

阻尼赋予剂对丁苯橡胶/再生橡胶并用胶性能的影响

张文涛,郭明明,谢红杰

(风神轮胎股份有限公司,河南 焦作 454003)

摘要:研究阻尼赋予剂[铅钛酸铅压电陶瓷(PZT)、石墨、氧化锌晶须]对丁苯橡胶/再生橡胶并用胶性能的影响,胶料阻尼性能在振动仿真试验机上测试。结果表明:当振动频率为10 Hz时,胶料的阻尼性能稳定;随着振动时间延长,添加不同阻尼赋予剂的胶料阻尼性能均有不同程度降低;添加阻尼赋予剂的胶料阻尼性能、加工安全性能和物理性能均有所提高;PZT胶料的阻尼性能最好,PZT的用量以3份为宜。

关键词:丁苯橡胶;再生橡胶;阻尼赋予剂;阻尼性能;铅钛酸铅压电陶瓷;石墨;氧化锌晶须

中图分类号:TQ336.4⁺2;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)05-28-05

阻尼材料可以吸收振动机械能,并将其转化为热能或其他形式能量而耗散掉,从而起到减震作用。聚合物基阻尼材料比高阻尼合金的阻尼性能高1—2个数量级^[1-3],因此聚合物基阻尼材料已成为阻尼材料的研究方向。

聚合物基阻尼材料是利用聚合物的动态粘弹性能来吸收振动机械能。根据聚合物的动态力学松弛原理,当聚合物与振动物体接触时,聚合物的分子链运动、内摩擦力以及大分子链间物理键的不断破坏与再生,必然会吸收一定量的振动能量,使之变成热能,从而使振动受到阻尼作用^[4-7]。

填料作为一种阻尼赋予剂,会对橡胶分子链内摩擦力产生影响,从而影响橡胶的阻尼性能。一方面,填料填充在橡胶分子链段之间的空隙中,使分子链段运动空间减小,从而减少能量损耗,提高阻尼性能;另一方面,在发生玻璃化转变的区域,填料-聚合物及填料-填料之间均存在内摩擦力,且内摩擦力随分子运动加剧而增大,从而消耗更多能量,使阻尼性能提高^[8-12]。

本工作以丁苯橡胶(SBR)/再生橡胶并用胶为主体材料,考察不同阻尼赋予剂[铅钛酸铅压电陶瓷(PZT)、石墨、氧化锌晶须]对胶料阻尼性能、加工安全性能和物理性能的影响,为高性能阻尼材料的开发提供思路。

作者简介:张文涛(1985—),男,河南焦作人,风神轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事轮胎设计和工艺管理工作。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1502,中国石化北京燕山石化公司产品;再生橡胶,青岛华海环保有限公司产品;炭黑N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;PZT,淄博宇海电子陶瓷有限公司产品;石墨,介休市巨源炭素有限公司产品;四角状氧化锌晶须,成都交大晶宇科技有限公司产品。

1.2 配方

SBR 70,再生橡胶 30,炭黑N330 45,轻质碳酸钙 8,硬脂酸 1,氧化锌 5,阻尼赋予剂(变品种) 变量,增容剂 15,古马隆树脂 5,防老剂4010NA 1,防护蜡 2,硫黄 2,促进剂DM 0.4,促进剂CZ 0.8,防焦剂CTP 0.4。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和XLB-E型平板硫化机,青岛环球集团股份有限公司产品;GT-M2000型无转子硫化仪,台湾高铁科技股份有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,营口市材料试验机有限公司产品;RGL-30A型橡胶拉伸试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司产品;VS-2001型振动仿真试验机,台湾晔中科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼在开炼机上进行。SBR和再生橡胶→塑炼→补强填充剂→阻尼赋予剂→小料→硫黄、促进剂和防焦剂→打卷→薄通→下片。

1.5 性能测试

用VS-2001型振动仿真试验机测试胶料的阻尼性能。

胶料其他性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 振动频率对胶料阻尼性能的影响

振动频率对胶料(添加3份PTZ)振动损耗因子($\tan\delta$)的影响见图1。一般来说,胶料的 $\tan\delta$ 越大,阻尼性能越好; $\tan\delta$ 越小,阻尼性能越差; $\tan\delta$ 波动越小,阻尼性能越稳定。从图1可以看出,随着振动时间延长,胶料的 $\tan\delta$ 总体减小,阻尼性能下降,这可能是出现了振动疲劳或者共振的缘故。当振动频率为10 Hz时,胶料的 $\tan\delta$ 波动最小,阻尼性能最稳定,这是由于当振动频率较小时,交变外力变化慢,橡胶分子跟随交变外力的变化而轻微运动,由此产生能量损耗较大,胶料处于亚高弹态;当振动频率较大时,交变外力变化快,橡胶分子跟不上交变外力的变化而运动不足,能量损耗很小,胶料处于玻璃态;只有当频率适中时,交变外力的变化适中,橡胶分子跟随交变外力的变化而适度运动,胶料表现出明显的高弹态。因此本工作选择10 Hz作为胶料阻尼性能的测试频率。

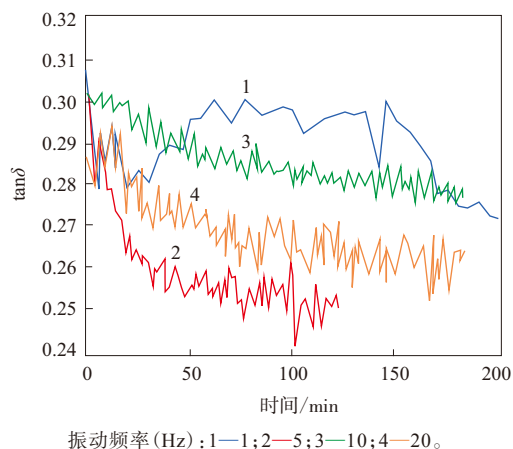


图1 振动频率对胶料 $\tan\delta$ 的影响

2.2 PZT用量对胶料性能的影响

2.2.1 阻尼性能

PZT用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响见图2。从图2可以看出,随着振动时间延长,4种胶料的 $\tan\delta$ 呈减小趋势,说明胶料阻尼性能降低,这是由于内部生热使分子间摩擦变小,也是老化的一种表现。与

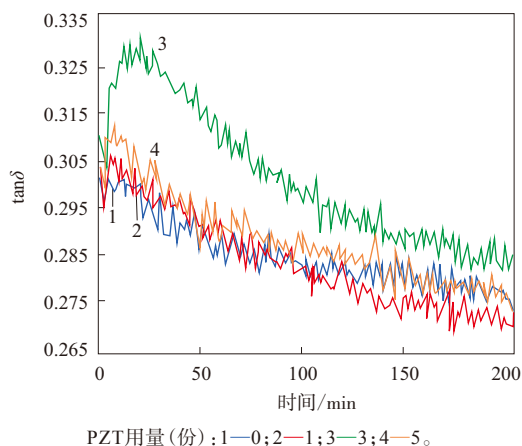


图2 PZT用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响

未添加PZT的胶料相比,添加PZT的胶料 $\tan\delta$ 总体增大;随着PZT用量增大,胶料的 $\tan\delta$ 先增大后减小,其中添加3份PZT的胶料 $\tan\delta$ 最大,阻尼性能最好。这是由于PZT作为一种压电性材料,增加橡胶分子间内摩擦力的同时也将部分机械能转化为电能消耗掉,从而提高胶料的阻尼性能;但PZT用量过大时,会填充橡胶分子链段之间的空隙,降低胶料阻尼性能。

PZT用量对胶料振动应力应变滞后圈的影响见图3。一般来说,应力应变滞后圈面积越大,胶料的阻尼性能越好;应力应变滞后圈面积越小,胶料的阻尼性能越差。从图3可以看出:与未添加PZT的胶料相比,添加PZT的胶料滞后圈面积明显增大,阻尼性能提高;其中添加3份PZT的胶料滞后圈面积最大,阻尼性能最好,从而验证了图2的结论。

2.2.2 加工安全性能和物理性能

PZT用量对胶料加工安全性能和物理性能的

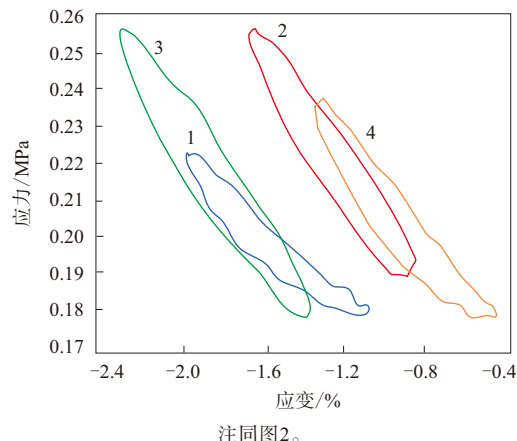


图3 PZT用量对胶料振动应力应变滞后圈的影响

影响见表1。从表1可以看出,随着PZT用量增大,胶料的门尼焦烧时间延长,拉伸强度提高,这说明PZT对提高胶料的加工安全性能和物理性能有利。这可能是由于PZT增强了橡胶分子链间的物理缠结,从而提高了胶料的粘弹性。

表1 PZT用量对胶料加工安全性能和物理性能的影响

项 目	PZT用量/份			
	0	1	3	5
门尼焦烧时间 t_5 (150 °C)/min	15.53	20.29	20.23	21.23
硫化胶性能 (150 °C $\times t_{90}$)				
邵尔A型硬度/度	73	75	77	76
拉伸强度/MPa	14.3	14.9	15.3	15.5

2.3 石墨用量对胶料性能的影响

2.3.1 阻尼性能

石墨用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响见图4。从图4可以看出:随着振动时间延长,4种胶料的 $\tan\delta$ 逐渐减小,说明胶料出现了明显的内磨耗,阻尼性能降低;随着石墨用量增大,胶料的 $\tan\delta$ 总体增大,阻尼性能提高;在试验范围内,添加5份石墨的胶料 $\tan\delta$ 最大,阻尼性能最好。这是由于在橡胶玻璃化转变区域内,石墨-橡胶和石墨-石墨之间均存在内摩擦力,且内摩擦力随分子运动加剧而增大,消耗更多能量,使胶料阻尼性能提高。另一方面,石墨具有平面结构,可增大与橡胶分子链的接触面积,从而增大摩擦力,因此随石墨用量增大,胶料阻尼性能明显提高。

石墨用量对胶料振动应力应变滞后圈的影响见图5。从图5可以看出:与未添加石墨的胶料相比,添加石墨的胶料滞后圈面积明显增大,阻尼性

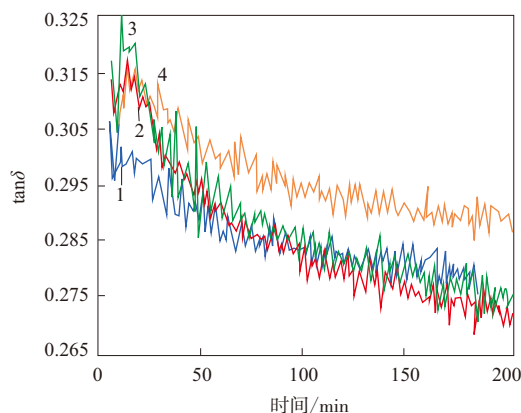
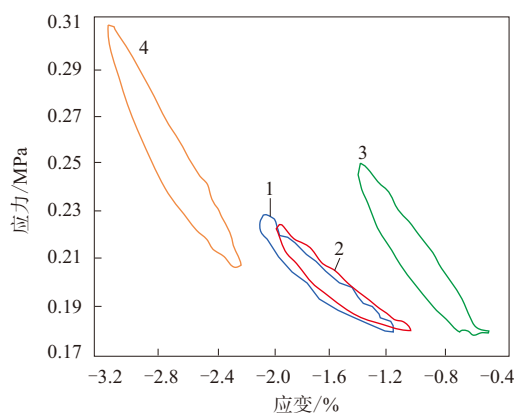


图4 石墨用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响



注同图4。

图5 石墨用量对胶料振动应力应变滞后圈的影响

能提高;随着石墨用量增大,胶料的滞后圈面积增大,其中添加5份石墨的胶料滞后圈面积最大,阻尼性能最好,从而验证了图4结论。

2.3.2 加工安全性能和物理性能

石墨用量对胶料加工安全性能和物理性能的影响见表2。从表2可以看出,随着石墨用量增大,胶料的门尼焦烧时间延长,拉伸强度先提高后降低。这可能是因为石墨增强了橡胶分子链之间的物理摩擦从而提高胶料的粘弹性,但随着石墨用量增大,石墨分子间自由空间减小,橡胶分子链间的摩擦减小,从而使胶料拉伸强度降低。

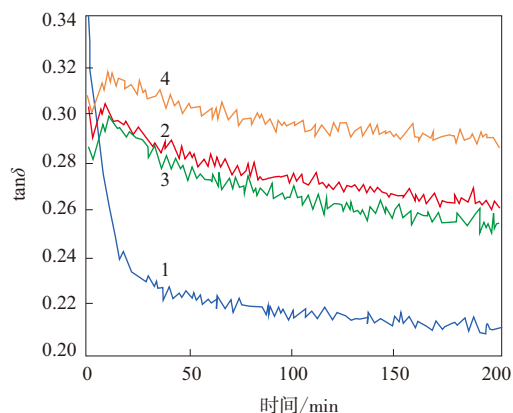
表2 石墨用量对胶料加工安全性能和物理性能的影响

项 目	石墨用量/份			
	0	1	3	5
门尼焦烧时间 t_5 (150 °C)/min	15.53	20.29	20.34	22.11
硫化胶性能 (150 °C $\times t_{90}$)				
邵尔A型硬度/度	73	68	68	68
拉伸强度/MPa	14.3	16.5	14.9	14.7

2.4 氧化锌晶须用量对胶料性能的影响

2.4.1 阻尼性能

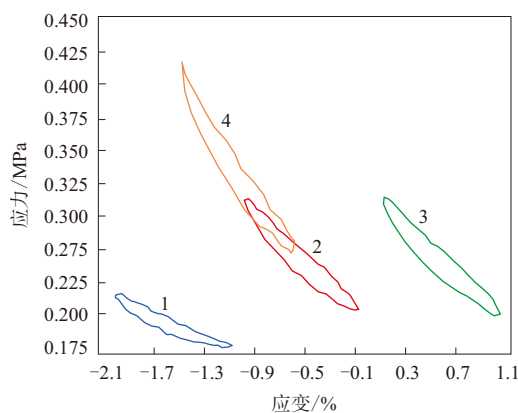
氧化锌晶须用量对胶料 $\tan\delta$ 的影响见图6。从图6可以看出:随着振动时间延长,4种胶料的 $\tan\delta$ 逐渐减小,说明胶料阻尼性能降低;随着氧化锌晶须用量增大,胶料的 $\tan\delta$ 总体增大,阻尼性能提高;在试验范围内,添加5份氧化锌晶须的胶料 $\tan\delta$ 最大,阻尼性能最好。这是由于四角状氧化锌晶须力学性能优异,强度高,耐热性好,氧化锌晶须-橡胶和氧化锌晶须-氧化锌晶须之间产生内摩擦力,损耗较多能量,使胶料阻尼性能提高,这种趋势随着氧化锌晶须用量增大而增强。



氧化锌晶须用量(份): 1—0; 2—1; 3—3; 4—5。

图6 氧化锌晶须用量对胶料振动 $\tan \delta$ 的影响

氧化锌晶须用量对胶料振动应力应变滞后圈的影响见图7。从图7可以看出:与未添加氧化锌晶须的胶料相比,添加氧化锌晶须的胶料滞后圈面积明显增大,阻尼性能提高;随着氧化锌晶须用量增大,胶料的滞后圈面积总体增大,其中添加5份氧化锌晶须的胶料滞后圈面积最大,阻尼性能最好,从而验证了图6结论。



注同图6。

图7 氧化锌晶须用量对胶料振动应力应变滞后圈的影响

2.4.2 加工安全性能和物理性能

氧化锌晶须用量对胶料加工安全性能和物理性能的影响见表3。从表3可以看出,随着氧化锌晶须用量增大,胶料的门尼焦烧时间延长,硬度和拉伸强度先提高后降低。这可能是由于氧化锌晶须增强了橡胶分子链之间的物理摩擦,从而增强了胶料的粘弹性;但随着氧化锌晶须用量增大,氧化锌晶须分子间自由空间减小,使橡胶分子链间的摩擦减小。

表3 氧化锌晶须用量对胶料加工安全性能和物理性能的影响

项 目	氧化锌用量/份			
	0	1	3	5
门尼焦烧时间 t_5 (150 °C)/min	15.53	20.57	21.09	19.14
硫化胶性能 (150 °C $\times$ t_{90})				
邵尔A型硬度/度	74	67	73	73
拉伸强度/MPa	14.2	15.8	15.3	11.8

3 结论

(1) 当振动频率为10 Hz时,胶料阻尼性能稳定,表现出明显的高弹态;随着振动时间延长,添加不同阻尼赋予剂胶料的阻尼性能均有不同程度降低。

(2) 添加阻尼赋予剂的胶料阻尼性能都有所提高。在3种阻尼赋予剂中,PZT胶料的阻尼性能最好。

(3) 随着PZT用量增大,PZT胶料的阻尼性能先提高后降低,PZT用量以3份为宜;随着石墨和氧化锌晶须用量增大,石墨和氧化锌晶须胶料的阻尼性能提高,在试验范围内,石墨和氧化锌晶须用量以5份为宜。

(4) 添加阻尼赋予剂的胶料加工安全性能和物理性能都有不同程度的提高。

(5) 综合来看,添加3份PZT的胶料性能较好。

参考文献:

- [1] 陈永周,姚印华,马广军. 均匀剂A-78对炭黑填充NR胶料性能影响的研究[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(3): 14-16.
- [2] 廉杰,赵素合. 均匀剂HA1和HA2在子午线轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业, 1999, 19(6): 340-346.
- [3] 秦川丽,蔡俊,唐冬雁,等. PU/VERIPN材料阻尼性能的研究[J]. 材料工程, 2003, 4(7): 36-40.
- [4] 钟发春,傅依备,李波. 互传聚合物网络阻尼材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 79(4): 5-8.
- [5] 张忠明,刘宏昭. 材料阻尼及阻尼材料的研究进展[J]. 西安科技大院报, 2001, 32(9): 5-7.
- [6] 王晏研,陈喜荣. 黄光速复合阻尼材料最新研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(10): 13-15.
- [7] 顾健,武高辉. 新型阻尼材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 13-14.
- [8] 刘安华,刘军. 橡胶再生与再生剂的研究现状[J]. 橡胶工业, 2003, 50(7): 441-444.
- [9] White W C. Methods of Devulcan[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 67(2): 559.
- [10] 于清溪. 再生胶与橡胶工业[J]. 中国橡胶, 2002, 18(5): 20-25.
- [11] 孙玉海,盖国胜,张培新. 我国废橡胶资源化利用的现状和发展趋势[J]. 橡胶工业, 2003, 50(12): 760-763.
- [12] 罗宁. 用TMTD/氧化锌对NBR/HDP进行共硫化[J]. 合成橡胶工业, 2001, 14(5): 361.

收稿日期: 2016-12-28

Effect of Damping Agent on Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Recycled Rubber Blend

ZHANG Wentao, GUO Mingming, XIE Hongjie

(Aeolus Tyre Co., Ltd., Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The effect of damping agents, for example, zirconium titanate lead piezoelectric ceramic (PZT), graphite and zinc oxide whisker, on the properties of styrene-butadiene rubber/recycled rubber blend was studied. The damping performance of the compound was tested on a vibration simulation test machine. The results showed that when the vibration frequency was 10 Hz, the damping performance of the compound was stable. With the prolonging of vibration time, the damping performance of the compound with different damping agent was reduced to some extent. With damping agents, the damping performance, processing safety property and physical properties of the compound were improved. It was found that PZT compound possessed the best damping performance and optimized addition level of PZT compound was 3 phr.

Key words: styrene-butadiene rubber; recycled rubber; damping agent; damping performance; lead zirconate titanate piezoelectric ceramics; graphite; zinc oxide whisker

中橡首轮福睿德安全轮胎新品发布会在京举行

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

2017年3月18日,中橡首轮(北京)科技发展有限公司、中橡首轮贸易有限公司在北京举行福睿德抗刺扎、防漏、防爆安全轮胎新品发布会。中国橡胶工业协会原会长鞠洪振、中国化工学会新材料专业委员会理事长于希椿、北京橡胶工业研究院设计院教授级高级工程师陈志宏等行业专家,国内外销售代理商及30余家新闻媒体记者共300多人出席发布会。

发布会现场演示装有福睿德轮胎的车辆辗过数十根直径6 mm、长10 cm的钉板后,轮胎安然无恙;装好轮毂的轮胎在展厅中任由到会人员使用工具将钢钉刺入胎面然后拔出,轮胎不漏气,可正常使用。

据中橡首轮(北京)科技发展有限公司董事长甘军友介绍,公司研发的喷涂式自封防漏安全轮胎自2010年以来,获得防漏气轮胎生产装置、工艺流程、配方等20多个实用新型专利和2个发明专利,在第13届科学家大会上荣获4个大奖,并创下3 000根钢钉刺穿不漏气的世界纪录。2017年3月经科技部认定,产品性能达到了国际先进水平。

喷涂式自封防漏安全轮胎采用的核心技术是向普通轮胎内分批、均匀喷涂一种记忆合成橡胶,

在胎里的胎肩-胎冠-胎肩区域形成一定厚度的防漏保护层。当轮胎被尖锐物扎入时,记忆合成橡胶层瞬间将裂口封住,阻止气体漏出;尖锐物取出后,记忆合成橡胶层自动复位闭合,堵住漏洞,防止漏气,从而有效防止因漏气造成的爆胎。

与喷涂式自封防漏安全轮胎相比,国际上各种品牌的补气保用轮胎多采用胎侧支撑或胎内提供支架的方式为其补气时提供安全行驶功能,配备防漏安全轮胎或补气保用轮胎的汽车不用配备备胎。汽车不携带备胎,可减少车辆整备质量,降低燃油消耗。补气保用轮胎在尖锐物刺扎后会慢慢撒气,即便提供了补气保用功能,也会因低气压行驶而破坏轮胎结构,安全行驶一定距离后需要更换新轮胎。喷涂式自封防漏安全轮胎则可在刺扎后自行封闭破损处,防止漏气,因此刺扎后的轮胎无需更换,仍可正常使用。

喷涂式自封防漏安全轮胎在生产过程中通过调整不同部位记忆合成橡胶的喷涂量,还能有效弥补轮胎自身的动平衡不均匀性,且涂层具有吸噪作用,可使轮胎具有更好的行驶舒适性。

喷涂式自封防漏安全轮胎是我国自有技术,随着此项技术的应用推广,将给驾乘人员行车安全带来有力保障,也将带动车辆更加低碳环保的出行。

(田军涛)