

## 研究与应用

# 胎面胶中氧化锌用量的研究

吴启明, 杨丽, 车蓉

(贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

**摘要:**调整胎面胶配方中氧化锌的用量,分析其对胶料性能的影响。胎面胶中氧化锌用量一般为1~5份,用量为5份时综合物理性能最佳。为提高胶料导热性能和加工安全性能,氧化锌用量可提高到5~10份。随着氧化锌用量增大,胶料硫化交联度提高,但硫化速率降低,焦烧时间和正硫化时间延长。用量在5份以内时,随着氧化锌用量增加,胶料动态生热下降,超出5份后由于填充效应,生热出现波动。

**关键词:**氧化锌;胎面胶;硫化特性;物理性能;导热性能

在常规橡胶配方中,氧化锌大多作为硫化活化剂,用量为3~5份。使用氧化锌还能够提高胶料的导热性能和动态生热性能。配方人员在设计配方时,大多根据经验选取氧化锌用量3~5份,需要考虑导热性能时选取7~10份,一般不作详细的对比试验。本试验通过调整胎面胶配方中氧化锌用量,并进行实际生产实验,分析其对胶料性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

氧化锌,贵州中江产品矿业发展有限公司产品;其他均为轮胎生产用原材料。

### 1.2 主要仪器与设备

4.3 L密炼机,6寸开炼机,50 t平板硫化机,电子拉力机,抗切割试验机,压缩疲劳升热试验机,硫化仪,门尼粘度仪。

### 1.3 配方

采用我厂生产用胎面胶配方:生胶 100,炭黑 60,氧化锌(变量) 1~8,其他 23。

### 1.4 试样制备

胶料在密炼机内混炼。密炼机侧壁、压砣温度 60 °C,密炼室温度 50 °C。一段混炼转子转速 80 r · min<sup>-1</sup>,二段混炼转子转速 40 r · min<sup>-1</sup>。

一段混炼工艺:生料 → 小料  $\xrightarrow{60\text{ s}}$  炭黑 → 120 °C 提砣 → 140 °C 提砣 → 160 °C 排料。

二段混炼工艺:1/2 一段混炼胶 → 硫黄、促进剂 → 1/2 一段混炼胶 → 80 °C 提砣 → 100 °C 排料。

## 1.5 性能测试

按相应国家标准和我厂内控标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锌理化性能

对氧化锌进行抽样检验,结果见表1。

由表1可以看出,氧化锌理化性能均符合原材料进厂验收标准,检验结果正常。

表1 氧化锌理化性能

项 目	检验值	标准值
105 °C挥发分含量/%	0.1	≤0.4
灼烧减量/%	0.1	≤0.2
氧化锌含量/%	99.5	≥99.5
氧化铅含量/%	0.004	≤0.05
锰的氧化物含量/%	≤0.0001	≤0.0001
氧化铜含量/%	≤0.0004	≤0.0004
筛余物(45 μm)含量/%	0.01	≤0.15

### 2.2 混炼胶性能

不同温度下胶料的门尼焦烧性能和硫化特性随氧化锌用量的变化趋势见图1~3。结果显示,门尼焦烧时间 $t_5$ 及硫化时间 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 均随着氧化锌用量的增大而延长,且温度越低,这种趋势越明显,在高温下,焦烧时间的稍许延长对胶料的加工安全性、流动性都明显有利。由于胎面胶生热较高,通过适当延长焦烧时间可以减少焦烧坏料。

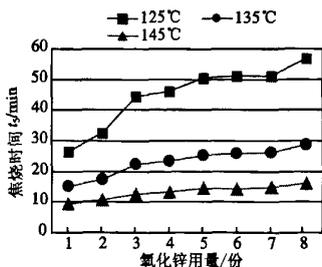


图1 胶料门尼焦烧时间 $t_5$ 随氧化锌用量的变化

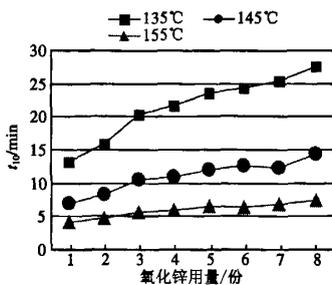


图2 胶料硫化时间 $t_1$ 随氧化锌用量的变化

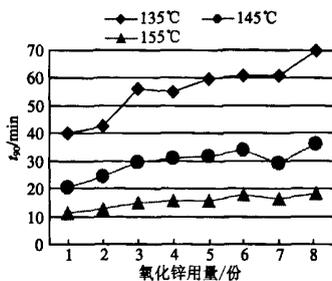


图3 胶料硫化时间 $t_9$ 随氧化锌用量的变化

### 2.3 硫化胶性能

以下硫化胶性能测试试样的硫化条件均为 $145^\circ\text{C} \times 60\text{ min}$ 。

硫化胶老化前后300%定伸应力随氧化锌用量的变化趋势见图4。结果显示,在氧化锌用量为1~5份时,随氧化锌用量增大,300%定伸应力

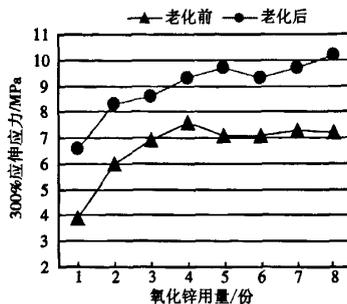


图4 硫化胶老化前后300%定伸应力随氧化锌用量的变化

呈上升趋势,用量5份以上变化幅度较小。

硫化胶老化前后拉伸强度随氧化锌用量的变化趋势见图5,老化前后拉断伸长率随氧化锌用量的变化趋势见图6。结果显示,随氧化锌用量的增大,硫化胶拉伸强度逐步增大,拉断伸长率逐步下降,用量5份以上性能趋于平稳。综合来看,对硫化胶强度性能而言,此胎面胶配方中氧化锌最佳用量在5份左右。

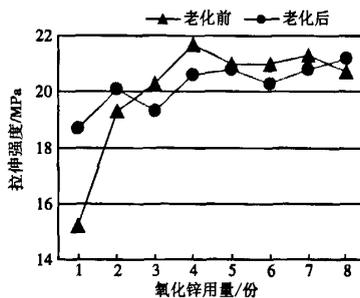


图5 硫化胶老化前后拉伸强度随氧化锌用量的变化

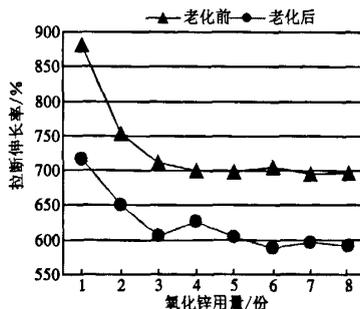


图6 硫化胶老化前后拉断伸长率随氧化锌用量的变化

硫化胶老化前后撕裂强度随氧化锌用量的变化趋势见图7。结果显示,随氧化锌用量增大,硫化胶撕裂强度逐步下降,用量4~5份时达到最

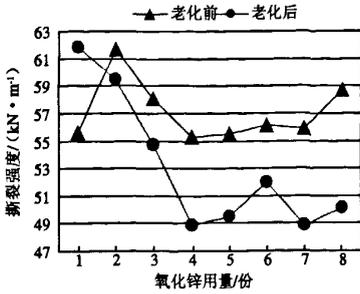


图7 硫化胶老化前后撕裂强度随氧化锌用量的变化低,之后又略有回升。

硫化胶抗切割性能随氧化锌用量的变化趋势见图8。结果显示,氧化锌用量为1~3份时,由于胶料硫化程度不足,随氧化锌用量增大抗切割性能下降,用量5~6份时性能最佳,用量继续增大性能开始下降。由此说明,此胎面胶配方使用5~6份氧化锌时抗切割性能最佳。

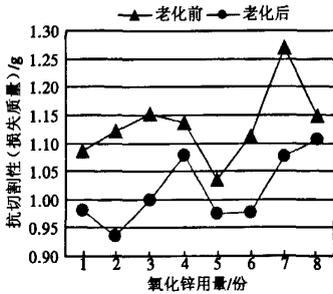


图8 硫化胶老化前后抗切割性随氧化锌用量的变化

硫化胶压缩疲劳温升随氧化锌用量的变化趋势见图9。结果显示,由于使用1份氧化锌的胶料硫化程度明显不足,故在单位质量负荷压缩下变形太大,得不到有效数据。氧化锌用量5份时,胶料压缩疲劳温升最低;用量在2~5份之间时,每增加1份,胶料压缩疲劳温升都有所降低;在

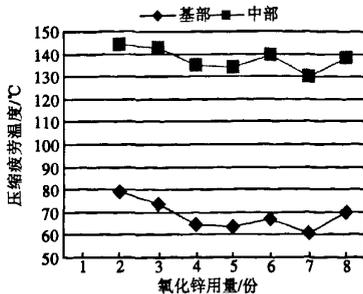


图9 硫化胶压缩疲劳温升随氧化锌用量的变化

3~4份之间有一突变,温差在10℃左右;随着用量再增大,温升有所波动,推断这与填充效应有关。

从导热角度考虑,为将厚壁轮胎中的热量加速导出,国内缓冲胶和胎面下层胶中氧化锌用量大多在7~10份之间,胎体帘布胶中用量大多在5份左右。氧化锌的相对导热系数为168,而天然橡胶为32,硬质炭黑为67。可见,氧化锌的导热系数远远大于其他通用原材料,故从压缩疲劳温升和导热性能综合考虑,氧化锌最佳用量应在5份以上。

### 2.4 生产快检硫化特性

我厂快检站对部分胎面胶实施每天任抽1车在145℃下进行硫化监测,为此将2009年8月胎面胶生产配方中氧化锌用量5份调整至9月用量3份,对快检站随机测试结果进行了统计分析,结果显示,胎面胶硫化特性参数与实验室小配合试验变化规律完全一致。我厂8~9月胎面胶中氧化锌用量调整前后快检站硫化仪检测的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 见表2和图10。

表2 8~9月胎面胶硫化特性快检统计值

项目	均值	标准偏差
$t_{10}/\text{min}$		
8月胶料(5份氧化锌)	12.57	2.37
9月胶料(3份氧化锌)	8.68	0.88
变化值	-3.89	1.49
$t_{90}/\text{min}$		
8月胶料(5份氧化锌)	24.09	1.86
9月胶料(3份氧化锌)	18.93	1.86
变化值	-5.16	0

注:8月份样本数为20个,9月份样本数为23个。

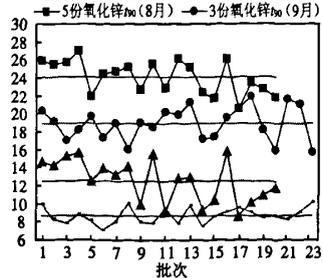


图10 8~9月胎面胶硫化特性快检结果

### 3 结 论

1. 胎面胶中实际起活化作用的氧化锌用量在 1~5 份之间。

2. 氧化锌用量为 5 份时,胎面胶综合物理性能最佳。

3. 在胎面胶配方中,随氧化锌用量增大,硫化交联度提高,硫化速率降低,焦烧时间和正硫化时

间延长,加工安全性能提高。

4. 从提高胶料的导热性能和加工安全性能等方面考虑,在不影响其他性能前提下,氧化锌用量可在 5~10 份之间。

5. 氧化锌用量在 5 份以内时,随用量增大,胎面胶动态生热下降,超出 5 份后,由于填充效应生热出现波动。

## 丁腈橡胶研发重点和创新策略

丁腈橡胶(NBR)品种繁多,应用广泛,近年来全球对 NBR 的消费需求缓慢增长。国内 NBR 装置规模小、原料单耗及能耗高,产量无法满足市场需求,进口仍是平衡市场缺口的主要途径。

### 1 研 发 重 点

NBR 专利申请数量与其它胶种相比低一个数量级,年申请量最多时仅为 60 项。观察发展趋势,国内 NBR 加工应用技术专利申请量从 2003 年开始呈现上升趋势,国外 NBR 专利申请量则在 2000 年形成一个申请高峰之后呈急剧下降态势。

NBR 中国专利申请人主要有中国石油天然气集团公司、拜耳公司和朗盛公司,国外专利申请人则由日本公司独揽。中国石油天然气集体公司在 NBR 新产品开发方面有一定的优势。中石油兰州石化公司在 NBR 的研究与开发方面非常活跃,建成了年产 200 t 粉末 NBR 的中试生产装置,产品可取代进口的粉末 NBR;浸渍用羧基 NBR 胶乳已投放市场;高饱和度氢化 NBR(HNBR)也已开发成功;液体端羟基 NBR 已批量生产。目前 NBR 主要生产国是德国、日本和韩国。外国专利主要申请人有日本 NOK 密封件公司、横滨橡胶公司、住友橡胶工业公司、东洋轮胎橡胶公司、日本瑞翁公司和日本合成橡胶公司等。

国外 NBR 专利主要涉及 NBR/树脂混合物,国内 NBR 专利技术主要集中在耐油或密封件用 NBR、HNBR、粉末 NBR 或液体 NBR 的制备技

术,没有 NBR 核心技术。

国外 NBR 专利技术主要涉及 NBR 应用,申请比例占 33%。其中,日本 NOK 申请量最大,主要是关于 NBR 或 HNBR 和 PVC 的组合物研究;住友橡胶工业公司专利以 NBR 与酚醛树脂的混合物研发为主;横滨橡胶公司则以充气轮胎用橡胶组合物专利为主;NBR 聚合技术只有固特异轮胎橡胶公司有所涉及。

国内外 NBR 技术发展趋势也有所不同。国内 NBR 聚合技术的研究随机性比较大,没有明显的发展规律。国外 NBR 聚合技术专利年均申请量基本保持在 5 项左右,而且 NBR 聚合技术主要集中在羧基 NBR 制备和 NBR 加氢技术方面。

### 2 创 新 策 略

我国 NBR 专利技术主要涉及粉末 NBR、液体 NBR 和 HNBR 制备及 NBR 加工应用等。

从需求来看,粉末 NBR、液体 NBR 和 HNBR 的产量及需求量都不大。因此,国内 NBR 知识产权战略应采用源头创新策略,开发高附加值的 NBR 产品,加强核心技术的研发及专利保护。

改性是 NBR 重要发展方向之一。国外专利有 1/3 是关于 NBR 掺混改性技术的,技术主要涉及 NBR 与合成树脂混合制备各种热塑性弹性体。国内 NBR 企业也应加强 NBR 掺混改性研究,以满足橡胶制品需求,并拓展 NBR 应用领域。

钱伯章