

纳米氧化锌在丁苯胶料中的应用

王东峰, 霍其兰

(开封铁塔橡胶(集团)有限公司, 河南 开封 475004)

摘要:丁苯胶料中用减量 30% 纳米氧化锌替代间接氧化锌, 可提高胶料的综合物理性能及老化后的性能保持率; 胶料中加入 3 份左右硅烷偶联剂, 可增强橡胶与填料间的相容性和界面间相互作用活性, 促进纳米氧化锌均匀稳定地分散于橡胶基质中, 提高胶料的物理机械性能。

关键词:纳米氧化锌; 丁苯橡胶; 硅烷偶联剂

丁苯橡胶由于具有优异的耐天候老化、耐热及良好的抓着和耐磨性能, 而被广泛应用于胶辊、胶板、轮胎和胶带等产品。在其加工过程中通常加入有关填料以提高橡胶材料的性能。纳米材料由于其小尺寸效应、界面效应及宏观量子隧道效应, 具有许多优异性能。在丁苯橡胶中采用纳米氧化锌做活性剂、导热剂, 由于比表面积大, 表面严重配位不足而且具有很高的活性, 同时与橡胶大分子的接枝作用, 可以显著提高橡胶的综合性能。

1 实验

1.1 原材料

丁苯橡胶 1052, 吉化产品; 间接法氧化锌、柳州锌品股份有限公司产品; 纳米氧化锌的质量分数大于 95%, 河南济源产; 硅烷偶联剂 KH845-4, 南京曙光化工研究所产品; 其它配合剂均为橡胶常用原材料。

1.2 基本配方及硫化条件

以丁苯橡胶为主体, 填充其它配合剂的胶料配方见表 1。

1.3 主要实验设备和仪器

CYX-1 型橡胶硬度计; XK-160 型开炼机; 45t 平板硫化机; R100E 型橡胶硫化仪; ST-CN 热空气老化箱。

1.4 试样制备及性能测试

试样制备流程为: 配件 - 混炼 - 停放 - 硫化。胶料性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化锌用量对丁苯硫化胶物理性能的

影响(见表 2)。

表 1 丁苯橡胶胶料配方

原材料	1	2	3	4
丁苯橡胶	100	100	100	100
硫化剂	1.8	1.8	1.8	1.8
促进剂	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0
普通氧化锌	5	0	0	0
纳米氧化锌	0	5	3.5	2.0
N330	45	45	45	45
其它填充剂	35	35	35	35
软化剂	12	12	12	12
合计	202.30	202.30	200.80	199.30

注: 试片硫化条件: 152℃ × 25 min

表 2 硫化胶料物理机械性能测试结果

原材料	1	2	3	4
邵尔 A 型硬度/度	69	70	70	69
拉伸强度/MPa	14.50	14.80	16	15.50
拉断伸长率/%	460	450	470	470
拉断永久变形/%	20	20	15	18
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	58	55	61	61.50
300% 定伸应力/MPa	10.8	12.0	12.20	11.0
100℃ × 72h 老化后性能				
邵尔 A 型硬度/度	74	74	73	73
拉伸强度/MPa	11.5	13.5	13.8	12.1
拉断伸长率/%	300	330	335	325

从表 2 可以看出, 老化前纳米氧化锌等量替代普通氧化锌在正硫化条件下, 胶料的伸长率基本相同, 300% 定伸应力、拉伸强度等均有所提高, 拉断永久变形降低; 纳米氧化锌减量 30% 替代普通氧化锌, 硫化胶料的定伸应力、硬度基本不变, 拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度增加。这是因为纳米氧化锌比表面积大, 表面配位严重不足, 具有很高的活性, 同时与橡胶大分子可以实现分子水

平上的结合,因而可提高硫化胶料的结合性能。

从 100℃ × 72h 老化后数据可以看出,使用纳米氧化锌的胶料老化后性能保持率较使用普通氧化锌的胶料有所提高,但是随着纳米氧化锌用量的减少,其老化后性能保持率有所下降。这说明纳米氧化锌提高了胶料的耐热老化性能。

2.2 纳米氧化锌用量

纳米氧化锌用量对丁苯胶料性能的影响见表 2。从表中实验数据归纳分析,纳米氧化锌的用量 3~4 份较佳。用量过小,硫化不充分,性能下降,也降低胶料的耐热性能;用量过大,粒子聚集情况明显,且加工过程中产生的气泡和缺陷增多,导致应力集中,性能下降。

2.3 纳米氧化锌对丁苯胶料焦烧性能的影响(见表 3)

表 3 胶料焦烧时间及硫化特性

原材料	1	2	3	4
硫变仪(152℃ × 24min)				
M ₁ /(N·m)	0.94	0.94	0.92	0.89
M ₁₁ /(N·m)	2.63	2.64	2.54	2.44
t ₁₀ /min	5:35	6:50	6:45	6:42
t ₉₀ /min	12:42	14:0	13:50	13:15

重复以上实验,结果基本一致。从表 3 数据可以看出,对于未硫化橡胶,使用纳米氧化锌胶料的焦烧时间较使用间接法氧化锌胶料的焦烧时间及正硫化时间均有所延迟。这是由于纳米氧化锌粒径变小,比表面积增大,与普通氧化锌相比,对促进剂的吸附作用增加,因此对焦烧有一定的延迟作用。同时从表中看出,随着纳米氧化锌用量的减少,胶料的焦烧时间均缩短,这也与纳米氧化锌对促进剂的吸附作用有关。

2.4 硅烷偶联剂的影响

丁苯胶料中使用一定量的硅烷偶联剂,能改善硫化胶的物理机械性能。

表 4 硅烷偶联剂用量对丁苯硫化胶性能的影响

用量/份	0	1.5	3	4.5
拉伸强度/MPa	16	16.3	17.0	16.4
拉伸伸长率/%	460	445	445	320
拉伸永久变形/%	15	15	12	10
邵尔 A 型硬度/度	70	71	74	77

注:减量 30% 纳米氧化锌替代普通氧化锌胶料配方。

从表 4 可以看出,使用硅烷偶联剂胶料的物理机械性能有所提高,是因为偶联剂可以在无机

填料与有机橡胶分子之间起到桥键作用,改善填料的分散性和界面的亲合性,促进纳米氧化锌均匀稳定的分散于橡胶基质中,更有效地提高胶料的物理机械性能。

3 结论

1. 丁苯胶料中采用纳米氧化锌作活性剂,硫化胶料的拉伸强度,300% 定伸应力、拉断伸长率等性能均有所提高。

2. 纳米氧化锌用量为 3~4 份时,胶料综合性能达到最佳。

3. 纳米氧化锌替代普通氧化锌用在丁苯胶料中,能提高胶料的耐热空气老化性能。

4. 加入 3 份左右的偶联剂,可增强橡胶与填料之间的相容性和界面间相互作用的活性,促进纳米氧化锌均匀稳定地分散于橡胶基质中,提高胶料的综合物理机械性能。

米其林开发新型拖车轮胎

米其林轮胎正在设计和开发一种新型拖车专用轮胎——米其林 X One MaxiTrailer。该轮胎可重刻胎面花纹,与传统设计相比,轮胎行驶里程、抓着力和负荷能力可提高 50%。同时,该轮胎也是米其林公司利用耐磨损技术所开发的第一款拖车专用轮胎。2006 年下半年,米其林公司就投资 5.127 亿美元(4 亿欧元)利用耐磨损技术开发新型卡车轮胎,希望采用 XDN 2 GRIP 技术来增强轮胎安全性能,延长轮胎的使用寿命,提高轮胎的销量。到 2011 年,采用耐磨损技术每年将生产 400 万条的翻新轮胎。

尚博

东洋推出乘用车轮胎——东洋 350

由于环境和的原油价格上升原因,东洋轮胎公司推出了东洋 350 新款轮胎。该款轮胎具有燃油消耗低、使用寿命长的特点。东洋公司的切边(带束层)计算机模拟技术赋予此款 350 轮胎以极低的滚动阻力,有效降低了汽车的燃油消耗。独特的胎面配方设计使轮胎无论是在在湿路面还是在干路面都具有良好的制动性能。

苏博