



纳米氧化锌在胎面胶中的减量应用

吴明生, 张 磊, 周广斌

(青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

摘要:研究纳米氧化锌在胎面胶中减量替代普通氧化锌应用。在天然橡胶基本配方胶料中, 纳米氧化锌减量替代普通氧化锌, 对胶料硫化特性略有影响, 但影响不大; 在全钢载重汽车午线轮胎胎面胶配方中, 与添加 5 份普通氧化锌的胶料相比, 添加 3 份纳米氧化锌的胶料密度、压缩永久变形小, 拉伸强度、撕裂强度、定伸应力大, 压缩生热低, 老化后拉伸强度大和耐磨性能好。纳米氧化锌在胎面胶中减量 40% 替代普通氧化锌, 能满足胎面胶性能要求, 还有利于降低原材料成本, 减小胶料中的锌含量。

关键词:纳米氧化锌; 胎面胶; 天然橡胶; 减量替代; 锌含量; 密度; 耐磨性能

氧化锌是橡胶工业中应用非常广泛的硫化活性剂, 在轮胎和橡胶制品胶料中发挥了十分重要的作用。纳米氧化锌粒径小, 比表面积大, 堆积密度小, 透明性好, 具有高活化功能和杀菌作用, 且纳米效应带来补强效果, 在橡胶中具有广阔的应用前景, 目前已在医用橡胶制品、透明橡胶制品、轮胎及工业橡胶制品中得到广泛应用。

随着世界各国环保意识的加强, 人们对橡胶制品中锌含量对环境的影响进行了深入的研究。锌是一种接近于重金属的金属元素, 当浓度超过一定值后会对环境造成污染。因此, 部分国家和地区环保专家建议减小橡胶制品中氧化锌的含量, 有些国家和地区正在酝酿出台相关的环保政策, 这给橡胶配方设计人员提出了新的课题。

本工作研究纳米氧化锌减量替代普通氧化锌在胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶, SCR5, 海南省农垦总局产品; 炭黑

N330, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 普通氧化锌(间接法), 氧化锌含量 99.7%, 江苏兴化市三圆锌品有限公司产品; 纳米氧化锌, 堆积密度 $0.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 南京苏星锌业有限公司产品; 其他原料均为市售工业级产品。

1.2 仪器与设备

SK-160B 型 $\phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 双辊筒开炼机, 上海轻工机械技术研究所产品; HS100T-RT-MO-906 型全自动平板硫化机, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品; GT-M2000-A 型无转子硫化仪、AI-7000S 型电子拉力机、阿克隆磨耗试验机、GT-XB320M 型电子天平和热空气老化试验箱, 台湾高铁科技股份有限公司产品; EKT-2000GF 型压缩试验机, 台湾晔中科技股份有限公司产品; HD-10 型厚度计, 上海化工机械四厂产品; LX-A 邵尔 A 型橡胶硬度计, 上海险峰电影机械厂产品; CJ-6 型冲击弹性实验机, 上海化工机修四厂产品。

1.3 配方

1[#] ~ 3[#] 配方为天然橡胶基本配方。4[#] 配方

和5#配方为全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶配方,5#配方纳米氧化锌用量比4#配方普通氧化锌用量减小40%,减小的量用炭黑补偿。

1#配方:天然橡胶,100;普通氧化锌,5;硬脂酸,2;促进剂DM,1;防老剂4020,1;硫黄,2.5;合计,111.5。

2#配方:天然橡胶,100;纳米法氧化锌,5;硬脂酸,2;促进剂DM,1;防老剂4020,1;硫黄,2.5;合计,111.5。

3#配方:天然橡胶,100;纳米法氧化锌,3;硬脂酸,2;促进剂DM,1;防老剂4020,1;硫黄,2.5;合计,111.5。

4#配方:天然橡胶,100;普通氧化锌,5;炭黑N330,38;白炭黑,15;硫黄,1;其他,14.05;合计,173.05。

5#配方:天然橡胶,100;纳米氧化锌,3;炭黑N330,40;白炭黑,15;硫黄,1;其他,14.05;合计,173.05。

1.4 试样制备

采用双辊开炼机混炼。生胶塑炼2 min,加小料混炼4 min,加炭黑和白炭黑混炼6 min,加硫黄混炼3 min,薄通5次,下片,停放待用。

1.5 性能测定

所有性能测试均按相关国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 基本配方胶料硫化特性

采用天然橡胶基本配方,考察纳米氧化锌减量替代普通氧化锌在天然橡胶中应用对胶料硫化特性的影响,3种胶料硫化特性见表1。

可以看出,在氧化锌用量均为5份时,与添加普通氧化锌的1#配方胶料相比,添加纳米氧化锌的2#配方胶料的 t_{s1} 、 t_{90} 、 $(M_H - M_L)$ 均无明显差异。添加3份纳米氧化锌的3#配方胶料的 t_{s1} 与添加5份普通氧化锌的1#配方胶料相当, t_{90} 略有延长,胶料的硫化速度变慢, $(M_H - M_L)$ 相当。表明纳米氧化锌在天然橡胶中减量40%替代普通氧化锌使用时,对胶料的硫化特性略有影响,但变化不大。

表1 基本配方胶料硫化特性

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方
140 °C无转子硫化仪数据			
$M_H/(N \cdot m)$	5.381	5.474	5.417
$M_L/(N \cdot m)$	0.176	0.275	0.327
$M_H - M_L/(N \cdot m)$	5.205	5.199	5.090
t_{s1}/min	3.22	3.10	3.22
t_{10}/min	2.23	2.12	2.20
t_{50}/min	5.97	5.88	6.10
t_{90}/min	15.08	15.33	16.35
硫化速度指数/ min^{-1}	8.42	8.18	7.69

2.2 胎面胶性能

2.2.1 硫化特性

采用全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶配方,考察纳米氧化锌减量替代普通氧化锌对胶料硫化特性的影响,2种胶料硫化特性见表2。

表2 胎面胶硫化特性

项 目	4# 配方	5# 配方
143 °C无转子硫化仪数据		
$M_H/(N \cdot m)$	9.99	9.29
$M_L/(N \cdot m)$	0.78	1.05
$M_H - M_L/(N \cdot m)$	9.21	8.24
t_{s1}/min	6.42	7.97
t_{10}/min	6.08	7.30
t_{50}/min	10.12	12.17
t_{90}/min	18.97	23.32
硫化速度指数/ min^{-1}	7.97	6.51

可以看出,纳米氧化锌用量为3份的5#配方胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 均延长, $(M_H - M_L)$ 减小,表明纳米氧化锌减量40%替代普通氧化锌时胶料的硫化速度有所下降。

2.2.2 物理性能

胶料的物理机械性能如表3所示。

可以看出,与4#配方胶料相比,纳米氧化锌减量替代普通氧化锌的5#配方胶料的硬度、拉断伸长率、拉断永久变形、回弹值、耐磨性基本相当,而胶料压缩永久变形、密度略小,拉伸强度、撕裂强度、定伸应力较高,压缩生热略低,老化后拉伸强度、定伸应力较高,耐磨性能较好。从胎面胶的综合物理性能考虑,纳米氧化锌在胎面胶中减量替代普通氧化锌效果较好。

表3 胎面胶物理性能

项 目	4# 配方	5# 配方
硫化胶性能(143 °C × t ₉₀)		
邵尔 A 型硬度/度	65	65
拉伸强度/MPa	22.33	23.94
100%定伸应力/MPa	2.15	2.40
300%定伸应力/MPa	10.15	10.87
拉断伸长率/%	583	599
拉断永久变形/%	25	25
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	91	106
回弹值/%	46.0	46.5
密度/(g · cm ⁻³)	1.138	1.134
阿克隆磨耗量/cm ³	0.412	0.420
压缩疲劳温升/°C	13.55	13.10
压缩永久变形/%	4.9	4.7
热空气老化后(100 °C × 24 h)性能		
邵尔 A 型硬度/度	70	70
拉伸强度/MPa	24.77	25.48
100%定伸应力/MPa	3.04	3.51
300%定伸应力/MPa	13.04	14.66
拉断伸长率/%	566	540
拉断永久变形/%	20	20
阿克隆磨耗量/cm ³	0.487	0.423

2.3 纳米氧化锌减量替代普通氧化锌效果分析

从胶料的硫化特性分析,与普通氧化锌用量为5份时相比,虽然纳米氧化锌用量为3份时胶料的 t_{90} 有所延长,硫化速度变慢,但对轮胎胎面胶的硫化不会造成影响。因为轮胎是厚制品,由于橡胶是热的不良导体,传热慢,内部胶料硫化起步晚,为了保证内部胶料达到正硫化,轮胎的硫化时间一般比 t_{90} 更长,而轮胎硫化时胎面胶先受热,因此轮胎硫化时胎面胶的实际硫化时间应比 t_{90} 长,以保证在轮胎硫化时间内胎面胶正硫化,同时减轻硫化返原,对保证产品的性能有利。

从胶料物理性能上分析,由前面的试验结果可以看出,纳米氧化锌用量减量40%替代普通氧化锌,胶料的密度、压缩永久变形小,定伸应力高,压缩生热低,老化后拉伸强度和耐磨性能好,这对胎面胶有利。

从成本上分析,纳米氧化锌与普通氧化锌价格相差不大,每吨约1.8万元,但比炭黑每吨约

0.8万元的价格明显更高。胎面胶配方中各组分总质量保持不变,氧化锌用量减小2份,炭黑用量增大2份,胶料的原材料成本每吨可以降低115.6元。另外,由于纳米氧化锌的堆积密度小,胶料的密度小,因此有利于增大胶料的体积、减小产品的质量。根据以上试验推算,3份纳米氧化锌替代5份普通氧化锌,胶料体积可以增大0.353%,如果胶料体积相同,质量可以减小0.351%,而胶料的加工工艺性能可保持不变,生产成本也基本不变。所以,纳米氧化锌减量替代普通氧化锌使用对降低产品成本是有利的。

从环境保护角度考虑,纳米氧化锌在橡胶中减量替代普通氧化锌使用,可以减小40%锌含量,明显减轻对环境的污染。

3 结论

(1)在天然橡胶基本配方胶料中,纳米氧化锌与普通氧化锌用量均为5份时,胶料的硫化特性相当;纳米氧化锌减量为3份时,对胶料的硫化特性略有影响,但影响不大。

(2)在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中,纳米氧化锌减量40%替代普通氧化锌,胶料的密度、压缩永久变形小,拉伸强度、撕裂强度、定伸应力大,压缩生热低,老化后拉伸强度大和耐磨性能好。

(3)纳米氧化锌在胎面胶中减量替代普通氧化锌,可以降低胶料的原材料成本。

(4)纳米氧化锌在胎面胶中减量替代普通氧化锌,有利于降低胶料中锌含量。

(5)综合来看,纳米氧化锌在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中减量40%替代普通氧化锌是可行的。

▲日前,茂名石化公司年产10万t顺丁橡胶(BR)新装置举行了破土动工仪式。新装置主要生产BR9000等产品。项目投产后,茂名石化的橡胶生产能力将在现有的8万t基础上增大1倍以上,有效解决公司丁二烯产品滞销与橡胶产能不足的结构矛盾,同时可创造良好的经济效益。

明 月