

环氧化天然橡胶增容白炭黑补强胎面胶的研究

Karnda Sengloyluan^{1,2}, Kannika Sahakaro¹, Wilma K. Dierkes², Jacques W. M. Noordermeer²

(1. Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani 94000, Thailand; 2. Department of Elastomer Technology and Engineering, Faculty of Engineering Technology, University of Twente, AE Enschede 2177500, The Netherlands)

中图分类号: TQ336.1; TQ332.1+2; TQ332.5

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2014)06-0359-09

白炭黑和炭黑为广泛用于橡胶中的补强填料。由于白炭黑和炭黑表面特征不相同,它们虽然都容易形成聚集体,但形成聚集体的原因却不相同,导致它们的分散能力不相同。炭黑-炭黑相互作用主要是由范德华作用力引起的,其在混炼过程中容易被破坏。白炭黑聚集体是由氢键、范德华作用力和其他物理作用力共同作用形成的更强的填料-填料相互作用。白炭黑表面的硅烷醇基团使其具有高极性和亲水性。因此,白炭黑与非极性橡胶如天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)不相容,但其与极性橡胶如氯丁橡胶和丁腈橡胶(NBR)的相容性较好。在非极性橡胶基体中添加白炭黑而不加入相容剂将导致其分散不均匀,且较强的填料-填料相互作用导致胶料的性能不佳。此外,白炭黑表面的极性官能团可与胶料配方中的极性组分如促进剂形成氢键,因此,一般碱性促进剂易被吸附在白炭黑的酸性表面,对胶料的硫化性能造成消极影响。橡胶中成功使用白炭黑补强需要添加硅烷偶联剂以提高白炭黑-橡胶相互作用和白炭黑的分散性,同时阻止促进剂被白炭黑表面吸附。

一些极性橡胶带有可与白炭黑作用的官能团,这些官能团替代硅烷偶联剂增强白炭黑与橡胶间的相互作用。对非极性橡胶如BR进行化学改性使其主链上具有环氧基团,这些环氧橡胶与白炭黑间的相互作用被改善,所观察到的Payne效应降低,玻璃化转变区的阻尼性能改变。白炭黑-橡胶相互作用的改善也说明了结合橡胶含量增大以及白炭黑在基体中的分散性变好。将白炭黑添加至环氧化SBR中显示出较强的白炭黑-

环氧化官能团相互作用,这是由于环氧化橡胶具有高极性的原因。

环氧化天然橡胶(ENR)的极性比NR高,原因是ENR具有环氧化基团。ENR的化学和物理性能均随环氧化基团含量的改变而改变,如耐热性能和耐溶胀性能。ENR含有极性官能团,该官能团能与白炭黑表面官能团形成氢键作用。已有白炭黑填充ENR(未添加硅烷偶联剂)的物理性能高于白炭黑填充NR胶料的报道。这说明ENR-白炭黑相互作用可通过氢键来改善。ENR作为轮胎胎面胶中的橡胶组分可改善白炭黑的分散,从而提高加工性能、储存稳定性和轮胎使用性能的研究已有报道。ENR用作白炭黑填充NR/NBR并用胶的相容剂,可提高胶料的物理性能。在白炭黑填充NBR胶料中添加相容剂ENR可提高其拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能,同时降低损耗因子($\tan\delta$),这是因为ENR起偶联剂的作用,它在硫化温度下既可以与NBR同步自交联,也能与白炭黑链接。此外,ENR还可用作有机粘土/NR复合材料的相容剂,复合材料的硫化特性、拉伸性能和动态力学性能均得到改善。尽管ENR已作为相容剂填充于许多白炭黑/橡胶材料中,但ENR作为相容剂添加至白炭黑/NR中至今未见报道。

本工作以不同环氧化ENR为相容剂填充白炭黑/NR胶料,ENR用量为2.5~15份,研究ENR用量和环氧化度对白炭黑/NR胶料性能的影响。环氧基团与白炭黑表面的硅烷醇基团发生作用以改善白炭黑-橡胶的相容性,同时ENR未改性部分与NR相容。

1 实验

1.1 原材料

NR, RSS 3[#], 泰国产品; ENR (环氧度为 10%, 38% 和 51%, 分别记为 ENR-10, ENR-38 和 ENR-51), 实验室自制; 白炭黑, 牌号为 Zeosil 1165MP, 罗地亚白炭黑(法国)公司产品; 偶联剂 TESPT, 德国 Evonil 公司产品; 环保芳烃油 TDAE, 德国 Hansen & Rosenthal 公司产品; 促进剂 CZ、促进剂 D 和防老剂 RD, 比利时 Flexys 公司产品; 氧化锌、硬脂酸和硫黄, 德国 Sigma-Aldrich 化学公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方				份
组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
NR	100	100	85~97.5	
ENR(变品种)	0	0	15~2.5	
白炭黑	55	55	55	
偶联剂 TESPT ¹⁾	0	4.5	0	

注: 配方其余组分和用量为氧化锌 3, 硬脂酸 1, 环保芳烃油 TDAE 8, 防老剂 RD 1, 硫黄 1.5, 促进剂 CZ 1.5, 促进剂 D 1。1) 偶联剂 TESPT 和促进剂 D 的用量根据下述等式计算, 偶联剂 TESPT 用量为 $0.000\ 53 \times \text{白炭黑用量(份)} \times \text{白炭黑 CTAB 表面积}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$, 促进剂 D 用量为 $0.000\ 12 \times \text{白炭黑用量(份)} \times \text{白炭黑 CTAB 表面积}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 。

1.3 试样制备

1.3.1 ENR 的制备

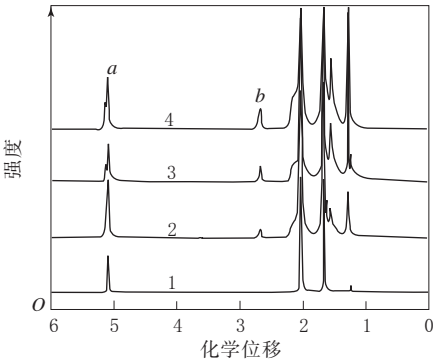
高氨含量天然胶乳(干胶质量分数为 0.60) 通过原位环氧化反应制备 ENR, 在 40 ℃ 的连续搅拌反应器中, NR 分子的 C=C 键与过甲酸反应, 过甲酸由甲酸与过氧化氢反应得到, 添加非离子表面活性剂作为稳定剂, 控制反应时间分别为 2, 10 和 12 h 制得 ENR-10, ENR-38 和 ENR-51 胶乳。ENR 胶乳随后加入甲醇凝固, 将片状 ENR 凝胶用水彻底清洗, 在 50 ℃ 的烘箱中干燥约 4 天时间。

环氧化的反应时间根据 ENR 中环氧基团含量来确定。利用核磁共振氢谱(¹H NMR)技术分析 ENR 的分子结构和环氧基团的摩尔分数(环氧度), 具体方程为

$$\text{环氧度} = \frac{b}{a+b} \times 100\%$$

(1)

式中, a 为 NR 化学位移在 5.1 处峰面积积分值, b 为 ENR 环氧乙烷环在 2.7 处峰面积积分值。NR 和 ENR 的¹H NMR 谱如图 1 所示。



1—NR; 2—ENR-10; 3—ENR-38; 4—ENR-51。

图 1 NR 和 ENR 的¹H NMR 谱

1.3.2 硫化胶

胶料分两段进行混炼, 一段混炼在密炼机中进行, 温度为 110 ℃, 转子转速为 60 r · min⁻¹, 混炼工艺为: NR 和 ENR 塑炼 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 1/2(白炭黑+偶联剂 TESPT) $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 剩余白炭黑、偶联剂和环保芳烃油 TDAE $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸、防老剂 RD $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 下片。二段混炼在两辊开炼机上进行, 加料顺序为: 一段混炼胶 $\rightarrow$ 促进剂 D、促进剂 CZ、硫黄 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 下片。

胶料的正硫化时间(t_{90})采用美国阿尔法科技有限公司生产的 RPA 2000 型橡胶加工分析(RPA)仪进行测试, 试验条件为: 温度 150 ℃, 频率 0.833 Hz, 应变 2.79%, 时间 30 min。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 ℃/10 MPa $\times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 门尼粘度

门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]采用美国阿尔法科技有限公司生产的 2000VS 型门尼粘度仪按 ASTM D1646 进行测试。

1.4.2 Payne 效应

混炼胶的 Payne 效应或填料-填料相互作用采用 RPA 仪进行测试, 试验条件为: 温度 100

℃, 频率 0.5 Hz, 应变范围 0.56%~100%。

1.4.3 絮凝速率

混炼胶的絮凝速率常数(k_a)采用 RPA 仪进行测试, 试验条件为: 温度 100 ℃, 频率 1 Hz, 应变 0.56%, 时间 12 min。絮凝度(x)和 k_a 计算公式为

$$x = \frac{G'(t) - G'(i)}{G'(f) - G'(i)} \quad (2)$$

$$k_a = \frac{\ln(1-x_1) - \ln(1-x_2)}{t_2 - t_1} \quad (3)$$

式中, $G'(t)$ 为测试时间为 t 、应变为 0.56% 时的剪切储能模量(G'), $G'(i)$ 为预热 1 min 后的 G' , $G'(f)$ 为加热 12 min 后的 G' , x_1 和 x_2 分别为不同加热时间(t_1, t_2)下的絮凝度。

1.4.4 网络因子和相互作用参数

白炭黑/NR 一段混炼胶(无硫化剂)在 150 ℃下热压 30 min 得厚度为 2 mm 的胶片, 然后裁剪成 40 mm×7 mm×2 mm 规格试样。采用法国 Metravib 公司生产的 VA2000 型动态力学分析(DMA)仪测试试样的应变扫描曲线, 试验条件为: 频率 3.5 Hz, 温度 25 ℃, 应变范围 0.083%~5.0%。填料-填料网络因子(η)定义为混炼胶应变为 0.083% 时的储能模量(E')与应变为 5.0% 时的 E' 比值。

根据 Ayala 等定义的炭黑-橡胶相互作用, 聚合物-填料相互作用参数(I)可通过胶料静态与动态模量来计算, I 计算公式为

$$I = \frac{\sigma}{\eta} \quad (4)$$

式中, σ 为硫化胶应力-应变曲线为近似直线部分(即伸长率小于 10% 时的曲线部分)的斜率。

1.4.5 结合橡胶含量

准确称取 0.25 g 混炼胶(未硫化), 剪碎并装入金属笼子放入甲苯溶剂中, 在室温下浸泡 72 h (每 24 h 换一次溶剂)。取出, 除去表面甲苯后在 50 ℃下干燥 24 h, 然后再次放入甲苯溶剂中在普通或氨气气氛的室温下浸泡 72 h, 氨气气氛处理用以验证橡胶与白炭黑间的物理作用, 目的是区分化学结合橡胶与物理结合橡胶。试样最后在 50 ℃下干燥 24 h。结合橡胶质量分数(w_r)计算公式为

$$w_r = \frac{m - m_s}{m_r} \quad (5)$$

式中, m 为试样抽出后的质量, m_s 为试样中白炭黑的质量, m_r 为试样中橡胶的质量。

1.4.6 拉伸性能

将硫化胶试样裁成 2 mm 厚的哑铃状, 采用德国 Zwick 公司生产的 Z1.0/TH1S 型拉力试验机按 ASTM D412 测试硫化胶的拉伸性能, 拉伸速率为 500 mm·min⁻¹。

1.4.7 损耗因子

硫化胶(采用 RPA 仪硫化, 硫化条件为 150 ℃× t_{90})的 $\tan\delta$ 采用 RPA 仪进行频率扫描测试, 试验条件为: 温度 60 ℃, 应变 3.49%, 频率范围 0.05~33.00 Hz。

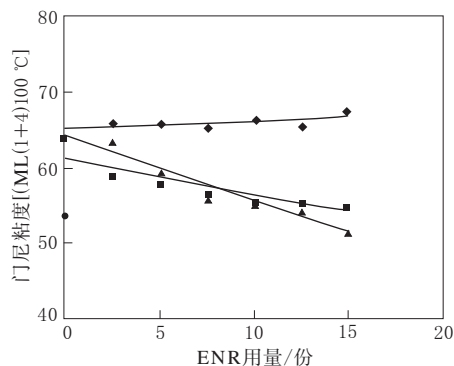
1.4.8 红外光谱分析

采用全反射傅里叶红外转换光谱(ATR-FT-IR)仪测试硫化胶的红外光谱, 以研究白炭黑-橡胶的相互作用。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

图 2 所示为 ENR 用量对白炭黑/NR 胶料门尼粘度的影响。



◆—ENR-10; ■—ENR-38; ▲—ENR-51; ●—偶联剂 TESPT。

图 2 白炭黑/NR 胶料的门尼粘度

从图 2 可以看出: 当相容剂 ENR 用量从 2.5 份增大至 15 份, 添加相容剂 ENR-10 的白炭黑/NR 胶料的门尼粘度几乎未发生变化; 添加相容剂 ENR-38 和 ENR-51 的白炭黑/NR 胶料的门尼粘度减小, 当相容剂用量大于 10 份时, 胶料的门尼粘度与添加偶联剂 TESPT 胶料相当。添加

相容剂 ENR 后胶料门尼粘度的降低说明由于环氧基团与白炭黑的硅烷醇基团相互作用,白炭黑的分散性改善,相容性提高。但胶料粘度受多种因素影响,其中包括 NR/ENR 的不相容性。ENR 中存在的极性环氧基团导致 NR 和 ENR 的溶解度参数不同及界面张力提高。据报道,通过差示扫描量热仪和 DMA 分析,NR/ENR 并用胶呈现两个不同的分别与 NR 和 ENR 相对应的玻璃化温度。

2.2 Payne 效应

图 3 所示为白炭黑/NR 胶料中填料-填料的 Payne 效应[应变为 0.56% 时的 G' ($G'_{0.56\%}$) 与应变为 100% 时的 G' ($G'_{100\%}$) 之差]曲线。

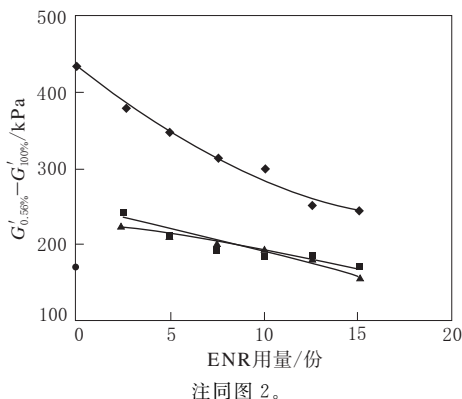


图 3 白炭黑/NR 胶料的 Payne 效应曲线

从图 3 可以看出:随着 ENR 用量的增大,胶料的 Payne 效应减弱;未添加相容剂的白炭黑/NR 胶料的 Payne 效应(填料-填料相互作用)最强。添加相容剂 ENR-10 胶料的 Payne 效应随着相容剂用量的增大而呈现大幅降低趋势。添加 ENR-38 和 ENR-51 的胶料显示出较弱的 Payne 效应,均比添加 ENR-10 胶料大幅降低。较低的 Payne 效应说明白炭黑-白炭黑相互作用较低,白炭黑在基体中分散较好。当 ENR-38 和 ENR-51 的用量均在 7.5~15 份时,其填充胶料的 Payne 效应与添加偶联剂 TESPT 胶料类似。填料-填料相互作用降低归因于白炭黑表面硅烷醇基团与 ENR 的环氧基团间的氢键作用和/或在模压硫化、混炼过程中环氧基团的开环化学作用(Manna 等提出)。白炭黑与 ENR 可能的反应机理如图 4 所示。在 NR 基体中白炭黑硅烷醇基团与 ENR 环氧基团的相互作用和/或反应模型如图 5 所示。

2.3 絮凝速率

由于白炭黑表面存在可在白炭黑聚集体间形成氢键的硅烷醇基团,这些聚集体混炼后可再次形成聚结体。胶料中填料网络的改变被称为填料絮凝。白炭黑-白炭黑填料网络的絮凝过程随着热处理的进行剧烈增强。图 6 所示为 ENR 用量对白炭黑/NR 胶料絮凝速率常数的影响。

从图 6 可以看出,与其他胶料相比,未添加 ENR 或偶联剂 TESPT 的白炭黑/NR 胶料的絮凝速率常数较大,这是由于白炭黑聚集体之间强烈的氢键作用造成的。当加入 ENR 后,胶料的絮凝速率常数减小,特别是加入的 ENR-51 用量达到 7.5 份后,其絮凝速率常数几乎与添加偶联剂 TESPT 的胶料相同。该结论证实了以 ENR 为相容剂可有效降低填料-填料相互作用,从而导致胶料中填料的絮凝下降。

2.4 网络因子和相互作用参数

白炭黑填充硫化胶 E' 随应变改变而产生的变化与其网络因子和相互作用参数有关。随着应变的增大, E' 的减小说明橡胶基体中的填料-填料网络被破坏。小应变下的 E' 受填料-填料相互作用的强烈影响,同时当填料网络被破坏后大应变下的 E' 仅受填料-橡胶相互作用、填料填充因数和橡胶网络的影响。表 2 所示为小应变和大应变下胶料的 E' 。

从表 2 可以看出,随着 ENR 环氧度的增大,添加 ENR 的白炭黑/NR 硫化胶的小应变(0.083%)与大应变(5%)下储能模量差值($\Delta E'$)减小,同时该差值也小于未添加相容剂和偶联剂的硫化胶,但添加偶联剂 TESPT 硫化胶的 $\Delta E'$ 最小。

图 7 所示为添加 7.5 份 ENR 和偶联剂 TESPT 硫化胶的填料网络因子和相互作用参数与环氧度的关系曲线。

从图 7(a)可以看出,当添加 ENR-10 时,硫化胶的填料网络因子小幅减小,但添加 ENR-38 和 ENR-51 时,硫化胶的填料网络因子大幅减小。该结果再次表明 ENR 中的环氧基团与白炭黑表面的硅烷醇基团作用和/或发生反应,导致基体中白炭黑-白炭黑相互作用或白炭黑聚集减弱,白炭黑分散性提高。

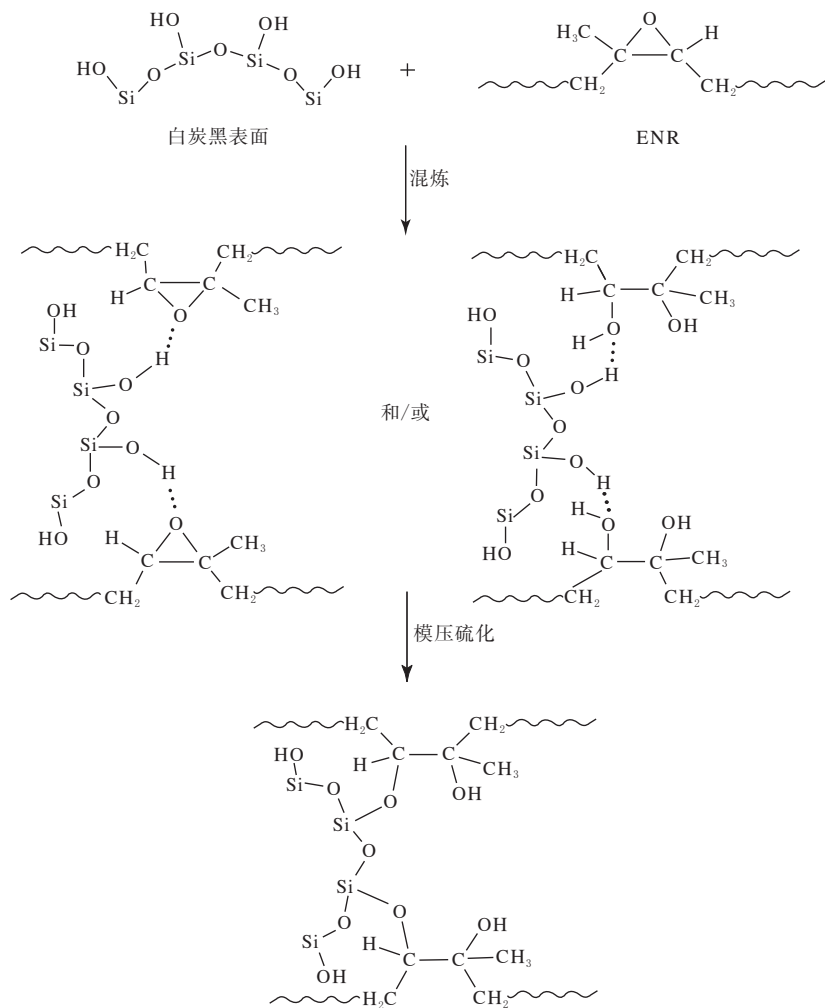


图 4 白炭黑与 ENR 可能的反应机理

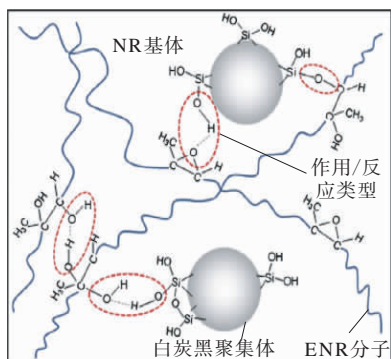
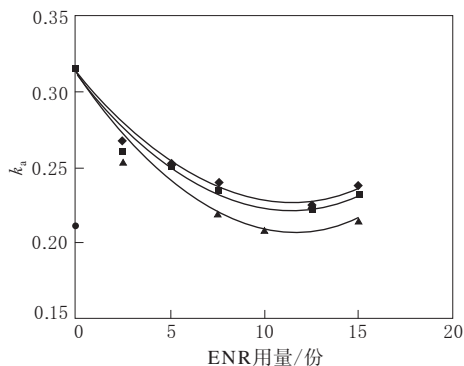


图 5 白炭黑与 ENR 的相互作用或反应模型

橡胶-填料相互作用参数为白炭黑填充橡胶静态模量与动态模量的比值。从图 7(b)可以看出,随着 ENR 环氧度的增大,橡胶-填料相互作用参数增大,但添加 ENR-51 硫化胶的橡胶-填料相互作用参数比添加偶联剂 TESPT 硫化胶小。



注同图 2。

图 6 白炭黑/NR 胶料的 k_a -ENR 用量关系曲线

在白炭黑-硅烷偶联剂体系中,偶联剂 TESPT 的乙氧基能通过硅烷化反应与白炭黑表面硅烷醇基团形成共价键,并通过体系中的硫原子与橡胶相形成交联键。虽然添加偶联剂 TESPT 能使胶料

表 2 小应变和大应变下胶料的 E' MPa

胶料品种	$E'_{0.083\%}$	$E'_{5.0\%}$	$\Delta E'$
白炭黑/NR	42.40	7.96	34.44
ENR-10/白炭黑/NR	27.00	5.24	21.76
ENR-38/白炭黑/NR	26.70	6.73	19.97
ENR-51/白炭黑/NR	20.60	5.75	14.85
偶联剂 TESPT/白炭黑/NR	8.37	2.89	5.48

注:ENR用量为 7.5 份。

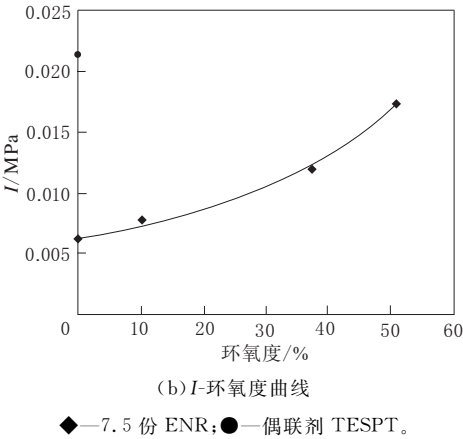
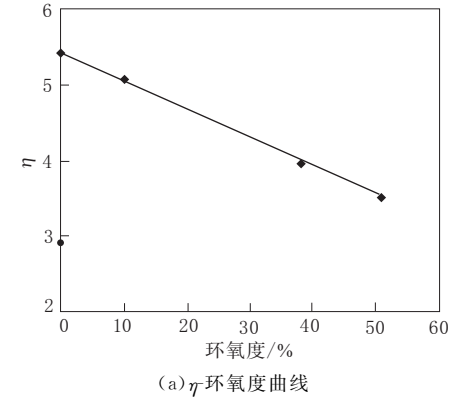


图 7 ENR/白炭黑/NR 胶料 η 和 I 与环氧度的关系曲线

具有最小的填料-填料相互作用即最弱的Payne效应(图 3)和填料网络因子[图 7(a)]、最大的填料-橡胶作用参数[图 7(b)],但ENR可作为相容剂表明 ENR 主链上的环氧基团可有效降低填料-填料相互作用。通过增大体系中的环氧当量,在降低胶料 Payne 效应、絮凝速率常数和填料-填料网络因子的同时增大聚合物-填料相互作用参数。

2.5 填料-橡胶相互作用

图 8 所示为白炭黑/NR 胶料的结合橡胶含量与 ENR 用量的关系曲线。

从图 8 可以看出:随着 ENR 环氧度的增大,

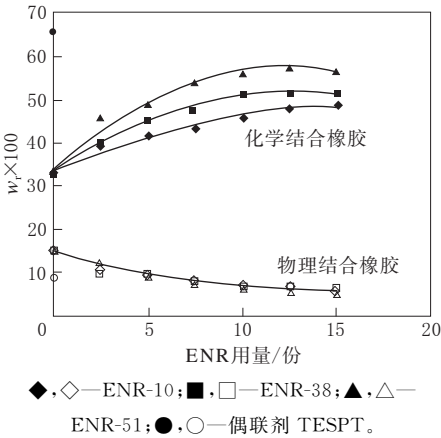


图 8 ENR 用量对白炭黑/NR 胶料的 w_r 的影响

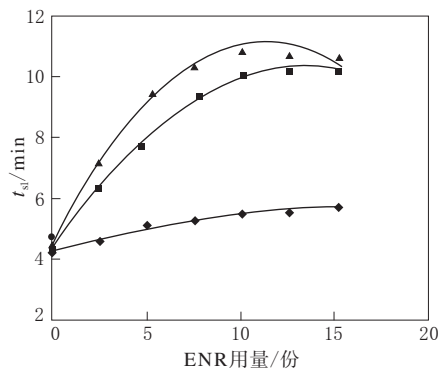
白炭黑/NR 胶料的化学结合橡胶含量显著增大,物理结合橡胶含量小幅减小;仅添加偶联剂 TESPT 的白炭黑/NR 胶料的化学结合橡胶含量较高,物理结合橡胶含量较低。在未添加偶联剂 TESPT 的白炭黑/NR 胶料中添加 ENR 可提高化学结合橡胶含量,即提高填料-橡胶相互作用。该结论可证实白炭黑/NR 胶料中 ENR 能产生化学作用和/或反应。根据图 4 中的机理,胶料中添加 7.5~15 份 ENR-51 能达到最佳的化学结合橡胶含量。这与图 3 的 Payne 效应和图 6 的絮凝速率常数结果(均归因于 ENR 的相容剂作用)保持一致。

从图 8 还可以看出,对于既未添加 ENR 也未添加偶联剂 TESPT 的白炭黑/NR 胶料,其化学结合橡胶也占主导地位(化学结合橡胶含量高于物理结合橡胶),这是由 NR 本身的性质决定的,其分子链终端含有蛋白质和磷脂基团,能与白炭黑表面硅烷醇形成氢键。白炭黑与蛋白质的相互作用最近已有明确报道。

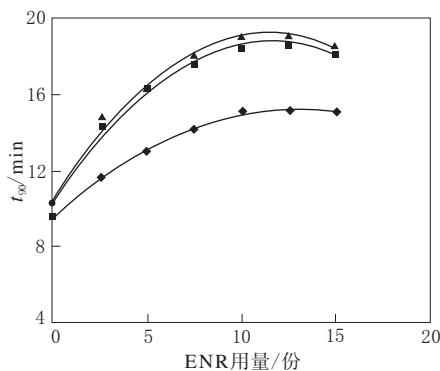
2.6 硫化特性

图 9 所示为 ENR 用量对白炭黑/NR 胶料焦烧时间(t_{s1})和正硫化时间(t_{90})的影响。

从图 9 可以看出,随着 ENR 环氧度和用量的增大,白炭黑/NR 胶料的焦烧时间和正硫化时间延长。这可能是因为高极性 ENR 和白炭黑阻碍硫化。虽然假定部分硅烷醇基团与环氧基团产生作用,但是剩余的自由硅烷醇基团和环氧基团易与极性促进剂形成氢键,导致促进剂吸附在极性 ENR 和白炭黑表面。此外,由于 NR 与 ENR

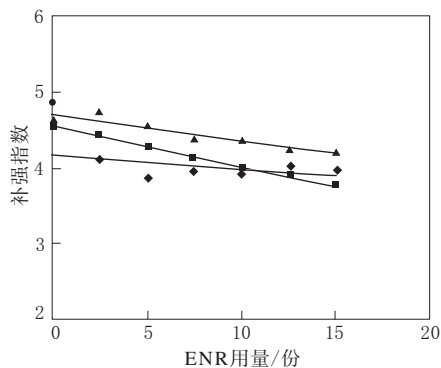


(a) 焦烧时间

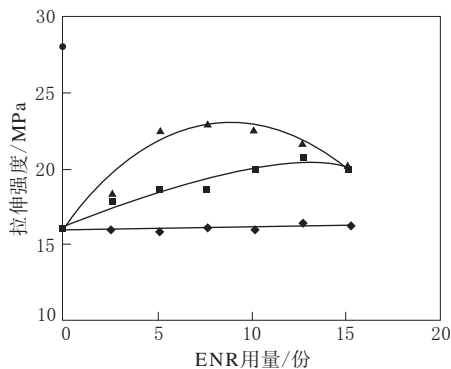


(b) 正硫化时间

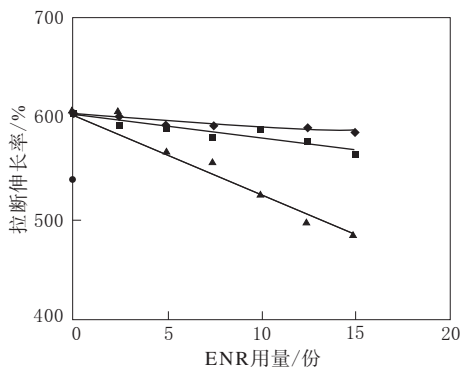
注同图 2。



(a) 补强指数



(b) 拉伸强度



(c) 拉伸伸长率

注同图 2。

图 9 ENR 用量对白炭黑/NR 胶料焦烧时间和正硫化时间的影响

极性的差别,更多的硫化剂迁移至 ENR 相,因此导致 NR 基体的硫化反应延迟。对于偶联剂 TESPT 填充白炭黑/NR 胶料,由于偶联剂 TESPT 能作为硫给予体以及在优化的混炼条件下确保良好的硅烷化反应,因此胶料显示出更短的焦烧时间和硫化时间。

2.7 物理性能

图 10 所示为 ENR 用量对白炭黑/NR 硫化胶物理性能的影响。

从图 10(a)可以看出,与相容剂 ENR 填充白炭黑/NR 硫化胶相比,偶联剂 TESPT 填充白炭黑/NR 硫化胶的补强指数(300%定伸应力与 100%定伸应力的比值)较大。表明体系中添加硅烷偶联剂后,白炭黑与橡胶相之间的相互作用更强,这也能从化学结合橡胶含量(图 8)研究结果看出。添加 ENR-51 硫化胶的补强指数高于添加其他 ENR 的硫化胶。随着 ENR 用量的增大,硫化胶补强指数小幅下降。这可能是由于 NR 与

图 10 ENR 用量对白炭黑/NR 硫化胶物理性能的影响
ENR 不相容,导致体系中存在两个不同的橡胶相的原因。

从图 10(b)可以看出,与未添加相容剂的硫化胶相比,添加 ENR-10 未对白炭黑/NR 硫化胶拉伸强度产生正面的影响,但添加 ENR-38 和 ENR-51 增大了硫化胶的拉伸强度。添加 ENR-51 硫化胶的拉伸强度大于添加 ENR-38 硫化胶,随着 ENR-51 用量的增大,硫化胶的拉伸强度先增大后减小。ENR-51 和 ENR-38 的最佳用量分

别为 7.5 和 12.5 份。该结论支持环氧官能团提高白炭黑-橡胶相互作用的推论,与图 7 相互印证。

从图 10(c)可以看出,随着 ENR 用量的增大,硫化胶拉伸伸长率减小。

2.8 动态力学性能

硫化胶 60 °C 下的 $\tan\delta$ 可在实验室规模的试验中表征轮胎的滚动阻力。60 °C 下的 $\tan\delta$ 较小意味着轮胎的滚动阻力更低。图 11 所示为 ENR 用量对白炭黑/NR 硫化胶 60 °C 下的 $\tan\delta$ 的影响。

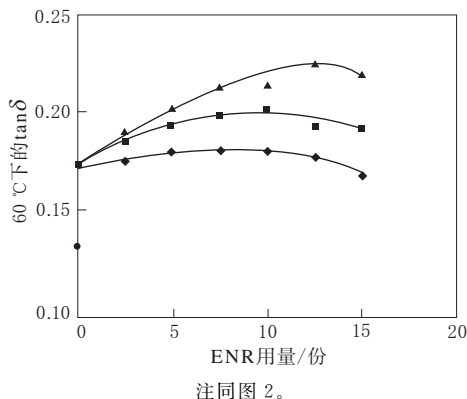


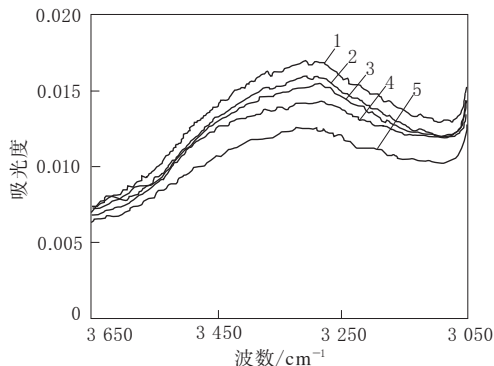
图 11 ENR 用量对白炭黑/NR 硫化胶 60 °C 下的 $\tan\delta$ 的影响

从图 11 可以看出,添加偶联剂 TESPT 硫化胶的滚动阻力最低,这是由于胶料中白炭黑的分散性较好以及通过硅烷化反应形成白炭黑-橡胶键。随着 ENR 环氧度的增大,ENR 填充硫化胶 60 °C 下的 $\tan\delta$ 增大。ENR-10 填充硫化胶的 $\tan\delta$ 与未添加偶联剂和相容剂的硫化胶相当,ENR-10 填充硫化胶的 $\tan\delta$ 与 ENR-10 用量的变化关系不大。但是添加相容剂 ENR-38 和 ENR-51 对硫化胶滚动阻力造成消极影响。 $\tan\delta$ 的增大与 ENR 的阻尼特性相关,这是由于随着 ENR 环氧度的增大,ENR 的玻璃化温度向高温区域移动。添加与基体极性不同的第二种聚合物会导致相分离以及对动态性能造成影响。两相间界面粘合力越小,在动态变形中的能量损失越大, $\tan\delta$ 越高。

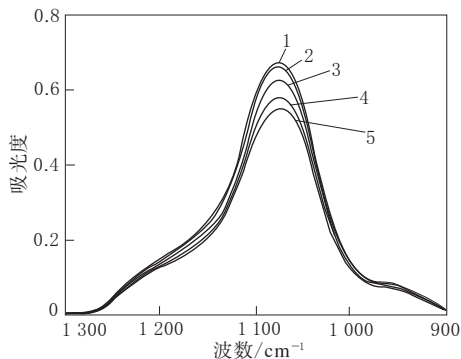
2.9 ATR-FTIR 分析

在上文中提到胶料和硫化胶性能发生改变,ENR 环氧基团与白炭黑硅烷醇基团发生反应并

提高相容性,为了进一步证实该反应的存在,对硫化胶进行 ATR-FTIR 分析,考察白炭黑官能团吸收峰强度的变化,硫化胶 $-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动峰分别如图 12 所示,其中图 12(a)为 3 500~3 000 cm^{-1} 区域的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰,图 12(b)为 1 300~900 cm^{-1} 区域的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 不对称伸缩振动峰。



(a) $-\text{OH}$ 伸缩振动峰



(b) $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 不对称伸缩振动峰

1—未加相容剂;2—ENR-10(7.5 份);3—ENR-38(7.5 份);
4—ENR-51(7.5 份);5—偶联剂 TESPT。

图 12 白炭黑/NR 硫化胶的 ATR-FTIR 谱

从图 12(a)可以看出,白炭黑 $-\text{OH}$ 峰强随着 ENR 环氧度的增大而降低,偶联剂填充硫化胶最低。根据图 4 和 5 的反应机理,由于硅烷醇与环氧基团形成氢键,白炭黑的 $-\text{OH}$ 能与 ENR 开环后的 $-\text{OH}$ 在模压硫化过程中生成化学键,因此硅烷醇基团的 $-\text{OH}$ 减少。Bertora 等的研究结果表明白炭黑(牌号为 Zeosil 1165MP)表面硅烷醇基团中 $-\text{OH}$ 数目为 4.90 个 $\cdot \text{nm}^{-2}$ 。由于位阻效应,仅有部分硅烷醇基团能与 ENR 的环氧基团反应或相互作用,添加相同用量的环氧度不同的相容剂 ENR 时,导致更

多的环氧基团能发生作用,更少的自由硅烷醇基团留在基体中。因此,随着环氧度的增大, —OH 基团振动峰的强度下降。

从图 12(b)可以看出,与白炭黑/NR 硫化胶相比,添加 ENR 或偶联剂硫化胶位于 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰强下降,ENR 环氧度越大,峰强越小,偶联剂填充硫化胶最低。位于 965 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 基团中的 Si—O 峰的变化与 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰相同。这同样是由于胶料中 Si—O—Si 和 Si—O 的数量下降的原因。因此在白炭黑/NR 胶料中添加 ENR 或偶联剂 TESPT 能降低白炭黑-白炭黑相互作用,导致白炭黑聚集体数量减小。

3 结论

ENR 可作为白炭黑/NR 的相容剂,因为它可改善填料-橡胶相互作用、白炭黑分散和拉伸强度等性能。

随着 ENR 用量和环氧度的增大,白炭黑-橡胶相互作用增大,填料-填料相互作用减小,门尼粘度、Payne 效应、絮凝速率常数、填料网络因子降低,填料-橡胶相互作用参数、化学结合橡胶含量和拉伸强度增大。添加 7.5 份 ENR-51 的白炭黑/NR 胶料的综合性能最好,但还是比添加偶联剂 TESPT 胶料差。

(北京橡胶工业研究设计院 肖大玲摘译

中石伟业科技股份有限公司 刘俊杰校

译自英国“European Polymer Journal”,51,

69~79(2014)

玲珑轮胎亮相 2014 北京国际汽车展

中图分类号:F27;TQ336.1 文献标志码:D

2014 年 4 月 20 日,以“汽车让未来更美好”为主题的 2014 第 13 届北京国际汽车工业展览会在北京中国国际展览中心开幕。山东玲珑轮胎股份有限公司(以下简称玲珑公司)以独特的方式推出多款超高性能、环保等轮胎产品,呈现玲珑公司的创新科技和研发实力。

GREEN-Max 轮胎在本届车展上被玲珑公司重点展出。该款轮胎具有良好的横向抓着力和操控性能、出色的安全性能以及较低的滚动阻力(滚动阻力系数为 $7.2\text{ N} \cdot \text{kN}^{-1}$,达到欧盟标签等级的 B 级),从而具备超值的节油效能。

CrossWind 轮胎是配套中国第一车——红旗国宾车的超高性能轿车子午线轮胎,采用高模量、耐老化、轻量化的芳纶纤维作为骨架材料,保证了轮胎的低滚动阻力性能,轮胎强度提高 12%;V 型横沟单导向花纹设计,使轮胎具有良好的排水性,静音、安全,适用于各种高档轿车和跑车,填补了国内轮胎行业高端轿车轮胎的市场空白。

玲珑公司还将其卓越的技术应用于运动型多用途汽车(SUV)轮胎领域。本次领衔亮相的 CrossWind $4 \times 4\text{HP}$ 轮胎被《汽车杂志》推选为“2014 年度推荐 SUV 轮胎”,与知名竞品进行滚动阻力系数比较测试,同等条件下对比节油

10%。其卓越的驾乘舒适性和良好的操控性也得到了消费者的肯定。

为了满足不同消费者对驾驶乐趣的多元化追求,玲珑公司以坚持不懈的创新科技提供符合市场需求的解决方案,以提供性能优异的高品质轮胎产品,获得了众多知名汽车制造商的青睐。自开启中高端品牌战略以来,玲珑公司营销网络遍布世界 180 多个国家和地区,成为国内 60 多家汽车制造商的主流供应商,并通过多家全球前十大汽车厂商的质量管理体系资格评审。

(山东玲珑轮胎股份有限公司 王妍)

优良气密性的轮胎材料及其制备方法

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

由山东永泰化工有限公司申请的专利(公开号 CN 103483711A,公开日期 2014-01-01)“优良气密性的轮胎材料及其制备方法”,涉及的气密性优良的轮胎胶料配方为丁苯橡胶 20~40,溴化丁基橡胶 70~80,橡胶气密性增进剂 10~20,炭黑 N660 40~50,碳酸钙 30~40,氧化锌 1~3,硬脂酸 1~2,辛基酚醛增粘树脂 10~15,2,2'-二硫代二苯并噻唑 0.5~1,芳烃油 2~5,硫黄 2~4。该胶料提高了轮胎气密层的气密性,延长了轮胎使用寿命。

(本刊编辑部 马晓)