

纳米氧化锌在轮胎胶料中的应用研究

于 泳

(山西丰海纳米科技有限公司,山西 太原 030001)

摘要:介绍了纳米氧化锌在轮胎胶料配方中的实际应用情况。由于纳米材料特有的小尺寸效应和表面效应,纳米氧化锌具有多功能性助剂的作用。应用研究表明,纳米氧化锌在基本不降低扯断伸长率的情况下,能明显提高胶料的 300 %定伸应力,且随材料比表面积增大这种趋势愈加明显,胶料的磨耗量和压缩疲劳温升降低也更明显。另外,硫化曲线有整体随时间后移的倾向。纳米氧化锌减量 50 %使用可提高轮胎实际行驶里程约 6.25 %。

关键词:纳米氧化锌;纳米效应;橡胶多功能助剂;轮胎

中图分类号:TQ330 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2002)12-0729-04

作为普通氧化锌的换代材料,纳米氧化锌在橡胶工业中的应用已愈来愈受到重视。由于纳米材料特有的小尺寸效应和表面效应,使纳米氧化锌在橡胶配方中不再仅是一种活性剂,而承担了多功能助剂的角色。最近剖析的国外名牌轮胎分析数据显示,其氧化锌用量远低于国内轮胎的普遍用量。据专家介绍,其使用的就是这种纳米级的氧化锌。纳米氧化锌作为新材料所展现出来的市场潜力被广泛看好。国内许多厂家纷纷上马,但企业规模普遍较小,多数为年产几十到几百吨,技术不成熟,产品质量参差不齐,应用技术研究跟不上,导致市场开拓困难。

山西丰海纳米科技有限公司(以下简称丰海公司)作为纳米氧化锌专业生产企业,年生产能力已达到 5 000 t,其产品比表面积大( $\geq 80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )、粒径小( $< 20\text{ nm}$ ),粒径分布窄(均为  $10\sim 20\text{ nm}$ ),其铜、锰质量分数控制在  $10^{-6}$ ,铅质量分数控制在  $10^{-4}$ 以下。应客户要求,对产品进行表面改性,结果在橡胶中分散更好。

纳米氧化锌作为一种换代材料,其对橡胶产品的使用性能到底有多大帮助?其性价比到底如何?丰海公司与国内外大型轮胎企业、制品企业共同对其进行了深入反复的应用研究,得到了一些结论,现总结如下。

作者简介:于泳(1968-),男,天津人,山西丰海纳米科技有限公司高级工程师,学士,主要从事纳米氧化锌的技术推广工作。

1 纳米氧化锌比表面积对橡胶性能的影响

纳米氧化锌的核心指标是比表面积,不同比表面积氧化锌对橡胶产品性能的影响很大。某大型轮胎厂载重斜交轮胎胎面配方应用不同品种、比表面积氧化锌的试验结果示于表 1。其中普通氧化锌为间接法氧化锌,纳米氧化锌全部由丰海

表 1 纳米氧化锌比表面积对胶料性能的影响

| 项 目                           | 间接法<br>氧化锌               | 纳米氧化锌比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) |       |       |       |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                               |                          | 20                                           | 40    | 60    | 80    |
| 拉伸强度/MPa                      | 19.4                     | 19.2                                         | 19.8  | 19.7  | 19.8  |
| 300 %定伸应                      |                          |                                              |       |       |       |
| 力/MPa                         | 8.9                      | 9.2                                          | 9.6   | 9.8   | 10.1  |
| 扯断伸长率/%                       | 532                      | 529                                          | 530   | 518   | 520   |
| 阿克隆磨耗                         |                          |                                              |       |       |       |
| 量/ $\text{cm}^3$              | 0.053                    | 0.048                                        | 0.048 | 0.040 | 0.036 |
| 回弹值/%                         | 31                       | 31                                           | 30    | 31    | 31    |
| 硫化仪(145 )数据                   |                          |                                              |       |       |       |
| $M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$ | 3.850                    | 3.984                                        | 4.045 | 4.092 | 4.096 |
| $M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$ | 1.012                    | 0.936                                        | 1.035 | 1.040 | 0.996 |
| $t_{92}/\text{min}$           | 7.43                     | 8.67                                         | 10.01 | 10.67 | 10.85 |
| $t_{90}/\text{min}$           | 18.42                    | 22.25                                        | 23.37 | 23.85 | 24.02 |
| 压缩疲劳温                         |                          |                                              |       |       |       |
| 升/                            | 48                       | 46                                           | 44    | 38    | 36    |
| 压缩永久变                         |                          |                                              |       |       |       |
| 形/%                           | 16.1                     | 14.2                                         | 13.4  | 9.8   | 9.8   |
| 热空气 100                       | $\times 24\text{ h}$ 老化后 |                                              |       |       |       |
| 拉伸强度/                         |                          |                                              |       |       |       |
| MPa                           | 16.9                     | 17.9                                         | 18.2  | 18.1  | 18.3  |
| 扯断伸长                          |                          |                                              |       |       |       |
| 率/%                           | 375                      | 408                                          | 444   | 435   | 464   |

注:硫化条件为 145  $\times 40\text{ min}$ 。

公司提供,配方中仅氧化锌不同(用量均为5份),其余组分不变。

从表1可以看出,胶料的物理性能与氧化锌的比表面积存在着相关关系。纳米氧化锌在比表面积达到  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上时,可表现出优良的普通氧化锌所不具备的综合性能。比表面积在  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下的纳米氧化锌虽然也较普通氧化锌在综合性能上为优,但与前者相比,差距还是较为明显的。

### 1.1 硫化特性

从表1可明显看出,纳米氧化锌对胶料硫化特性的影响较大,由于大比表面积氧化锌活性高,使胶料交联密度提高,这表现在硫化曲线的  $M_H$  提高,也表现在300%定伸应力的提高上。另外,硫化曲线有整体随时间后移的倾向,无论  $t_{90}$  和  $t_{90}$  都较普通氧化锌延迟。这种延迟作用随配方体系不同程度也不同,具体机理尚待探讨。

### 1.2 物理性能

从表1可看出,纳米氧化锌对提高硫化胶的综合性能是非常明显的。在强伸性能方面,300%定伸应力提高10%左右,同时扯断伸长率能够保持基本不变。在降低磨耗量、提高耐磨性方面优势明显,磨耗量的降低在10%以上,这是由于纳米材料的小尺寸效应起补强作用,这种补强完全不同于炭黑的补强,其扯断伸长率、弹性均没有降低,是非常理想的。

某轮胎厂胎体配方A(B)胶料-锦纶帘线粘合剂(H抽出力/N)的试验数据如下:间接法氧化锌 208(161);纳米氧化锌 222(183)。

纳米氧化锌胶料的H抽出力较普通氧化锌胶料提高10%~20%,提高幅度与各轮胎厂配方体系有关。这种对粘合力影响是纳米材料的小尺寸效应所致,即纳米材料与胶和锦纶帘线实现了分子水平上的结合,从而使胶料-帘线的粘合力大幅提高。

### 1.3 生热性能

从表1可以看出,比表面积为  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的纳米氧化锌胎面胶料的压缩疲劳温升是36,普通胶料的压缩疲劳温升是48,降低生热25%,这是由于纳米材料的小尺寸效应使胶料变形降低所致。这对于轮胎等动态使用的橡胶制品是非常重要的。炭黑补强胶料虽然也能降低胶料变形,但其弹性降低、滞后损失增大,导致生热剧增,而纳米氧化锌补强胶料避免了上述缺点,故其生热明显降低。

某轮胎厂在基础配方中加入5份氧化锌用RPA2000橡胶加工分析仪作的一组数据如图1~3所示。从图1~3可以看出,纳米氧化锌胶料有较高的弹性模量和较低的滞后损耗,这种趋势随材料的比表面积增大而愈加明显,这与生热试验的结果非常吻合,为轮胎等动态制品提高使用寿命提供了非常好的帮助。另外需要指出的是,纳米氧化锌的这个特点在轮胎胎体胶中同样存在,但没有胎面胶这么显著,这与胎体配方本身高弹性、低滞后、低生热、炭黑填充量小和结构低有关,在胎体配方中生热降低幅度约10%。

### 1.4 老化性能

从表1看出,纳米氧化锌胶料的拉伸强度及

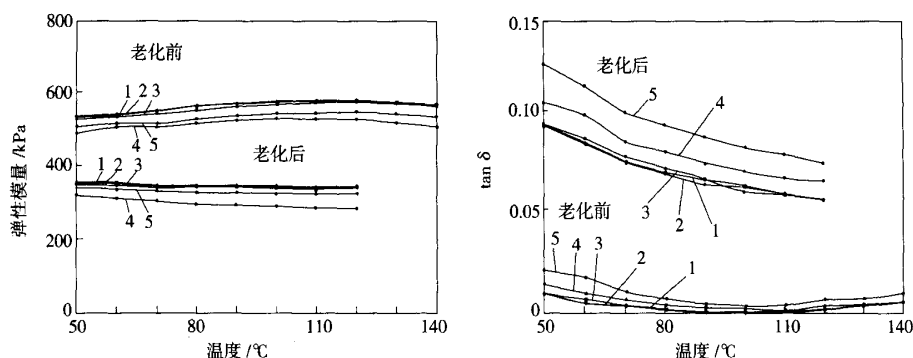


图1 硫化胶老化前后温度扫描对比

1,2,3,4—纳米氧化锌比表面积分别为  $80, 60, 40, 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 5—间接法氧化锌

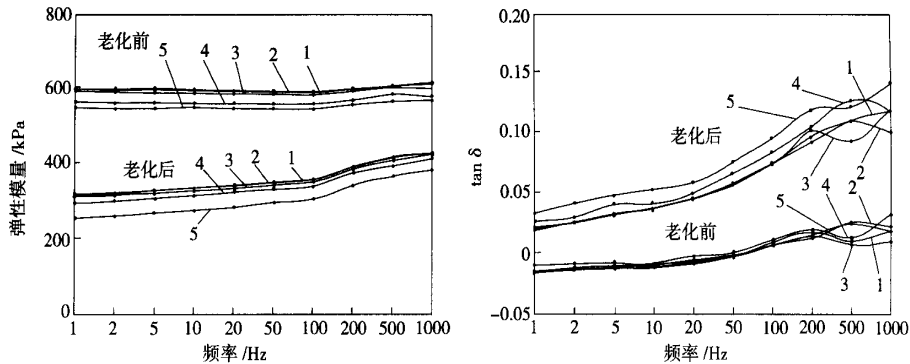


图 2 硫化胶老化前后频率扫描对比

注同图 1

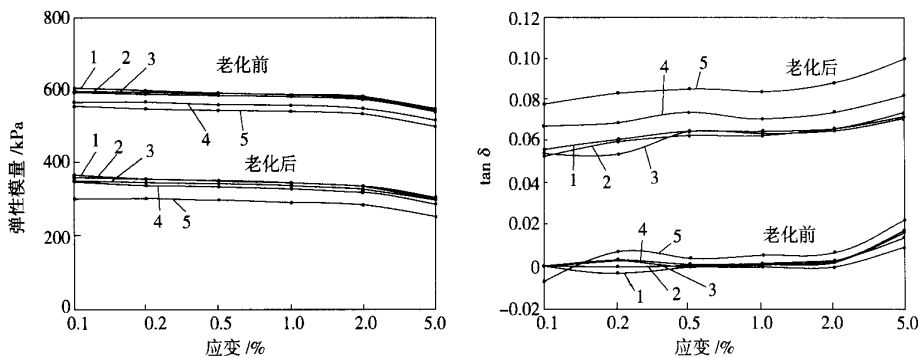


图 3 硫化胶老化前后应变扫描对比

注同图 1

扯断伸长率在热空气老化后的保持率明显优于普通胶料,这可能与纳米氧化锌的小尺寸效应增大了交联网络密度、与高分子材料实现了分子水平的结合有关。目前许多橡胶杂件厂,尤其是密封件行业对纳米氧化锌这个特点非常欢迎和重视。一些制品厂应用丰海纳米氧化锌于耐油高温胶管、高档汽车密封制品方面均开发出了各自的新产品。

某轮胎厂半钢子午线轮胎带束层胶料(氧化锌用量为 5 份)100 × 24 h 热空气老化前(后)胶料-钢丝粘合力(H 抽出力/N)分别为:间接法氧化锌 516(426);纳米氧化锌 538(489)。由此可见,纳米氧化锌胶料老化后的性能保持率达到 91%,而普通氧化锌胶料则只有 82.5%。对于轮胎等动态使用的制品,提高老化后材料的性能保持率并最终延长制品使用寿命是非常重要的。

## 2 纳米氧化锌减量使用

氧化锌作为硫化体系必用的助剂,其填充量较高,一般为 5 份左右,由于氧化锌密度和填充量大,其对胶料密度的影响非常大。而动态使用的制品如轮胎等,质量越大,生热、滚动阻力就愈大,对使用寿命和能耗都不利,尤其是现代社会,人们对产品安全性和环保性能都提出了很高的要求。最近的国外名牌轮胎剖析资料表明,其氧化锌用量远低于国内普通水平,一般为 1.5 ~ 2 份。国内以前由于材料的落后无法实现这一点,现在大比表面积纳米氧化锌的出现可完全减量至这个水平。另外,通过氧化锌减量使用可降低成本。

某两个大型轮胎厂在载重斜交轮胎胎面配方中对纳米氧化锌进行减量应用的结果示于表 2。

从表 2 可看到,纳米氧化锌减量 50%使用后,强伸性能、生热和老化后性能等方面与不减量

表 2 在胎面配方中对纳米氧化锌  
减量应用的试验结果

| 项 目                      | 甲轮胎厂配方         |                |                | 乙轮胎厂配方         |                |                |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                          | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 密度/(Mg·m <sup>-3</sup> ) | 1.110          | 1.110          | 1.099          | 1.120          | 1.120          | 1.100          |
| 拉伸强度/MPa                 | 21.9           | 22.1           | 22.3           | 19.6           | 20.4           | 20.5           |
| 300%定伸强度/MPa             | 8.3            | 9.2            | 8.5            | 8.9            | 9.8            | 9.8            |
| 扯断伸长率/%                  | 616            | 594            | 615            | 532            | 526            | 560            |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>   | 0.073          | 0.058          | 0.050          | 0.053          | 0.040          | 0.030          |
| 回弹值/%                    | —              | —              | —              | 28             | 28             | 29             |
| 硫化仪(145℃)数据              |                |                |                |                |                |                |
| M <sub>L</sub> /(N·m)    | —              | —              | —              | 1.02           | 1.03           | 0.998          |
| M <sub>H</sub> /(N·m)    | —              | —              | —              | 3.82           | 4.19           | 4.06           |
| t <sub>92</sub> /min     | —              | —              | —              | 7.83           | 8.85           | 8.62           |
| t <sub>90</sub> /min     | —              | —              | —              | 19.42          | 23.38          | 23.18          |
| 压缩疲劳温升/℃                 | 48             | 36             | 37             | —              | —              | —              |
| 压缩永久变形/%                 | 15.6           | 9.6            | 9.6            | —              | —              | —              |
| 100℃×24h热空气老化后           |                |                |                |                |                |                |
| 拉伸强度/MPa                 | —              | —              | —              | 15.6           | 18.6           | 18.8           |
| 扯断伸长率/%                  | —              | —              | —              | 375            | 450            | 449            |

注:配方 1<sup>#</sup>为间接法氧化锌 4 份,2<sup>#</sup>为纳米氧化锌 4 份,3<sup>#</sup>为纳米氧化锌 2 份,4<sup>#</sup>为间接法氧化锌 5 份,5<sup>#</sup>为纳米氧化锌 5 份,6<sup>#</sup>为纳米氧化锌 2 份。硫化条件为:甲轮胎厂 150℃×30 min,乙轮胎厂 145℃×40 min。

使用相比变化不大,均远优于普通氧化锌;在磨耗量降低方面优于不减量的纳米氧化锌,远优于不减量的普通氧化锌,这其中的机理尚需探讨。在密度方面,减量后的纳米氧化锌胶料密度降低明显,这对于成本的降低及减轻制品整体质量、提高使用性能都有极大的帮助,而普通氧化锌同样减量 50%后性能下降明显。因此推荐减量使用纳米氧化锌,用量为普通氧化锌的 50%左右,具体

要视各厂配方体系而定,这种减量使用不仅是成本的要求,更重要的是性能的要求。

### 3 纳米氧化锌对轮胎实际使用的影响

某轮胎厂应用纳米氧化锌生产的轮胎做室内里程试验和实际道路试验的结果示于表 3 和 4。使用纳米氧化锌的配方为胎冠胶、胎肩胶、缓冲胶和胎体外层胶。

表 3 室内里程试验结果

| 项 目                            | 间接法氧化锌 | 纳米氧化锌 |
|--------------------------------|--------|-------|
| 耐久性能/h                         | 110    | 118   |
| 高速试验通过速度/(km·h <sup>-1</sup> ) | 100    | 110   |
| 累计行驶时间/h                       | 11.0   | 12.5  |

表 4 实际道路试验结果

| 项 目                           | 间接法氧化锌 | 纳米氧化锌  |
|-------------------------------|--------|--------|
| 平均行驶里程/km                     | 65 548 | 69 647 |
| 累计平均磨耗/(km·mm <sup>-1</sup> ) | 5 462  | 5 804  |

从表 4 可看出,轮胎实际道路行驶里程提高了 6.25%,单位深度花纹行驶里程提高 6.26%。

### 4 结语

纳米氧化锌的多功能性助剂作用十分明显,对提高轮胎的使用寿命有很大帮助,是普通氧化锌的理想换代材料。

第 12 届全国轮胎技术研讨会论文

## Application of nano-zinc oxide to tire compound

YU Yong

(Shanxi Fenghai Nano Science and Technology Co., Ltd., Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** The application of nano-zinc oxide to tire compound was described. The nano-zinc oxide acted as a multi-functional additive because of its small size effect and surface effect in nature. It was found by the application study that the modulus at 300% of compound increased and the abrasion loss and the temperature rise from compression fatigue decreased by adding nano-zinc oxide, particularly nano-zinc oxide with greater specific surface area. The cure curve also tended to shift backwards. The tread life of tire increased by 6.25% when the addition level of nano-zinc oxide reduced by 50% compared to that of normal zinc oxide.

**Keywords:** nano-zinc oxide; nano-effect; multifunctional rubber additive; tire