

纳米氧化锌在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用

牛西冉,邱立武,于 富

(山东永盛橡胶集团有限公司,山东 广饶 257335)

摘要:研究纳米氧化锌替代普通氧化锌在无内胎全钢载重子午线轮胎气密层中的应用。结果表明:在气密层胶中以 2.1 份纳米氧化锌替代 3.5 份普通氧化锌,胶料的焦烧时间和 t_{90} 延长;硫化胶的物理性能变化不大,气密性能基本相当,气密层胶与过渡层胶的粘合性能较好;成品轮胎的耐久性能达到国家标准要求,且生产成本降低。

关键词:纳米氧化锌;全钢载重子午线轮胎;气密层;气密性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)09-0554-03

纳米氧化锌的粒径一般在 40~50 nm,化学成分与普通氧化锌无异,因采用直接法制造,杂质含量较高,纯度(95%~98%)低于间接法氧化锌($\geq 99\%$),但因表面效应显著,反应活性反而大大超过普通氧化锌。纳米氧化锌在用作硫化活性剂和氯化丁基橡胶(CIIR)交联剂方面与普通氧化锌相比毫不逊色,更因其表面活性大而可以实现减量使用,因此也被称为“活性氧化锌”。由于橡胶原材料的活性一般是经表面活化处理或包覆涂层而得,如“活性胶粉”“活性碳酸钙”,而纳米氧化锌在生产中未经活化处理,其反应活性纯粹来自纳米粒子的表面效应,因此这种命名虽然形象化,但在概念上易引起误解和混淆,故称之为“纳米氧化锌”更加确切。

本工作主要研究纳米氧化锌替代普通氧化锌在无内胎全钢载重子午线轮胎气密层中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;丁苯橡胶(SBR),牌号 1502,中国石化齐鲁分公司产品;CIIR,牌号 1066,美国埃克森公司产品;炭黑 N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;纳米氧化锌,山东兴亚新材料有限公司产品。

作者简介:牛西冉(1985—),男,山东临沂人,山东永盛橡胶集团有限公司助理工程师,主要从事全钢子午线轮胎胶料质量管理工作。

1.2 配方

生产配方:NR 30,CIIR 50,SBR 20,炭黑 N660 55,普通氧化锌 3.5,氧化镁 1,芳烃油 12,防老剂 RD 1,硫黄 2,促进剂 NS 0.9,其他 66.5。

试验配方分别采用 0.7,1.4,2.1,2.8 和 3.5 份纳米氧化锌替代普通氧化锌,其余均同生产配方,分别记作 1[#]~5[#] 配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东省湛江机械厂产品;XK600 型开炼机,青岛双星橡塑机械有限公司产品;GK400 型和 GK270 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型硫化仪和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;3365 型拉力机,美国英斯特朗公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料在 XK-160 型开炼机上进行混炼,辊筒速比为 1:1.22,加料顺序为:生胶→防老剂 RD、氧化镁等→炭黑→芳烃油→硫黄、促进剂 NS、氧化锌→下片。

大配合试验胶料采用三段混炼工艺进行混炼。一段和二段混炼均在 GK400 型密炼机中进行,一段混炼转子转速为 $44 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR→压压砵 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 部分炭黑→压压砵 $\xrightarrow{45 \text{ s}}$ 提压砵→清扫→压压砵 $\xrightarrow[160 \text{ }^{\circ}\text{C}]{190 \text{ s}}$ 排胶;二段混炼转子转速为 $48 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、

CIIR和 SBR→压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 氧化锌、氧化镁、防老剂 RD 等小料、剩余炭黑→压压砣 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 芳烃油→压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 清扫→压压砣 $\xrightarrow[135\text{ }^{\circ}\text{C}]{190\text{ s}}$ 排胶;三段混炼在 GK270 型密炼机中进行,转子转速为 $23\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄、促进剂 NS→压压砣 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 清扫→压压砣 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 清扫→压压砣 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 清扫→压压砣 $\xrightarrow[100\text{ }^{\circ}\text{C}]{160\text{ s}}$ 排胶→XK600 型开炼机上下片。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

普通氧化锌和纳米氧化锌的理化分析结果分别如表 1 和 2 所示。

表 1 普通氧化锌的理化分析结果

项 目	实测	指标 ¹⁾
外观	白色粉末	白色粉末
氧化锌(以干品计)质量分数×10 ²	99.82	≥99.70
金属物(以锌计)质量分数×10 ²	0	0
氧化铜(以铜计)质量分数×10 ²	<0.000 2	≤0.000 2
氧化铅(以铅计)质量分数×10 ²	0.002 7	≤0.037
锰氧化物(以锰计)质量分数×10 ²	<0.000 1	≤0.000 1
盐酸不溶物质量分数×10 ²	0.004	≤0.006
灼烧减量(850 ℃)/%	0.1	≤0.2
45 μm 筛余物质量分数×10 ²	0.072	≤0.1
105 ℃挥发物质量分数×10 ²	0.1	≤0.3
水溶性盐质量分数×10 ²	0.066	≤0.1

注:1)GB/T 3185—1992。

表 2 纳米氧化锌的理化分析结果

项 目	实测	指标 ¹⁾
氧化锌(以干品计)质量分数×10 ²	97.00	≥97.0
105 ℃挥发物质量分数×10 ²	0.35	≤0.5
氧化铅(以铅计)质量分数×10 ²	0.000 2	≤0.001
锰氧化物(以锰计)质量分数×10 ²	0.002	≤0.005
氧化铜(以铜计)质量分数×10 ²	0.000 1	≤0.000 5
盐酸不溶物质量分数×10 ²	0.006	≤0.02
灼烧减量(850 ℃)/%	2.62	≤3.0
水溶性盐质量分数×10 ²	0.41	≤0.5
颗粒粒径/nm	30~50	30~50

注:1)GB/T 19589—2004。

从表 1 和 2 可以看出,纳米氧化锌的氧化锌质量分数小于普通氧化锌,金属离子质量分数明显大于普通氧化锌,由此可以看出纳米氧化锌与普通氧化锌对胶料的影响作用肯定不同。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 3 所示。

表 3 小配合试验结果

项 目	试验配方					生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	22.87	15.30	15.72	16.12	16.35	14.18
硫化仪数据 (151 ℃×60 min)						
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.49	1.62	1.44	1.62	1.48	1.63
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.73	9.38	9.41	9.79	9.62	9.43
t_{s1}/min	3.65	4.04	4.06	4.20	4.41	3.42
t_{s2}/min	4.17	4.59	4.62	4.76	4.99	3.81
t_{10}/min	3.46	3.87	3.91	4.05	4.25	3.30
t_{30}/min	4.25	4.75	4.81	4.99	5.23	3.91
t_{60}/min	5.54	6.30	6.46	6.68	7.03	5.15
t_{90}/min	10.17	11.40	11.52	11.80	12.50	9.49
密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.267	1.268	1.268	1.267	1.275	1.279
IRHD 硬度/度	65	58	66	64	59	58
100%定伸应力/MPa	1.78	1.82	1.81	1.85	1.73	1.86
200%定伸应力/MPa	2.66	3.01	3.03	3.05	2.90	3.03
300%定伸应力/MPa	3.83	4.11	3.92	4.23	4.00	4.12
拉伸强度/MPa	6.59	7.11	7.55	7.56	7.58	7.65
拉断伸长率/%	552	545	565	537	564	572
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	61	57	63	66	64	59

注:硫化条件为 151 ℃×30 min。

从表 3 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 延长。随着纳米氧化锌用量的增大,胶料的 M_H 和硫化胶的定伸应力与拉伸强度基本呈增大趋势,说明纳米氧化锌比普通氧化锌有更好的活性。其中 1[#]~3[#] 试验配方胶料的变化较大,且 3[#] 试验配方胶料的性能与生产配方胶料最为接近,也就是采用 2.1 份纳米氧化锌替代生产配方胶料的焦烧时间延长,加工安全性更好。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,选用 3[#] 试验配方进行大配合试验,试验结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,试验配方胶料的性能与生

表 4 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方	项 目	试验配方	生产配方
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	15.63	14.18	拉断伸长率/%	527	551
硫化仪数据 (151 ℃×60 min)			撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	63	63
M_L (dN·m)	1.51	1.54	100 ℃×24 h 老化后		
M_H (dN·m)	9.22	9.79	100%定伸应力/MPa	3.37	3.36
t_{s1} /min	3.43	3.20	200%定伸应力/MPa	5.19	5.10
t_{s2} /min	3.92	3.54	300%定伸应力/MPa	6.71	6.38
t_{10} /min	3.23	3.07	拉伸强度/MPa	7.55	6.74
t_{30} /min	4.05	3.59	拉断伸长率/%	367	328
t_{60} /min	5.25	4.68	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	66	69
t_{90} /min	9.50	8.64	透氧量×10 ⁴ /(cm ³ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹)	4.932	4.856
密度/(Mg·m ⁻³)	1.276	1.282	透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	1.065	1.046
IRHD 硬度/度	64	59	与过渡层胶的粘合力 ¹⁾ /N		
100%定伸应力/MPa	1.93	2.02	停放 1 d	8.41	8.88
200%定伸应力/MPa	3.31	3.41	停放 3 d	11.33	9.08
300%定伸应力/MPa	4.69	4.71	停放 5 d	11.21	11.01
拉伸强度/MPa	8.15	8.12	停放 7 d	9.79	10.37

注:1)恒定温度 25 ℃,湿度 65%;其他注同表 3。

产配方胶料基本一致,有较好的加工安全性,且热空气老化后性能明显优于生产配方胶料。

2.4 成品试验

采用 3[#] 试验配方制备气密层胶用于生产 11R22.5 全钢载重子午线轮胎,并按 GB/T 4501—2008 进行耐久性试验。充气压力为 720 kPa,试验速度为 70 km·h⁻¹,当轮胎行驶 47 h 后,不改变试验条件继续进行试验,直至轮胎出现胎肩脱层为止。试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间分别为 80 和 81 h,均达到国家标准要求。

2.5 成本分析

3[#] 试验配方与生产配方相比,由于纳米氧化

锌的价格比普通氧化锌低,且用量少,每千克胶料可节约成本约 0.09 元,可见采用纳米氧化锌有利于降低生产成本。

3 结论

在无内胎全钢载重子午线轮胎气密层中以 2.1 份纳米氧化锌替代 3.5 份普通氧化锌,胶料的加工安全性能提高,硫化胶的物理性能变化不大,气密性能基本相当,气密层胶与过渡层胶的粘合性能较好,成品轮胎的耐久性能达到国家标准要求,可降低生产成本。

收稿日期:2013-04-18

Application of Nano Zinc Oxide in Inner Liner of Truck and Bus Radial Tire

NIU Xi-ran, QIU Li-wu, YU Fu

(Shandong Yongsheng Rubber Group Co., Ltd, Guangrao 257335, China)

Abstract: The application of nano zinc oxide in the inner liner of tubeless truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by using 2.1 phr nano zinc oxide instead of 3.5 phr common zinc oxide in the inner liner, the scorch time and t_{90} of the compound extended, the physical properties and air tightness of the vulcanizates changed little, and the adhesion between the inner liner compound and transition layer compound was better. The endurance of finished tire met the requirements of national standards, and the production cost was reduced.

Key words: nano zinc oxide; truck and bus radial tire; inner liner; air tightness