

间接法氧化锌在白炭黑胎面胶中的应用

任会明, 丁雨波, 白浩, 黄大业, 张建军, 俞峰, 王丹灵

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究在以白炭黑为主要填料的半钢子午线轮胎胎面胶中, 间接法氧化锌在不同混炼阶段加入对胶料性能的影响。结果表明: 白炭黑的分散性和硅烷化程度对胶料性能的影响占主导作用; 间接法氧化锌与白炭黑全部一起加入时, 间接法氧化锌会干扰白炭黑的分散和硅烷化程度, 对胶料性能产生不利影响; 间接法氧化锌在终炼时加入可以提升胶料性能。

关键词: 间接法氧化锌; 白炭黑; 半钢子午线轮胎; 胎面胶; 分散性; 硅烷化反应; Payne效应; 动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺3/5; U463.341⁺.4

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)05-0283-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.05.0283



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌在轮胎生产中可以作为活性剂来提高促进剂的活性, 还可以作为硫化促进剂, 以减小促进剂用量、提高硫化效率等。氧化锌还是良好的热容剂和导热剂, 可以提高轮胎热稳定性, 减少轮胎行驶时的热能, 延长轮胎使用寿命。在橡胶中加入氧化锌和硬脂酸, 可以形成锌皂与锌盐, 增大胶料的交联密度, 提高胶料的物理性能^[1-4]。

随着白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的广泛使用, 在以白炭黑为主要填料的橡胶体系中, 氧化锌的加入对白炭黑的分散是否会有干扰, 在胶料生产过程中氧化锌何时加入对胶料性能的影响较大都是人们关注的问题^[5-6]。基于以上背景, 本工作研究间接法氧化锌(以下简称氧化锌)在不同混炼阶段加入对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SVR 3L, 越南产品; 溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号HPR350, 日本JSR株式会社产品; 钕系顺丁橡胶(BR), 牌号BR44, 波兰Synthos公司产品; 炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑Zeosil 1165MP, 索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品; 硅烷偶联剂TESPD, 浙江金

茂橡胶助剂有限公司产品; 氧化锌, 杭州贝兴新型环保材料有限公司产品; 环保油V500, 宁波汉圣化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 15, BR 15, SSBR 70, 炭黑N234 4, 白炭黑 70, 硅烷偶联剂TESPD 4.93, 氧化锌 2, 环保油 20, 其他 12.36。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型1.8 L密炼机, 东莞市世研精密仪器有限公司产品; M200E型门尼粘度仪、GT-2000A型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 25 t平板硫化机, 江苏天惠试验机械有限公司产品; XY-1型橡胶硬度计, 上海德杰仪器设备有限公司产品; TS-2000M型拉力试验机, 深圳高品检测设备有限公司产品; VR-7120型动态热机械分析仪, 耐驰(上海)机械仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料分两段混炼, 均在小密炼机中进行。一段混炼加入橡胶、白炭黑、硅烷偶联剂等; 二段混炼加入促进剂和硫黄等。

为研究氧化锌在何时加入对胶料性能影响较大, 设计3个试验方案。方案A: 将2份氧化锌全部在一段混炼时加入; 方案B: 将氧化锌在一、二段混炼时各加入1份; 方案C: 将2份氧化锌全部在二段混炼时加入, 具体混炼工艺如下。

作者简介: 任会明(1987—), 男, 山西晋中人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事半钢子午线轮胎胎面胶配方的开发工作。

E-mail: 346073153@qq.com

一段混炼密炼机转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 转子冷却进水温度设定为 65°C , 填充因数为0.7。当密炼机温度为 60°C 时, 加入所有橡胶, 30 s时加入填料等其他小料, 压压砣; 密炼机温度上升到 120°C 时提压砣, 清扫后压压砣; 密炼机温度上升到 148°C 后, 调节转子转速及打开小密炼机投料口, 将温度保持在 148°C 左右进行硅烷化反应, 恒温时间持续120 s。恒温结束后, 排胶。

二段混炼密炼机转子转速为 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 转子冷却进水温度设定为 65°C , 填充因数为0.65。当密炼机温度达到 65°C 时, 加入一段混炼胶、硫磺和促进剂等, 压压砣; 密炼机温度上升到 85°C 时提压砣, 清扫后压压砣; 密炼机温度达到 102°C 时排胶。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

不同方案胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表1所示。

表1 不同方案胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	方案A	方案B	方案C
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^\circ\text{C}$]	100	103	97
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^\circ\text{C}$)/min	23.31	22.22	24.51

从表1可以看出, 方案C胶料的门尼粘度最小, 门尼焦烧时间最长。这是由于氧化锌在二段混炼时加入, 使得白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应不受氧化锌的影响, 硅烷化反应程度高, 橡胶与填料的相容性较好, 因此方案C胶料的加工安全性更好。方案A胶料是在一段混炼时加入了所有氧化锌, 虽然对白炭黑硅烷化反应影响较大, 但经过两段混炼后, 氧化锌在橡胶中能达到一个较好的分散状态, 因此方案A胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间介于方案B胶料与方案C胶料之间。可以得出, 白炭黑的硅烷化反应程度对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响大于氧化锌在胶料中的分散程度。与方案A和C胶料相比, 方案B胶料的白炭黑硅烷化反应程度和氧化锌的分散状态都略差, 因此胶料的门尼粘度最大, 门尼焦烧时间最短。

2.2 硫化特性

不同方案胶料的硫化特性如表2所示。

表2 不同方案胶料的硫化特性(160 $^\circ\text{C}$)

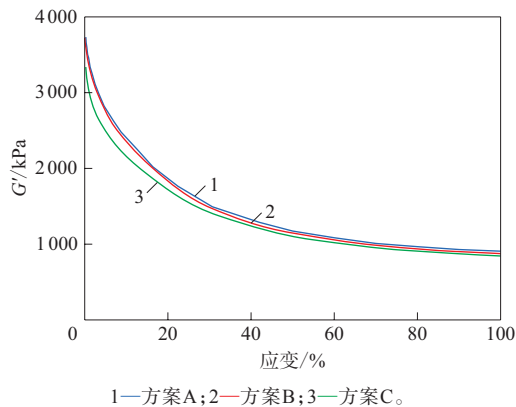
项 目	方案A	方案B	方案C
F_L /(dN $\cdot$ m)	6.28	6.17	6.17
$F_{\max}$ /(dN $\cdot$ m)	31.76	29.46	28.62
t_{10} /min	1.46	2.62	2.85
t_{90} /min	8.82	7.99	9.04

从表2可以看出, 方案C胶料的起硫时间最长, $F_{\max}$ 最小, 这也与氧化锌未影响白炭黑硅烷化反应有关, 使得橡胶与白炭黑的结合更好, 硅烷化反应程度更高。

2.3 Payne效应

通常用Payne效应^[7-8]来表征填料在橡胶中的分散效果, 即胶料从低应变(0.28%)到高应变(100%)的应变扫描结果。本研究测试温度为 65°C , 频率为1.67 Hz, G' 为弹性模量, 以 $\Delta G'$ ($G'_{0.28\%} - G'_{42\%}$)表征Payne效应。

不同方案胶料的 G' -应变曲线如图1所示。



1—方案A; 2—方案B; 3—方案C。

图1 不同方案胶料的 G' -应变曲线

方案A、B和C胶料的 $\Delta G'$ 分别为2 442.79, 2 470.21和2 140.15 kPa。 $\Delta G'$ 越小, 表明填料分散性越好。可以看出, 方案C胶料的Payne效应最低, 反映出氧化锌在二段混炼时加入对白炭黑的分散性及硅烷化影响最小, 方案A和B胶料则显示氧化锌在一段混炼时加入会对白炭黑的分散性及硅烷化产生不利影响。

2.4 物理性能

不同方案硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出, 方案C硫化胶的拉伸强度和

表3 不同方案硫化胶的物理性能

项 目	方案A	方案B	方案C
邵尔A型硬度/度	75	74	72
100%定伸应力/MPa	2.92	2.67	2.61
300%定伸应力/MPa	10.13	8.85	8.70
拉伸强度/MPa	16.42	17.67	18.03
拉断伸长率/%	443	508	520
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	71	75	68
100℃×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	81	78	77
100%定伸应力/MPa	3.79	3.49	3.46
300%定伸应力/MPa	13.42	12.52	11.92
拉伸强度/MPa	17.49	17.19	18.16
拉断伸长率/%	365	393	431
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59	67	58

注:硫化条件为160℃×15 min。

拉断伸长率最大,硬度和撕裂强度最小。可见白炭黑的分散状况对硫化胶物理性能的影响较大,白炭黑分散性越好,胶料的拉伸性能越高,硬度和撕裂强度随着白炭黑的分散性提高而下降,而氧化锌在一段混炼时投入对白炭黑的分散性产生大的制约作用。

2.5 动态力学性能

根据时温等效原理^[9],当频率为20 Hz时,胶料0℃时的损耗因子(tanδ)与轮胎湿地抓着性能相关,其值越大,轮胎的湿地抓着性能越好;60℃时的tanδ值则与轮胎滚动阻力相关,其值越小,轮胎的滚动阻力越低。

不同方案胶料的动态力学性能如表4所示。

表4 不同方案胶料的动态力学性能

项 目	方案A	方案B	方案C
tanδ			
0℃	0.281	0.275	0.300
60℃	0.128	0.130	0.128
tanδ峰值	0.659	0.647	0.683
tanδ峰值对应的温度/℃	-24	-24	-24

从表4可以看出,3个方案胶料的玻璃化温度一致,滚动阻力相当,但方案C胶料的tanδ峰值较大,表明白炭黑在胶料中的分散性较优,同时方案C胶料0℃时的tanδ也较大,表明胶料的湿地抓着性能较优,这可能与胶料的交联密度有关。

2.6 溶胀度

根据交联高聚物在有机溶剂中只能溶胀不能溶解的性质,溶胀度的大小可反映交联程度。测定硫化胶样品在恒温条件下,在选定溶剂中的溶

胀度,可以确定硫化胶的硫化程度^[10]。本工作采用甲苯作为溶剂,在室温下放置24 h后,测定胶料的溶胀度。溶胀度为试样达到溶胀平衡时的质量与未溶胀前的质量之比。

方案A,B和C胶料的溶胀度分别为2.15,2.14和2.22。可以看出,方案C胶料的溶胀度最大,表明胶料的交联密度最低,这与氧化锌全部在二段混炼时加入有关。由于氧化锌的分散较差,降低了其在橡胶中的溶解度,抑制了促进剂的活性,导致胶料的交联密度下降。

3 结论

(1)在以白炭黑为主要填料的胎面胶配方中,白炭黑的分散性和硅烷化程度对胶料性能的影响大于氧化锌分散对胶料性能的影响,即白炭黑的分散性和硅烷化程度占主导作用。

(2)在以白炭黑为主要填料的胎面胶配方中,氧化锌与白炭黑全部一起加入,氧化锌会干扰白炭黑的分散和硅烷化程度,对胶料性能产生不利的影响。

(3)综合所有数据来看,氧化锌在终炼时加入可以提升胶料性能。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997:154.
- [2] 马正先,韩跃新,郑龙熙,等. 纳米氧化锌的应用研究[J]. 化工进展,2002(1):60-62.
- [3] 翟俊学,都昌泽,翟晋葶,等. 湿法氧化锌对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(8):596-601.
- [4] 陈建军,薛彬彬,倪海超,等. 环保型活性氧化锌NC105在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(11):693-697.
- [5] 周胜,庚国新. 硅烷改性白炭黑胎面胶的三段混炼工艺研究[J]. 轮胎研究与开发,2001(2):31-34.
- [6] 陈燕,承齐明,王丹灵. 碱性添加剂对硅烷化反应的影响探究[J]. 橡塑技术与装备,2017,43(13):1-4.
- [7] 方庆红,宋博,高雨,等. 纳米石墨/天然橡胶复合材料的应力软化与动态性能[J]. 复合材料学报,2014(6):1446-1451.
- [8] 王宝金,周宏斌,丁元强,等. 炭黑混炼胶和白炭黑混炼胶的结合橡胶及Payne效应研究[J]. 橡胶科技,2017,15(7):17-23.
- [9] 杨璇,严晓虎,王治流,等. 时温等效原理与线团-球体转变的动力学分析[C]. 全国高分子学术论文集报告会. 郑州:中国化学会,2001.
- [10] 李玉福,徐东鹏. 二氧化硅填料与硅橡胶在热老化时的作用[J]. 高分子通讯,1982(3):183-188.

收稿日期:2021-11-06

Application of Indirect Zinc Oxide in Silica Filled Tread Compound

REN Huiming, DING Yubo, BAI Hao, HUANG Daye, ZHANG Jianjun, YU Feng, WANG Danling

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: In the tread compound of steel-belted radial tire with silica as the main filler, the effects of the addition of indirect zinc oxide at different mixing stages on the properties of the compound were studied. The results showed that the dispersion and silanization degree of silica played a key role on the properties of the compound. When indirect zinc oxide and silica were added together, indirect zinc oxide would interfere with the dispersion and silanization degree of silica and adversely affect the properties of the compound. The addition of indirect zinc oxide in the final mixing stage could improve the properties of the compound.

Key words: indirect zinc oxide; silica; steel-belted radial tire; tread compound; dispersion; silanization reaction; Payne effect; dynamic mechanical property

配套高性能半钢子午线轮胎的开发

近年来,随着人们环保意识的增强,汽车行业成为低碳经济、节能减排重要关注对象之一。伴随着国内外汽车产业的不断发展,国内市场也不断推出新技术、新车型来应对市场的需求和变化,这给半钢子午线轮胎配套带来了发展契机。

国内某车企在开发第3个子品牌时在项目管理及要求上采用通用APQP质量管理体系。本次轮胎开发属于与新车型同步开发,难度较大,山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)积极做好技术和生产规划的准备工作。通过对技术要求和竞品轮胎的研究分析,确定本项目的重点是轮胎的舒适性、操控性能和低滚动阻力性能等。

配套新车型的轮胎规格为205/55R16和215/55R17,玲珑轮胎利用有限元技术模拟分析,开发新花纹,并将合理的结构设计、优化的配方、优质的原材料、科学的工艺管理融为一体,在吸收国内外先进技术的同时,对传统结构设计、生产工艺以及配方和原材料不断进行改进与调整,严格执行设计和生产规范,使得轮胎产品符合安全和环保的要求。

新开发轮胎采用低滚动阻力胶料配方,有效降低了滚动阻力,从而大幅降低了轮胎生热,减少

了油耗和对环境的污染;超耐磨和抗切割胶料的选用保证了轮胎的使用寿命。轮胎在整车NVH性能(噪声、振动与声振粗糙度)上的表现超过客户要求,并通过了欧盟ECE认证。配套轮胎的主要创新点如下:(1)采用新花纹设计,增大花纹块面积,优化模具轮廓,改善花纹饱和度,增大接地面积,提高轮胎的抓着性能,同时降低轮胎行驶过程中的噪声,提高舒适性;(2)采用高用量白炭黑胶料配方,从而降低轮胎的滚动阻力,提升轮胎的抗湿滑性能;(3)应用新材料,减小轮胎质量,降低生产成本;(4)改善结构设计,提高轮胎的操控性能,满足运动驾驶的要求;(5)采用高耐磨、抗切割胶料,达到轮胎实车磨耗40 000 km的要求。

配套轮胎的外观、强度、脱圈阻力、高速性能、耐久性能等满足国家标准要求;电阻和滚动阻力等性能满足车企的特殊要求;主观干/湿地操控性能、主观噪声、干/湿地制动性能等测试项目均通过且被认可,优于或相当于竞品轮胎,达到设计要求。实车磨耗测试和有害物质测试结果分别满足车企和国家标准要求。新开发的高性能半钢子午线轮胎被装配于新车投放市场。

(山东玲珑轮胎股份有限公司 王若茜,孙浩,黄凡,李莉)