

混炼工艺对天然橡胶胶料中氧化锌粒子微细化的影响

徐胜凯, 高建文, 程鹏飞, 周明明, 邵明晨, 孙学红*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 分析两个普通氧化锌样品的粒子形态, 考察优化混炼工艺对天然橡胶胶料中两个氧化锌样品粒子的微细化作用。结果表明: 普通氧化锌粒子聚集成聚集体, 2[#]氧化锌聚集体粒子尺寸明显大于1[#]氧化锌; 胶料混炼时将氧化锌先于其他小料加入, 能够使氧化锌粒子微细化, 但效果不明显; 采用一段母炼法混炼, 能大幅度减小氧化锌粒径, 改善硫化胶的综合性能。

关键词: 混炼工艺; 氧化锌; 粒子; 聚集体; 微细化; 天然橡胶

中图分类号: TQ330.6⁺3; TQ332.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)08-0619-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0619

氧化锌作为通用类橡胶硫磺硫化活性剂, 在橡胶行业得到广泛应用, 其中在轮胎行业中的用量占到氧化锌总用量的60%左右。近年来, 为了满足环保要求, 达到轮胎锌减量目的, 人们开始研究用纳米氧化锌代替普通氧化锌^[1]; 由于纳米氧化锌粒子在胶料中易团聚, 难以均匀分散, 需进行表面改性以提高其分散均匀性及作用效率^[2-4]。张钊等^[5]在天然橡胶中以植活式纳米氧化锌代替普通氧化锌, 可在保证胶料性能的前提下减小锌含量。张刚刚等^[6]分析了目前用非含锌化合物替代氧化锌的研究进展, 指出开发低成本、高效率新型低锌/无锌硫化活性剂是未来的研究方向。

目前我国轮胎工业仍以普通氧化锌为主, 普通氧化锌粒子尺寸大, 残留的微米级氧化锌粒子由于应力集中易引发胶料疲劳破坏, 大幅缩短轮胎的使用寿命^[7]。在新品种氧化锌和低锌配合技术尚未成熟前, 仍有必要对普通氧化锌的有效利用技术进行研究。本工作首先对两个轮胎厂在用的普通氧化锌样品粒子形貌进行分析, 然后用于天然橡胶(NR)胶料中并优化混炼工艺, 增强混炼过程对胶料的剪切作用, 考察两种氧化锌粒子在

混炼过程中的微细化作用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR5, 西双版纳景阳橡胶有限责任公司产品; 炭黑N326, 上海卡博特化工有限公司产品; 1[#]和2[#]氧化锌, 轮胎企业提供样品; 防老剂4020、硫磺和促进剂TBBS等, 市售品。

1.2 试验配方

参考全钢载重子午线轮胎带束层胶配方特点, 试验配方生胶采用NR、硫化体系采用高硫和高氧化锌配合, 具体配方如下: NR 100, 炭黑N326 55, 防老剂4020 2, 硫磺 3.5, 促进剂TBBS 1.25, 氧化锌(变品种) 8。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175-BL型双辊开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 深圳佳鑫电子有限公司产品; HD-10型橡胶厚度计, 上海化工机械四厂产品; GT-GS-MB型邵氏硬度计, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; Z005型万能电子拉力试验机, 德国Zwick/Roell公司产品; MZ-

作者简介: 徐胜凯(1994—), 男, 山东潍坊人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事橡胶材料结构与性能的研究。

*通信联系人(sunxuehong@qust.edu.cn)

4003B型橡胶立式疲劳试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;401A型老化试验箱,上海实验仪器总厂产品;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品。

1.4 试样制备

先将NR在开炼机上塑炼,薄通15次下片,塑

炼胶停放待用。密炼机混炼采用4种工艺(见表1),混炼结束后排胶到开炼机上加硫黄和促进剂,薄通后下片,混炼胶停放。胶料硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{100}$ 。

1.5 测试分析

(1)硫化特性和物理性能均按照相应国家标

表1 混炼工艺

常规工艺		工艺一		工艺二		工艺三	
时间/s	操作	时间/s	操作	时间/s	操作	时间/s	操作
0	加入塑炼NR	0	加入塑炼NR	0	加入塑炼NR和氧化锌	0	加入氧化锌、防老剂、炭黑
60	加入氧化锌、防老剂和约50%炭黑	60	加入氧化锌	140	加入防老剂和约50%炭黑	300	和约60%的塑炼NR
240	加入剩余炭黑	140	加入防老剂和约50%炭黑	240	加入剩余炭黑	420	加入剩余塑炼NR
420	排胶(121℃)	240	加入剩余炭黑	420	排胶(140℃)		排胶(145℃)
		420	排胶(140℃)				

准进行测试。

(2)热空气老化性能按照GB/T 3512—2014测试,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 。

(3)拉伸疲劳寿命按GB/T 1688—2008测试,采用2型试样,应变为100%,频率为 $300\text{次}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4)SEM分析氧化锌的粒子形态,采用乙醇作分散介质,将氧化锌分散液超声波分散30 min,取适量分散液滴加到铝箔上,乙醇完全挥发后,氧化

锌粒子镀金处理;分析硫化胶中氧化锌分散状态,对拉伸断裂试样表面进行镀金处理。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌的粒子形态及其在硫化胶中的分散状态

2.1.1 粒子形态

两种氧化锌粒子的形态如图1所示。

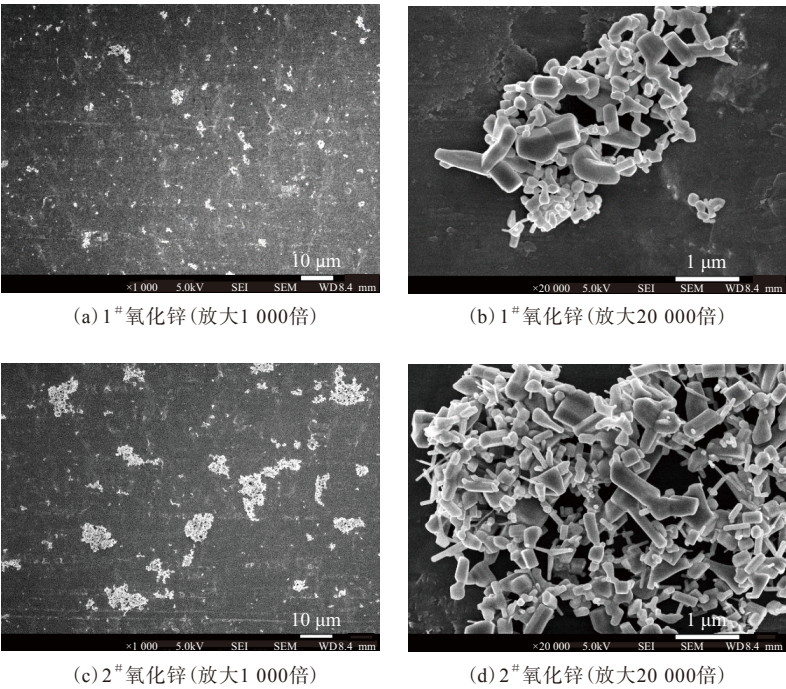


图1 氧化锌粒子形态的SEM照片

由图1(a)和(c)可以看出,2[#]氧化锌的粒径远大于1[#]氧化锌,1[#]氧化锌的最大粒径不超过10 μm,而2[#]氧化锌的最大粒径超过10 μm,且大粒径粒子较多。由图1(b)和(d)可以看出,粒径较大的粒子是由氧化锌原始粒子聚集而成,粒子之间形成一定的融合;聚集结构在超声波作用下可以保持稳定,但这些聚集结构在混炼过程中如果打不开,会影响氧化锌的分散均匀性及作用效率。

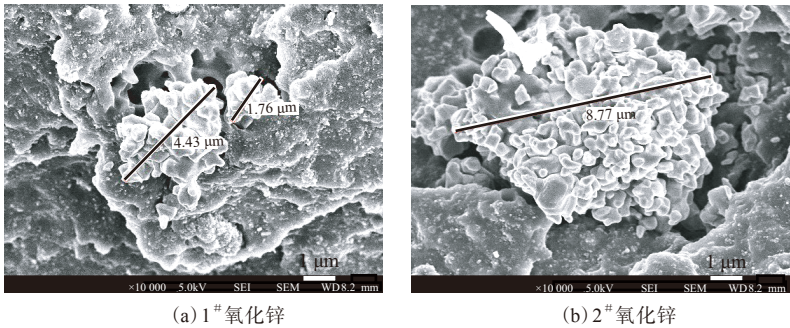


图2 常规混炼工艺硫化胶中氧化锌分散状态的SEM照片

滑,颗粒内部空隙被橡胶填充。

另外,图2中1[#]氧化锌和2[#]氧化锌的最大粒径分别为4.43和8.77 μm,氧化锌聚集体表面与橡胶没有产生强结合,因此硫化胶受力初期残留的氧化锌粒子由于应力集中即与橡胶基体脱离引发初始破坏,降低了硫化胶的强度。由此可知,在混炼过程中打破氧化锌原始粒子之间的聚集,减小氧化锌的粒子尺寸,提高氧化锌的分散均匀性和反应效率,能够提高橡胶硫化胶的性能。

2.2 混炼工艺对胶料性能的影响

本试验考察了3种优化混炼工艺对胶料性能

2.1.2 在硫化胶中的分散状态

为了考察氧化锌粒子聚集而形成的聚集结构在混炼工艺中能否被打破,用SEM分析常规混炼工艺制备的硫化胶中氧化锌分散状态,结果如图2所示。

由图2可以看出,经过密炼机转子剪切混炼之后,添加1[#]和2[#]氧化锌的硫化胶中氧化锌聚集体均未被打破,但粒子尺寸略有减小,且表面棱角变圆

的影响,如表2所示。

根据表2可知:工艺一和工艺二只是氧化锌加入顺序不同,两种工艺所得胶料的性能相差不大;工艺三属于一段母炼法^[8],混炼工艺改变较大,性能也有明显差异,主要表现在混炼胶的 $F_{\max}-F_L$ 降低, t_{100} 缩短,硫化胶的硬度、撕裂强度和老化后拉伸强度保持率较低,这与母炼法胶料受到的剪切力大、排胶温度高有关,但工艺三所得硫化胶的疲劳寿命明显长于其他两种工艺,可能与强剪切作用下胶料的分散均匀性高有关。

对比不同混炼工艺两种氧化锌胶料的性能可

表2 混炼工艺对不同氧化锌胶料性能的影响

项 目	试样编号					
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2
硫化仪数据(150℃)						
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	24.51	24.03	23.91	24.4	21.45	20.38
t_{100}/min	12.79	12.41	12.13	12.11	11.02	10.77
邵尔A型硬度/度	81	79	80	81	78	77
300%定伸应力/MPa	19.6	19.5	19.8	19.5	21.1	20.7
拉伸强度/MPa	25.9	26.9	26.7	27.0	28.5	27.7
拉伸伸长率/%	403	422	402	420	418	438
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	72	74	75	74	67	64
拉伸疲劳寿命/万次	5.47	4.88	5.58	4.54	7.50	6.60
老化后拉伸强度保持率/%	76	74	74	63	66	53

注:试样编号前面数字表示混炼工艺编号,后面数字表示氧化锌样品编号,如试样1-2为采用工艺一制备的2[#]氧化锌胶料。

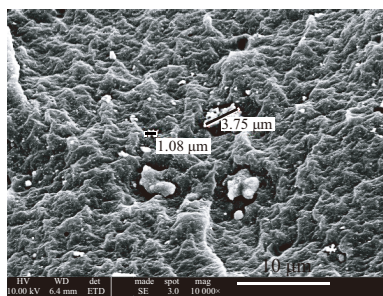
知,相同混炼工艺下,1[#]氧化锌胶料的综合性能均高于2[#]氧化锌胶料,这与1[#]氧化锌粒子尺寸小且易分散有关。

2.3 混炼工艺对氧化锌粒子微细化的作用

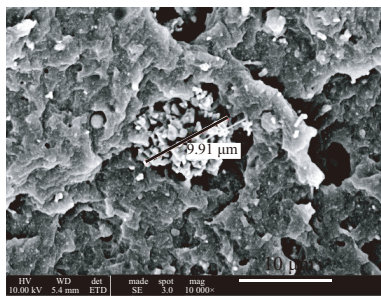
为了考察优化工艺对氧化锌粒子微细化的作用,对硫化胶的拉伸断面进行SEM观察,并采用

Image Pro Plus软件测试了观察范围内最大的氧化锌粒径,结果如图3所示。

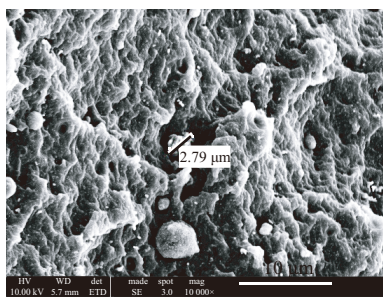
从图3可以得出,3种优化混炼工艺对氧化锌粒子微细化作用由强到弱的顺序是工艺三、工艺二、工艺一,与工艺一相比,工艺三所得硫化胶中两种氧化锌的最大粒径均大幅减小。



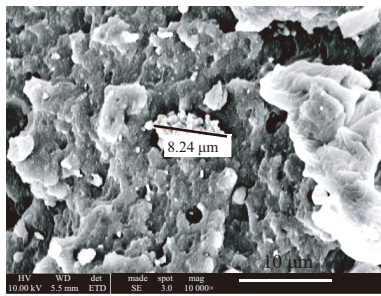
(a) 试样1-1 (氧化锌最大粒径为3.75 μm)



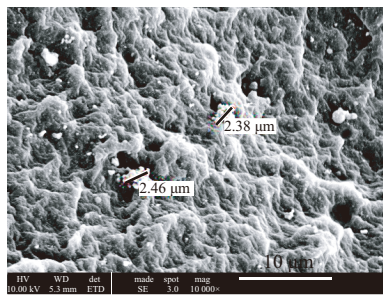
(b) 试样1-2 (氧化锌最大粒径为9.91 μm)



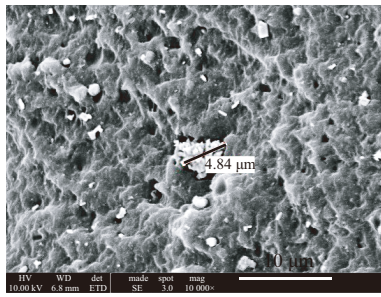
(c) 试样2-1 (氧化锌最大粒径为2.79 μm)



(d) 试样2-2 (氧化锌最大粒径为8.24 μm)



(e) 试样3-1 (氧化锌最大粒径为2.46 μm)



(f) 试样3-2 (氧化锌最大粒径为4.84 μm)

图3 硫化胶拉伸断面的SEM照片

由图3还能看出,工艺三虽然能够大幅度减小氧化锌粒径,但硫化胶中氧化锌粒径仍处于微米级,粒子尺寸大,在橡胶制品使用过程中残留的微米级氧化锌粒子为潜在缺陷,容易引发橡胶制品早期破坏。因此建议橡胶制品制备时,尽量选用原始粒径小或者聚集体容易被打破的氧化锌,并采用合适的混炼工艺以提高氧化锌分散性和反应

效率,减小氧化锌用量和残留氧化锌粒子尺寸,从而提高橡胶制品性能及降低对环境的锌污染。

3 结论

(1) 普通氧化锌粒径分布较宽,粒子之间相互聚集成聚集体,不同氧化锌产品的聚集体粒子尺寸相差较大。

(2) 氧化锌粒子在普通混炼过程中很难被打开, 残留的氧化锌粒子易产生应力集中而导致硫化胶强度降低。

(3) 胶料混炼时提前加入氧化锌, 能够加强对氧化锌粒子的微细化作用, 但效果较弱。

(4) 一段母炼法混炼对氧化锌粒子的微细化作用明显, 硫化胶具有良好的耐疲劳性能, 但混炼过程能耗较高。

参考文献:

- [1] Hernandez M, Ezquerro T A, Verdejo R, et al. Role of Vulcanizing Additives on the Segmental Dynamics of Natural Rubber[J]. Macromolecules. 2012, 45 (2): 1070-1075.
- [2] 杨森, 邓力, 陈月辉, 等. 原位表面改性纳米氧化锌对NR胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (1): 34-37.
- [3] 李雪玉, 张佳, 张宏泽, 等. 氧化锌预分散母胶粒对NR/BR体系胎面胶性能的影响[J]. 弹性体, 2016, 26 (2): 18-22.
- [4] 吴明生, 张磊, 周广斌. 纳米氧化锌在胎面胶中的减量应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9 (10): 16-18.
- [5] 张钊, 戴陈兵, 卢咏来. 植活式纳米氧化锌在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (4): 213-218.
- [6] 张刚刚, 赵素合, 张立群. 橡胶硫磺硫化体系低锌/无锌技术研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (8): 503-508.
- [7] 孙学红, 程鹏飞, 徐胜凯, 等. 全钢载重子午线轮胎带束层胶料损坏原因分析及配方优化[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (2): 186-189.
- [8] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 344-345.

收稿日期: 2019-02-19

Effect of Mixing Process on Micronization of ZnO Particles in NR Compound

XU Shengkai, GAO Jianwen, CHENG Pengfei, ZHOU Mingming, SHAO Mingchen, SUN Xuehong

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

Abstract: The particle morphology of two kinds of conventional ZnO sample was analyzed, and the effect of optimized mixing process on the micronization of these two kinds of ZnO particles in natural rubber (NR) compound was investigated. The results showed that the aggregate size of 2[#] ZnO was obviously larger than that of 1[#] ZnO. The aggregates of ZnO particles could be broken down by improvement of mixing process. It was found that when ZnO was added prior to other additives, some of the particle aggregates were broken apart, but the result was not satisfactory. With single stage masterbatch mixing process, the ZnO particle size in the rubber compound was significantly decreased, and the properties of the vulcanizates were improved.

Key words: mixing process; ZnO; particle; aggregate; micronization; NR

印度尼西亚生胶业绩有望回升 印度尼西亚橡胶业协会(Gapkindo)近日发布预测, 得益于包括印度尼西亚在内的3个主要生胶(天然橡胶)生产国政府对出口和国内供给的重视以及相关政策的实施, 加之生胶国际价格攀升, 印度尼西亚国内的生胶产业业绩有望回升。

由印度尼西亚、泰国、马来西亚组成的国际3方橡胶理事会(ITRC)此前就削减生胶出口达成一致。他们约定, 在2019年4月1日至7月31日期间, 总计削减生胶出口24万t。该协议正起到积极效果。Gapkindo指出, 2018年12月的生胶国际价格为每千克1.2美元, 现在上升到1.5美元多。该

协会主席Moenarji预计, 2019年7月31日之前, 生胶的国际价格每千克有可能涨至1.7美元。

此外, Moenarji主席表示, 由于政府已提出扩大生胶国内供给的方针, 生胶国际价格有望进一步上升, 因此生胶产业有望摆脱此前过于依赖出口的局面。

印度尼西亚从事农场研究与开发的机构RPN称, 印度尼西亚国内生胶年产量为360万t, 其国内供给量为60万t, 仅占17%。相比之下, 马来西亚生胶年产量的40%用于国内供给。

(摘自《中国化工报》, 2019-05-09)