

纳米氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

石太平, 王 坤*, 吴 越

[双钱集团(新疆)昆仑轮胎有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400]

摘要:研究纳米氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中采用纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌,胶料的焦烧时间和硫化时间延长,硫化胶的耐磨性能提高,其他物理性能变化不大;成品轮胎的耐久性能较优,成本略有降低。

关键词:纳米氧化锌;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺.5;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-03

目前轮胎工业应用最广的氧化锌是间接法氧化锌,其纯度一般不小于99.7%,活性较低,比表面积较小,粒径为0.10~0.27 μm,在配方中的用量为3~8份。纳米氧化锌是一种新型材料,具有比表面积大、活性高的特点,其粒径为10~80 nm。

氧化锌在胶料中能与硬脂酸、促进剂和硫黄发生反应,起到活化和促进的作用,因此是胶料配方的重要组成部分,对胶料的各项性能都有影响。本工作通过对比纳米氧化锌和间接法氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用效果,找出各自的差异,更好地提升产品的综合性能^[1-2]。

1 实验

1.1 主要原材料

复合胶,96%的天然橡胶(STR20)、3.5%丁苯橡胶和0.5%硬脂酸,市售工业品;炭黑N234,新疆峻新化工股份有限公司产品;白炭黑955GR,无锡恒亨白炭黑有限责任公司产品;纳米氧化锌,陕西中科纳米材料股份有限公司产品;间接法氧化锌,石家庄志亿锌业有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:复合胶 100,炭黑N234 38,白炭黑955GR 15,间接法氧化锌 3.5,WP-1树脂 1,防老剂4020 1.5,防老剂RD 1.5,硅烷偶联

剂 3,其他 5.77。

试验配方中以纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌,其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;F270型和F370型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;MDR2000E型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;VSMV-100B型门尼粘度计,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;T2000型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品;RH-2000型橡胶压缩生热试验机和DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在开炼机上制备,加料顺序为:复合胶→氧化锌、防老剂、树脂等配合剂→炭黑、白炭黑→下片→停放→硫黄和促进剂→下片停放。

大配合试验胶料分两段混炼,一段混炼在F370型密炼机中进行,初始转速为55 r·min⁻¹,后变转速为20 r·min⁻¹,压砷压力为0.6 MPa,混炼工艺为:炭黑、白炭黑、塑炼胶和部分小料→加压25 s→氧化锌等剩余小料→加压至145℃→提压砷保持5 s(变转速)→排胶(158℃);二段混炼在F270型密炼机中进行,初始转速为30 r·min⁻¹,后变转速为15 r·min⁻¹,压砷压力为0.4 MPa,混炼工艺为:一段母胶、硫黄和促进剂→加压30 s→提压砷保持5 s→加压50 s→提压砷保持5 s(变转速)→排胶(115℃)。

作者简介:石太平(1982—),男,江苏南通人,双钱集团(新疆)昆仑轮胎有限公司工程师,在职硕士研究生,主要从事轮胎工艺管理和设计工作。

*通信联系人(76336998@qq.com)

为提高试验结果的准确性,试验配方和生产配方在同一台密炼机中混炼,同时所有原材料都使用同一批次,且都在同一班次先后生产。

1.5 性能测试

成品轮胎的耐久性能按企业标准测试,其余性能均按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

纳米氧化锌和间接法氧化锌的理化分析结果如表1所示。

表1 两种氧化锌的理化分析结果				
项 目	纳米氧化锌		间接法氧化锌	
	实测值	指标	实测值	指标
氧化锌(以干品计)				
质量分数×10 ²	96.5	≥96.0	99.71	≥99.70
金属物(以锌计)				
质量分数	无	无	无	无
氧化铅(以铅计)				
质量分数×10 ²	0	≤0.05	0.016	≤0.037
氧化铜(以铜计)				
质量分数×10 ²	0.000 2	≤0.000 2	0.000 2	≤0.000 2
盐酸不溶物质量分数	0.000 2	≤0.000 5	0	≤0.000 1
灼烧减量/%	1.9	2.5±1.5	0.2	≤0.2
筛余物(45 μm)质量				
分数×10 ²			0	≤0.10
水溶物质量分数			0.000 9	≤0.001
挥发物质量分数			0.001	≤0.003

从表1可以看出,纳米氧化锌的氧化锌含量较低,盐酸不溶物和灼烧减量较高,在等量替代间接法氧化锌时可能影响胶料的硫化时间和物理性能。

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:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的焦烧时间和硫化时间都有不同程度的延长,硫化胶的耐磨性能总体提高,其他物理性能相当,可以继续增大配合试验。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表3所示。

从表3可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度略高,焦烧时间和硫化时间均延长,对于加工工艺来说,保证了胶料的焦烧时间,胎面胶有充足的时间在模具中流动。分析认为:纳米氧化锌的比表面积大、粒径小,对促进剂

表2 小配合试验结果

项 目		试验配方			生产配方		
门尼粘度[ML(1+4)							
100 ℃]		69			67		
门尼焦烧时间							
t_5 (130 ℃)/min		12.32			11.65		
硫化仪数据(151 ℃)							
F_L /(dN·m)		1.80			1.69		
$F_{\max}$ /(dN·m)		12.57			12.06		
t_{10} /min		6.81			5.27		
t_{30} /min		9.46			7.23		
t_{60} /min		11.46			8.93		
t_{90} /min		16.39			13.06		
t_{100} /min		31.27			24.11		
$R_{97}^{1)}/\text{min}$		44.01			36.92		
$R_{95}^{1)}/\text{min}$		52.08			43.53		
硫化时间(151 ℃)/min	30	40	60	30	40	60	
密度/(Mg·m ⁻³)		1.125			1.125		
邵尔A型硬度/度	63	64	62	63	64	62	
50%定伸应力/MPa	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1	2.1	2.0	2.0	1.9	
300%定伸应力/MPa	11.8	11.7	11.4	11.2	11.2	10.8	
拉伸强度/MPa	27.1	26.7	25.7	27.4	26.5	24.9	
拉断伸长率/%	599	584	567	603	587	553	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	108	114	98	115	111	114	
压缩生热 ²⁾ /℃	22.2	23.5	26.4	21.6	26.2	24.3	
阿克隆磨耗量/mm ³	119.2	99.8	89.9	111.2	114.3	92.2	

注:1) R₉₇和R₉₅分别表示硫化返原3%和5%所需要的时间;
2) 冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。

有吸附作用;胶料的硫化速度取决于活性较大的大分子链,纳米氧化锌加入后减缓了分子链的运动,从而降低了大分子链反应能力,因此硫化时间延长。

纳米氧化锌还会对硫化胶的耐磨性能产生影响。从表3可以看出,试验配方胶料的耐磨性能明显提高,这是因为纳米氧化锌吸附促进剂的能力增强,在胶料中形成的锌盐络合物增加,从而导致胶料中的多硫键减少,单硫键增多。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

试验配方胶料的工艺性能与生产配方胶料并无差异,但是由于纳米氧化锌粉末细腻,相对容易飞扬,在连续生产时易对工人的身体健康和现场整洁造成不良影响,因此使用纳米氧化锌时需要除尘设备进行改造。

2.5 成品性能

采用试验配方和生产配方分别制备12.00R20 18PR KT865全钢载重子午线轮胎,成品轮胎同时按企业标准进行耐久性能测试,测试条件为气压

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	78			74		
门尼焦烧时间 t_5 (130 ℃)/min	13.01			11.93		
硫化仪数据 (151 ℃)						
F_L /(dN·m)	2.09			1.89		
F_{max} /(dN·m)	13.34			12.66		
t_{10} /min	6.73			5.19		
t_{30} /min	9.30			7.09		
t_{60} /min	11.63			8.74		
t_{90} /min	16.09			12.97		
t_{100} /min	32.47			25.31		
R_{97} /min	44.12			35.96		
R_{95} /min	52.54			44.23		
硫化时间 (151 ℃)/min	30	40	60	30	40	60
密度/(Mg·m ⁻³)	1.125			1.125		
邵尔A型硬度/度	63	64	64	64	63	64
50%定伸应力/MPa	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2	1.3
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1	2.3
300%定伸应力/MPa	12.5	12.4	12.7	12.2	13.0	11.9
拉伸强度/MPa	28.2	27.8	27.1	28.7	26.7	25.9
拉伸伸长率/%	587	593	576	580	567	590
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	110	110	97	118	113	105
压缩生热 ¹⁾ /℃	23.5	23.7	25.3	24.3	22.8	23.6
阿克隆磨耗量/mm ³	115	101	100	124	115	107
100 ℃×24 h老化后						
邵尔A型硬度/度	64	64	64	64	65	64
50%定伸应力/MPa	1.7	1.6	1.5	1.6	1.6	1.4
100%定伸应力/MPa	3.3	3.3	3.0	3.2	3.1	2.5
300%定伸应力/MPa	15.3	15.1	14.0	14.9	14.4	12.5
拉伸强度/MPa	21.0	21.3	16.7	22.1	21.5	18.2
拉伸伸长率/%	402	412	356	434	426	411
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	39	38	45	42	33

注:同表2。

压 830 MPa, 额定负荷 3 750 kPa, 速度 55

km·h⁻¹, 室温 36.5 ℃。当根据国家标准要求行驶47 h后, 每10 h速度增加5 km·h⁻¹, 负荷增大10%, 直至轮胎损坏为止。试验结果见表4。

表4 成品轮胎耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	98.03	97.48
试验结束时轮胎损坏部位	胎肩鼓包	胎肩鼓包

从表4可以看出, 试验轮胎的耐久性能略优于生产轮胎。

2.6 成本分析

以2017年4月原材料市场价格计算, 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中采用纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌, 成本下降了约0.009元·kg⁻¹, 略占优势。

3 结论

(1) 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中采用纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌, 可以延长胶料的焦烧时间和硫化时间, 保证胶料的加工安全性, 提高硫化胶的耐磨性能和成品轮胎的耐久性能。

(2) 纳米氧化锌在使用时容易产生粉尘飞扬, 需对除尘设备进行改造。

参考文献:

- [1] 武玺. 纳米氧化锌在橡胶中的作用机理及应用[J]. 轮胎工业, 2004, 24(2): 67-69.
- [2] 陈永周. 纳米氧化锌对NR胶料性能的影响[J]. 轮胎工业, 2004, 24(7): 404-406.

收稿日期: 2017-07-19

Application of Nano Zinc Oxide in Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

SHI Taiping, WANG Kun, WU Yue

[Double Coin Group (Xinjiang) Kunlun Tyre Co., Ltd, Wulumuqi 831400, China]

Abstract: The application of nano zinc oxide in the tread compound of all-steel truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by using nano zinc oxide instead of the same level of indirect zinc oxide in the tread compound, the scorch time and curing time of the compound extended, the wear resistance of the vulcanizate improved, and the other physical properties changed little. The endurance performance of the finished tire was better, and the cost was slightly reduced.

Key words: nano zinc oxide; all-steel truck and bus radial tire; tread compound; wear resistance