

工艺·设备

粉状炭黑预备方式对湿法混炼胶料性能的影响

邱健¹, 郝小勇², 边慧光^{1*}, 王禄银¹, 李利¹, 汪传生¹

(1. 青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 河北华北石油荣盛机械制造有限公司, 河北 任丘 062550)

摘要:研究粉状炭黑(以下简称炭黑)预备方式对湿法混炼(胶凝)胶料性能的影响,并与传统干法混炼胶料进行对比。结果表明:炭黑湿法混炼胶料的性能明显优于干法混炼胶料,其中研磨炭黑湿法混炼胶料的综合性能最好,未造粒炭黑由于极轻且难以分散,其湿法混炼胶料的综合性能相比干法混炼胶料提升不大;研磨炭黑和筛滤破碎炭黑能够与天然胶乳在短时间内实现胶凝,其湿法混炼效率较高。

关键词:粉状炭黑;天然胶乳;胶凝;湿法混炼

中图分类号:TQ330.38⁺¹

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)11-0893-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.11.0893



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着全球橡胶工业的飞速发展、资源危机的加重以及人们对环境保护意识的日益增强,采用绿色环保、稳定性好的加工工艺来制备高性能橡胶制品是橡胶行业发展的趋势^[1]。炭黑湿法混入橡胶中的工艺主要有射流喷雾工艺和乳液共沉工艺等,虽然采用射流喷雾工艺^[2]可使炭黑在胶料中的分散良好,但是所需设备较为复杂,不确定因素较多;而采用乳液共沉工艺制备炭黑湿法混炼胶时使用了酸和碱等絮凝剂,会造成环境污染,且对胶料的性能产生影响。

天然胶乳的去稳方式有聚集、聚结、胶凝和凝固^[3]。其中胶凝和凝固是胶乳体系的整体絮凝,两者虽然最终都是失去流动性,但是胶凝得到的凝块体积与原胶体一样大,而凝固得到的凝块体积小于原胶体。胶凝与凝固的差异主要是去稳定进行得缓慢,胶体内部的物质粘结形成凝胶。在混合液固含量适当时,造粒炭黑浆液与天然胶乳混合后经过长时间的存放或者搅拌会逐渐胶凝,但是存放过长的时间会降低胶凝效率且制备的炭黑

母胶易出现炭黑脱落和分散差的问题^[4]。研究^[5]发现,粉状炭黑参与湿法混炼可提高胶凝速度及其分散性。本工作对不同预备方式的粉状炭黑(以下简称炭黑)进行无絮凝剂的胶凝湿法混炼,对其制备的胶料的性能与传统干法混炼胶料进行对比,为炭黑湿法混炼积累经验。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,固含量为60%,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;天然橡胶(NR),STR20,泰国诗董橡胶股份有限公司产品;炭黑N326,美国卡博特公司产品。

1.2 试验配方

试验配方(用量/份)如下:天然胶乳(以干胶计)或NR 100,炭黑N326 35,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.25,促进剂TBBS 0.7。

1.3 主要设备和仪器

SK-168型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51345006);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:邱健(1997—),男,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的加工技术研究。

*通信联系人(837988452@qq.com)

引用本文:邱健,郝小勇,边慧光,等.粉状炭黑预备方式对湿法混炼胶料性能的影响[J].橡胶工业,2023,70(11):893-897.

Citation: QIU Jian, HAO Xiaoyong, BIAN Hui Guang, et al. Effect of advance preparation methods of powdered carbon black on properties of wet mixed compounds[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(11): 893-897.

公司产品;RM-200C型哈普密炼机,哈尔滨哈普电气技术有限公司产品;XLD-400×400×2型平板硫化机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;QM-QX4型行星式球磨机,南京南大仪器有限公司产品;YK120型叶片式搅拌器,上海翼控机电有限公司产品;DHG-9035A型真空干燥箱,上海一恒科技有限公司产品;MDR-C型无转子硫化仪、RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪和Disper GRADER型炭黑分散仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Instron 3365型万能试验机,美国英斯特朗公司产品;EPLEXOR 150N型动态热机械分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 湿法混炼胶

(1) 炭黑预备:将造粒炭黑放入行星式球磨机的陶瓷球磨罐上研磨0.5 h,转子转速为120 r·min⁻¹,得到研磨炭黑;将造粒炭黑经孔径为270 μm的筛网过滤,得到筛滤破碎炭黑;另外准备未造粒炭黑。

(2) 将预备炭黑配制成质量分数为25%的水分散体,手动搅拌。

(3) 将炭黑水分散体倒入用叶片式搅拌器搅拌的天然胶乳中,转子转速为300 r·min⁻¹。

(4) 混合液继续用叶片式搅拌器搅拌至胶凝,转子转速为600 r·min⁻¹。

(5) 将凝胶压薄、破碎,放入真空干燥箱(温度为100℃)中干燥约1 h,制得水分质量分数为1%的凝胶。

(6) 将凝胶投入密炼机(转子转速为90 r·min⁻¹,密炼室初始温度为90℃)中混炼5 min,制得母胶。

(7) 将母胶和其余配合剂在开炼机(辊温为90℃)上混炼,混炼胶包辊且表面光滑后薄通15次,下片。

(8) 混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×1.3t₉₀。

(9) 硫化胶停放12 h后进行性能测试。

1.4.2 干法混炼胶

干法混炼胶除未造粒炭黑与NR直接在密炼机(转子转速为90 r·min⁻¹,密炼室初始温度为90℃)中混炼5 min外,其余配合剂的加入和混炼胶的

硫化均同湿法混炼胶。

采用传统干法混炼与未造粒炭黑、筛滤破碎炭黑、研磨炭黑湿法混炼(胶凝)的胶料编号分别记为1[#],2[#],3[#]和4[#]。

1.5 测试分析

(1) 硫化特性。采用无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性,测试温度为150℃。

(2) Payne效应。采用RPA仪对混炼胶进行应变扫描,应变范围为0.28%~40%,温度为60℃,频率为1 Hz。

(3) 物理性能。硫化胶的邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试,试样厚度约6 mm,在试样不同位置测量5次,结果取平均值;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,哑铃形试样,每种硫化胶取5个试样,结果取中值。

(4) 动态力学性能。采用DMA仪测试硫化胶的动态力学性能,温度范围为-65~65℃,升温速率为10℃·min⁻¹,频率为10 Hz,应变为0.01%。

2 结果与讨论

2.1 炭黑的基本性质

不同预备方式的炭黑的基本性质如表1所示。

表1 不同预备方式的炭黑的基本性质
Tab.1 Basic properties of carbon black with different advance preparation methods

项 目	未造粒 炭黑	筛滤破 碎炭黑	研磨炭黑
D ₁₀ /μm	0.043	0.043	0.039
D ₅₀ /μm	0.066	0.065	0.059
D ₉₀ /μm	0.105	0.104	0.095
粒径平均值/μm	0.071	0.070	0.064
CDBP×10 ² /(m ³ ·kg ⁻¹)	65.6	66.5	62.3
DBP×10 ² /(m ³ ·kg ⁻¹)	70.7	72.4	67.1
STSA×10 ⁻³ /(m ² ·kg ⁻¹)	78.972	79.190	70.965
NSA×10 ⁻³ /(m ² ·kg ⁻¹)	78.453	78.458	70.562

炭黑的粒径、结构度和比表面积影响炭黑填充胶料的性能。炭黑的粒径采用氮吸附比表面积法测定,粒径分布利用圆盘式离心沉降仪测定,结构度通过DBP吸收值和压缩试样DBP(CDBP)吸收值表征。D₁₀,D₅₀和D₉₀分别为累积分布为10%,50%和90%的粒径;CDBP吸收值表征炭黑的一次结构;DBP吸收值表征炭黑一次结构和二次结构

的总和;统计吸附层厚度法外表面积(STSA)表征炭黑的外比表面积;氮吸附比表面积(NSA)表征炭黑的总比表面积^[6]。从表1可以看出:与未造粒炭黑相比,研磨炭黑的粒径和结构度均减小,这是由于炭黑在研磨过程中受到研磨球的碰撞作用,使得其比表面积增大,炭黑原本分叉的结构减少;筛滤破碎炭黑由于没有受到强烈的碰撞作用,其比表面积和粒径相比未造粒炭黑基本无变化,只是外比表面积和结构度有所增大,这是由于在筛滤破碎过程中去除了未造粒炭黑中原本性能较差的部分^[7]。

2.2 硫化特性

炭黑预备方式对混炼胶硫化特性的影响如表2所示。

表2 炭黑预备方式对混炼胶硫化特性的影响
Tab.2 Effect of advance preparation methods of carbon black on vulcanization characteristics of compounds

项 目	胶料编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.62	0.72	0.65	0.95
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.28	13.58	13.56	14.51
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.66	12.86	12.91	13.56
t_{10}/min	4.26	1.95	2.90	2.55
t_{90}/min	10.87	7.02	7.89	6.79

从表2可以看出:与干法混炼胶相比,湿法混炼胶的 t_{90} 普遍缩短,这是由于湿法混炼胶聚集体粒径的减小加速了促进剂的分解; t_{10} 可以表征混炼胶的焦烧性能^[8], t_{10} 越长,混炼胶的加工安全性越好,湿法混炼胶的 t_{10} 普遍缩短,这是由于干法混炼胶的炭黑是分两批加入,而湿法混炼胶的炭黑(母胶)是一次全部加入,这使得湿法混炼工艺的温升较快,开炼机加硫黄时的温升过程与密炼温升过程有相关性,从而使得湿法混炼胶加硫黄过程温升快,容易焦烧。

从表2还可以看出,研磨炭黑湿法混炼胶的 $F_{\text{max}}-F_L$ 最大,比干法混炼胶增大了7.1%,这是由于炭黑N326本身的结构度较低且粒径较大,研磨减小其粒径和结构度,但是炭黑由于粒径减小所带来的对补强的影响大于结构度减小所带来的影响,因此研磨炭黑的综合补强作用最大,混炼胶的交联密度最大。筛滤破碎炭黑由于粒径没有减小,虽然结构度略有增大,但是其湿法混炼胶的

$F_{\text{max}}-F_L$ 比研磨炭黑湿法混炼胶减小。未造粒炭黑由于极轻且难以分散,因此使得其湿法混炼胶的 $F_{\text{max}}-F_L$ 较小。

2.3 Payne效应

不同炭黑预备方式下混炼胶的储能模量(G')-应变曲线如图1所示。

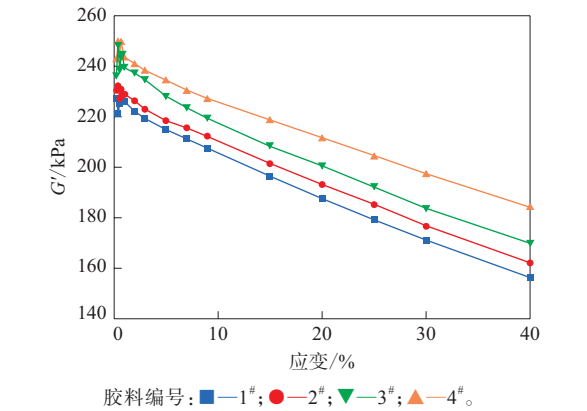


图1 不同炭黑预备方式下混炼胶的 G' -应变曲线
Fig.1 G' -strain curves of compounds under different advance preparation methods of carbon black

从图1可以看出,干法混炼胶的初始 G' 比湿法混炼胶低,这是由于湿法混炼胶保持了橡胶原有的大分子链,并且炭黑对橡胶的补强作用提升,从而使混炼胶的初始 G' 增大。

随着应变的增大,混炼胶的 G' 逐渐减小,这种现象被称为Payne效应^[9]。Payne效应可以反映填料的网络化程度,通常以试验初始 G' 与最后 G' 之差($\Delta G'$)表征, $\Delta G'$ 越大,填料网络化程度越高,炭黑团聚体越多,分散性越差。1[#]—4[#]混炼胶的 $\Delta G'$ 分别为70,69,67和59 kPa,可见研磨炭黑湿法混炼胶的Payne效应最弱,这是由于研磨炭黑配合湿法混炼工艺而分散程度最高;筛滤破碎炭黑由于粒径及分散粒径较研磨炭黑大,使得其湿法混炼胶的 $\Delta G'$ 较大;未造粒炭黑由于混合液粘稠而不能很好地分散,以致其湿法混炼胶的Payne效应较强^[10-11]。

2.4 物理性能

炭黑预备方式对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,研磨炭黑湿法混炼硫化胶的补强因数和拉伸强度最大,分别比干法混炼硫化胶增大了14.62%和11.21%。这是由于研磨炭黑湿法混炼硫化胶的补强性能最好,研磨炭黑在粒

表3 炭黑预备方式对硫化胶物理性能的影响

Tab.3 Effect of advance preparation methods of carbon black on physical properties of vulcanizates

项 目	胶料编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	54	55	55	56
100%定伸应力/MPa	1.79	2.04	2.09	2.20
300%定伸应力/MPa	9.92	10.82	11.65	13.98
补强因数 ¹⁾	5.54	5.30	5.57	6.35
拉伸强度/MPa	29.25	28.86	30.23	32.53
拉断伸长率/%	542	529	520	503

注:1) 300%定伸应力与100%定伸应力之比。

径和结构度减小的情况下,粒径的减小对分散以及补强起到的作用更大,使得其湿法混炼硫化胶的拉伸性能提高。筛滤破碎炭黑在粒径和结构度基本不变的情况下,其湿法混炼硫化胶的补强因数和拉伸强度也比干法混炼胶有所增大^[12]。未造粒炭黑由于在湿法混炼工艺中以水作为介质而难以分散,因此其湿法混炼硫化胶的补强因数和拉伸强度也比干法混炼硫化胶有所减小^[13]。

2.5 动态力学性能

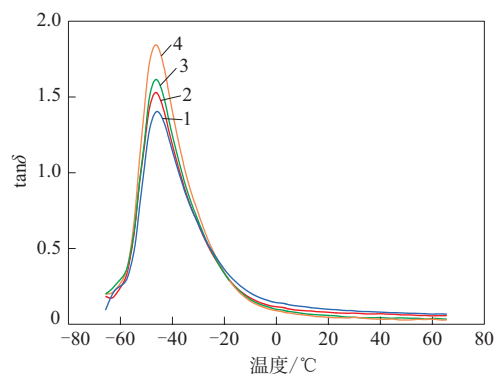
不同炭黑预备方式下硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图2所示。

通常来说,硫化胶在玻璃化转变区域的 $\tan\delta$ 峰值可以反映填料的分散性, $\tan\delta$ 峰值越大,填料的分散性越好^[14]。从图2可以看出,干法混炼硫化胶与各湿法混炼硫化胶的玻璃化温度几乎相同,干法混炼硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值最小,研磨炭黑湿法混炼硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值最大。这是由于研磨炭黑分散性最好,填料网络结构最弱,团聚较少。

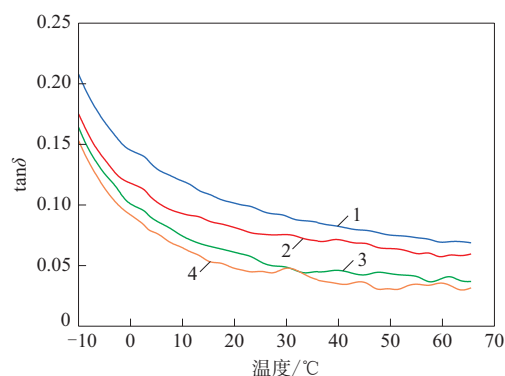
从图2还可以看出,干法混炼硫化胶的抗湿滑性能优于湿法混炼硫化胶,但是滚动阻力较高^[15],研磨炭黑湿法混炼硫化胶的滚动阻力最低,生热最小。

3 结论

(1) 炭黑湿法混炼(胶凝)胶料的性能明显优于干法混炼胶料,特别是研磨炭黑湿法混炼胶料具有更优的综合性能,其 $F_{\max}$ - F_L 、补强因数和拉伸强度分别比干法混炼胶料增大了7.1%,11.21%和14.62%,且比其他混炼工艺胶料具有更低的滚动阻力。未造粒炭黑由于极轻且难以分散,其湿法混炼胶料的综合性能与干法混炼胶料相比提升不大。



(a) 全图



(b) 局部

胶料编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#]。

图2 不同炭黑预备方式下硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线
Fig.2 $\tan\delta$ -temperature curves of vulcanizates under different advance preparation methods of carbon black

(2) 不同预备方式的粉状炭黑的湿法混炼胶凝时间不同,研磨炭黑和筛滤破碎炭黑在一定的搅拌速度下可以在短时间内与天然胶乳实现胶凝,而未造粒炭黑与天然胶乳胶凝则需要更长的时间。

参考文献:

- [1] 何凡,李文朋,游建华,等.液体天然橡胶对湿法混炼制备白炭黑/天然橡胶复合材料界面相互作用的影响[J].复合材料学报,2018,35(1):185-191.
HE F, LI W P, YOU J H, et al. Effect of liquid natural rubber on interfacial interactions of SiO_2/NR composites prepared by wet mixing method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(1): 185-191.
- [2] WANG M J, WANG T, WONG Y L, et al. NR/carbon black master batch produced with continuous liquid phase mixing[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002, 55(7): 388-396.
- [3] 丁丽,陈美,刘培铭,等.天然胶乳凝固工艺的研究进展[J].热带农业科学,2007,27(2):67-71.

- DING L, CHEN M, LIU P M, et al. Development of natural rubber latex coagulation technologies[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2007, 27(2): 67–71.
- [4] 曹金鹏. 炭黑母胶的制备及工业化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- CAO J P. Preparation and industrialization research of carbon black master rubber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [5] TIAN X L, ZHUANG Q X, HAN S, et al. A novel approach of reapplication of carbon black recovered from waste tyre pyrolysis to rubber composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 280(7): 124460.
- [6] 宫亭亭. 炭黑的基本性质对NR的补强性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- GONG T T. Study on the reinforcement of NR by basic properties of carbon black[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.
- [7] HUANG L H, YANG X X, GAO J H. Study on microstructure effect of carbon black particles in filled rubber composites[J]. International Journal of Polymer Science, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/27132911>.
- [8] 丁乃秀, 栗磊, 徐帅锋, 等. 不同粒径和结构度炭黑填充集成橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(3): 161–164.
- DING N X, LI L, XU S F, et al. Properties of SIBR filled with carbon black with different particle size and structure[J]. China Rubber Industry, 2014, 61(3): 161–164.
- [9] ZHANG A Q, WANG L S, LIN Y L, et al. Carbon black filled powdered natural rubber: Preparation, particle size distribution, mechanical properties, and structures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3): 1763–1774.
- [10] 宫亭亭, 吴明生. 超声波湿法混炼炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(1): 44–49.
- GONG T T, WU M S. Properties of carbon black/NR composites by ultrasonic wet mixing[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 44–49.
- [11] 王宝金, 周宏斌, 丁元强, 等. 炭黑混炼胶和白炭黑混炼胶的结合橡胶及Payne效应研究[J]. 橡胶科技, 2017, 15(7): 17–23.
- WANG B J, ZHOU H B, DING Y Q, et al. Bound rubber and Payne effect of carbon black filled compound and silica filled compound[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(7): 17–23.
- [12] MULLINS L. Effect of stretching on the properties of rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1948, 21(2): 281–300.
- [13] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 19(6): 57–63.
- [14] 胡昌飞, 张聪, 张春庆, 等. 溶聚丁苯橡胶玻璃化转变温度的主要影响因素研究[J]. 材料开发与应用, 2019, 34(1): 74–79.
- HU C F, ZHANG C, ZHANG C Q, et al. Study on main influence factors of glass transition temperature of solution-polymerized styrene-butadiene rubber[J]. Development and Application of Materials, 2019, 34(1): 74–79.
- [15] 周志峰, 王清才, 李花婷, 等. 超细粉末橡胶对不同橡胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2015, 35(6): 343–348.
- ZHOU Z F, WANG Q C, LI H T, et al. Influence of ultra fine powdered rubber on the properties of different rubber[J]. Tire Industry, 2015, 35(6): 343–348.

收稿日期: 2023-06-22

Effect of Advance Preparation Methods of Powdered Carbon Black on Properties of Wet Mixed Compounds

QIU Jian¹, HAO Xiaoyong², BIAN Huiguang¹, WANG Luyin¹, LI Li¹, WANG Chuansheng¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Rongsheng Machinery Manufacture Ltd. of Huabei Oilfield, Hebei, Renqiu 062550, China)

Abstract: The effects of the advance preparation methods of powdered carbon black (hereinafter referred to as carbon black) on the properties of wet mixed (gelled) compounds were studied and compared with traditional dry mixed compound. The results showed that the properties of carbon black wet mixed compounds were significantly better than those of dry mixed compound, among them the comprehensive performance of wet mixed compound with ground carbon black was the best. The comprehensive performance of wet mixed compound with non granulated carbon black was not significantly improved compared to dry mixed compound due to its extremely light weight and difficult to be dispersed. Ground carbon black and sieving and screened and crushed carbon black could achieve gel with natural rubber latex in a short time, and their wet mixing efficiencies were higher.

Key words: powdered carbon black; natural latex; gel; wet mixing