辐射交联聚酯粒子制备绿色轮胎用湿法混炼共沉胶的研究

王凯¹, 王庆国^{1,2*}, 王童瑶¹, 彭博¹

1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042;

2. 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042

* E-mail: qwang@qust.edu.cn

收稿日期: 2019-06-28; 接受日期: 2019-11-11; 网络版发表日期: 2020-02-28

国家自然科学基金(批准号: 51773104, 51373085)和山东省重点研发项目(编号: 2017GGX20138)资助

摘要 解决湿法混炼共沉胶的难加工问题对发展高性能绿色轮胎具有重要意义. 本文提出“聚酯滚珠增塑橡胶”的概念, 设计制备了辐射交联聚酯粒子(radiation-crosslinked polyester particles, REP), 并研究了REP对湿法混炼共沉胶的加工性及硫化胶力学性能的影响. 研究表明, 在湿法混炼共沉胶加工过程中, REP的润滑作用能够帮助橡胶分子链解缠结, 从而降低共沉胶门尼黏度, 改善共沉胶的加工性, 粒径为200 nm的REP能够使湿法混炼共沉胶的门尼黏度降低24%, 加工耗能降低10%. 此外, REP能够提高混炼胶硫化效率, 改善硫化胶的力学性能. 本文关于REP的增塑、增强橡胶作用机理的研究, 对解决绿色轮胎制备过程中湿法混炼共沉胶的难加工问题和白炭黑的分散性问题具有重要的理论研究意义.

关键词 橡胶复合材料, 辐射交联聚酯粒子, 湿法混炼共沉胶, 绿色轮胎, 滚珠增塑

1 引言

随着汽车工业的迅猛发展, 绿色轮胎因其低滚阻、高抗湿滑性以及低耗油量等优点受到了广泛关注, 具有广阔的发展前景, 这对提高汽车行驶安全性和环保性具有重要意义^[1-3].

目前, 橡胶湿法混炼技术是制备绿色轮胎的关键技术, 在绿色轮胎的制备过程中发挥着重要作用^[4,5]. 橡胶湿法混炼技术是将白炭黑等纳米填料分散在液相中与橡胶乳液共混, 然后经凝沉、脱水、洗涤、干燥等过程生产湿法混炼共沉胶的方法^[6,7], 该技术能够实

现白炭黑在橡胶基体中的大量添加, 降低轮胎滚动阻力, 并能够避免传统白炭黑混炼方式造成的扬尘污染^[8]. 但是, 填充大量白炭黑的湿法混炼共沉胶(简称共沉胶)具有门尼黏度高、硬度大、加工困难等缺陷^[9,10], 限制了其在绿色轮胎中的应用. 因此, 改善湿法混炼共沉胶的加工性是橡胶湿法混炼技术中亟待解决的问题. 近年来, Wallen等人^[11]以硅烷偶联剂疏水化改性的白炭黑作为补强填料制备湿法混炼共沉胶, 在提高白炭黑分散性的同时改善了白炭黑与天然橡胶(NR)基体之间的结合性, 从而能够在一定程度上提高共沉胶的加工性; Poompradub等人^[12-14]以四乙氧基硅

引用格式: 王凯, 王庆国, 王童瑶, 等. 辐射交联聚酯粒子制备绿色轮胎用湿法混炼共沉胶的研究. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 312-322
Wang K, Wang Q G, Wang T Y, et al. Effect of radiation-crosslinked polyester particles on wet mixing coprecipitated rubber for green tire (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 312-322, doi: [10.1360/SST-2019-0225](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0225)

烷(TEOS)作为白炭黑前驱体,通过原位生成法制备湿法混炼共沉胶,能够改善白炭黑在橡胶基体中的分散性,降低共沉胶的加工难度.但是,上述研究中采用的方法成本较高且工艺复杂,对共沉胶加工性的改善效果并不显著.

经我们前期的研究工作发现,通过辐射交联技术制备的弹性体粒子兼具有机和无机纳米粒子特性,在聚合物基体中具有良好的分散性^[15-17].该辐射交联弹性体粒子的形状类似于滚珠轴承,具有在聚合物基体中降低摩擦力的作用.在上述研究基础上,本文设计制备了辐射交联聚酯粒子(radiation-crosslinked polyester particles, REP),旨在利用REP的球状外形和易滚动性,在湿法混炼共沉胶加工过程中起到降低橡胶大分子链之间摩擦力,提高胶料流动性的作用.本文主要研究REP对湿法混炼共沉胶的加工性以及硫化胶力学性能的影响,并进一步探究了REP增塑、增强橡胶的作用机理,对解决绿色轮胎制备过程中共沉胶的难加工问题和白炭黑分散性问题具有重要的理论研究意义.

2 实验

2.1 实验原料

1,3-丙二醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;1,4-丁二醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丁二酸酐,分析纯,天津博迪化工股份有限公司;马来酸酐(MAH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;癸二酸,分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;衣康酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇400(PEG400),分析纯,上海山浦化工有限公司;对甲苯磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;烷基糖苷0810(APG0810),广州健创生物科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,天津博迪化工股份有限公司;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),分析纯,酷尔化学科技有限公司;天然胶乳,牌号JT-0405002,深圳市吉田化工有限公司;白炭黑,牌号Una350,上海缘江化工有限公司;硅烷偶联剂Si69,南京道宁化工有限公司;无水氯化钙(CaCl_2),分析纯,天津大茂化学试剂厂;氧化锌(ZnO),分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;硬脂酸(SA),分析纯,天津博迪化工股份有限公司;硫磺(S),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;固体石

蜡,上海懿洋仪器有限公司;促进剂D、促进剂CZ和防老剂4010NA,深圳诸昌化工有限公司.

2.2 实验仪器及设备

恒温油浴锅,HW-S型,金坛市华城恒磊实验仪器厂;数显测速电动搅拌器,JJ-1A型,金坛市华城全禾实验仪器厂;数显高速分散均质机,FJ200-SH型,上海标本模型厂;电子加速器,M9-XHA600D型,青岛蓝孚电子辐照有限公司;激光粒度仪,NaNo-ZS90型,英国Malvern仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,VERTEX-70型,德国Bruker公司;透射电子显微镜,JEM-2100,日本JEO公司;门尼黏度仪,MV2000型,美国Alpha公司;橡胶加工分析仪(RPA),RPA2000型,美国Alpha公司;哈克转矩流变仪,Rheomix3000OS型,德国Haake公司;双滚筒开炼机,S(X)160A型,上海轻工机械技术研究所;硫化测定仪,GT-M2000-A型,高铁科技股份有限公司;平板硫化机,XL13-204型,青岛橡胶机械厂;电子拉力机,AI-7000型,高铁科技股份有限公司;数显式磨耗试验机,MZ-4061型,江苏明珠实验机械有限公司.

2.3 实验方法

2.3.1 湿法混炼共沉胶的制备

(1) 不饱和聚酯的合成:将合成装置置于油浴中加热至 120°C ,通氮气使装置内保持氮气氛围,按表1所示加入原料,待原料完全熔融后逐步升温至 180°C ,并保持氮气氛围,反应至体系内不再有水产生,加入占原料总质量0.1%的催化剂对甲苯磺酸,将油浴温度升至 210°C ,压力降至500 Pa,反应4 h后出料,得不饱和聚酯.

(2) REP以及白炭黑水分散液的制备:应用高速分散均质机对脂肪族不饱和聚酯、乳化剂和水共混体系进行乳化,通过控制乳化剂的用量将聚酯乳化为粒径为100 nm以及200 nm的乳液,在聚酯乳液中添加占聚酯含量5 wt%的辐射敏化剂TMPTA并混合均匀,通过高能电子束辐照使聚酯乳液中的液滴发生交联,制备两种不同粒径的REP水分散液(REP1#和REP2#).将白炭黑通过高速分散的方式分散在去离子水中制备成固含量20%的白炭黑水分散液.

(3) 湿法混炼共沉胶的制备:将白炭黑水分散液、REP水分散液以及天然胶乳通过机械搅拌的方式得到REP/NR/白炭黑共混液,然后以浓度为5 wt%的 CaCl_2

表 1 不饱和聚酯合成原料配比

Table 1 Raw material ratio of unsaturated polyester for polymerization

原料名称	摩尔比
1,4-丁二醇	7.8
1,3-丙二醇	7.8
癸二酸	96.0
丁二酸酐	24.0
衣康酸	5.3
MAH	2.7
PEG400	1.0

水溶液作为凝沉剂将共混液凝沉得到REP改性湿法混炼共沉胶,经脱水、洗涤后,在60℃恒温干燥箱中烘至恒重。

2.3.2 REP/NR/白炭黑复合材料的制备

按照表2配方所示,先将共沉胶总量的2/3加入哈克转矩流变仪腔体,1.2 min时将上顶栓落下,塑炼至1.7 min时抬起上顶栓并加入剩余1/3的共沉胶和硅烷偶联剂Si69,2.7 min时将上顶栓落下,7 min时打开上顶栓并加入氧化锌、硬脂酸等加工助剂,9 min时打开上顶栓加入促进剂,15 min后结束混炼并将胶料排出腔体。将胶料与硫磺通过双辊开炼机混炼均匀,薄通5次,下片,停放。哈克转矩流变仪转速60 r/min,初始温度100℃;开炼机转速55 r/min,初始温度30℃。

将下片后的混炼胶以150℃×T₉₀的条件在平板硫化机上进行硫化。

2.4 性能表征

(1) REP水分散液粒径分布测试

表 2 REP/NR/白炭黑复合材料配方^{a)}

Table 2 The formula of REP/NR/silica composites^{a)}

NR (phr ^{b)})	Silica (phr)	REP (phr)
100	60	0
100	60	3
100	60	6
100	60	9
100	60	12

a) 配方其余组分及用量: ZnO, 5 phr; SA, 2 phr; Si69, 2.4 phr; 防老剂4010NA, 1.5 phr; 固体石蜡, 1.5 phr; 促进剂D, 1 phr; 促进剂CZ, 2 phr; 硫磺, 1.8 phr. b) phr: parts per hundreds of rubber, 表示对每100份(以质量计)橡胶添加的份数。

取适量浓度为0.1%的REP水分散液置于玻璃比色皿中,然后将比色皿置于激光粒度仪内进行测试,在25℃恒温条件下稳定2 min,测试时间120 s。

(2) REP的红外测试

通过傅里叶变换红外光谱仪采用全反射红外光谱法表征REP的分子结构,测试温度25℃,扫描波数为500~4000 cm⁻¹。

(3) REP粒子的表面形貌测试

将REP水分散液稀释至固含量0.1%,然后用专用铜网制样,将制备好的样品置于TEM内观察并拍照。

(4) 湿法混炼共沉胶门尼黏度测试

采用门尼黏度仪测量湿法混炼共沉胶的门尼黏度。由于在100℃条件下共沉胶的门尼黏度超出门尼黏度仪的最大量程,故本实验采用小转子在160℃的条件下测量。

(5) 湿法混炼共沉胶的RPA测试

采用RPA对共沉胶进行应变扫描测试。测试温度160℃,测试频率1 Hz,应变范围0.7%~100%。

(6) 哈克转矩流变仪加工测试

采用哈克转矩流变仪表征湿法混炼共沉胶在加工过程中的加工转矩以及加工耗能随时间的变化情况。初始加工温度为100℃,转子转速60 r/min。

(7) 硫化特性和力学性能测试

采用硫化测定仪测试混炼胶的硫化特性,测试标准参照ISO 6502-2016;采用拉力机测试硫化胶机械力学性能,拉伸速度500 mm/min,测试标准参照ISO 37-2011,撕裂性能测试标准参照ISO 34-1-2015。采用数显式磨耗试验机测试硫化胶材料的耐磨性,磨耗实验前的试样质量记作m₁,磨耗实验后的试样质量记作m₂,硫化胶的体积密度为ρ,按照式(1)计算橡胶材料的体积磨耗量。

$$\Delta V = \frac{m_1 - m_2}{\rho} \quad (1)$$

(8) 硫化胶的RPA测试

采用橡胶加工分析仪对硫化胶进行应变扫描测试,测试温度为60℃,频率1 Hz,应变扫描范围0.7%~100%。

(9) 硫化胶的TEM测试

采用超薄切片机将硫化胶样品进行冷冻切片后置于铜网中,通过日本JOE公司的JEM-2100型透射电子显微镜观察白炭黑在橡胶基体中的分散情况。

3 结果与讨论

3.1 REP的性能研究

3.1.1 REP的表面形貌分析

图1是REP的TEM照片,可以看出REP在分散液中呈规则的球形。这是因为脂肪族的不饱和聚酯经过乳化之后形成规则的圆球状液滴,聚酯乳液经过高能电子束辐射后,液滴内的大分子自由基发生交联,将其固定为微纳米尺寸的球状弹性体粒子。

3.1.2 REP水分散液的粒径分布

图2是REP的粒径分布曲线。由图可知, REP1#的粒径分布范围为40~400 nm, 平均粒径约为100 nm; REP2#的粒径分布范围为70~750 nm, 平均粒径约为200 nm。说明球状的辐射交联聚酯粒子粒径均为微纳米尺寸, 满足改性湿法混炼共沉胶的使用要求。

图1 REP的TEM照片。(a) 放大40000倍; (b) 放大100000倍

Figure 1 The TEM photographs of REP. (a) 40000 magnification; (b) 100000 magnification.

图2 (网络版彩图)REP的粒径分布曲线

Figure 2 (Color online) Particle size distribution curves of REP.

3.1.3 REP的红外谱图

图3是REP的红外谱图。由图可知, REP1#和REP2#具有相同的分子结构。2928和2856 cm^{-1} 处分别是亚甲基($-\text{CH}_2-$)的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 1460 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰, 说明REP分子链的主链上含有大量 $-\text{CH}_2-$ 结构。REP的合成原料主要是二元醇以及二元酸, 两者通过熔融缩聚的方式形成酯基, 所以1728 cm^{-1} 处存在明显的酯基伸缩振动吸收峰; 因为REP的合成原料中含有聚乙二醇, 而聚乙二醇中含有醚键, 所以1157 cm^{-1} 处出现了醚键的伸缩振动峰。

3.2 湿法混炼共沉胶的加工性研究

3.2.1 湿法混炼共沉胶的门尼黏度

图4是REP改性共沉胶的门尼黏度曲线。由图可

图3 (网络版彩图)REP的红外谱图

Figure 3 (Color online) FT-IR spectra of REP.

图4 (网络版彩图) REP改性共沉胶的门尼黏度曲线

Figure 4 (Color online) Mooney viscosity curves of coprecipitated rubber modified by REP.

知, 湿法混炼共沉胶的门尼黏度随REP用量的增加而逐渐降低, 且REP2#对共沉胶门尼黏度的降低效果更显著. 与未改性湿法混炼共沉胶相比, REP1#用量为3, 6, 9和12 phr的改性共沉胶门尼黏度分别降低了4%, 9%, 16%和21%; REP2#用量为3, 6, 9和12 phr的改性共沉胶门尼黏度分别降低了2%, 10%, 16%和24%.

分析认为, 湿法混炼共沉胶之所以具有较高的门尼黏度, 一方面是因为天然橡胶的分子链相互链缠结在一起导致其运动受阻, 另一方面, 白炭黑容易在共沉胶基体中发生团聚, 进一步将橡胶分子链固定, 如图5(a)所示. 当共沉胶受到剪切力的作用时, 球状的聚酯粒子能够在共沉胶基体中起到“聚酯滚珠增塑橡胶”的作用: 一部分球状聚酯粒子渗入到橡胶分子链的间隙, 降低了分子链之间的摩擦力, 帮助橡胶分子链解缠结, 提高橡胶分子链的运动性, 起到内润滑的作用; 一部分聚酯粒子运动到胶料与加工设备的接触面, 降低胶料与加工设备之间的摩擦力, 起到外润滑的作用. 在内润滑和外润滑的共同作用下, 橡胶分子链的运动性增大, 白炭黑的分散性提高, 从而提高了胶料的流

动性, 最终提高湿法混炼共沉胶的加工性, 达到图5(c)所示的状态. 随着REP用量的增加, 聚酯滚珠对橡胶的增塑作用越来越显著, 共沉胶的门尼黏度也就越低. 由于REP2#的粒径更大, REP2#改性的共沉胶中橡胶大分子链的间距也就更大, 分子链缠结的机会变少, 对橡胶基体的内润滑效果更好; 同时, 大粒径更利于降低橡胶大分子链与加工设备之间的摩擦力, 所以其对湿法混炼共沉胶门尼黏度的降低效果更显著.

3.2.2 湿法混炼共沉胶的RPA研究

Payne效应是指填充了填料的橡胶复合材料随着应变振幅的增加, 其储能模量(G')急剧下降的现象^[18,19]. 复合材料在低应变和高应变下 G' 的差值($\Delta G'$)可以表征Payne效应的大小^[20], 复合材料的 $\Delta G'$ 越大, 说明其Payne效应越显著, 填料在橡胶基体中的分散性越差, 填料网络结构越严重. REP改性湿法混炼共沉胶的 G' -Strain曲线如图6所示.

由图6可知, REP1#用量为3, 6, 9和12 phr的改性共沉胶 $\Delta G'$ 分别降低了18%, 33%, 32%以及30%; REP2#

图5 (网络版彩图) 聚酯滚珠增塑橡胶示意图

Figure 5 (Color online) The schematic diagram of polyester bearing ball plasticized rubber.

图 6 (网络版彩图) REP 改性共沉胶的 G' -Strain 曲线

Figure 6 (Color online) The G' -Strain curves of coprecipitated rubber modified by REP.

用量为 3, 6, 9 和 12 phr 的改性共沉胶 $\Delta G'$ 分别降低了 31%, 33%, 35% 以及 18%。分析认为, 一方面, 由于 REP 具有润滑作用, 能够降低共沉胶在低应变时模量, 从而降低共沉胶的 $\Delta G'$; 另一方面, REP 能够通过润滑作用提高胶料的流动性, 有助于提高白炭黑在橡胶基体中的分散性并减弱填料网络结构, 随着 REP 用量的增加, 白炭黑网络结构逐渐降低, 共沉胶的 Payne 效应逐渐减弱。但是, 随着 REP 用量的增加, 其聚集趋势逐渐增大, 对白炭黑的助分散作用减弱, 高度交联的球状 REP 粒子也会增大共沉胶的模量, 所以当 REP 的用量过多时其对共沉胶 Payne 效应的降低作用会减弱。由于 REP2# 对共沉胶门尼黏度的降低效果更显著, 所以 REP2# 对白炭黑分散性的提高作用更显著, 共沉胶的 Payne 效应降低幅度更大。

3.2.3 湿法混炼共沉胶的转矩流变分析

图 7 是 REP 改性共沉胶的加工转矩曲线。由图可

知, 与未改性的湿法混炼共沉胶相比, REP 改性共沉胶的加工转矩曲线明显降低, 加工过程中的最大转矩值以及平衡转矩值均随 REP 用量的增加而降低。这说明 REP 能够显著降低湿法混炼共沉胶的加工转矩, 提高共沉胶的加工性, 但是通过加工转矩曲线无法定量分析 REP 对湿法混炼共沉胶加工性的提高作用, 因此我们对共沉胶的加工耗能情况进行分析, 湿法混炼共沉胶的加工耗能曲线如图 8 所示。

由图 8 可知, 与未改性湿法混炼共沉胶相比, REP1# 用量为 3, 6, 9 以及 12 phr 的共沉胶加工耗能分别降低了 4%, 5%, 8% 以及 6%, REP2# 用量为 3, 6, 9 以及 12 phr 的共沉胶加工耗能分别降低了 5%, 6%, 10% 以及 4%。这说明 9 phr REP 改性共沉胶的加工能耗降低幅度最大, REP2# 对共沉胶加工能耗的降低效果更显著。

图 9 是 REP 改性共沉胶的加工温升曲线。由图可知, 胶料的初始加工温度是 100℃, 在混炼过程中, 胶料经过密炼机转子的强烈剪切后温度急剧升高。与未

图 7 (网络版彩图) REP 改性共沉胶的加工转矩曲线

Figure 7 (Color online) The processing torque curves of coprecipitated rubber modified by REP.

图 8 (网络版彩图)REP改性共沉胶的加工耗能曲线

Figure 8 (Color online) The processing energy curves of coprecipitated rubber modified by REP.

图 9 (网络版彩图)REP改性共沉胶的加工升温曲线

Figure 9 (Color online) The processing heating curves of coprecipitated rubber modified by REP.

改性的共沉胶相比, 经过REP改性的共沉胶温升明显降低, 这是因为聚酯粒子的滚珠润滑作用降低了橡胶分子链之间的作用力, 橡胶分子链的运动性提高, 共沉胶在加工过程中的内能损耗降低。

分析认为, REP粒子的滚珠状外形类似滚珠轴承, 能够降低橡胶复合材料的层间相互作用^[21,22], 起到“聚酯滚珠增塑橡胶”的效果。REP粒子的内润滑和外润滑作用不仅能够降低天然橡胶分子链间的作用力, 提高胶料流动性, 还可以帮助橡胶分子链解缠, 降低共沉胶的门尼黏度, 进而降低湿法混炼共沉胶的加工转矩以及加工耗能。当REP用量超过9 phr时, REP的团聚会降低其对共沉胶加工性的改善作用, 因此, 12 phr REP改性共沉胶的加工耗能高于9 phr REP改性的共沉胶。由于REP2#对共沉胶门尼黏度的降低效果更显著, 所以其对共沉胶的加工耗能降低作用也更大。

3.3 硫化胶性能研究

3.3.1 橡胶复合材料的硫化特性和力学性能

REP1#/NR/白炭黑复合材料的硫化特性和力学性能如表3所示。由表可知, 随着REP1#用量的增加, 胶料的硫化时间(T_{90})逐渐降低, 与未改性混炼胶相比, 12 phr REP1#改性混炼胶的 T_{90} 降低了19%。随着REP1#用量的增加, 硫化胶的力学性能先增强后降低, 与未改性硫化胶相比, 添加3 phr REP1#改性硫化胶的拉伸强度提高了4%, 断裂伸长率提高了2%; 添加6 phr REP1#改性的硫化胶撕裂强度提高了32%。随着REP1#用量的增加, 硫化胶的300%定伸应力逐渐增大, 说明REP1#能够提高硫化胶的抗拉伸性能。另外, 与未使用REP改性的橡胶复合材料相比, REP改性橡胶复合材料的耐磨性能也有提高, 如, 使用9 phr REP1#改性橡胶复合材料的DIN相对磨损体积降低了5%。分析认为,

表 3 REP1#/NR/白炭黑复合材料的硫化特性和力学性能

Table 3 Vulcanization characteristics and mechanical properties of REP1#/NR/silica composites

性能	REP1# (phr)				
	0	3	6	9	12
硫化时间 (min)	6.8	6.1	5.7	5.8	5.5
拉伸强度 (MPa)	23.6	24.5	24.3	23.3	23.4
100%定伸应力 (MPa)	2.6	2.5	2.7	2.9	2.9
300%定伸应力 (MPa)	7.7	7.9	8.6	9.0	9.1
断裂伸长率 (%)	619	634	611	602	602
撕裂强度 (N/mm)	101.3	122.1	133.3	125.9	119.1
相对磨耗体积 (mm ³)	270.3	268.5	260.3	257.9	259.4

REP能够提高白炭黑在橡胶复合材料中的分散性, 增大白炭黑与橡胶材料之间的接触界面和界面作用力, 从而提高橡胶复合材料的耐磨性.

REP2#/NR/白炭黑复合材料的硫化特性及力学性能如表4所示. 由表可知, 混炼胶的 T_{90} 随REP2#用量的增加先减小后增大, 添加9 phr REP2#粒子改性的混炼胶 T_{90} 降低幅度最大, 与未改性混炼胶相比降低了26%. 分析认为, REP粒子能够通过润滑作用降低胶料的门尼黏度, 提高硫化体系在胶料中的分散性, 进而提高混炼胶硫化效率, 当REP2#用量超过9 phr时, 粒子之间的团聚会减弱其对硫化体系的助分散作用, 混炼胶的硫化效率也就随之降低.

与未改性硫化胶相比, 6 phr REP2#改性的硫化胶拉伸强度提高了4%, 断裂伸长率提高了7%, 9份REP2#改性硫化胶的撕裂强度提高了24%. 分析认为, REP提高白炭黑分散性的同时增强了白炭黑与橡胶基体之间

结合性, 并且能够在橡胶基体中起到钝化裂纹、吸收能量以及阻止裂纹发展的作用, 所以能够提高硫化胶的力学性能. 但是, 当REP粒子用量过多时会发生聚集, 在硫化胶中产生缺陷并降低其力学性能. 由表4还可以看出, 与添加REP1#的橡胶复合材料相比, 添加REP2#改性的橡胶复合材料300%定伸应力并没有显著的增大, 说明REP2#的加入并没有明显提高橡胶复合材料抵抗拉伸变形的能力. 分析认为, 小粒径的REP1#能够更好地提高白炭黑与橡胶基体之间的接触界面和界面作用力, 起到吸收能量的作用, 而大粒径REP2#吸收能量的作用相对较低, 因此对橡胶复合材料的定伸应力没有显著的影响. 同时, 添加REP2#同样具有提高橡胶复合材料耐磨性能的作用.

3.3.2 硫化胶的RPA性能研究

图10是REP/NR/白炭黑复合材料的 G' -Strain曲线,

表 4 REP2#/NR/白炭黑复合材料的硫化特性以及机械力学性能

Table 4 Vulcanization characteristics and mechanical properties of REP2#/NR/silica composites

性能	REP2# (phr)				
	0	3	6	9	12
硫化时间 (min)	6.8	6.5	6.5	5.1	5.8
拉伸强度 (MPa)	23.6	24.2	24.5	23.6	22.9
100%定伸应力 (MPa)	2.6	2.3	2.3	2.3	2.6
300%定伸应力 (MPa)	7.7	7.8	7.5	7.5	7.8
断裂伸长率 (%)	619	646	660	627	615
撕裂强度 (N/mm)	101.3	103.7	118.5	125.8	124.9
相对磨耗体积 (mm ³)	270.3	268.2	261.5	258.3	258.6

由图10(a)可知, 随着REP1#用量的增加, 硫化胶的 $\Delta G'$ 逐渐降低, REP1#用量为3, 6, 9以及12 phr的改性硫化胶 $\Delta G'$ 分别降低了34%, 40%, 43%和63%。由图10(b)可知, REP2#用量为3, 6, 9以及12 phr的改性硫化胶 $\Delta G'$ 分别降低了37%, 44%, 57%和27%, 表明REP粒子能够显著提高白炭黑在橡胶基体中的分散性, 降低硫化胶Payne效应。分析认为, REP粒子作为一种油性的滚珠粒子, 在湿法混炼共沉胶的制备以及加工过程中起到内润滑和外润滑的双重作用, 提高了胶料的流动性, 从而使白炭黑更容易在橡胶基体中实现均匀分散, 降

低填料网络。

3.3.3 硫化胶的TEM

图11是NR/白炭黑复合材料、REP/NR/白炭黑复合材料的TEM照片。由图11(a)可以看出, 在未经REP粒子改性的橡胶复合材料中, 白炭黑的团聚现象比较严重, 白炭黑的聚集体尺寸较大, 白炭黑的分散性较差。比较而言, 由图11(b)以及图11(c)可以看出, 添加微纳米REP改性后的橡胶复合材料中的白炭黑的分散性得到了显著提高, 白炭黑聚集体的体积明显减小。这说

图10 (网络版彩图) REP/NR/白炭黑复合材料的 G' -Strain曲线

Figure 10 (Color online) The G' -Strain curves of REP/NR/silica composites.

图11 REP/NR/白炭黑复合材料的TEM照片. (a) 未改性; (b) 9 phr REP1# 改性; (c) 9 phr REP2# 改性

Figure 11 The TEM photographs of REP/NR/silica composites. (a) Unmodified; (b) modified by 9 phr REP1#; (c) modified by 9 phr REP2#.

明, 通过滚珠润滑作用, 微纳米REP能够有效降低橡胶复合材料中橡胶大分子之链间的缠结和白炭黑颗粒之间的团聚, 提高白炭黑在橡胶复合材料中的分散性。

4 结论

本文成功制备了可应用于绿色轮胎生产的微纳米REP改性湿法混炼共沉胶。研究表明, 在湿法混炼胶加工过程中, REP兼具内润滑和外润滑的双重作用, 具有良好的“聚酯滚珠增塑橡胶”效应, 能够明显改善湿

法混炼共沉胶的加工性。较大粒径REP改性的共沉胶中橡胶大分子链间距更大, 分子链缠结的机会变小, 对橡胶的内润滑效果更好; 同时, 较大粒径REP更利于降低胶料与加工设备之间的摩擦力, 从而有效降低了湿法混炼共沉胶的门尼黏度。与未改性共沉胶相比, 200 nm粒径REP改性共沉胶的门尼黏度降低24%, 加工耗能降低10%。此外, REP还能够提高混炼胶的硫化效率, 增强硫化胶力学性能。200 nm粒径REP改性后的硫化胶撕裂强度提高24%。应用“聚酯滚珠增塑橡胶”效应解决绿色轮胎用湿法混炼共沉胶的难加工问题, 对绿色轮胎发展具有重要的理论研究和实际应用价值。

参考文献

- 1 Job K A. Trends in green tire manufacturing. *Rubber World*, 2014, 249: 32–38
- 2 Jiang P C, Chen F L, Cao Y M, et al. Progress in research of formula for green tire tread compound (in Chinese). *China Synth Rubber Ind*, 2009, 32: 332–338 [蒋鹏程, 陈福林, 曹有名, 等. 绿色轮胎胎面胶配方研究进展. *合成橡胶工业*, 2009, 32: 332–338]
- 3 Srivastava V K, Basak G C, Maiti M, et al. Synthesis and utilization of epoxidized polybutadiene rubber as an alternate compatibilizer in green-tire composites. *Int J Ind Chem*, 2017, 8: 411–424
- 4 Azira A A, Hassim D H A I, Suriani A B, et al. Characterization of multi-walled carbon nanotubes/natural rubber nanocomposite by wet mixing method. *Nano Hybrids*, 2012, 1: 81–97
- 5 Zhang C H, Mao Y M, Tian Q F, et al. Study progress on wet mixing technology of rubber (in Chinese). *Modern Chem Ind*, 2017, 37: 32–35 [张春华, 毛义梅, 田庆丰, 等. 橡胶湿法混炼技术研究进展. *现代化工*, 2017, 37: 32–35]
- 6 Wang Y, Liao L, Zhong J, et al. The behavior of natural rubber-epoxidized natural rubber-silica composites based on wet masterbatch technique. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133: 1
- 7 He F, Ji X, Yuan T Y, et al. Effect of liquid natural rubber on properties of natural rubber/silica composite prepared by wet compounding (in Chinese). *J Aeronaut Mater*, 2017, 37: 55–62 [何凡, 季欣, 袁天元, 等. 液体天然橡胶对湿法混炼制备天然橡胶/白炭黑复合材料性能的影响. *航空材料学报*, 2017, 37: 55–62]
- 8 Wang J, Zhang K, Cheng Z, et al. Graphene/carbon black/natural rubber composites prepared by a wet compounding and latex mixing process. *Plastics Rubber Compos*, 2018, 47: 398–412
- 9 Yang Q, Mai Q L. Preliminary study on preparation process and properties of silica/NR wet mixing rubber (in Chinese). *China Rubber*, 2014, 20: 36–42 [杨青, 麦千里. 白炭黑/NR湿法混炼胶制备工艺及其性能初探. *中国橡胶*, 2014, 30: 36–42]
- 10 Wang M J, Wang T, Wang Y L, et al. NR carbon black masterbatch produced by continuous liquid phase mixing process (in Chinese). *Tire Industry*, 2004, 24: 135–143 [王梦蛟, 王婷, 王应龙, 等. 连续液相混炼工艺生产的NR炭黑母炼胶. *轮胎工业*, 2004, 24: 135–143]
- 11 Wallen P J, Bowman G C, Colvin H A, et al. Processes for making silane, hydrophobated silica, silica masterbatch and rubber products. US Patent, 8 357 733, 2013-01-22
- 12 Poompradub S, Thirakulrati M, Prasassarakich P. *In situ* generated silica in natural rubber latex via the sol-gel technique and properties of the silica rubber composites. *Mater Chem Phys*, 2014, 144: 122–131
- 13 Li Q Y, Li X X, Lee D H, et al. Hybrid of bamboo charcoal and silica by tetraethoxysilane hydrolysis over acid catalyst reinforced styrene-butadiene rubber. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135: 46219
- 14 Tohsan A, Kishi R, Ikeda Y, et al. A model filler network in nanocomposites prepared by *in situ* silica filling and peroxide cross-linking in natural rubber latex. *Colloid Polym Sci*, 2015, 293: 2083–2093
- 15 Qiao J L, Wei G S, Zhang X H, et al. Fully vulcanized powdery rubber having a controllable particle size, preparation and use. US Patent, 6 423 760, 2002-07-23

- 16 Wang Q, Liu J R, Cui Q D. Effect of elastomer nanoparticles on improving the wet skid resistance of SBR/NR composites. *Rubber Chem Tech*, 2016, 89: 262–271
- 17 Wang Q G, Xie J H, Qiao J L, et al. Good dispersion of hydrophilic nanoscale silica in rubber matrix and the effects on rubber nanocomposites. *Sci China Tech Sci*, 2012, 55: 652–658
- 18 Lion A, Kardelky C. The Payne effect in finite viscoelasticity. *Int J Plast*, 2004, 20: 1313–1345
- 19 Payne A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *J Appl Polym Sci*, 1962, 6: 57–63
- 20 Li M C, Zhang Y H, Cho U R. Mechanical, thermal and friction properties of rice bran carbon/nitrile rubber composites: Influence of particle size and loading. *Mater Des*, 2014, 63: 565–574
- 21 Xie X L, Liu Q X, Li R K Y, et al. Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by *in situ* polymerization. *Polymer*, 2004, 45: 6665–6673
- 22 Liu S P, Ying J R, Zhou X P, et al. Effect of surface modification of magnesium hydroxide via *in situ* polymerization of styrene on rheological properties of magnesium hydroxide/polypropylene composites (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2009, 26: 33–38 [刘生鹏, 应继儒, 周兴平, 等. 苯乙烯原位聚合改性氢氧化镁/聚丙烯复合材料的流变特性. *复合材料学报*, 2009, 26: 33–38]

Effect of radiation-crosslinked polyester particles on wet mixing coprecipitated rubber for green tire

WANG Kai¹, WANG QingGuo^{1,2}, WANG TongYao¹ & PENG Bo¹

¹ College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China;

² Key Laboratory of Rubber-Plastics (QUST), Ministry of Education, Qingdao 266042, China

Solving the problems involved in processing wet mixing coprecipitated rubber is of great importance to develop high-performance green tires. In this work, the concept of polyester ball plasticized rubber is proposed to eliminate these processing difficulties using novel radiation-crosslinked polyester particles (REP). This paper describes a study of the effects of REP on the processability of wet mixing coprecipitated rubber compound and the mechanical properties of vulcanized rubber composites. Results indicate that REP lubrication untangles the rubber macromolecule during coprecipitated rubber processing; thus, reducing the Mooney viscosity and improving processability. Using 200 nm REP, the Mooney viscosity is reduced by 24% and the processing energy consumption is reduced by 10%. Additionally, REP can improve vulcanization efficiency and the mechanical properties of the vulcanized rubber composites. The application of REP in plasticizing coprecipitated rubber and reinforcing vulcanized rubber composites has theoretical importance in solving the problems of processing coprecipitated rubber and addressing the challenge of silica dispersal in tire tread composites for green tires.

rubber composites, radiation-crosslinked polyester particles, wet mixing coprecipitated rubber, green tire, bearing ball plasticization

doi: [10.1360/SST-2019-0225](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0225)