

混炼工艺对丁腈橡胶改性白炭黑填充溶聚丁苯橡胶性能的影响

孙举涛, 刘爱梅, 赵树高

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究 3 种混炼工艺对丁腈橡胶(NBR)改性白炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明:无论采用哪种混炼工艺,以 NBR1846 或 NBR3305 改性白炭黑填充 SSBR 胶料的 t_{90} 缩短,硫化速率加快,硫化胶的抗湿滑性能提高,滚动阻力降低;当采用先混炼 NBR 和白炭黑、再加 SSBR 的工艺时,NBR3305 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶的动态力学性能最好。

关键词:丁腈橡胶;溶聚丁苯橡胶;白炭黑;混炼工艺;动态力学性能

中图分类号:TQ330. 38⁺3;TQ333. 1;TQ333. 7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)11-0671-05

随着轮胎标签法规^[1]的实施以及人们环保意识的增强,绿色轮胎和高档橡胶制品的产量快速增长。作为补强填充剂的白炭黑,尤其是高分散性白炭黑,必将随之有长足的发展^[2]。然而白炭黑在应用过程中一直存在自身凝聚力较强、很难均匀分散于胶料中、混炼能量消耗大的问题^[3-4]。为此,人们采用各种方法对白炭黑进行改性,如偶联剂改性法、表面活性剂改性法、无机物包覆法等,以达到提高白炭黑与橡胶基体的相容性、改善白炭黑在橡胶复合体系中的分散性、提高胶料性能的目的^[5-6]。研究表明,采用适量的极性橡胶改性白炭黑填充胎面胶能够获得较好的效果。如用丁腈橡胶(NBR)、含腈基的丁苯橡胶(NSBR)、环氧化天然橡胶等极性橡胶改性白炭黑填充天然橡胶和丁苯橡胶(SBR),可使胶料的硫化速率加快,硫化胶的耐磨性能改善,动态性能提高^[7-9]。而混炼工艺对填料分散、改性剂作用程度、体系中各种网络形成比例以及整个胶料性能都有很大的影响^[10-11]。

本工作选用两种丙烯腈含量不同的 NBR,并设计 3 种混炼工艺,研究混炼工艺对 NBR 改性白

炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号 2557A,中国石油独山子石化分公司产品。NBR:牌号 1846,丙烯腈质量分数为 0.18,德国朗盛公司产品;牌号 3305,丙烯腈质量分数为 0.33,中国石油兰州石化分公司产品。白炭黑,牌号 1165,法国罗地亚公司产品。

1.2 配方

试验配方:SSBR 96,NBR(变品种) 4,白炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,偶联剂 Si69 4,硫黄 1.76,促进剂 DPG 1,促进剂 NS 0.91。

对比试样配方中不加 NBR,SSBR 用量为 100 份,其他均同试验配方。

1.3 试样制备

试验设计了 3 种混炼工艺。工艺 A:先混炼 SSBR 和 NBR,再加白炭黑。工艺 B:先混炼 NBR 和白炭黑,再加 SSBR。工艺 C:先将两种 NBR 分别在丙酮中溶解,然后和白炭黑在搅拌器中搅拌,在干燥箱中干燥(60℃×72 h);将 SSBR 混炼 2 min 后加入经过处理的 NBR 和白炭黑。

对比试样混炼工艺为先混炼 SSBR,再加白炭黑。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51103077 和 51372128);山东省高等学校科技计划项目(J11LD07);山东省自然科学基金资助项目(ZR2011EMQ014)

作者简介:孙举涛(1977—),男,山东即墨人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡胶材料高性能化方面的研究。

首先采用 XSM-500 型橡塑密炼机(上海科创橡塑机械设备有限公司产品)进行混炼,然后在 XK-160 型开炼机(上海双翼橡塑机械有限公司产品)上加硫黄,薄通打 6 次三角包,排气下片。混炼胶在 HS-100T-2 型平板硫化机[佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品]上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

硫化特性和物理性能均按相应的国家标准进行测试。

分散性:采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)对混炼胶进行测

试,测试条件为:温度范围 $50\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变范围 $1\%\sim100\%$ 。动态力学性能:采用 DMTS EPLEXOR 500N 型动态力学分析仪(德国 GABO 公司产品)对硫化胶进行测试,测试条件为:频率 10 Hz ,温度范围 $-60\sim+90\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表1可以看出:两种NBR改性胶料的门尼

表 1 混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 胶料硫化特性的影响

项 目	对比试样	NBR1846			NBR3305		
		工艺 A	工艺 B	工艺 C	工艺 A	工艺 B	工艺 C
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	91	93	98	103	91	94	102
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)							
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.0	3.2	4.1	4.0	3.5	3.7	4.7
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	26.4	27.7	25.5	22.9	27.2	21.1	25.0
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	23.4	24.5	21.4	18.9	23.7	17.4	20.3
t_{10}/min	2.12	1.90	1.83	1.57	1.70	2.27	1.52
t_{90}/min	35.57	31.52	28.52	25.43	30.88	25.12	21.50
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	33.45	29.62	26.69	23.86	29.18	22.85	19.98

粘度均按工艺 A,B,C 的顺序逐渐增大;当混炼工艺相同时,NBR1846 改性胶料的门尼粘度相对较大。与对比试样相比,两种 NBR 改性胶料的 t_{90} 均缩短,硫化速率加快,且按工艺 A,B,C 的顺序呈规律变化;当混炼工艺相同时,NBR3305 改性胶料的 t_{90} 更短,硫化速率更快。

分析认为,白炭黑表面的硅醇基团—OH 对硫化促进剂有吸附作用,能明显降低硫黄硫化体系的硫化反应速率和硫化程度。加入 NBR 后,NBR 分子中的极性—CN 基团与白炭黑表面的酸性—OH 基团相互作用,减小了—OH 的含量,从而减少了对硫化促进剂的吸收,硫化延迟现象减弱。NBR3305 结构中的—CN 含量比 NBR1846 高,当其与相同用量的白炭黑作用后,白炭黑中的活性基团—OH 减少得更多,因而硫化时间更短。采用工艺 B 和 C 时,白炭黑可以先与 NBR 相互作用,使—CN 和—OH 相互作用的机会增加;尤其是采用工艺 C 时,溶解后的 NBR 和白炭黑在进行搅拌和干燥的过程中可以更加充分地相互作

用,从而明显提高了硫化速率。

2.2 分散性

Payne 效应表现为填充橡胶的剪切储能模量(G')随应变增大而急剧下降。低应变和高应变下 G' 的差值($\Delta G'$)可以表示混炼胶 Payne 效应的强弱,而 Payne 效应可以表征填料的分散性。 $\Delta G'$ 越小,Payne 效应越弱,填料分散性越好。

混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 胶料 $\Delta G'$ 的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,与对比试样相比,除工艺 A 时 NBR1846 改性胶料的 $\Delta G'$ 减小外,其他胶料的 $\Delta G'$ 均增大。两种 NBR 改性胶料的 $\Delta G'$ 均按工艺 A,B,C 的顺序逐渐增大;当混炼工艺相同时,NBR3305 改性胶料的 $\Delta G'$ 较大,Payne 效应较强。

分析认为,采用工艺 A 时,白炭黑在主要的橡胶基体 SSBR 中润湿分散较好;采用工艺 B 时,白炭黑先与 NBR 密炼 2 min,再与 SSBR 混炼,作为改性剂的 NBR 用量较小,高温下过量的白炭黑会重新团聚;采用工艺 C 时,溶解后的 NBR 在

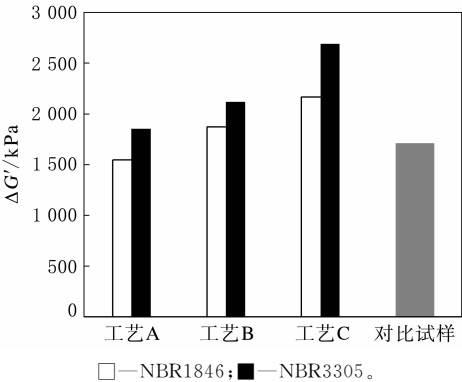


图 1 混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 胶料 $\Delta G'$ 的影响

与白炭黑搅拌、干燥的过程中,过量的白炭黑有充分的时间重新聚集,有一部分团聚体甚至被 NBR 包裹。这些团聚体在混炼过程中不易完全被打破,特别是包裹在 NBR 中的团聚体更不容易受到剪切力的作用而破坏。高极性的 NBR3305 密度较大,在相同用量下,其体积比 NBR1846 小。从体积上来说,白炭黑更加过剩,形成的团聚体也较多。

2.3 物理性能

混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	对比试样	NBR1846			NBR3305		
		工艺 A	工艺 B	工艺 C	工艺 A	工艺 B	工艺 C
邵尔 A 型硬度/度	70	70	73	73	72	73	74
300%定伸应力/MPa	13.8	12.9	12.6	9.8	14.1	11.6	15.5
拉伸强度/MPa	17.5	19.6	15.8	16.5	17.5	15.4	15.8
拉断伸长率/%	349	410	333	418	356	380	394
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	33	29	33	32	30	31
回弹值/%	13	14	15	15	15	15	15
DIN 磨耗量/cm ³	0.143	0.131	0.180	0.200	0.128	0.140	0.200
阿克隆磨耗量/cm ³	0.312	0.289	0.200	0.310	0.264	0.290	0.260
压缩疲劳试验 ¹⁾							
温升/℃	10.5	12.8	13.1	15.9	12.2	13.2	15.8
永久变形/%	2.49	2.65	3.00	4.30	2.82	3.10	4.20

注:1)冲程 4.45 mm;负荷 1.0 MPa;温度 55 ℃;压缩频率 30 Hz。

从表 2 可以看出,采用工艺 A 时,两种 NBR 改性胶料的拉伸强度均比采用工艺 B 和 C 时的胶料大,尤其是 NBR1846 改性胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均高于对比试样,这与白炭黑在体系中的分散有关。采用工艺 A 时,与 SSBR 相比,NBR 和白炭黑的表面能差较小,优先吸附在白炭黑上,部分屏蔽了白炭黑的极性,白炭黑团聚现象不及采用工艺 B 和 C 时严重;而 NBR1846 密度较小,在密炼时所占体积比 NBR3305 大,因此采用工艺 A 时白炭黑在 NBR1846 胶料中的分散最均匀。

从表 2 还可以看出,两种 NBR 改性胶料的 DIN 磨耗量、压缩疲劳温升和永久变形均按工艺 A,B,C 的顺序逐渐增大。当混炼工艺相同时,两种 NBR 改性胶料的压缩疲劳温升和永久变形相差不大。NBR3305 改性胶料的耐磨性能较好,这是由白炭黑在体系中的分散以及 NBR、白炭黑和

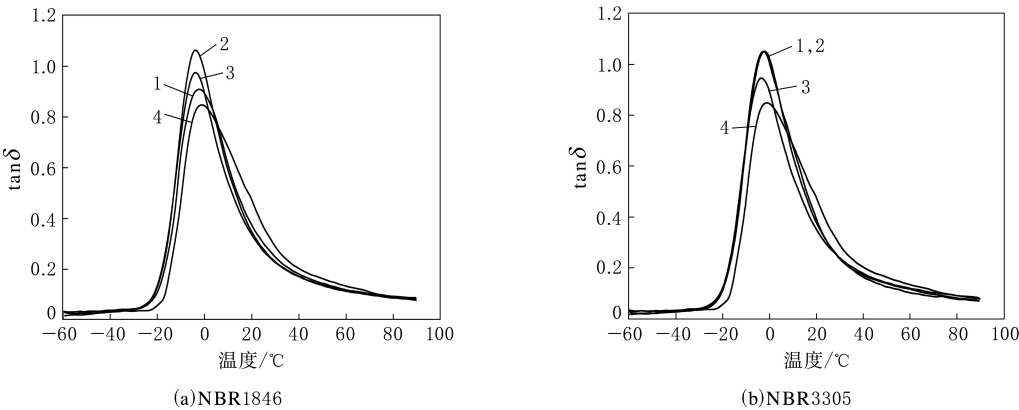
SSBR 之间的相互作用等因素共同决定的。

2.4 动态力学性能

硫化胶在不同温度下的损耗因子($\tan\delta$)与胶料性能有一定相关性。一般以 0 ℃下的 $\tan\delta$ 值表征胶料的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好;以 60 ℃下的 $\tan\delta$ 值预测胶料的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低。

图 2 所示为混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响;表 3 所示为混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶 0 和 60 ℃下 $\tan\delta$ 值的影响。

从图 2 和表 3 可以看出,与对比试样相比,无论采用何种混炼工艺,两种 NBR 改性胶料在 0 ℃下的 $\tan\delta$ 值均增大,同时在 60 ℃下的 $\tan\delta$ 值均减小。采用工艺 B 时,两种胶料的抗湿滑性能最好,滚动阻力最低,其中 NBR3305 改性胶料的抗湿滑性能更好,滚动阻力更低;采用工艺 C 时



1—工艺 A;2—工艺 B;3—工艺 C;4—对比试样。
图 2 混炼工艺对 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

表 3 不同混炼工艺的 NBR 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶的 $\tan\delta$ 值

温度/℃	对比试样	NBR1846			NBR3305		
		工艺 A	工艺 B	工艺 C	工艺 A	工艺 B	工艺 C
0	0.845 7	0.895 3	0.980 1	0.895 0	1.004 1	1.022 7	0.892 2
60	0.133 6	0.118 6	0.113 0	0.117 2	0.116 6	0.102 1	0.118 9

两种胶料的 $\tan\delta$ 值差别不大。

这里主要考虑白炭黑-橡胶的作用以及白炭黑在整个复合体系中的分散性,当这两个因素达到较好的协同效应时,硫化胶的动态性能就较好。在 3 种混炼工艺中,采用工艺 A 的白炭黑分散较好;采用工艺 C 的白炭黑-橡胶的作用最强;采用工艺 B 的 NBR 能优先与白炭黑形成氢键,白炭黑团聚又不如工艺 C 多且难打破。NBR3305 与白炭黑的作用比 NBR1846 的作用强,同时其体系中的白炭黑团聚也较严重。综合来说,采用工艺 B 的 NBR3305 改性白炭黑填充硫化胶的动态性能最好。

用工艺 B 时的效果最明显,说明 NBR 改性白炭黑应用于胎面胶中可以有效提高胶料的抗湿滑性能,同时降低滚动阻力。

3 结论

(1)NBR1846 或 NBR3305 改性白炭黑填充 SSBR 胶料的硫化时间均按工艺 A,B,C 的顺序逐渐缩短,硫化速率明显加快,门尼粘度呈增大趋势。当混炼工艺相同时,NBR3305 改性胶料的门尼粘度更低,硫化速率更快。

(2)采用工艺 A 时,NBR1846 或 NBR3305 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和耐磨性能提高。

(3)无论采用哪种混炼工艺,NBR1846 或 NBR3305 改性白炭黑填充 SSBR 硫化胶在 0℃ 下的 $\tan\delta$ 值增大、60℃ 下的 $\tan\delta$ 值减小,其中采

参考文献:

[1] 严雷,吕咏梅. 轮胎标签法案实施带来橡胶原辅材料的发展机遇[J]. 中国橡胶,2011,27(12):4-7.

[2] Agostini G, Leyssens J. Tire with Integral Foamed Noise Damper[P]. USA:USP 7 694 707,2010-04-13.

[3] Mathew G,Huh M Y,Rhee J M, et al. Improvement of Properties of Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber Composites through Plasma Surface Modification of Silica[J]. Polym. Adv. Technol.,2004,15(7):400-408.

[4] Jung B M,Kim M S,Kim W J, et al. Molecularly Imprinted Mesoporous Silica Particles Showing a Rapid Kinetic Binding[J]. Chemical Communications,2010,46(21):3699-3701.

[5] Smith P. The Processing of High Silica Bauxites-Review of Existing and Potential Processes[J]. Hydrometallurgy,2009,98(1):162-176.

[6] Xu C,Xu G,Du M, et al. Effects of Plant Polyphenols on the Interface and Mechanical Properties of Rubber/Silica Composites[J]. Polymers & Polymer Composites,2012,20(9):853-859.

[7] Essawy H A,Khalil A M,Tawfik M E, et al. Compatibilization of NBR/SBR Blends Using Amphiphilic Montmorillonites: A Dynamic Mechanical Thermal Study[J]. Journal of Elastomers and Plastics,2013,45(6):59-78.

[8] 许体文,贾志欣,贾德民,等. 环氧化天然橡胶改性的丁苯橡胶/白炭黑复合材料的形态和性能[J]. 合成橡胶工业,2011,

34(4):291-295.

- [9] Choi S S, Chung K H, Nah C. Improvement of Properties of Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber(SBR) Compounds Using Acrylonitrile-Styrene-Butadiene Rubber (NSBR) [J]. Polym. Adv. Technol., 2003, 14(8):557-564.

[10] 沈梅, 赵树高. 混炼工艺对白炭黑填充 SSBR/BR 性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33(4):17-20.

[11] 罗勇悦, 吕明哲, 伊智峰, 等. 混炼工艺对 NR 性能的影响[J]. 橡胶工业, 2010, 57(6):347-349.

收稿日期: 2014-05-20

Effect of Mixing Process on Properties of SSBR Compound Filled with NBR Modified Silica

SUN Ju-tao, LIU Ai-mei, ZHAO Shu-gao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of three mixing processes on the properties of the SSBR compound filled with NBR modified silica was investigated. The results showed that, for all three processes, the t_{90} of the SSBR compound filled with the silica modified by NBR1846 or NBR3305 was shortened, the curing speed was accelerated, the wet skid resistance of the vulcanizates was improved, and the rolling resistance was decreased. By using the mixing process in which NBR was firstly mixed with silica, and then with SSBR, the SSBR vulcanizate filled with NBR3305 modified silica showed the best dynamic properties.

Key words: NBR; SSBR; silica; mixing process; dynamic property

青岛橡六擎起输送带产业升级大旗

中国分类号: TQ336.2 文献标志码: D

主题为“科技创新促产业升级”的 2014 年中国输送带制造现场交流会暨青岛橡六输送带有限公司(以下简称青岛橡六)棘洪滩厂区投产仪式于 2014 年 9 月 25 日在青岛举行。本次活动由中国橡胶工业协会胶管胶带分会主办, 中国化工报社和开美沃传媒协办, 青岛橡六承办。

业内人士普遍反映, 以科技创新为驱动, 突破低成本、低档次、低效率效益的传统发展模式, 加快产业转型升级, 已成为橡胶输送带行业面临的最紧迫任务。

据青岛橡六总经理刘海青介绍, 近年来, 青岛橡六等输送带企业抓住市场机遇, 与煤炭、钢铁、水泥、港口、矿山和电力等众多行业携手, 着力通过科技创新促进产业转型升级。在青岛橡六棘洪滩厂区投产仪式现场, 众多来自以上六大相关产业的企业代表云集, 青岛橡六与用户企业人士在车间内进行了一次别开生面的现场交流会, 形成了围绕输送带生产研究的 6 个“社区”, 成为活动亮点。

青岛橡六的前身青岛第六橡胶厂 1952 年开始建厂, 主要生产力车胎和胶管, 1953 年组建成为中国胶管胶带的最大国营企业。经过多年发展, 青岛橡六已成为中国胶管胶带行业的龙头企

业, 并为胶管胶带行业培养了大批人才。

多年来, 青岛橡六不断加大科技创新投入力度, 坚持高、精、尖产品的开发与研制, 不断加快产品更新换代的步伐, 以节能型、安全型、环保型产品的研发为重点, 做到了“生产一代、研发一代、储备一代”。该公司产品不仅符合国家标准, 还可按照德国 DIN、英国 BS、澳大利亚 AS、日本 JIS 及南非 SABS 等多种国际标准进行生产, 产品质量可与世界名牌产品相媲美。近几年来, 该公司共完成国家重点项目及国家级新产品项目 21 项、技术开发项目 64 项, 其中 49 项填补了国内空白; 产品拥有完全自主知识产权, 拥有专利技术 17 项。作为行业龙头企业, 该公司主持起草了《帆布芯耐热输送带》《煤矿用钢丝绳芯阻燃输送带》等十几项国家标准, 参与修订、审核了近百项行业标准。

活动当天, 青岛橡六发布了 MT830 煤矿用叠层织物输送带和高强力芳纶输送带两款新产品。其中, 高强力芳纶输送带具有强力高、质量小、能耗低等优点, 可以满足物料长距离输送的需要, 可广泛用于矿山、钢铁、煤炭、水泥、港口、电力等行业。据介绍, 采用新产品后皮带机功率显著下降, 运转速度明显加快, 可提高工作效率 3 倍以上, 并能实现优异的节能效果。

(摘自《中国化工报》, 2014-09-26)