPa	27.46	28.73
拉断伸长率/%	476	626
回弹值/%	78	61
BPST数值	79	74

从表2可以看出,由于湿法混炼工艺胶料的白炭黑用量从干法混炼工艺胶料的8份增大至35份,因此其邵尔A型硬度、100%和300%定伸应力、回弹值明显增大,而拉伸强度和拉断伸长率降低。这是由于湿法混炼工艺在增大白炭黑用量的同时也提高了白炭黑的分散性,有利于生成填料与橡胶网络结构,从而使交联密度提高。BPST数值越大,轮胎抗湿滑性能越好。湿法混炼工艺使白炭黑的分散性提高,从而使得硅烷化反应充分,填料与橡胶的结合更好,因此胶料的抗湿滑性能提高。

2.4 动态力学性能

硫化胶的损耗因子-温度曲线如图2所示。

从图2可以看出,湿法混炼工艺胶料的玻璃化



1—湿法混炼工艺; 2—干法混炼工艺。

图2 硫化胶的损耗因子-温度曲线

Fig. 2 Loss factor-temperature curves of vulcanizates

温度略低于干法混炼工艺胶料,说明湿法混炼工艺能够提高橡胶链段的活动能力,这可能是填料团聚少,阻隔橡胶分子链能力下降。

一般情况下,0~20 °C时的损耗因子可用来表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,胶料的抗湿滑性能越好;60 °C时的损耗因子可用来表征胶料的滚动阻力,其值越大,胶料的滚动阻力越高^[12]。从图2可以看出,与干法混炼工艺胶料相比,湿法混炼工艺胶料的抗湿滑性能略优,滚动阻力略高。

3 结论

通过湿法混炼雾化干燥技术可将全钢载重子午线轮胎胎面胶的白炭黑用量增大至35份;白炭黑在胶料中的分散性提高,胶料的 t_{90} 缩短,Payne效应减弱,邵尔A型硬度、100%和300%定伸应力、回弹值明显增大,抗湿滑性能提高。

参考文献:

- [1] 陈毅敏. 国内天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术发展的现状[J]. 橡塑技术与装备, 2016, 42 (21): 26-30.
CHEN Y M. Present situation of wet mixing technology for natural rubber/silica in China[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2016, 42 (21): 26-30.
- [2] 许春华. 我国橡胶工业主要原材料的绿色化进展[J]. 轮胎工业, 2011, 31 (3): 131-138.
XU C H. Green process of the main raw materials of rubber industry in China[J]. Tire Industry, 2011, 31 (3): 131-138.
- [3] Wang M J, Wang T, Wong Y L, et al. NR/carbon black masterbatch produced with continuous liquid phase mixing[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2001, 55 (7): 388-396.
- [4] 边慧光, 刘洁, 宋凤鹏, 等. 白炭黑水分散体质量分数对天然橡

- 胶/白炭黑湿法混炼胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(11): 1261-1265.
- BIAN H G, LIU J, SONG F P, et al. Effect of mass fraction of silica slurry on properties of NR/silica wet mixing compound[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(11): 1261-1265.
- [5] 杨青. 白炭黑/NR湿法混炼胶制备工艺及其性能初探[J]. 中国橡胶, 2013, 29(1): 13-17.
- YANG Q. Preparation and properties of silica/NR wet mixing compound[J]. China Rubber, 2013, 29(1): 13-17.
- [6] 玄书鹏, 边慧光, 宋凤鹏, 等. 干湿法混炼能耗和胶料性能对比研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 134-137.
- XUAN S P, BIAN H G, SONG F P, et al. Comparative study on energy consumption and compound property of dry and wet mixing process[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(2): 134-137.
- [7] 汪传生, 朱晓瑶, 张萌, 等. 雾化干燥技术纳米氧化锌/天然橡胶复合材料的制备和性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 512-516.
- WANG C S, ZHU X Y, ZHANG M, et al. Preparation and properties of nano ZnO/NR composites by atomization drying technology[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(7): 512-516.
- [8] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(19): 57-63.
- [9] PAYNE A R, WHITTAKER R E. Low strain dynamic properties of filled rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(2): 440-478.
- [10] 宋丽贤, 宋英泽, 丁涌, 等. 粒径可控纳米白炭黑的制备[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9): 1950-1954.
- SONG L X, SONG Y Z, DING Y, et al. Preparation of nano-silica with controllable diameter[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(9): 1950-1954.
- [11] 宋英泽, 宋丽贤, 卢忠远, 等. 超声辅助沉淀法制备疏水性纳米SiO₂[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(2): 474-478.
- SONG Y Z, SONG L X, LU Z Y, et al. Preparation of hydrophobic nano-SiO₂ by ultrasound-assisted precipitation method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(2): 474-478.
- [12] 王博, 邹涛, 苍飞飞, 等. 用动态力学热分析仪研究天然橡胶的性能[J]. 橡胶科技, 2017, 15(1): 12-16.
- WANG B, ZOU T, CANG F F, et al. Study on dynamic mechanical properties of compound by DMA[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(1): 12-16.

收稿日期: 2020-10-15

Study on Increasing Amount of Silica in Tread Compound of All-steel TBR Tire by Wet Mixing and Atomization Drying Technology

ZHU Donglin, BIAN Huiguang, WANG Chuansheng, SONG Fengpeng

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

Abstract: The experimental study on increasing the amount of silica in the tread compound of all-steel TBR tire by wet mixing and atomization drying technology was carried out. The results showed that, the amount of silica in the tread compound could increase to 35 phr. In addition, the silica dispersion in the obtained compound was improved, the t_{90} of the compound was shortened, the Payne effect was weakened, the shore A hardness, the modulus at 100% and 300% elongation and rebound value were significantly increased, and the wet skid resistance was improved.

Key words: wet mixing; atomization drying; all-steel TBR tire; tread compound; silica; natural rubber; natural latex

一种耐候性能好的硅橡胶组合物及其制备方法 由溧阳市宏大电子电器绝缘材料有限公司申请的专利(公布号 CN 111978734A, 公布日期 2020-11-24)“一种耐候性能好的硅橡胶组合物及其制备方法”, 涉及的硅橡胶组合物配方为: 硅橡胶 40~60, 氢化丁腈橡胶 10~15, 双酚A 固体环氧树脂 10~30, 有机硅改性环氧树脂 5~10, 硅烷偶联剂 2~4, 阻燃剂 3~5, 抗氧剂

1~2, 填料 5~10, 耐温添加剂 3~6, 颜料 3~5, 硫化剂 2~3。该硅橡胶组合物的各组分相互交联, 使其起始降解温度和耐低温性能提高。该硅橡胶组合物适用于-80~370℃的工作环境, 克服了常用耐热添加剂与硅橡胶相容性差的不足, 力学性能较好, 其产品的耐候性能比普通硅橡胶产品的显著提高, 使用寿命显著延长。

(本刊编辑部 赵敏)