

环氧化天然橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

张炫辉^{1,2}, 徐晓鹏^{1,2}, 朱大为²

(1. 浙江大学 高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027; 2. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究环氧化度为50%的环氧化天然橡胶 (ENR50) 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 使用 ENR50 等量替代部分天然橡胶能够进一步促进白炭黑分散, 使得胎面胶的定伸应力和拉伸强度略有下降, 拉断伸长率和硬度有所提高; 并且可以显著提高胶料的耐磨性能和压缩疲劳性能, 同时降低生热。

关键词: 环氧化天然橡胶; 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶; 白炭黑分散; 耐磨性能; 生热

中图分类号: TQ332; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171 (2018) 00-0000-04

炭黑和白炭黑是轮胎工业最常用也是最重要的两大补强剂, 二者与橡胶的相互作用及分散性能是目前研发人员关注的焦点之一。然而, 炭黑与橡胶的结合主要是吸附作用, 一直存在着内摩擦损失大, 生热高, 滚动阻力大等缺点, 通过对其表面改性来强化界面并未取得理想的效果。而白炭黑由于其特殊结构和性能在低滚动阻力节油方面越来越受到人们的青睐。因为天然橡胶 (NR) 具有良好的加工性能, 综合力学性能较优, 所以全钢载重子午线轮胎胎面胶主要使用 NR。但是 NR 仍存在着许多不足, 例如白炭黑等填料在 NR 中团聚不易分散, 用偶联剂改性白炭黑替代炭黑时胎面胶的综合性能仍未能得到完全改善。

环氧化天然橡胶 (ENR) 是对 NR 分子链上的双键部分进行环氧化改性制备得到的, 因此 ENR 既具有 NR 的性质, 易与 NR 进行共混^[1], 又具有环氧基团的极性特性, 使其具有更优越的性能^[1-2], 能使橡胶基体与极性填料 (白炭黑) 的相互作用通过缩合反应而得到强化, 有效改善极性填料的分散程度^[3-4]。前期已有科研人员将 ENR 应用于轮胎胎面配方中, 性能均得到了提升^[5-7], 但结果也出现了一定的差异, 不同环氧化度的 ENR 性能也不尽相同^[8], 显然不同环氧化度的 ENR 对以 NR 为主的全

钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响存在差异。本研究以环氧化度为50%的ENR为改性剂, 在添加硅烷偶联剂的条件下制备了全钢载重子午线轮胎胎面胶, 并对其硫化特性、物理性能、动态力学性能和耐磨性能等进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR20[#], 泰国进口产品; ENR50, 环氧化度为50%, 余姚市汇鸿塑料厂产品; 炭黑, 苏州安伦化工有限公司产品; 沉淀法白炭黑, 确成硅化学股份有限公司产品; 固体Si69, 景德镇宏柏化学科技有限公司产品; 充油硫黄, 潍坊嘉鸿化工有限公司产品; 促进剂NS, 山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR/ENR50 100, 炭黑 40.5, 白炭黑 15, 固体Si69 3, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 微晶蜡 1.5, 防老剂 3.5, 充油硫黄 1.2, 促进剂NS 1.45。1[#]配方NR用量为100份, 2[#]配方NR/ENR50并用比为80/20。

1.3 主要设备和仪器

ML-3L型加压式密炼机, 佰弘机械 (上海) 有限公司产品; MZ-4061型阿克隆磨耗试验机, 江都市明珠试验机械厂产品; Y3000E型压缩生热试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品; EPLEXOR

作者简介: 张炫辉 (1986—), 男, 福建泉州人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 博士, 主要从事橡胶复合材料应用研究。

E-mail: piaolingdianpl@126.com

500N型动态粘弹谱分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

首先按一定质量比将生胶、氧化锌、硬脂酸、微晶蜡、防老剂、炭黑、白炭黑、固体Si69加入到ML-3L型加压式密炼机中,于145℃下排胶;最后在开炼机上出片,得到混炼母胶。取一定质量份的混炼母胶,在开炼机上加入充油硫黄和促进剂NS,薄通6次,下片,停放,得终炼胶。

试样硫化条件为151℃×30 min。

1.5 性能测试

使用DMA仪测试试样的动态力学性能,采用拉伸模式进行温度扫描,温度范围 50~80℃,频率 20 Hz,静态应变 10%,动态应变 2%,升温速率 2℃·min⁻¹。其余各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

胶料的门尼粘度和硫化特性如表1所示。

表1 胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	63	66
硫化特性(151℃)		
M_L /(dN·m)	2.75	2.63
M_H /(dN·m)	17.88	17.39
$M_H - M_L$ /(dN·m)	15.13	14.76
t_{s2} /min	5.12	5.83
t_{10} /min	4.65	5.10
t_{30} /min	6.46	7.35
t_{60} /min	7.99	8.76
t_{90} /min	11.99	12.69
t_{100} /min	23.10	25.05
$R_{97}^{1)}/min$	40.71	40.82
$t_{90} - t_{s2}/min$	6.87	6.86

注:1)硫化还原3%所需时间。

从表1可以看出,加入20份ENR50使得胶料的门尼粘度有所提高,起始硫化速度有所延迟,但整体硫化速率[用 $100/(t_{90} - t_{s2})$ 表示]相当。硫化时间的延迟可能与ENR50合成改性时残留的酸性物质有关。硫化特性中 $M_H - M_L$ 可以在一定程度上反映硫化胶交联密度的大小,但其数值较近时与实际交联密度的相关性并不是很好。单从 $M_H - M_L$ 来

看,2[#]配方胶料的交联密度略有降低,这可能是由于硫化时部分环氧基团发生分子链内部邻近交联而非分子链之间有限交联,同时碳-碳双键部分被环氧键替代后数量减少,部分环氧键开环与白炭黑表面的硅羟基进行了化学键合,在一定程度上影响了单位体积内交联键数量。

2.2 物理性能

胶料的物理性能如表2所示。

表2 胶料的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	67	69
100%定伸应力/MPa	2.6	2.3
300%定伸应力/MPa	11.6	11.2
拉伸强度/MPa	26.6	25.8
拉伸伸长率/%	588	599
拉伸永久变形/%	26	25
撕裂强度(直角形)/(kN·m ⁻¹)	162	167
抗张积	15 640.8	15 454.2
拉伸疲劳次数 ¹⁾ /次	303 855	391 607
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	70	75
100%定伸应力/MPa	3.2	4.5
300%定伸应力/MPa	14.7	16.2
拉伸强度/MPa	25.2	21.7
拉伸伸长率/%	525	522
抗张积变化率/%	-15	-27

注:1)测试温度 40℃,伸长率 1.8%,测试速度 150 c·min⁻¹,取4组平均值。

从表2可以看出,采用20份ENR50等量替代NR后,胶料的定伸应力、拉伸强度和抗张积略有下降,而邵尔A型硬度、拉伸伸长率和撕裂强度略有提高,同时拉伸疲劳次数提高了28.9%,这可能归结于橡胶-填料网络结构的变化。白炭黑内部的聚硅氧和外表面存在的活性硅羟基使其呈亲水性,在非极性NR中难以润湿和分散,并且其表面硅羟基表面能较大,白炭黑颗粒倾向于团聚;ENR50分子主链的环氧基团能与二氧化硅表面的硅羟基相互作用,形成较稳定的Si—O—C键,促进了白炭黑在橡胶基体中的分散。在含胶率不变的情况下,ENR50能使橡胶与填料未结合的界面层减小,白炭黑的空穴减少,在拉伸疲劳过程中,界面层橡胶分子链间结合增强使得相对滑移减少,应力集中也减少,界面处更不容易受到破坏。综上所述,ENR50能在偶联剂Si69促进白炭黑分散的基础上

更进一步促进白炭黑与橡胶的结合,增强化学键合强度。

热氧老化后,2[#]配方胶料的定伸应力增幅较大,拉伸强度降幅较大,抗张积变化率较大,硬度较高,这可能是由于ENR50在制备过程中残留了酸,且热氧老化后环氧基团与少量硫黄反应也生成了酸性物质,引起更多ENR50开环交联成酯,导致采用ENR的硫化胶老化较快且硬度较高。此外,硬度的提高可能还与老化后期环氧基团的部分开环促使后续交联,导致交联密度提高有关。

2.3 耐磨性能

胶料老化前后的阿克隆磨耗量如图1所示。

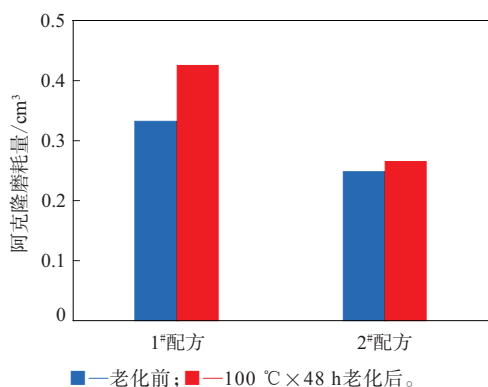


图1 胶料老化前后的阿克隆磨耗量

从图1可以看出:老化前2[#]配方胶料的阿克隆磨耗量比1[#]配方胶料降低25%;2[#]配方胶料老化前后阿克隆磨耗量变化率比1[#]配方小。这可能是由于ENR50与白炭黑结合较好,促进了白炭黑的分散,使得2[#]配方胶料老化前后的耐磨性能均得到提高。

2.4 压缩疲劳性能和动态力学性能

胶料的压缩疲劳性能和动态力学性能如表3所示。

从表3可以看出,2[#]配方胶料的压缩疲劳温升比1[#]配方胶料降低18.2%,压缩永久变形降低

16.8%,80 °C下tanδ降低5.8%。这也可以归结于ENR50提高了白炭黑的分散性能,使得胶料的耐生热性能得到提高。

3 结论

(1)使用环氧化度为50%的ENR可以促进极性白炭黑分散,是有效提高全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的方法之一。

(2)使用20份ENR50等量替代NR,胶料的硫化延迟,整体硫化速率变化不大,定伸应力、拉伸强度和抗张积略有下降,邵尔A型硬度、拉伸伸长率和撕裂强度均有所提高,老化性能下降,耐磨性能和压缩疲劳性能提高,生热降低。

(3)ENR50能在偶联剂Si69促进白炭黑分散的基础上更进一步促进白炭黑与橡胶的结合,增强化学键合强度,提高性能。

参考文献:

- [1] Ismail H, Chia H H. The Effects of Multifunctional Additive and Vulcanization Systems on Silica Filled Epoxidized Natural Rubber Compounds[J]. European Polymer Journal, 1998, 34 (12): 1857-1863.
- [2] Hong S G, Chan C K, Chuang C C, et al. The Curing Behavior and Adhesion Strength of the Epoxidized Natural Rubber Modified Epoxy/Dicyandiamide System[J]. Journal of Polymer Research, 2005, 12 (4): 295-303.
- [3] Manna A K, De P P, Tripathy D K, et al. Bonding between Precipitated Silica and Epoxidized Natural Rubber in the Presence of Silane Coupling Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74 (2): 389-398.
- [4] Teh P L, Ishak Z A M, Hashim A S, et al. On the Potential of Organoclay with Respect to Conventional Fillers (Carbon Black, silica) for Epoxidized Natural Rubber Compatibilized Natural Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94 (6): 2438-2445.
- [5] Sengloyluan K, Sahakaro K, Dierkes W K, et al. Silica-reinforced Tire Tread Compounds Compatibilized by Using Epoxidized Natural Rubber[J]. European Polymer Journal, 2014, 51 (1): 69-79.
- [6] 汪月琼,何灿忠,罗勇悦,等. 环氧化天然橡胶在全钢子午线轮胎胎面配方中的应用[J]. 广东化工, 2012, 39 (14): 189-190.
- [7] 张玲艳. 环氧化天然橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2013, 9 (4): 13-15.
- [8] Ishak Z A M, Bakar A A. An Investigation on the Potential of Rice Husk Ash as Fillers for Epoxidized Natural Rubber (ENR) [J]. European Polymer Journal, 1995, 31 (3): 259-269.

表3 胶料的压缩疲劳性能和动态力学性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
压缩疲劳性能 ¹⁾		
温升/°C	41.1	33.6
永久变形/%	-21.4	-17.8
80 °C下tanδ	0.190 1	0.179 1

注:1)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55 °C。

收稿日期:2017-08-24

Application of Epoxidized Natural Rubber in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

ZHANG Xuanhui^{1,2}, XU Xiaopeng^{1,2}, ZHU Dawei²

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Zhongce Rubber Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of epoxidized natural rubber of 50% epoxidation degrees (ENR50) in tread compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that silica dispersion had been further enhanced by replacing equally of natural rubber with ENR50. Tensile strength and modulus of the tread compound were declined slightly, but elongation at break and hardness were improved marginally. More importantly, wear resistance and compression fatigue property of the tread compound were enhanced significantly, and heat build-up of the tread compound was reduced.

Key words: epoxidized natural rubber; truck and bus radial tire; tread compound; silica dispersion; wear resistance; heat build-up