

纳米氧化锌在工程机械轮胎胎面上层胶和缓冲层胶中的应用

李华峰

(东营市黄海轮胎有限公司, 山东 东营 257336)

摘要:研究纳米氧化锌在工程机械轮胎胎面上层胶和缓冲层胶中的应用。结果表明:采用纳米氧化锌70%替代普通氧化锌,胶料的硫化时间延迟,密度减小;硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和回弹值增大,耐磨性和耐老化性能提高,生热降低;成品轮胎的物理性能和粘合性能提高。

关键词:纳米氧化锌;工程机械轮胎;胎面上层胶;缓冲层胶

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2017)01-0029-04

氧化锌作为橡胶制品硫化体系的必用助剂,其密度大,填充量高,对胶料密度的影响非常大,这对制品使用寿命和能源消耗都不利。纳米氧化锌具有颗粒微小、比表面积大、分散性好、疏松多孔和流动性好等特性,与橡胶的亲合性较好,熔炼时易分散,胶料生热低,拉断变形小,弹性好,有利于改善材料工艺性能和物理性能,可用于制造高速耐磨的橡胶制品,如飞机轮胎、轿车子午线轮胎等。纳米氧化锌的使用量仅为等级氧化锌用量的70%~80%,有利于降低企业的生产成本,而且其在强伸性能、生热及耐老化性能等方面远优于普通氧化锌。

本工作主要研究纳米氧化锌在工程机械轮胎胎面上层胶和缓冲层胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品。丁苯橡胶(SBR),牌号1500;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石化公司产品。炭黑N234,N330和N660,太原三强炭黑有限公司产品。纳米氧化锌,济源市鲁泰纳米材料有限公司产品。

作者简介:李华峰(1982—),男,山东潍坊人,东营市黄海轮胎有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计和工艺管理工作。

1.2 配方

1.2.1 胎面上层胶

1[#]配方(生产配方):NR 70,SBR 30,炭黑N234 52,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂RD/4020/防护蜡 4.5,芳烃油 5,硫黄 1.8,促进剂DTDM/NOBS 1.3。

2[#]试验配方:以4份纳米氧化锌替代5份氧化锌,其他均同1[#]配方。

3[#]试验配方:以3.5份纳米氧化锌替代5份氧化锌,促进剂DTDM/NOBS用量为1.4份,其他均同1[#]配方。

4[#]试验配方:以3份纳米氧化锌替代5份氧化锌,促进剂DTDM/NOBS用量为1.55份,其他均同1[#]配方。

1.2.2 缓冲层胶

5[#]配方(生产配方):NR 80,BR 20,炭黑N330 26,炭黑N660 20,氧化锌 6,硬脂酸 2.5,防老剂4010NA/RD 3.5,芳烃油 6,粘合剂 2,硫黄 2.3,促进剂DTDM/CZ/TMTD 1.13。

6[#]试验配方:以4.8份纳米氧化锌替代6份氧化锌,其他均同5[#]配方。

7[#]试验配方:以4.2份纳米氧化锌替代6份氧化锌,促进剂DTDM/CZ/TMTD用量为1.23份,其他均同5[#]配方。

8[#]试验配方:以3.6份纳米氧化锌替代6份氧化

锌,促进剂DTDM/CZ/TMTD用量为1.4份,其他均同5[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和XLB-400×400型平板硫化机,青岛一鸣机械有限公司产品;F270型和GK255型密炼机,大连华韩密炼机公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TH-8203S型电子式拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;GABOMETER系列橡胶压缩生热试验机,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料分两段在开炼机上进行混炼,一段混炼加料顺序为:生胶→硬脂酸、防老剂、纳米氧化锌等小料→炭黑→芳烃油→薄通下片,停放4 h;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通下片。

大配合试验胶料分两段混炼,一段混炼在F270型密炼机中进行,加料顺序为:生胶→硬脂酸、防老剂、纳米氧化锌等小料→炭黑→芳烃油→排胶下片,停放4 h;二段混炼在GK255型密炼机中进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→排胶下片。

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见表1。

表1 纳米氧化锌的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	微黄色	微黄色
氧化锌质量分数(以干品计)×10 ²	97.14	95~98
盐酸不溶物质量分数×10 ²	0.03	≤0.05
灼烧减量/%	1.58	≤4
筛余物(45 μm)质量分数×10 ²	0	≤0.4
水分质量分数×10 ²	0.15	≤0.7

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

2.2.1 胎面上层胶

胎面上层胶小配合试验结果见表2。

表2 胎面上层胶小配合试验结果

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	56	56	54	54
门尼焦烧时间 t_5 (120 ℃)/min	26.52	26.70	26.75	27.25
硫化仪数据(150 ℃)				
F_L /(dN·m)	1.4	1.3	1.5	1.6
F_{max} /(dN·m)	6.8	7.0	7.2	7.4
t_{10} /min	6.8	6.5	6.7	6.6
t_{90} /min	14.5	14.8	15.0	15.3
密度/(Mg·m ⁻³)	1.134	1.132	1.130	1.128
邵尔A型硬度/度	66	65	66	67
300%定伸应力/MPa	11.5	12.4	12.8	11.0
拉伸强度/MPa	22.0	22.5	22.8	21.5
拉伸伸长率/%	560	560	580	500
拉伸永久变形/%	24	20	20	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	80	82	72
阿克隆磨耗量/cm ³	0.16	0.12	0.12	0.18
回弹值/%	60	64	64	58
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	85	80	80	86
100 ℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	70	69	69	68
300%定伸应力/MPa	14.5	15.2	15.4	15.5
拉伸强度下降率/%	13	12	11	14
拉伸伸长率下降率/%	16	13	14	17
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	66	64	58

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃;硫化条件为143 ℃×40 min。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,随着纳米氧化锌用量的调整,2[#]和3[#]配方胶料的性能较好,硫化速度稍有延迟,密度减小;硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和回弹值增大,生热降低,耐磨性能和耐热老化性能提高,这是由于纳米氧化锌的粒子越细,其表面活性越高,增强了硫化体系的活性,从而有效提高了硫化胶的硫化程度;4[#]配方胶料的整体性能下降。

2.2.2 缓冲层胶

缓冲层胶小配合试验结果见表3。

从表3可以看出:与5[#]配方胶料相比,随着纳米氧化锌用量的调整,6[#]和7[#]配方胶料的性能较好,胶料的焦烧时间稍有延迟,密度减小,硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、回弹值和H抽出力增大,耐老化性能提高;8[#]配方胶料性能下降。

2.3 大配合试验

为进一步验证试验结果,胎面上层胶选用1[#]和3[#]配方,缓冲层胶选用5[#]和7[#]配方进行大配合试验。

表3 缓冲层胶小配合试验结果

项 目	配方编号			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	50	50	50	52
门尼焦烧时间(120 ℃)/min	20.2	20.5	21.1	21.5
硫化仪数据(150 ℃)				
$F_L/(dN \cdot m)$	2.5	2.5	2.5	2.4
$F_{max}/(dN \cdot m)$	11.4	11.6	11.8	12.0
t_{10}/min	5.0	5.2	5.4	5.6
t_{90}/min	9.5	9.8	9.6	10.2
密度/(Mg · m ⁻³)	1.115	1.113	1.112	1.110
邵尔A型硬度/度	62	62	61	62
300%定伸应力/MPa	10.8	12.0	12.2	11.5
拉伸强度/MPa	21.0	22.0	21.5	20.5
拉伸伸长率/%	530	550	525	500
拉断永久变形/%	24	18	18	20
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	80	72	75	80
回弹值/%	60	64	62	58
H抽出力/N	160	180	175	155
100 ℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4	+5	+4
拉伸强度变化率/%	-16	-12	-13	-17
拉伸伸长率变化率/%	-18	-17	-18	-19
H抽出力变化率/%	-13	-11	-11	-13

注:1)同表2注1);硫化条件为135 ℃×40 min。

2.3.1 胎面上层胶

胎面上层胶大配合试验结果见表4。

表4 胎面上层胶大配合试验结果

项 目	3 [#] 配方	1 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	53	55
门尼焦烧时间(120 ℃)/min	24.1	23.1
硫化仪数据(150 ℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	2.5	2.4
$F_{max}/(dN \cdot m)$	11.4	10.8
t_{10}/min	5.4	5.0
t_{90}/min	12.5	12.2
密度/(Mg · m ⁻³)	1.130	1.134
邵尔A型硬度/度	60	60
拉伸强度/MPa	23.5	23.0
300%定伸应力/MPa	11.5	10.5
拉伸伸长率/%	560	540
拉断永久变形/%	16	20
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	68	60
阿克隆磨耗量/cm ³	0.12	0.16
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	70	76
回弹值/%	65	60
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4
拉伸强度变化率/%	-11	-13
拉伸伸长率变化率/%	-13	-15
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	62	58

注:同表2。

从表4可以看出,与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的焦烧时间稍有延迟,密度减小,硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和回弹值增大,生热降低,耐磨性能和耐热老化性能提高。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.3.2 缓冲层胶

缓冲层胶大配合试验结果见表5。

表5 缓冲层胶大配合试验结果

项 目	7 [#] 配方	5 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	48	48
门尼焦烧时间(120 ℃)/min	21.5	20.1
硫化仪数据(150 ℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	2.5	2.4
$F_{max}/(dN \cdot m)$	11.4	10.8
t_{10}/min	5.4	5.0
t_{90}/min	10.5	10.2
邵尔A型硬度/度	62	62
拉伸强度/MPa	21.8	21.0
300%定伸应力/MPa	11.5	10.5
拉伸伸长率/%	560	525
拉断永久变形/%	16	20
H抽出力/N	170	158
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	65	70
回弹值/%	68	62
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4
拉伸强度变化率/%	-11	-13
拉伸伸长率变化率/%	-13	-15
H抽出力变化率/%	-9	-12

注:同表3。

从表5可以看出:与5[#]配方胶料相比,7[#]配方胶料的焦烧时间稍有延迟,密度减小;硫化胶的定伸应力、拉伸强度和回弹值增大,生热降低,H抽出力明显增大,耐老化性能提高,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 工艺性能

(1)混炼胶表面光滑,胶料的韧性好,胶料断面均匀致密,分散良好。

(2)胎面上层胶挤出表面光滑,不破边,断面气孔致密,尺寸稳定;缓冲层胶压延帘布表面光滑平整,附胶均匀。

(3)贴合布筒缓冲帘布自粘性与互粘性都好,成型工艺良好,胎面上层胶与缓冲帘布粘合性能良好。

2.5 成品试验

采用试验配方胶料试制17.5—25规格工程机

械轮胎,并解剖试验轮胎与正常生产轮胎进行帘布层粘合强度和物理性能对比试验,结果见表6和7。

表6 成品轮胎帘布层间的粘合强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$

项 目	试验轮胎	生产轮胎
下层与缓冲层	15.6	12.0
缓冲层与缓冲层	14.5	13.2
缓冲层与外层	14.6	13.6

从表6和7可以看出,试验轮胎的粘合性能和物理性能均优于正常生产轮胎。

采用试验轮胎与正常生产轮胎装车进行路试试验,8个月后正常生产轮胎出现肩空现象,试验轮胎未发现异常,轮胎使用寿命明显延长。

3 结论

在工程机械轮胎胎面上层胶和缓冲层胶中采用纳米氧化锌70%替代普通氧化锌,胶料的硫化时间延迟,密度减小,硫化胶的定伸应力、拉伸强

表7 成品轮胎胎面上层胶的物理性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
邵尔A型硬度/度	66	65
300%定伸应力/MPa	12.6	11.8
拉伸强度/MPa	23.0	22.4
拉断伸长率/%	580	585
拉断永久变形/%	18	20
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	82	78
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.12	0.18
回弹值/%	64	62
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	71	70
300%定伸应力/MPa	13.2	12.8
拉伸强度下降率/%	10.5	12.6
拉断伸长率下降率/%	13	15
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	66	62

度、撕裂强度和回弹值增大,耐磨性能、粘合性能和耐老化性能提高,生热降低;混炼、挤出、压延和成型工艺良好;成品轮胎性能良好,轮胎使用寿命明显延长。

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

Application of Nano Zinc Oxide in Upper Layer Tread Compound and Breaker Ply Compound of Off-The-Road Tire

LI Huaifeng

(Dongying Huanghai Tyre Co., Ltd., Dongying 257336, China)

Abstract: The application of nano zinc oxide in the upper layer tread compound and breaker ply compound of off-the-road tire was investigated. The results showed that, by using nano zinc oxide to replace 70% of ordinary zinc oxide, the curing time of the compound was delayed and the density was reduced. The modulus, tensile strength, tear strength and resilience of the vulcanizate increased, the wear resistance and aging resistance were improved, and the heat build-up decreased. The physical properties and adhesion property of finished tire were improved.

Key words: nano zinc oxide; off-the-road tire; upper layer tread compound; breaker ply compound

一种具有特殊胎侧结构的飞机轮胎

中图分类号:TQ336.1;V226⁺.8 文献标志码:D

由中国化工集团曙光橡胶工业研究设计院有限公司申请的专利(公开号 CN 106004256A, 公开日期 2016-10-12)“一种具有特殊胎侧结构的飞机轮胎”,涉及的飞机轮胎包括胎体第一帘布层和密封层,其特征是:在胎体第一帘布层和密封层之间的等距两侧各设置一块弧面向下的弧形补强

胶片。这种特殊的胎侧结构可以使轮胎胎侧内层帘线变形最大部位远离应力集中区,以避免轮胎在大载荷、全压缩状态下内层帘线由于过度压缩而导致的帘线折断现象,使胎侧内层帘布更有效地承受大载荷下的压缩应力;同时由于胎侧厚度增大,胎侧的刚性和侧向稳定性也进一步增强,在相同气压下能承受更大的压缩载荷,从而提高了轮胎的承载能力和耐疲劳性能。

(本刊编辑部 李静萍)