

纳米氧化锌对 NR/BR 胎面胶性能的影响

缙月林, 李建宁, 李榆生

(新疆昆仑股份有限公司, 新疆 库尔勒 841011)

摘要: 试验研究纳米氧化锌对不同并用比 NR/BR 并用胶性能的影响及其减量替代间接法氧化锌在载重轮胎胎面胶中的应用。结果表明, 以纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌用于不同并用比 NR/BR 并用胶中, 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长, 且随着 BR 用量的增大, 延迟时间进一步延长; 硫化胶的 300% 定伸应力、拉伸强度和回弹值增大, 二者 300% 定伸应力和拉伸强度的差值随着 NR/BR 并用比的变化而无明显变化, 回弹值的差值随着 BR 用量的增大而增大; 抗撕裂性能和耐疲劳性能下降; 以纳米氧化锌减量 25% 替代间接法氧化锌用于 NR/BR (并用比 60/40) 胎面胶中, 可改善胶料的加工安全性, 降低生热, 提高老化后性能, 成品轮胎的耐久性能有所提高。

关键词: NR; BR; 纳米氧化锌; 胎面胶

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ332; TQ333.2

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2006)09-0542-05

纳米氧化锌具有粒径小、比表面积大、活性高的特点, 在橡胶行业得到越来越广泛的应用。载重斜交轮胎胎面胶的生胶体系大多采用 NR/BR 并用胶, 但 NR/BR 并用比各不相同。本工作研究纳米氧化锌对不同并用比 NR/BR 并用胶性能的影响及其减量替代间接法氧化锌在载重斜交轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1# 标准胶, 云南农垦集团有限责任公司产品; BR, 牌号 9000, 中国石油独山子石化公司产品; 炭黑 N220, 天津海豚炭黑有限公司产品; 纳米氧化锌, 陕西中科纳米材料股份有限公司产品。

1.2 试验配方

NR/BR 100, 炭黑 N220 50, 硬脂酸 3, 防老剂 4020 和 RD 3, 促进剂 NOBS 和硫黄 2.1, 芳烃油 7, 其它 2.5, 氧化锌 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机, 45 t 电热平板硫化机, WGG-2500B 型橡胶电子拉力试验机, C2000E 型无转子硫化仪, 802 型热氧老化箱。

1.4 试样制备

将 NR 在开炼机上塑炼, 停放 2 h 后在开炼机上混炼, 加料顺序为: NR 塑炼胶 + BR → 氧化锌、硬脂酸、防老剂等 → 炭黑 → 芳烃油 → 促进剂、硫黄 → 下片。试样在平板硫化机上硫化。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

纳米氧化锌和间接法氧化锌的理化分析结果见表 1。从表 1 可以看出, 与间接法氧化锌相比, 纳米氧化锌的挥发分、水分和筛余物含量较大, 氧化铜和氧化铅含量稍高, 纯度稍低。两种氧化锌的各项理化分析结果均达到国家标准要求。

2.2 纳米氧化锌对 NR/BR 并用胶性能的影响

2.2.1 硫化特性

纳米氧化锌和间接法氧化锌 (用量均为 4 份) 对 NR/BR 并用胶硫化特性的影响分别如表 2 和 3 所示。

对比表 2 和 3 可以看出, 纳米氧化锌胶料的 M_L 总体略小于 M_H 总体略大于间接法氧化锌胶料。纳米氧化锌胶料的焦烧时间 (t_{10}) 和 t_{90} 均比间接法氧化锌胶料有所延长, 且随着 BR 用量的增大, 二者的差值呈增大趋势。其机理还不十分

表 1 氧化锌的理化分析结果

项 目	实测值		指标 ¹⁾
	纳米氧化锌	间接法氧化锌	
105℃挥发分质量			
分数×10 ²	0.38	0.14	≤0.4
水分质量分数×10 ²	0.15	0.07	≤0.2
盐酸不溶物质量			
分数×10 ²	0.003	0.003	≤0.008
纯度/%	99.52	99.53	≥99.50
氧化铜质量分数×10 ²	0.000 4	0.000 2	≤0.000 4
锰质量分数×10 ²	0	0.000 1	≤0.000 1
金属锌质量分数×10 ²	0	0	0
氧化铅质量分数×10 ²	0.01	0	≤0.05
325 目筛余物质量			
分数×10 ²	0.04	0	≤0.15

注:1)GB/T 3185—1992。

表 2 纳米氧化锌对 NR/BR 并用胶
硫化特性(143℃)的影响

项 目	NR/BR 并用比			
	40/60	60/40	80/20	90/10
M _L /(N·m)	0.64	0.64	0.56	0.58
M _H /(N·m)	1.53	1.55	1.65	1.65
t ₁₀ /min	15.32	12.52	8.92	8.05
t ₉₀ /min	25.88	22.38	18.82	16.52

表 4 纳米氧化锌对 NR/BR 并用胶物理性能的影响

项 目	NR/BR 并用比							
	40/60		60/40		80/20		90/10	
硫化时间(143℃)/min	40	60	40	60	40	60	40	60
邵尔 A 型硬度/度	63	63	65	65	65	65	65	65
300%定伸应力/MPa	8.4	8.6	9.2	10.3	11.1	11.0	11.3	12.1
拉断强度/MPa	20.4	19.0	22.8	22.7	25.2	25.1	26.8	26.2
拉断伸长率/%	520	510	540	520	560	540	570	550
拉断永久变形/%	11	8	15	13	21	17	23	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		135		145		147		155
回弹值/%	49	50	49	49	46	44	44	43
阿克隆磨耗量/cm ³	0.038	0.038	0.036	0.074	0.102	0.121	0.110	0.130
屈挠裂口长度/mm								
初始		1.85		1.82		1.77		1.80
5 万次		21.40		17.71		10.11		8.27
10 万次		22.83		18.73		12.49		10.21
100℃×24 h 热空气老化后								
邵尔 A 型硬度/度	70	70	68	68	69	69	69	69
300%定伸应力/MPa		12.2		12.8	14.1	13.2	14.3	14.2
拉断强度/MPa	16.5	17.9	19.3	20.3	23.4	22.8	24.5	24.2
拉断伸长率/%	360	400	440	440	450	430	460	445
拉断永久变形/%	7	7	10	10	17	17	21	19

胶料,且二者的差值并没有随着 NR/BR 并用比的变化而发生明显变化。硫化时间从 40 min 延

表 3 间接法氧化锌对 NR/BR 并用胶
硫化特性(143℃)的影响

项 目	NR/BR 并用比			
	40/60	60/40	80/20	90/10
M _L /(N·m)	0.66	0.63	0.61	0.58
M _H /(N·m)	1.48	1.55	1.59	1.64
t ₁₀ /min	12.25	10.88	8.82	7.32
t ₉₀ /min	20.22	18.92	15.68	15.35

清楚,可能与 BR 所含的其它化学物质有关。t₁₀和 t₉₀延长是由于纳米氧化锌的粒径小,对促进剂有吸附作用,从而使胶料的硫化速度下降。t₁₀延长对胶料的加工安全性有利,而 t₉₀延长会给制品硫化带来不利影响。这在配方设计时须加以注意,特别是 BR 用量较大时,应适当调整促进剂用量,以避免硫化速度过低而影响轮胎整体硫化速度的匹配。

2.2.2 物理性能

纳米氧化锌和间接法氧化锌(用量均为 4 份)对 NR/BR 并用胶物理性能的影响分别如表 4 和 5 所示。

对比表 4 和 5 可以看出,纳米氧化锌胶料的 300%定伸应力和拉断强度均大于间接法氧化锌

长至 60 min 时,两种氧化锌胶料的拉断强度都下降;BR用量较大时,纳米氧化锌胶料的拉断强度

表 5 间接法氧化锌对 NR/BR 并用胶物理性能的影响

项 目	NR/BR 并用比							
	40/60		60/40		80/20		90/10	
硫化时间(143 ℃)/min	40	60	40	60	40	60	40	60
邵尔 A 型硬度/度	63	63	64	64	63	63	65	65
300%定伸应力/MPa	7.8	8.5	8.6	9.1	10.1	9.8	10.8	10.7
拉断强度/MPa	19.4	18.6	19.3	18.9	22.0	21.3	25.6	24.3
拉断伸长率/%	570	560	600	570	575	570	580	530
拉断永久变形/%	13	11	15	13	19	17	24	19
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		148		155		149		159
回弹值/%	48	49	47	48	45	44	43	43
阿克隆磨耗量/cm ³	0.049	0.065	0.038	0.048	0.103	0.105	0.128	0.119
屈挠裂口长度/mm								
初始		1.85		1.81		1.81		1.79
5 万次		20.08		12.41		9.11		6.88
10 万次		22.48		13.25		10.35		8.44
100 ℃×24 h 热空气老化后								
邵尔 A 型硬度/度	67	67	67	67	65	65	67	67
300%定伸应力/MPa	11.2	10.1	11.0	10.9	11.4	11.9	13.3	13.3
拉断强度/MPa	15.4	17.4	18.1	18.9	20.0	20.3	22.7	22.9
拉断伸长率/%	385	440	430	450	445	470	445	480
拉断永久变形/%	9	9	12	11	17	17	20	19

下降稍大,这可能与其正硫化滞后较大有关;BR 用量较小时,纳米氧化锌胶料的拉断强度下降较小。这也说明纳米氧化锌可提高 NR/BR 并用胶的抗硫化返原性。这是因为纳米氧化锌在硫化过程中生成的单硫键和双硫键较多,因而具有更好的热稳定性,表现出较好的抗硫化返原性。纳米氧化锌胶料的撕裂强度小于间接法氧化锌胶料,且随着 NR 用量的增大而逐渐增大。硫化时间为 40 min 时,纳米氧化锌胶料的耐磨性优于间接法氧化锌胶料,但差距并不大。硫化时间延长至 60 min 后,BR 用量较大时,纳米氧化锌胶料的耐磨性仍优于间接法氧化锌胶料;BR 用量较小时,纳米氧化锌胶料的耐磨性不如间接法氧化锌胶料,因此在使用纳米氧化锌时应避免 NR/BR 胎面胶的过硫化。纳米氧化锌胶料的回弹值总体大于间接法氧化锌胶料,且 BR 用量越大,回弹值的增幅也越大,这有利于降低硫化胶的生热。纳米氧化锌胶料的耐动态疲劳性能不如间接法氧化锌胶料,这一点应引起配方设计人员的注意,在使用纳米氧化锌时对于有耐动态疲劳性能要求的胶料,如轮胎胎侧胶,应注意克服其耐疲劳性能差的缺点。经热空气老化后纳米氧化锌胶料的硬度、300%定伸应力和拉断强度均大于间接法氧化锌胶料。

从以上性能分析中可以明显地看出,以纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌,总体上可以赋予 NR/BR 并用胶更好的物理性能,这也说明纳米氧化锌具有更高的活性,使硫化胶的交联密度增大,特别是在硫化后期生成了较多的单硫键和双硫键。因此相对于等量的间接法氧化锌,在获得相同的物理性能时,纳米氧化锌的用量可以适当减小,从而降低成本。

2.3 纳米氧化锌减量应用试验

通过上述试验可以看出,无论 NR/BR 并用比如何,纳米氧化锌均具有较好的性能,只是在不同并用比 NR/BR 并用胶的具体性能上需要配方设计人员加以把握。下面以我公司采用的 NR/BR 并用比为 60/40 的胎面胶为例进行纳米氧化锌减量应用试验。

2.3.1 小配合试验

胎面胶小配合试验结果见表 6。从表 6 可以看出,与 3[#] 配方胶料相比,1[#] 和 2[#] 配方胶料的 M_L 和 M_H 变化不大,t₁₀ 和 t₉₀ 延长,且随纳米氧化锌用量的减小而逐渐缩短;1[#] 配方胶料的硬度、300%定伸应力和拉断强度增大,拉断伸长率、撕裂强度及耐疲劳性能下降;2[#] 配方胶料的拉断强度、拉断伸长率、撕裂强度、耐磨性及耐疲劳性能下降。因此纳米氧化锌的减量也是有一定限度的。

表 6 小配合试验结果

项 目	配方编号					
	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
纳米氧化锌用量/份	3		2		0	
间接法氧化锌用量/份	0		0		4	
硫化仪数据(143 ℃)						
M _L /(N·m)	0.62		0.60		0.63	
M _H /(N·m)	1.56		1.50		1.56	
t ₁₀ /min	11.38		9.88		8.78	
t ₉₀ /min	20.37		19.02		17.05	
硫化时间(143 ℃)/min	40	60	40	60	40	60
邵尔 A 型硬度/度	65	65	64	64	64	64
300%定伸应力/MPa	9.2	9.5	8.8	9.2	8.1	9.2
拉断强度/MPa	23.2	22.9	21.8	21.5	22.9	22.3
拉断伸长率/%	605	560	580	570	610	590
拉断永久变形/%	19	17	19	18	19	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	149	146	144	135	156	152
回弹值/%	47	47	44	45	46	46
阿克隆磨耗量/cm ³	0.059	0.070	0.089	0.072	0.063	0.048
屈挠裂口长度/mm						
初始	1.91	1.87	1.83	1.79	1.83	1.87
5 万次	7.37	7.98	7.45	7.46	5.89	6.68
10 万次	8.13	8.54	8.20	7.93	6.66	7.14

2.3.2 大配合试验

由于 2[#] 配方胶料的综合物理性能下降较大，只对 1[#] 和 3[#] 配方胶料进行了大配合试验，结果见表 7。从表 7 可以看出，与 3[#] 配方胶料相比，1[#] 配方胶料的 M_L 和 M_H 变化不大，t₁₀ 延长；硫化胶的弹性和老化后性能稍优，撕裂强度、耐磨性及耐疲劳性能略有下降，其它性能基本相当。虽然纳米氧化锌胶料的耐磨性略有下降，但由于纳米氧化锌可提高胶料的弹性，降低胶料生热，在实际使用中对轮胎的耐磨性还是有一定的补偿作用。

2.4 成品试验

以纳米氧化锌等量或减量 25% 替代间接法氧化锌生产 10.00—20 16PR 轮胎，并进行室内耐久性试验，结果见表 8。从表 8 可以看出，以纳米氧化锌等量或减量 25% 替代间接法氧化锌生产的成品轮胎耐久性能有所提高。

3 结论

(1) 以纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌用于不同并用比 NR/BR 并用胶中，胶料的 t₁₀ 和 t₉₀ 延长，且随着 BR 用量的增大，差值增大；硫化胶的 300% 定伸应力、拉断强度和回弹值增大，二

表 7 大配合试验结果

项 目	配方编号			
	1 [#]		3 [#]	
硫化仪数据(143 ℃)				
M _L /(N·m)	0.58		0.61	
M _H /(N·m)	1.55		1.48	
t ₁₀ /min	13.65		11.62	
t ₉₀ /min	24.98		23.48	
硫化时间(143 ℃)/min	40	60	40	60
邵尔 A 型硬度/度	64	65	65	66
300%定伸应力/MPa	7.5	9.1	7.8	8.7
拉断强度/MPa	22.9	22.7	23.3	22.5
拉断伸长率/%	600	590	640	620
拉断永久变形/%	19	17	21	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	133	126	135	128
回弹值/%	45		44	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.089	0.082	0.080	0.070
屈挠裂口增长/mm				
初始	1.91	1.85	1.82	1.87
5 万次	7.92	11.12	7.20	10.11
10 万次	8.44	11.90	7.49	10.69
120 ℃×24 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	72	72	70	70
300%定伸应力/MPa	12.9	13.0	12.4	12.2
拉断强度/MPa	19.1	18.9	18.8	18.7
拉断伸长率/%	435	430	430	440
拉断永久变形/%	12	12	13	13

者300%定伸应力和拉断强度的差值没有随着

表 8 成品轮胎耐久性试验结果

项 目	纳米氧化锌用量/份		4 份间接法
	4	3	氧化锌
累计行驶时间/h	64.82	63.08	62.63
累计行驶里程/km	4 213	4 100	4 071
试验结束时轮胎状况	肩空	肩空	肩空

注:试验速度为 65 km·h⁻¹,轮胎加载方式按 GB/T 4501—1998 执行。

NR/BR 并用比的变化而发生明显变化,回弹值的差值随着BR用量的增大而增大;抗撕裂性能

和耐疲劳性能下降。

(2)以纳米氧化锌减量 25%替代间接法氧化锌用于 NR/BR(并用比 60/40)胎面胶中,胶料的 t_{10} 延长,硫化胶的弹性和老化后性能稍优,撕裂强度、耐磨性及耐疲劳性能略有下降。

(3)以纳米氧化锌等量或减量 25%替代间接法氧化锌生产 10.00—20 16PR 轮胎,成品轮胎的耐久性能有所提高。

收稿日期:2006-04-10

Effect of nanozinc oxide on properties of NR/BR tread

GOU Yue-lin, LI Jian-ning, LI Yu-sheng
(Xinjiang Kunlun Co., Ltd, Kuerle 841011, China)

Abstract: The effect of the nanozinc oxide on the properties of NR/BR blends with different blending ratios and its application in the truck tire tread at less addition level instead of indirect process zinc oxide were experimetally investigated. The results showed that in case of nanozinc oxide at equal addition level, t_{10} and t_{90} of NR/BR blends with different blending ratios extended, and the delay time extended further as the BR proportion increased; the modulus at 300%, tensile strength and resilience of the vulcanizates increased, the increase ranges of the modulus at 300% and tensile strength changed little as the blending ratio of NR/BR blend changed, but the resilience increased as the BR proportion increased; and the tear strength and fatigue resistance decreased; and in case of nanozinc oxide at 25% less addition level in NR/BR (60/40) tread, the processing safety, heat build-up and aging property of blend tread improved, and the enducance of finished tire increased.

Keywords: NR; BR; nanozinc oxide; tread

米其林推迟在印度建厂计划

中图分类号: TQ336.1; U463.341+.6 文献标识码: D
印度《印度橡胶杂志》2006年98期56页报道:

法国米其林集团宣布将推迟在印度建立生产厂的计划,直至印度提高载重轮胎的子午化率。

2004 年米其林与印度阿波罗轮胎公司签订了成立一家合资公司的协议,而且获得了阿波罗公司 14% 的股份。两家公司计划在普纳一家厂内为印度市场生产载重子午线轮胎,但是 2005 年取消了这项计划,原因是印度载重轮胎子午化步伐太慢。在印度载重替换胎市场每月 110 万条的需求量中,子午线轮胎占的比例不到 1%。在两

家公司取消该计划时,米其林保留了建厂的土地,希望能成为印度轿车替换胎市场的一个重要角色。

米其林还宣布推出米其林节能型轮胎 Energy XMI,这种轮胎是用白炭黑补强胶料制造的。白炭黑胶料有助于降低滚动阻力,减小耗油量,改善湿滑性能和干路面上的行驶性能。它还有助于取代炭黑这种化石燃料的衍生物。

在印度建立载重子午线轮胎生产厂之前,米其林将从中国和泰国进口轮胎,该公司在中泰两国有多家轮胎厂。它目前每月约为印度进口 5 000 条载重子午线轮胎。

(涂学忠摘译)