

纳米氧化锌在斜交轮胎胎面胶中的应用

张 帆, 王柱庆

(新疆昆仑工程轮胎有限责任公司, 新疆 库尔勒 841011)

摘要:研究纳米氧化锌在斜交轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中以纳米氧化锌减量 25% 替代普通氧化锌,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长,抗硫化返原性明显提高;硫化胶的邵尔 A 型硬度、300% 定伸应力和拉伸强度增大,耐磨性能略有提高,压缩生热降低;成品轮胎的耐久性能提高,且生产成本降低。

关键词:纳米氧化锌;斜交轮胎;胎面胶;抗硫化返原性

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)07-0427-03

随着轮胎工业的发展,原材料的研究和开发愈来愈广泛,纳米材料也不同程度地被应用于轮胎生产中。纳米氧化锌具有粒径小、比表面积大、活性高的特点,类似于活性氧化锌,可减量替代普通氧化锌,从而达到降低生产成本的目的。本工作主要研究纳米氧化锌在斜交轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,海南农垦总公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;炭黑 N220,新疆塔里木炭黑有限责任公司产品;炭黑 N234,嘉峪关炭黑厂产品;纳米氧化锌,陕西中科纳米氧化锌研究院产品;普通氧化锌,国内某公司产品;促进剂 NOBS,中国石油兰州化学工业公司有机合成厂产品。

1.2 试验配方

基本配方:NR 70, BR 30, 炭黑 N234 20, 炭黑 N220 30, 硬脂酸 3, 防老剂 4010NA 4.5, 软化剂 7, 硫黄 1.8, 促进剂 NOBS 0.8, 其他 5。

1[#] 配方中加入 4 份普通氧化锌;2[#], 3[#] 和 4[#] 配方中分别加入 4, 3 和 2 份纳米氧化锌。

作者简介:张帆(1975—),男,广东兴宁县人,新疆昆仑工程轮胎有限责任公司高级工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计及工艺技术管理工作。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东汕头化工机械厂产品;3 L 密炼机,英国法雷尔公司产品;GK270 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XM-140 型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;50 t 电热平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;WGJ-2500B 型电子拉力机,广西师范大学秀峰电器厂产品;C2000E 型无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;MH-74 型阿克隆磨耗试验机,长沙仪表机床厂产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在 3 L 密炼机中进行,转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、小料→压压砣 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{90 \text{ s}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{90 \text{ s}}$ 排胶(155°C);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂→薄通→混炼均匀后下片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在 GK270 型密炼机中进行,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、小料→压压砣 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{140^\circ\text{C}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{155^\circ\text{C}}$ 提压砣→排胶(165°C);二段混炼在 XM-140 型密炼机中进行,转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣 $\xrightarrow{90 \text{ s}}$ 提压砣→排胶(110°C)。

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

纳米氧化锌的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 纳米氧化锌的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
105 ℃挥发分质量分数×10 ²	0.38	≤0.4
灼烧减量/%	0.15	≤0.2
盐酸不溶物质量分数×10 ²	0.003 1	≤0.08
纯度/%	99.52	≥99.5
氧化铜质量分数×10 ²	0.000 4	≤0.000 4
锰质量分数×10 ²	0	≤0.000 1
锌质量分数×10 ²	0	无
氧化铅质量分数×10 ²	0.01	≤0.05
45 μm 筛余物质量分数×10 ²	0.04	≤0.15

表 2 小配合试验结果

项 目	配方编号											
	1 [#]			2 [#]			3 [#]			4 [#]		
硫化仪数据(143 ℃)												
<i>t</i> ₁₀ /min	8.51			11.05			11.21			10.55		
<i>t</i> ₉₀ /min	16.65			21.05			20.01			18.68		
硫化时间(143 ℃)/min	40	60	80	40	60	80	40	60	80	40	60	80
邵尔 A 型硬度/度	65	66	66	66	67	67	67	67	67	66	66	66
300%定伸应力/MPa	8.8	9.5	8.8	10.0	10.3	10.2	9.9	9.5	10.2	9.6	9.3	9.3
拉伸强度/MPa	23.0	24.0	23.0	23.6	23.7	23.5	24.4	23.1	24.3	22.9	22.5	23.1
拉断伸长率/%	630	630	600	590	570	570	605	560	580	580	570	600
拉断永久变形/%	21	20	19	21	18	16	18	17	15	19	18	17
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	155	152		160	152		140	144		145	136	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.063	0.065		0.066	0.043		0.059	0.048		0.092	0.070	
裂口增长/mm												
初始	1.90	1.97		1.92	1.88		2.00	1.87		1.93	1.98	
5 万次	8.07	8.42		7.41	8.07		6.66	6.67		7.85	8.27	
10 万次	8.71	9.01		8.18	8.72		7.28	7.15		8.83	8.77	

降(硫化时间为 60 min 除外),但在裂口增长后期则提高;以纳米氧化锌减量 2 份替代时,硫化胶的拉伸强度(硫化时间为 60 min 除外)、撕裂强度和耐磨性能下降。

总体来看,加入纳米氧化锌的胶料既具有较好的硫化特性又可保持较好的物理性能,其中以减量 25%的 3# 配方胶料的综合性能最好。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,采用 1# 和 3# 配方进行大配合试验,试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,在正硫化条件下,以纳米氧化锌减量 25%替代普通氧化锌,胶料的抗硫化返

从表 1 可以看出,纳米氧化锌的各项理化性能均符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,以纳米氧化锌等量或减量替代普通氧化锌,胶料的 *t*₁₀ 和 *t*₉₀ 均延长,这是由于纳米氧化锌对促进剂的吸附作用所引起的。

以纳米氧化锌等量替代时,硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力增大,拉断伸长率减小,阿克隆磨耗量基本相当;以纳米氧化锌减量 1 份替代时,硫化胶的邵尔 A 型硬度略有增大,300%定伸应力和拉伸强度基本相当,撕裂强度减小,耐磨性能提高,抗裂口性能在裂口增长初期略有下

原性提高,这是由于纳米氧化锌的粒径小、比表面积大,当其加入 NR 胶料中,在硫化后期更有利于形成更多的单硫交联键,键能高,不易断裂,且具有较好的热稳定性;硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度增大,耐磨性能略有提高,压缩生热降低;其他物理性能与小配合试验结果基本一致。

2.4 成品试验

采用 3# 配方胶料试制 9.00—20 16PR 轮胎,并按 GB/T 4501—2008 进行耐久性试验。试验条件为:额定负荷 2 900 kg,充气压力 880 kPa,试验速度 65 km·h⁻¹,当行驶时间超过47

表 3 大配合试验结果

项 目	配方编号					
	1 [#]			3 [#]		
143 ℃硫化仪数据						
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.57			0.64		
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.24			1.44		
t_{10}/min	10.38			11.61		
t_{90}/min	17.85			20.91		
160 ℃硫化仪数据						
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.58			0.66		
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.41			1.55		
t_{10}/min	3.41			3.45		
t_{90}/min	6.65			7.11		
硫化返原率 ¹⁾ /%	7.23			5.62		
硫化时间(143 ℃)/min	40	60	80	40	60	80
邵尔 A 型硬度/度	64	64	64	65	65	65
300%定伸应力/MPa	9.3	9.5	10.9	11.3	11.1	11.7
拉伸强度/MPa	22.5	20.9	23.1	22.8	22.4	23.5
拉断伸长率/%	610	570	580	570	525	570
拉断永久变形/%	19	14	13	15	13	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	152	152		152	157	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.102	0.096		0.094	0.081	
压缩疲劳试验 ²⁾						
温升/℃	23.3	24.7		22.7	22.8	
永久变形/%	4.7	4.0		3.9	3.1	
裂口增长/mm						
初始	1.85	1.89		1.93	1.85	
5 万次	7.59	9.27		6.83	6.67	
10 万次	8.04	9.95		7.45	7.37	
120 ℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	67	67		69	69	
300%定伸应力/MPa	12.0	12.2		14.5	14.3	
拉伸强度/MPa	20.5	20.6		21.0	21.5	
拉断伸长率/%	500	480		445	460	
拉断永久变形/%	15	14		14	11	

注:1)($M_H-M_{60})/(M_H-M_L) \times 100\%$, M_{60} 为 60 min 时的
转矩;2)冲程 4.5 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。

h 后,每行驶 10 h 增加单胎最大负荷的 10%,试验直至轮胎损坏为止。成品轮胎的耐久性试验结果如表 4 所示。

表 4 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	64.25	60.50
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层
试验结束时胎冠温度/℃	76	78

从表 4 可以看出,试验轮胎的耐久性能优于生产轮胎,且均达到国家标准要求。

2.5 成本分析

纳米氧化锌的出厂价格与目前广泛使用的沉淀法氧化锌基本相当,因此纳米氧化锌减量使用可明显降低混炼胶成本,具有较好的经济效益。

3 结论

- (1)纳米氧化锌与普通氧化锌相比具有粒径小、比表面积大、活性高的特点。
- (2)以纳米氧化锌减量 25%替代普通氧化锌,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长,抗硫化返原性明显提高;硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度增大,撕裂强度基本相当,耐磨性能略有提高,压缩生热降低,抗裂口性能在裂口增长初期较差、裂口增长后期则较优;成品轮胎的耐久性能提高。
- (3)以纳米氧化锌减量使用可降低生产成本。

收稿日期:2014-03-20

Application of Nano Zinc Oxide in Tread Compound of Bias Tire

ZHANG Fan,WANG Zhu-qing

(Xinjiang Kunlun Engineering Tyre Co.,Ltd,Kuerle 841011,China)

Abstract: The application of nano zinc oxide in the tread compound of bias tire was investigated. The results showed that,by using nano zinc oxide in the tread compound at the addition level which was 25% less than the addition level of common zinc oxide,the t_{10} and t_{90} of the compound extended, and the anti-reversion characteristic increased significantly. The Shore A hardness,modulus at 300% elongation and tensile strength of the vulcanizate increased,the wear resistance increased slightly,and the compression heat build-up decreased. The endurance of the finished tire was improved,and the production cost was reduced.

Key words: nano zinc oxide; bias tire; tread compound; anti-reversion characteristic