

纳米氧化锌对橡胶性能的影响研究

魏爱龙, 魏廷贤, 杨风伟, 胡群绪, 袁鹏翔

[银川中策(长城)橡胶有限公司, 宁夏 银川 750011]

摘要: 研究了纳米氧化锌对胶料物理性能的影响。纳米氧化锌因其粒径小、表面积大, 吸附活性大, 从而具有表面效应和高活性; 采用纳米氧化锌可提高胶料的耐磨性、H 抽出力和撕裂性能, 同时纳米氧化锌可以与橡胶分子实现分子水平上的结合, 即纳米材料与橡胶分子的接枝作用, 达到提高胶料性能的目的。

关键词: 纳米氧化锌; 小尺寸效应; 橡胶; 轮胎

中图分类号: T Q330. 1⁺2; TQ330. 38 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)09-0534-04

1982 年扫描隧道显微镜发明以后, 美、日等发达国家用超微加工技术开始制造 100 nm 以下的微小结构材料。我国自 80 年代中期开始从事纳米技术的研究, 十几年来已在超微加工纳米材料的制造与应用上取得了很大成效, 可以说已接近国际水平。

橡胶是一种伸缩弹性优异的高分子材料, 广泛用于汽车轮胎、防水片材、胶带、胶管、密封件等的制造, 已有近百年的历史。在应用橡胶材料的过程中, 通常在胶料中加入各种填料, 以提高橡胶材料的性能, 满足现代工程所需要的强度、耐磨性、抗老化性等各种性能。当材料的结构单元小到纳米级时, 材料的性质发生了重大变化, 不仅明显改善原有材料的性能, 而且会有新的性能或效应产生, 即纳米材料所特有的小尺寸效应、量子效应及体积效应。纳米材料与高分子材料大分子之间的接枝作用, 不但可以显著提高高分子材料的综合性能, 还可提高其热稳定性、光稳定性和化学稳定性, 从而达到提高高分子材料的使用性能, 延长制品使用寿命的目的。

氧化锌作为一种传统的橡胶填充剂, 在橡胶中主要是作为活性剂, 其次用作补强剂和着色剂, 本工作研究了纳米氧化锌对胶料物理性

能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR, 海南农垦橡胶有限公司产品; BR, 中国石化北京燕山石油化学工业公司产品; 纳米氧化锌(粒度为 10 ~ 20 nm), 山西省丰海纳米科技有限公司产品; 其它材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

A1(试验配方): NR 50; BR 50; 炭黑 53; 防老剂 3; 促进剂 0.8; 硫黄 1.5; 纳米氧化锌 3; 操作油 7; 硬脂酸 3; 其它 3.5。

A2(生产配方): 除使用普通氧化锌等量替代纳米氧化锌外, 其它配方组分和用量均与试验配方 A1 相同。

B1(试验配方): NR 80; BR 20; 纳米氧化锌 5; 炭黑 42; 防老剂 3; 促进剂 0.8; 硫黄 2.2; 操作油 5; 硬脂酸 2.5。

B2(生产配方): 除使用普通氧化锌等量替代纳米氧化锌外, 其它配方组分和用量均与试验配方 B1 相同。

1.3 试验仪器与设备

XK-160 型开炼机, 广东湛江橡胶机械厂产品; 孟山都 T-10 电子拉力机和 2000 型无转子硫化仪, 美国孟山都公司产品; M200E 型门尼粘度仪, 北京市友深电子仪器厂产品; 阿克隆磨耗机和 YS-25-II 型压缩试验机, 上海化机四厂

作者简介: 魏爱龙(1957-), 男, 山东青岛人, 银川中策(长城)橡胶有限公司工程师, 主要从事配方设计及技术管理工作。

产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在 XK-160 型开炼机上进行混炼; 车间大料混炼分两段在 GK-270 密炼机上进行。

1.5 性能测试

成品物理性能、耐久性能和高速性能按 GB/T 528—1998, GB/T 689—1998, GB/T 531—92, GB 4501—84 和 GB/T 7035—93 标准进行测试。胶料的物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化锌的化学分析

由于还没有纳米氧化锌相应的国家标准, 因此化学分析按企业标准进行, 化学分析结果见表 1。由表 1 可以看出, 纳米氧化锌的化学分析测试结果均符合指标要求, 尤其比表面积

表 1 纳米氧化锌化学分析

项 目	纳米氧化锌	标 准
氧化锌质量分数× 10 ²	97. 8	95 ~ 98
水分质量分数× 10 ²	0. 1	≤0. 7
水溶物质量分数× 10 ²	0. 3	≤0. 5
灼烧减量/ %	2. 21	1 ~ 4
盐酸不溶物质量分数× 10 ²	0. 01	≤0. 02
氧化铅质量分数× 10 ²	0. 003 1	≤0. 01
氧化锰质量分数× 10 ²	0. 000 28	≤0. 001
氧化铜质量分数× 10 ²	0. 000 1	≤0. 001
45 μm 筛余物质量 分数× 10 ²	无	≤0. 1
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	113. 6	≥45. 0
堆积密度/(g·mL ⁻¹)	0. 31	≤0. 35
粒径*/nm	10 ~ 20	—

注: * 委托中国科学院山西煤炭化学研究所进行测试, 用超声波振荡 30 min 后, 通过用 H-600 透射电子显微镜观察, 加速电压为 75 kV, 放大 10 万倍得到。

远高于标准指标。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 2 所示。

表 2 不同试验配方中纳米氧化锌对胶料物理性能的影响

项 目	配方特征							
	A1		A2		B1		B2	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	84. 2		84. 1		59. 0		60. 1	
门尼焦烧(120 ℃)/ min	49. 5		50. 5		28. 1		28. 8	
硫化仪数据(143 ℃)								
t_{10} / min	11. 9		12. 7		10. 0		10. 5	
t_{90} / min	25. 7		26. 5		22. 0		22. 5	
硫化时间(143 ℃)/ min	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔 A 型硬度/ 度	66	66	65	65	64	64	62	62
拉伸强度/ M Pa	22. 5	23. 8	21. 1	22. 0	25. 1	25. 4	24. 6	24. 5
300%定伸应力/ M Pa	9. 9	10. 8	9. 0	9. 3	9. 1	9. 7	8. 2	8. 6
扯断伸长率/ %	600	587	564	572	621	598	590	583
扯断永久变形/ %	16	14	16	16	26	26	26	26
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	103	107	92	95	86	88	77	76
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/ N	—	—	—	—	213	—	194. 7	—
回弹值/ %	44	—	45	—	58	—	58	—
压缩疲劳试验*								
永久变形/ %	—	—	—	—	10. 2	—	11. 5	—
温升/ ℃	—	—	—	—	15. 5	—	16. 0	—
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 076	—	0. 090	—	—	—	—	—
100 ℃× 24 h 老化后								
拉伸强度变化率/ %	— 8	— 7	— 10	— 9	— 14	— 13	— 17	— 12
扯断伸长率变化率/ %	— 24	— 23	— 26	— 25	— 18	— 19	— 22	— 21
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	91	90	71	74	83	87	78	73
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/ N	—	—	—	—	178	—	156	—
阿克隆磨耗量/ cm ³	0. 127	—	0. 151	—	—	—	—	—

注: * 负荷为 1. 1 MPa, 冲程为 5. 7 mm, 恒温室温度为 55℃。

从表 2 可以看出,对于未硫化胶,使用纳米氧化锌胶料的焦烧时间较正常生产配方有所缩短,硫化速度加快,这主要是由于同普通氧化锌相比,纳米氧化锌粒径小,比表面积大,配位严重不足,因而具有较高的高活性所致;胶料的门尼粘度基本保持一致。硫化胶的拉伸性能较正常生产配方有所提高,特别是胶料的撕裂强度、H 抽出力和磨耗性能较正常生产配方有明显提高,硫化胶的压缩永久变形和生热低于正常生产配方,这主要是由于纳米材料所特有的小尺寸效应以及由此产生的其它效应所致,同时与大颗粒材料相比,纳米材料由于尺寸小,可以深入到橡胶不饱和键附近,并与橡胶分子的不饱和键的电子云发生淤渗作用,从而提高了橡胶的稳定性;纳米氧化锌由于比表面积大,表面严重配位不足,导致具有很高的活性,同时由于纳米材料与橡胶大分子之间以及橡胶大分子与尼龙 66 分子之间可以实现分子水平上的结合,即纳米材料与橡胶分子的接枝作用,达到了提高

橡胶性能的目的。

2.3 车间大料试验

为进一步验证纳米氧化锌对胶料性能的影响,选用试验配方 A1 和 B1 进行车间大料试验并与正常生产配方 A2 和 B2 进行对比。混炼采用与正常生产配方相同的生产工艺,车间大料性能测试结果见表 3。从表 3 可以看出,车间大料物理性能与小配合试验基本一致。

2.4 成品试验

通过小配合及车间大料试验结果可以看出,纳米氧化锌可以有效提高胶料的综合性能,为此在轮胎配方中全部使用纳米氧化锌替代普通氧化锌进行了 9.00—20 16PR 外胎的成品试制,并与正常生产的同规格轮胎进行对比试验,结果见表 4。

从表 4 可以看出,使用纳米氧化锌的试验轮胎胎冠胶物理性能明显优于正常生产轮胎,成品性能好于正常胶料生产的轮胎。这也与小配合试验结果相吻合。

表 3 车间大料物理性能

项 目	配方特征							
	A1		A2		B1		B2	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	72.2		74.1		55.0		56.1	
门尼焦烧(120℃)/min	50.5		52.5		26.1		27.8	
硫化仪数据(143℃)								
t ₁₀ /min	12.6		13.1		11.5		12.3	
t ₉₀ /min	26.7		27.5		23.1		23.5	
硫化时间(143℃)/min	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔 A 型硬度/度	63	63	62	62	62	62	60	60
拉伸强度/M Pa	21.9	22.5	21.5	21.9	25.8	25.2	24.8	24.5
300%定伸应力/M Pa	10.1	10.5	9.6	9.8	8.9	9.5	8.3	8.8
扯断伸长率/%	632	602	598	586	654	632	612	598
扯断永久变形/%	18	16	18	18	24	24	24	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	113	117	102	105	96	98	89	84
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/N	—	—	—	—	198	—	165	—
回弹值/%	44	—	44	—	56	—	56	—
压缩疲劳试验*								
永久变形/%	—	—	—	—	9.8	—	10.5	—
温升/℃	—	—	—	—	15	—	16	—
阿克隆磨耗量/cm ³	0.087	—	0.095	—	—	—	—	—
100℃×24 h 老化后								
拉伸强度变化率/%	—7	—8	—10	—9	—10	—11	—14	—13
扯断伸长率变化率/%	—20	—21	—24	—25	—22	—21	—24	—25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	98	95	86	83	88	83	75	78
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/N	—	—	—	—	168	—	146	—
阿克隆磨耗量/cm ³	0.137	—	0.147	—	—	—	—	—

注: *同表 2。

表 4 成品性能试验结果

项 目	试验配方	正常配方
邵尔 A 型硬度/度	62	61
拉伸强度/MPa	24.1	23.5
300%定伸应力/MPa	10.8	9.8
扯断伸长率/%	598	563
扯断永久变形/%	16	16
阿克隆磨耗量/cm ³	0.091	0.102
耐久性能/h	118	110
高速试验		
通过速度/(km·h ⁻¹)	110	100
累计行驶时间/h	12.5	11.0

2.5 轮胎里程试验

用纳米氧化锌等量替代普通氧化锌试制了一批 9.00—20 16PR 轮胎进行轮胎里程试验,结果见表 5。从表 5 可看出,使用纳米氧化锌的试验轮胎累计平均磨耗高于正常生产的轮胎。

表 5 9.00—20 16PR 轮胎里程试验结果

项 目	试验轮胎	正常生产轮胎
平均行驶里程/km	69 647	65 548
累计平均磨耗/(km·mm ⁻¹)	5 804	5 462

3 结论

纳米氧化锌与普通氧化锌相比,具有粒径小、比表面积大、活性高的特点。纳米氧化锌可与橡胶分子实现分子水平上的结合,即纳米氧化锌与橡胶分子的接枝作用,可达到提高胶料性能的目的,尤其是胶料的耐磨性能、H 抽出力和撕裂性能的提高比较显著,且成品性能也得到相应改善。

收稿日期: 2001-05-22

Effect of nano-zinc oxide on rubber properties

WEI Ai-long, WEI Ting-xian, YANG Feng-wei, HU Qun-xu, YUAN Peng-xiang
[Yinchuan China Strategy (Great Wall) Rubber Co., Ltd., Yinchuan 750011, China]

Abstract: The effect of nano-zinc oxide on the physical properties of rubber was investigated. Nano-zinc oxide featured surface effect and high activity because of its small particle size and large surface area and absorptivity; the abrasion resistance, H pull-out force and tear strength of rubber compound improved by using nano-zinc oxide; and the improvement of rubber properties was achieved through the bound of nano-zinc oxide to rubber on the molecule size, i. e. the graft of nano-zinc oxide to rubber molecule.

Keywords: nano-zinc oxide; small size effect; rubber; tire

2002 年《现代化工》征订启事

《现代化工》是中国化工信息中心主办的国内外公开发行的大型综合性化工科技期刊,集科研、市场和管理为一体。自 1980 年创刊以来,一贯坚持大化工、全方位的服务方向,以战略性、工业性和情报性为特色。1992 年和 1996 年分获首届和第二届全国科技期刊评比一等奖,1999 年获首届“中国期刊奖”,为全国中文核心期刊,为国际刊物 EI 和 CA 等所收录,为科技论文统计源期刊。

《现代化工》着眼于国内外大化工的新技术、新工艺、新兴边缘学科和高技术成就,服务的读者对象为化工科研及设计人员、大专院校师生、化工行业管理干部以及化工企业的厂长

经理及营销人员。本刊主要栏目:专论与评述、技术进展、科研与开发、工艺与设备、市场研究、环保与安全、海外纵横、企业精英、知识介绍、国内简讯、国外动态、专利集锦及服务窗等。

邮发代号 82-67,各地邮局均可订阅,错过订刊季节也可与本刊发行部直接联系订阅。2002 年订价为 8 元/本,全年 96 元。

地址:北京安外小关街 53 号《现代化工》发行部;邮编:100029;开户行:农行亚运村支行营业室;户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司;帐号:30922770-8010258-37;电话:(010) 64444025, 64444095;传真:(010)64444026;E-mail: mci@mail. cncic. gov. cn; http://www. xdhg. com. cn。