

氧化锌预分散母胶粒在天然橡胶/溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶胎面胶中的应用

张佳樑¹,王 迪²,蒋洪敏¹,王 重^{1*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 东软飞利浦医疗设备系统有限公司, 辽宁 沈阳 110179)

摘要:研究自制氧化锌预分散母胶粒(ZnO-80)在天然橡胶/溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中以 ZnO-80 替代氧化锌粉,可提高硫化胶的交联密度;以三元乙丙橡胶和乙烯-醋酸乙烯共聚物为载体制备的 ZnO-80 可使硫化胶具有较好的拉伸性能、耐老化性能和耐磨性能以及较低的滚动阻力和生热。

关键词:氧化锌预分散母胶粒;天然橡胶;溶聚丁苯橡胶;顺丁橡胶;胎面胶;交联密度

中图分类号:TQ330. 38⁺5;TQ332;TQ333. 1/. 2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)03-0156-06

随着汽车工业的迅速发展,人们对轮胎性能的要求也越来越高,“绿色轮胎”受到了广泛关注。所谓“绿色轮胎”,就是实现了低滚动阻力、高抓着力及高耐磨性能的最佳平衡^[1-2]。溶聚丁苯橡胶(SSBR)替代乳聚丁苯橡胶(ESBR)可以降低轮胎的滚动阻力,提高抗湿滑性能^[3-8]。

预分散母胶粒是按“绿色化工”的概念而开发出的新型橡胶加工助剂,是以高聚物作为载体的橡胶助剂母粒。以其代替传统的粉料可以降低粉尘污染,提高计量准确性,减小因粉尘飞扬而带来的不必要损失,同时方便贮存;且因其易于分散,还可以降低能耗,实现节能减排。氧化锌作为一种超细无机极性粉体,比硫黄更难以快速和均匀地分散在亲油性橡胶基体中,而且其用量通常为3~5份,因此研制氧化锌预分散母胶粒是橡胶工业具有潜力的研究方向之一^[9-10]。本工作主要研究以不同高聚物与弹性体混合材料为载体制备的氧化锌预分散母胶粒(ZnO-80)在天然橡胶(NR)/SSBR/顺丁橡胶(BR)胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR5,海南天然橡胶产业集团股份有限

公司产品。SSBR,牌号 T2530,中国石化上海高桥分公司产品。BR,牌号 9000,中国石化齐鲁石油化工有限公司产品。沉淀法白炭黑,通化双龙化工股份有限公司产品。偶联剂 Si69,上海懋通实业有限公司提供。ZnO-80:编号分别为 A1~A4,自制;编号为 A5,市售品。间接法氧化锌(编号为 B),纯度不小于 99.7%,国内某公司产品。

1.2 配方

1.2.1 ZnO-80 配方

ZnO-80 配方如表 1 所示。

表 1 ZnO-80 配方 份

组 分	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
氧化锌	80	80	80	80	80
三元乙丙橡胶(EPDM)	12	6	0	5	5
乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)	4	4	4	4	5
聚烯烃弹性体(POE)	0	6	12	0	5
硬脂酸	1	1	1	1	1
白油	3	3	3	10	4

1.2.2 胎面胶配方

NR 50,SSBR 40,BR 10,炭黑 N220 50,白炭黑 10,ZnO-80 6.25(或氧化锌 5),硬脂酸 1,芳烃油 10,偶联剂 Si69 0.8,防老剂 4010NA 1.5,古马隆 3,硫黄 2,促进剂 CZ 1.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,上海双翼橡塑机械有限

作者简介:张佳樑(1987—),男,辽宁沈阳人,硕士,从事橡胶配方及加工工艺研究,现在中国石油天然气股份有限公司工作。

* 通信联系人

公司产品;GT-M2000-A 型橡胶无转子硫化仪、GT-7012-A 型阿克隆磨耗试验机、GT-7017-M 型老化试验箱和 RPA8000 型橡胶加工分析(RPA)仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;XLB 型平板硫化机,青岛环球机械股份有限公司产品;CP-25 型冲片机,上海化工机械四厂产品;XHS 型邵尔橡胶硬度计,营口市材料试验机厂产品;RGL-30A 型微机控制电子拉伸试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

ZnO-80 制备工艺:将不同载体材料(EPDM, EVA 和 POE)和硬脂酸在塑炼机上混炼均匀后下片,待其降至室温后在开炼机上加入氧化锌粉和白油,混炼均匀,最后挤出造粒。

胎面胶制备工艺:将 NR 在开炼机上塑炼 15 min 后加入 SSBR 和 BR,采用三角包法进行混炼,加料顺序为:硬脂酸和 ZnO-80(或氧化锌)→防老剂 4010NA、古马隆和促进剂 CZ→炭黑 N220 和白炭黑→芳烃油、偶联剂 Si69→硫黄,混炼均匀后下片,停放 24 h 后返炼下片进行硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 交联密度

混合胶种的溶剂相互作用参数很难确定,因此以表观交联密度(V_r)表征硫化胶的交联密度。 V_r 采用平衡溶胀法进行测定,计算公式如下:

$$V_r = \frac{1}{1 + (m_b/m_a - 1) \frac{\rho_r}{\alpha \rho_s}}$$

式中 ρ_r ——生胶密度;

ρ_s ——溶剂密度;

α ——配方中生胶质量分数;

m_a ——溶胀前试样质量;

m_b ——溶胀后试样质量。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;耐热空气老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶

热空气加速老化和耐热试验》进行测试,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$;耐磨性能按 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

1.5.3 动态力学性能

采用 RPA 仪对硫化胶进行频率扫描和应变扫描。频率扫描测试条件:温度 $60, 80\text{ }^{\circ}\text{C}$;应变 1% ;频率 $0.017 \sim 33.333\text{ Hz}$ 。应变扫描测试条件:温度 $60, 80\text{ }^{\circ}\text{C}$;频率 0.017 Hz ;应变 $0.2\% \sim 20\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 交联密度

ZnO-80 对 NR/SSBR/BR 硫化胶表观交联密度的影响如图 1 所示。

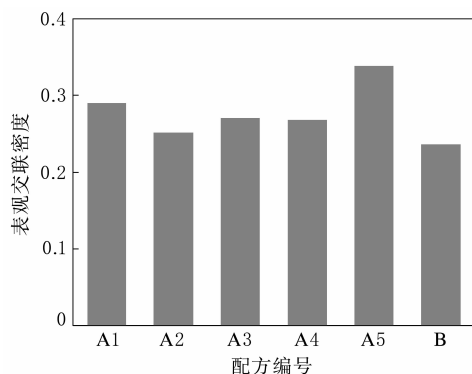


图1 ZnO-80 对 NR/SSBR/BR 硫化胶表观交联密度的影响

从图 1 可以看出:与氧化锌粉相比,加入 ZnO-80 的硫化胶表观交联密度均增大,这表明采用氧化锌预分散母胶粒的硫化胶硫化程度更高,交联网络更为密集;其中采用 A4 和 A5 母胶粒的硫化胶表观交联密度分别增大了 13.98% 和 44.07% 。

2.2 物理性能

ZnO-80 对 NR/SSBR/BR 硫化胶邵尔 A 型硬度的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,ZnO-80 对 NR/SSBR/BR 硫化胶邵尔 A 型硬度的影响不大。

ZnO-80 对 NR/SSBR/BR 硫化胶拉伸强度的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出:与氧化锌粉相比,老化前采

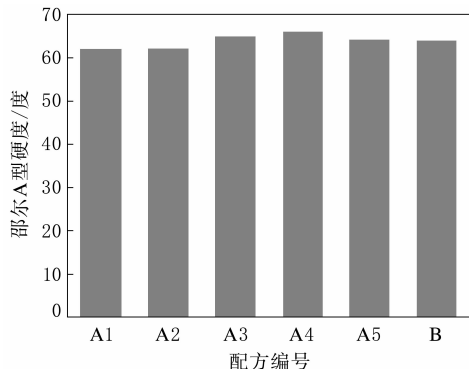


图2 ZnO-80对NR/SSBR/BR硫化胶邵尔A型硬度的影响

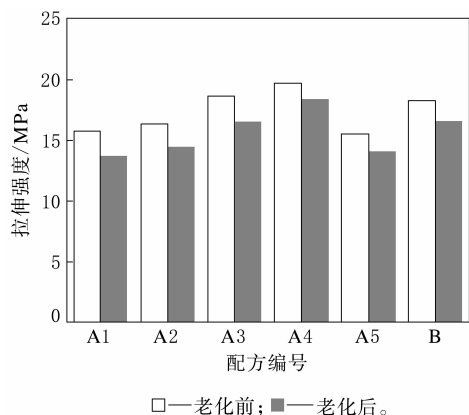


图3 ZnO-80对NR/SSBR/BR硫化胶拉伸强度的影响
用A3和A4母胶粒的硫化胶拉伸强度增大;经热空气老化后,采用A3母胶粒的硫化胶拉伸强度下降了11.26%,采用氧化锌粉的硫化胶拉伸强度下降了8.49%,而采用A4母胶粒的硫化胶拉伸强度下降了6.49%,这表明A4母胶粒可提高硫化胶的拉伸性能和耐老化性能。

ZnO-80对NR/SSBR/BR硫化胶耐磨性能的影响如图4所示。

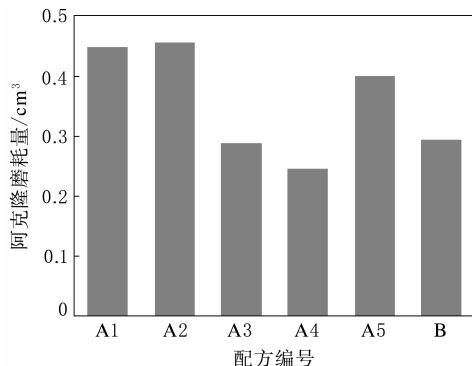


图4 ZnO-80对NR/SSBR/BR硫化胶耐磨性能的影响

从图4可以看出,与氧化锌粉相比,采用A1、A2和A5母胶粒的硫化胶耐磨性能下降,而采用A3和A4母胶粒的硫化胶耐磨性能提高,其中采用A4母胶粒的硫化胶耐磨性能最佳。

分析认为,氧化锌是一种无机活性剂,对于整个混炼胶体系起着活化的作用。在氧化锌和硬脂酸的作用下,由于可溶性锌离子的存在,其与多硫侧基团形成络合物,这种螯合作用保护了弱键,而在强键处断裂,形成了较短的多硫交联键,而游离基与橡胶分子反应生成新的侧挂基团,又能作为交联先驱体形成新的交联键,因此使硫化胶的交联密度增大,并可改善硫化胶的性能。ZnO-80是预分散体,因此在相同条件下,其分散越好,产生的络合物越多,形成的多硫交联键也就越多,从而提高了硫化胶的交联密度。随着交联密度的增大,橡胶分子链运动受限制,分子间作用力增大,硬度和拉伸强度增大。在一定交联密度范围内拉伸强度出现峰值,表明在这最佳点上橡胶分子链容易舒展,利于取向,使硫化胶性能得到改善。而交联密度再增大,交联点反而妨碍了橡胶分子链运动、取向和舒展,导致硫化胶性能下降。

2.3 动态力学性能

通常采用60℃时的损耗因子($\tan\delta$)表征胎面胶的滚动阻力, $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越低;采用80℃时的 $\tan\delta$ 表征胎面胶的生热, $\tan\delta$ 值越小,生热越低^[11-13]。

填料的良好分散可以阻止填料粒子在硫化胶中聚集,并使因填料粒子聚集产生破碎所引起的滞后损失减小,这就是所谓的Payne效应^[14],它反映了填料网络随应变的变化而被破坏的情况,即在低应变振幅下胶料的剪切储能模量(G')与应变变化无关,当应变达到一定程度后, G' 大幅度下降,当应变振幅继续增大, G' 又保持恒定。

由于采用A4母胶粒的硫化胶物理性能较好,因此对其硫化胶进行频率扫描和应变扫描,测试结果如图5~12所示。

从图5和6可以看出,当温度为60℃时,随着频率和应变的增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 值均先增大后减小,其中采用A4母胶粒的硫化胶 $\tan\delta$ 值小于采用氧化锌粉的硫化胶,这表明采用A4母胶粒的胎面胶滚动阻力低于采用氧化锌粉的胎

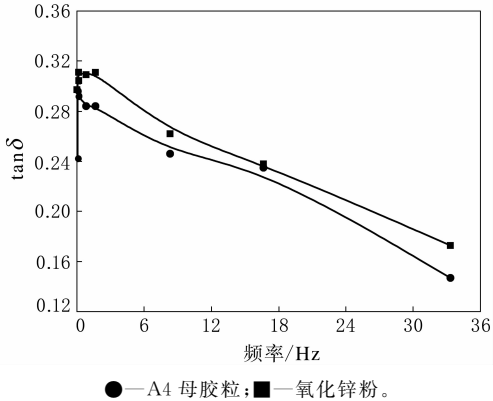


图 5 60 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 $\tan\delta$ -频率曲线

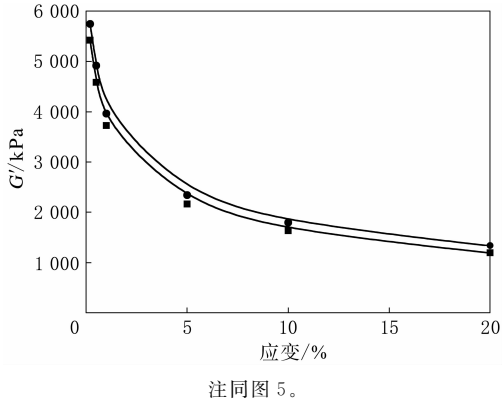


图 8 60 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 G' -应变曲线

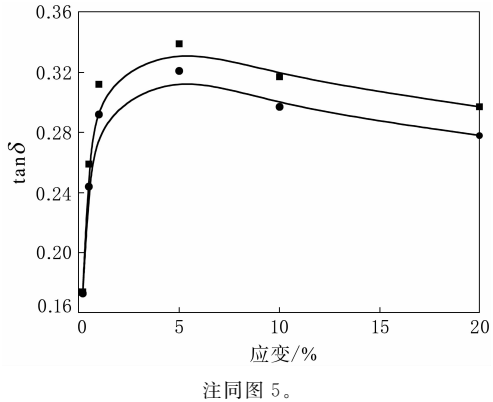


图 6 60 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

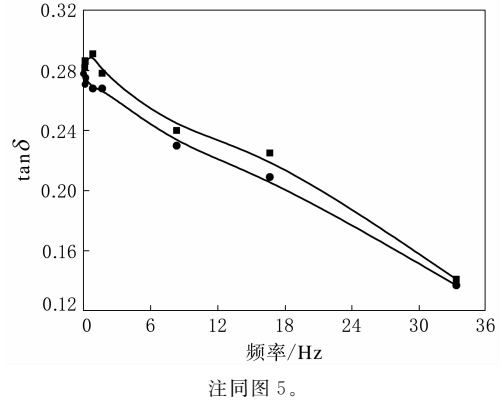


图 9 80 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 $\tan\delta$ -频率曲线

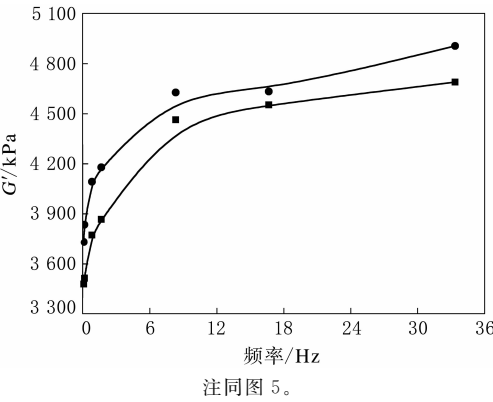


图 7 60 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 G' -频率曲线
面胶。

从图 7 和 8 可以看出,当温度为 60 °C 时,采用 A4 母胶粒的硫化胶 G' 比采用氧化锌粉的硫化胶高,这表明采用 A4 母胶粒的硫化胶 Payne 效应更为明显,填料网络数量较多,提高了填料网络化程度,使其具有较好的物理性能,也表明其填料分散程度较高。

从图 9 和 10 可以看出,当温度为 80 °C 时,随

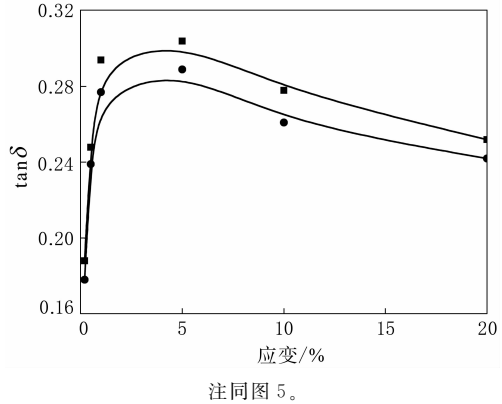


图 10 80 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线
着频率和应变的增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 值均先增大后减小,其中采用 A4 母胶粒的硫化胶 $\tan\delta$ 值小于采用氧化锌粉的硫化胶,这表明采用 A4 母胶粒的胎面胶生热低于采用氧化锌粉的胎面胶。

从图 11 和 12 可以看出,当温度为 80 °C 时,采用 A4 母胶粒的硫化胶 G' 比采用氧化锌粉的硫化胶高,这表明采用 A4 母胶粒的硫化胶填料网络数量比采用氧化锌粉的硫化胶多,从而提高了

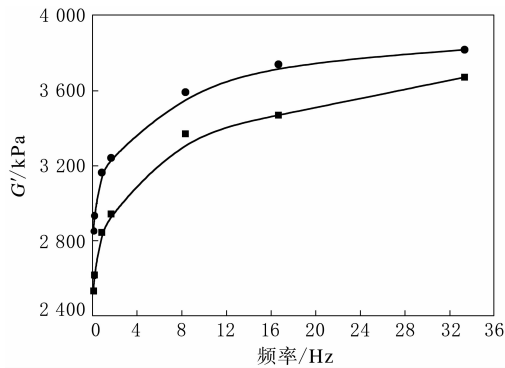


图 11 80 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 G' -频率曲线

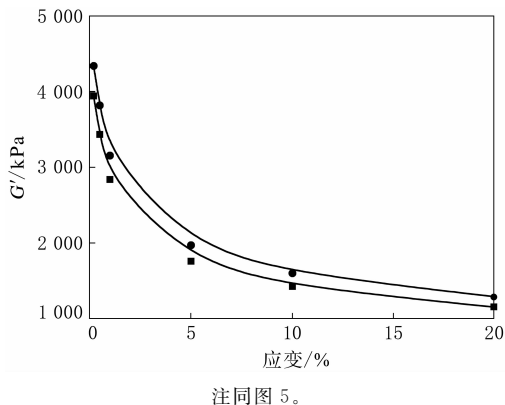


图 12 80 °C 时 NR/SSBR/BR 硫化胶的 G' -应变曲线
填料网络化程度,使硫化胶的物理性能较好,填料分散程度较高。

3 结论

(1)与氧化锌粉相比,采用 ZnO-80 能提高硫化胶的交联密度,其中采用 A4 母胶粒的硫化胶拉伸性能、耐老化性能及耐磨性能较优。

(2)RPA 分析表明,采用 A4 母胶粒的硫化

胶较采用氧化锌粉的硫化胶具有更低的滚动阻力和生热,且其填料网络数量更多,分散性更好。

参考文献:

- [1] 王登祥. 绿色轮胎[J]. 轮胎工业, 1999, 19(4): 195.
- [2] 刘其林, 董长征. 降低轮胎滚动阻力方法的初步探讨[J]. 轮胎工业, 1999, 19(3): 131.
- [3] 高岚. 溶聚丁苯橡胶在轮胎配方中的应用研究[J]. 轮胎工业, 1998, 18(6): 23-28.
- [4] Liu X B, Bian L N, Gao Y, et al. Influence of Ultrafine Full-vulcanized Powdered Rubber on NR/SBR Blends[J]. Polym. Bull., 2012, 69: 747-756.
- [5] Fsumi F, Sakakiba M, Ohshima N. Structure and Dynamic Properties of Solution SBR Coupled with Tin Compounds [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1990, 63(1): 8-12.
- [6] 王志远, 周友生, 魏静勋, 等. 国产 SSBR 在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(12): 731-735.
- [7] 贾红兵, 吉庆政, 金志刚, 等. 不同结构 SBR 硫化胶的磨损研究[J]. 橡胶工业, 2000, 47(7): 387-391.
- [8] 段咏欣, 赵素合, 张兴英, 等. 溶聚丁苯橡胶的结构与性能 [J]. 橡胶工业, 2002, 49(11): 645-649.
- [9] 淡红卫.《橡胶助剂预分散母粒研究与开发》项目通过科技成果鉴定[J]. 橡胶工业, 2010, 57(2): 93.
- [10] 吴卫东, 伍社毛, 姚修祚, 等. 预分散和预混合橡胶助剂的概况[J]. 橡胶科技市场, 2012, 10(4): 5-7.
- [11] 刘东, 王庆富, 宋志彬, 等. 不同聚丁二烯橡胶 RPA 动态性能分析[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(6): 19-24.
- [12] 段咏新. 纳米材料增强的共混型集成胶结构与性能的研究 [D]. 北京化工大学, 2002.
- [13] Niedermeier W. Reinforcement Mechanism in the Rubber Matrix by Active Fillers [J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002, 55(7-8): 356-366.
- [14] 王世伟, 赵菲, 赵树高. 交联网络和填料网络的相互作用对 SSBR/BR 并用胶性能的影响[J]. 弹性体, 2012, 22(1): 11-14.

收稿日期: 2013-10-07

Application of Zinc Oxide Masterbatch in Natural Rubber/Solution Styrene-Butadiene Rubber/Butadiene Rubber Tread Compound

ZHANG Jia-liang¹, WANG Di², JIANG Hong-min¹, WANG Zhong¹

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Philips and Neusoft Medical Systems Co., Ltd, Shenyang 110179, China)

Abstract: The application of self-made zinc oxide masterbatch (ZnO-80) in the natural rubber/solution styrene-butadiene rubber/butadiene rubber tread compound was investigated. ZnO-80 was prepared with ethylene-propylene-diene monomer and ethylene-vinyl acetate copolymer as the carrier. The

experimental results showed that, by using ZnO-80 to replace zinc oxide powder in the tread compound, the vulcanizates had increased crosslink density, good tensile property, aging property and abrasion resistance, and lower rolling resistance and heat build-up.

Key words: zinc oxide masterbatch; natural rubber; solution styrene-butadiene rubber; butadiene rubber; tread compound; crosslink density

米其林工程机械轮胎厂即将投产

中图分类号: TQ336.1; U463.341⁺⁵ 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013年12月12日报道:

2013年12月12日,米其林北美有限公司庆祝美国南卡莱罗纳州新工厂投产。米其林管理层和职工及该州众多要员均参与了庆祝活动(见图1)。动工开建仅17个月,这家安德森县重型推土机轮胎生产厂就能够生产轮胎了。



图1 米其林新轮胎厂投产庆祝现场

这是米其林有史以来完成速度最快的绿地建设项目。公司于2014年1月正式开始生产商用轮胎,并将于2014年中开始销售。

米其林,这家南卡莱罗纳州最大的制造业主,于2012年4月宣布投资7.5亿美元创建7.4万m²的新工厂并扩建现有的位于南卡莱罗纳州列克星敦的重型推土机轮胎制造厂。

米其林北美公司总裁兼董事长 Pete Selleck 称:“米其林持续在世界多个国家进行投资以确保公司长期发展。得知我们在南卡莱罗纳州做得好对公司全球经营战略作用重大时我感到很骄傲。”

被称为 US10 的这家新工厂为米其林北美第19家、南卡莱罗纳州第9家工厂,该工厂将为世界1300多家矿场生产高达4 m、重达5.5 t的大型重型推土机轮胎。该厂所产轮胎的80%将用

于出口,其中多数将经由南卡莱罗纳州查尔斯顿港口运出。

米其林重型推土机及工业车辆轮胎全球公司高级副总裁 Bruce Brackett 称:“这些轮胎不是普通轮胎。事实上,米其林重型推土机轮胎是研发制造的高科技产品,现今南卡莱罗纳州为米其林集团巨胎业务的领头羊。”

从1975年开始,米其林陆续在南卡莱罗纳州投资超过50亿美元。公司称仅近两年就投资了11.5亿美元。米其林北美公司拥有22000名雇员,其中8000多名在该州。

南卡莱罗纳州政府官员 Nikki Haley 称:“今天是米其林对南卡莱罗纳州40年贡献的又一个证明。其为本州投资数十亿美元,创造了数千的工作岗位和无数的丰富南卡莱罗纳州生活的社会聚焦活动。米其林为本州的制造业树立了高标准。”

该重型推土机轮胎新工厂临近米其林现有的南卡莱罗纳州斯塔橡胶加工厂,为米其林位于安德森县的第3家工厂。公司还经营位于桑迪斯普林斯的占地23.2万m²的世界最大的橡胶加工厂。

除了列克星敦和安德森县工厂,米其林还在加拿大沃特维尔、巴西大坎普、法国勒皮-昂沃莱和 Montceau、西班牙维多利亚以及罗马尼亚扎勒乌生产重型推土机轮胎。

美国参议员 Lindsey Graham 称:“该米其林新工厂的运营再次表明南卡莱罗纳州仍是世界制造业基地之一。需要强调的是,加深查尔斯顿港对本州的经济极其重要,因为80%的本地产品出口海外。如果我们想要继续发展经济和吸引劳动力,就需要加深查尔斯顿港。”

(马 晓摘译 许炳才校)