

纳米氧化锌在全钢子午线轮胎带束层胶中的应用

汪 灵

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要: 研究纳米氧化锌在全钢子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明: 在全钢子午线轮胎带束层胶配方中, 使用一定量的纳米氧化锌减量替代普通氧化锌, 不仅可以改善胶料的强力, 提高胶料的耐老化性能, 而且可以提高胶料的粘合性能, 降低生热; 使用2份纳米氧化锌替代5.5份普通氧化锌时效果最佳。

关键词: 全钢子午线轮胎; 带束层胶; 纳米氧化锌; 高比表面积; 低生热; 粘合性能

中图分类号: U463.341⁺.6; TQ336.1; TQ330.38⁺5

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)01-0001-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.01.0001



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着中国汽车工业飞速发展, 轮胎的使用量逐年递增。与此同时, 人们对环境保护的关注度越来越高, 行业对轮胎的环保性能要求不断提高, 轮胎中有害金属越来越被汽车工业所关注, 如何减小轮胎中有害金属含量已成为国际性的研究课题^[1]。

锌是一种过渡金属, 接近于重金属, 当其浓度大于一定值时会对环境造成污染, 对人类健康以及动植物造成不良影响。学术界定义的锌污染包括两个方面, 一方面是锌矿开采、冶炼加工、机械制造过程中造成的工业排放污染, 另一方面是汽车轮胎磨损以及煤燃烧产生的粉尘、烟尘中含有的锌及其化合物导致的污染。氧化锌作为橡胶的主要配合剂之一, 其中锌元素占主体, 除此之外还含有铅、锰和铜等重金属元素, 这些元素都对生态环境造成极大的污染。氧化锌作为橡胶必不可少的硫化活性剂、硫化剂, 广泛应用于轮胎配方中。

近年来, 轮胎行业针对如何在保证不降低胶料性能以及轮胎性能和使用寿命的前提下, 减小配方中氧化锌的总用量, 提升轮胎的环保性能, 开展了大量研究工作。全钢子午线轮胎中, 带束层胶和胎体胶配方中氧化锌用量最大, 通常需要6~10份。本工作研究在全钢子午线轮胎带束层

胶配方中以高比表面积纳米氧化锌替代传统氧化锌, 以期减小配方中氧化锌的总用量。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 纳米氧化锌, 山西丰海纳米科技有限公司产品; 普通氧化锌, 太仓诚信化工厂产品; 炭黑N326, 江西黑猫炭黑化工股份有限公司产品; 炭黑N660, 卡博特炭黑化工股份有限公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方A	配方B	配方C	配方D
NR	100	100	100	100
炭黑N326	30	30	30	30
炭黑N660	38	38	38	38
纳米氧化锌	0	4	2	1
普通氧化锌	8	2.5	2.5	2.5

注: 配方其他组分和用量为: 204树脂 5.2, 间苯二酚 1.5, 硬脂酸 1.5, 防老剂4020/RD 3.5, 硫黄/促进剂H/促进剂TBBS 7.81。

1.3 主要设备和仪器

XM370型密炼机(6WI转子), 大连橡塑机械股份有限公司产品; B270型密炼机(4WH转子), 日本神钢橡塑机械技术有限公司产品; XLB-Q型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科

作者简介: 汪灵(1985—), 男, 江苏海安人, 双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师, 硕士, 主要从全钢子午线轮胎的配方设计和硫化工艺管理工作。

E-mail: shubaowangling@126.com

技有限公司产品;Rosand RH10型毛细管流变仪,英国马尔文仪器公司产品;H10 KS型电子拉力机,英国Hounsfield公司产品;橡胶疲劳试验机,江苏江都试验机械厂产品;RH-2000型压缩生热试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;NOVA Nano SEM 230型场发射扫描隧道电子显微镜(SEM),美国菲达康FEI公司产品。

1.4 混炼工艺

方案A母胶采用XM370型密炼机进行混炼,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:炭黑、塑炼胶、防老剂4020、5.5份普通氧化锌→混炼(35 s)→2.5份普通氧化锌、钴盐等小料→混炼(135 °C)→提压砣(15 s)→压压砣→排胶(166 °C)。

方案B,C和D母胶采用XM370型密炼机进行混炼,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:炭黑、塑炼胶、防老剂4020、纳米氧化锌→混炼(35 s)→2.5份普通氧化锌、钴盐等小料→混炼(135 °C)→提压砣(15 s)→压压砣→排胶(166 °C)。

终炼采用B270型密炼机,转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:母胶、间苯二酚、不溶性硫磺和促进剂等→混炼(45 s)→提压砣(10 s)→防焦剂→混炼(25 s)→提压砣(10 s)→排胶(100 °C)。

1.5 性能测试

毛细管剪切粘度按照企业标准测试,胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌理化分析

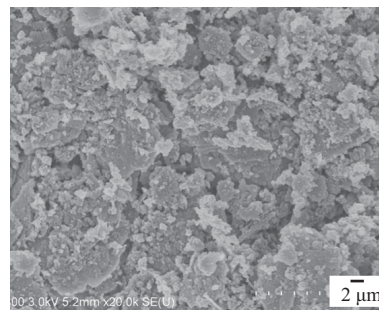
纳米氧化锌和普通氧化锌的理化分析结果如表2所示。

从表2可以看出,纳米氧化锌的氮吸附比表面积远大于普通氧化锌。

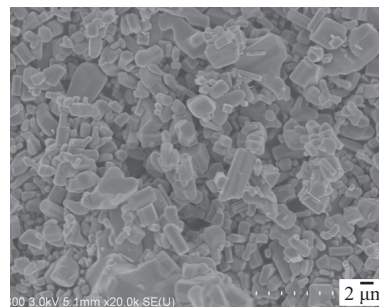
纳米氧化锌和普通氧化锌的SEM照片见图1。从图1可以看出,纳米氧化锌的表面形貌呈絮状,结构疏松,普通氧化锌的形貌多为片层状、小

表2 氧化锌的理化分析结果

项 目	纳米氧化锌	普通氧化锌
外观	白色粉末	白色粉末
氧化锌质量分数(以干品计)	0.969	0.997
氮吸附比表面积/ $(\text{mm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	76.0	4.9



(a) 纳米氧化锌



(b) 普通氧化锌

图1 氧化锌的SEM照片

块状结构,堆积相对致密。

2.2 混炼胶性能

不同配方混炼胶的剪切粘度相对变化率随停放时间的变化见表3(剪切速率为 $20 \text{ 次} \cdot \text{s}^{-1}$)。

表3 停放时间对混炼胶剪切粘度的影响

项 目	配方A	配方B	配方C	配方D
剪切粘度/ $(\text{Pa} \cdot \text{s})$				
第1天	8 533	7 666	7 436	7 381
第2天	8 726	7 917	7 531	7 539
第3天	8 852	7 999	7 617	7 732
剪切粘度相对变化率/%				
第1天	0	0	0	0
第2天	2.26	3.27	1.28	2.14
第3天	3.74	4.34	2.43	4.76

从表3可以看出,纳米氧化锌混炼胶的剪切粘度相对变化率受纳米氧化锌用量的影响较大,随着停放时间的延长,配方C混炼胶的剪切粘度相对变化率最小,相对最稳定,并且优于使用普通氧化锌的配方A混炼胶。

不同配方混炼胶的门尼粘度和硫化特性见表4。

由表4可知,与普通氧化锌胶料相比,使用纳米氧化锌的胶料门尼粘度下降,焦烧时间延长,焦

表4 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方A	配方B	配方C	配方D
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	67	63	64	65
门尼焦烧时间(125℃)/min				
t_5	15.7	17.0	17.4	16.6
t_{35}	19.7	21.5	21.9	21.1
硫化仪数据(150℃)				
F_L /(dN·m)	3.60	3.45	3.51	3.47
F_{max} /(dN·m)	43.67	43.98	42.65	42.19
t_{10} /min	2.78	2.82	2.94	2.76
t_{50} /min	4.56	4.8	4.9	4.57
t_{90} /min	8.21	8.68	8.66	8.07

烧安全性和加工性能略有提升。

对比分析配方B和C可知,配方B混炼胶的门尼粘度低于配方C混炼胶,但剪切粘度随着停放时间延长的稳定性低于C混炼胶。门尼粘度并不能准确反映胶料的加工性能,需要借助其他测试设备辅助分析,目前已有文献报道使用毛细管流变仪来考察橡胶的加工性能^[2]。橡胶加工性能直接影响配方的工艺稳定性甚至产品质量,采用高剪切速率毛细管流变仪测试剪切粘度与测试低剪切速率门尼粘度两种测试方法相互补充,有助于进一步研究橡胶的加工性能。

从表4还可以看出,使用纳米氧化锌的混炼胶硫化速率总体上略有减小, F_{max} 和 F_L 无显著差异。这种延迟作用具体机理尚待探讨,分析认为可能是与普通氧化锌相比,纳米氧化锌比表面积较大,表面结构发达,对硫化体系中硫黄和促进剂产生了较强的吸附作用,从而延迟了硫化历程。

2.3 硫化胶性能

不同配方硫化胶的物理性能见表5。

从表5可以看出:老化前,除配方D外,使用纳米氧化锌的配方B和C硫化胶的300%定伸应力、撕裂强度高于使用普通氧化锌的配方A硫化胶,邵尔A型硬度略高,配方C硫化胶的拉断伸长率与配方A硫化胶相比略有降低;老化后,配方B和C硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均优于配方A硫化胶,定伸应力与配方A硫化胶相当。采用1份纳米氧化锌的配方D硫化胶的物理性能比采用普通氧化锌的配方A硫化胶略差,随着纳米氧化锌用量的增大,硫化胶的物理性能逐步提高。综合来看,采用2份纳米氧化锌的配方C硫化胶的强力较佳。分析认

表5 硫化胶的物理性能

项 目	配方A	配方B	配方C	配方D
邵尔A型硬度/度	78	79	79	79
10%定伸应力/MPa	1.45	1.64	1.84	1.06
50%定伸应力/MPa	3.19	3.33	3.46	2.53
100%定伸应力/MPa	6.07	6.20	6.31	4.83
300%定伸应力/MPa	18.55	19.18	18.74	17.40
拉伸强度/MPa	22.72	22.52	22.93	21.63
拉断伸长率/%	393	364	383	398
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	46	43	65
100℃×24h老化后				
邵尔A型硬度/度	81	82	82	80
10%定伸应力/MPa	1.33	1.02	1.19	1.33
50%定伸应力/MPa	3.62	3.31	3.59	3.58
100%定伸应力/MPa	7.23	7.14	7.17	6.94
拉伸强度/MPa	18.40	18.57	19.19	17.35
拉断伸长率/%	257	260	265	251
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	31	33	34

注:硫化条件为150℃×30min。

为,主要是纳米氧化锌的比表面积较普通氧化锌大,表面活性位点较多,纳米材料的小尺寸补强效应提升了硫化胶的强力^[1]。

不同配方硫化胶的压缩屈挠试验结果见表6。

表6 硫化胶的压缩屈挠试验结果

项 目	配方A	配方B	配方C	配方D
150℃×20min硫化				
永久变形/%	4.4	3.2	4.1	4.5
温升/℃	23.1	21.4	22.4	22.4
150℃×30min硫化				
永久变形/%	4.6	3.1	4.4	4.7
温升/℃	25.0	22.8	22.2	23.1

注:试验条件为冲程(4.45±0.03)mm,预应力(1.00±0.03)MPa,温度(55±1)℃。

从表6可以看出:使用纳米氧化锌后,硫化胶的压缩生热均有所下降,配方B和C硫化胶的永久变形小于配方A硫化胶;采用150℃×30min硫化条件的硫化胶压缩温升下降了2.2℃以上,且随着纳米氧化锌用量的增大而进一步下降,永久变形略有增大。

氧化锌对带束层胶粘合性能的影响见表7。

从表7可以看出:使用纳米氧化锌后,带束层胶老化前粘合性能均显著高于使用普通氧化锌的带束层胶,纳米氧化锌用量为1,2和4份时,带束层胶的粘合性能分别提高了10.8%,15.9%和14.7%,附胶性能相当;老化后,使用纳米氧化锌的

表7 氧化锌对带束层胶粘合性能的影响

项 目	配方A	配方B	配方C	配方D
老化前				
T抽出力/N	825	946	956	914
附胶率/%	98	95	94	95
100 °C × 24 h老化后				
T抽出力/N	850	858	887	850
附胶率/%	89	89	86	86

注:同表5。

带束层胶粘合性能优于使用普通氧化锌的带束层胶,其中采用2份纳米氧化锌的配方C胶料的抽出力为普通氧化锌胶料的104.4%。从粘合机理角度分析,通常认为钢丝带束层胶和胎体帘布胶配方的氧化锌含量比其他部件配方大,有助于改善钢丝帘布的“失锌”趋势^[3-4]。高比表面积纳米氧化锌带来高活性,从而使钢丝镀铜、锌合金层表面与带束层胶之间的粘合界面更稳定,有效提高了带束层胶的钢丝粘合性能。

3 结论

(1) 使用高比表面积纳米氧化锌的带束层胶的门尼粘度下降,焦烧时间延长,具有较好的焦烧

安全性和良好的加工性能。

(2) 在带束层胶配方中使用2份高比表面积纳米氧化锌替代5.5份普通氧化锌,有效改善了带束层胶的强力,耐老化性能提高,压缩生热降低2.2 °C以上;使用纳米氧化锌提高了钢丝镀铜、锌合金层表面与带束层胶之间的粘合界面稳定性,老化前后粘合性能分别提高15.9%和4.4%。

(3) 高比表面积纳米氧化锌减量替代普通氧化锌,在物理性能不下降前提下可降低胶料生热,在低滚动阻力绿色轮胎的开发中具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 于泳. 纳米氧化锌在轮胎胶料中的应用研究[J]. 轮胎工业, 2012, 32(12): 729-732.
- [2] 董文武, 黄中瑛, 蒋琦. 用毛细管流变仪测量橡胶的工艺性能[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(7): 42-45.
- [3] 蒋琦. 填充高用量白炭黑的钢丝帘布胶配方研究[J]. 轮胎工业, 2012, 32(6): 354-356.
- [4] 刘天哲. 粘合体系对橡胶-镀锌钢丝绳粘合性能的影响研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 299-303.

收稿日期: 2018-10-10

Application of Nano Zinc Oxide in Belt Ply Compound of All Steel Radial Tire

WANG Ling

(Double Coin Group Shanghai Tyre Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The application of nano zinc oxide in belt ply compound of all steel radial tire was studied. The results showed that, in the formula of belt ply compound of all steel radial tire, using a certain amount of nano zinc oxide instead of common zinc oxide by reduction could improve the strength of the compound, increase the aging resistance of the compound, improve the adhesive property of the compound and reduce the heat build-up. Using 2 phr nano zinc oxide instead of 5.5 phr common zinc oxide, the effect was the best.

Key words: all steel radial tire; belt ply compound; nano zinc oxide; high specific surface area; low heat build-up; adhesive property