

# 纳米氧化锌在载重子午线轮胎带束层胶中的应用

巫超

(广西新桂轮橡胶有限公司, 广西 桂林 541805)

**摘要:**研究在载重子午线轮胎带束层胶中用纳米氧化锌等量或减量替代普通间接法氧化锌的应用效果。结果表明:采用纳米氧化锌的试验配方胶料的硫化特性和物理性能优于或相当于采用间接法氧化锌的生产配方胶料,钢丝帘线的H抽出力明显提高;综合考虑,使用6份纳米氧化锌替代8份间接法氧化锌较适宜。

**关键词:**纳米氧化锌;带束层;载重子午线轮胎;H抽出力;替代

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+5</sup>

**文献标志码:**A

**文章编号:**2095-5448(2023)10-0496-04

**DOI:**10.12137/j.issn.2095-5448.2023.10.0496



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

氧化锌在橡胶行业中主要用作活性剂,通常认为胶料中的氧化锌与促进剂反应生成锌盐络合物,促进硫黄环形分子裂解,促进橡胶硫化,从而提高硫化胶的交联程度,使硫化胶获得较好的物理性能<sup>[1]</sup>。

随着材料科学的发展,人们对氧化锌的粒径和表面活性进行了改进,近20年涌现了许多新的氧化锌品种,其中在轮胎行业用量最大的是纳米氧化锌。在轮胎胎面和胎侧胶配方中使用纳米氧化锌后,在不影响胶料物理性能的情况下可以减小氧化锌用量。由于氧化锌对胶料与钢丝的粘合有利,因此在全钢载重子午线轮胎生产中,氧化锌在胎体胶、带束层胶配方中的用量较大,一般为6~10份。汪灵<sup>[2]</sup>研究表明,在全钢载重子午线轮胎带束层胶配方中将纳米氧化锌与普通氧化锌并用,能够适当降低配方中氧化锌的总用量。

本工作主要研究在载重子午线轮胎带束层胶中用纳米氧化锌等量和减量替代普通间接法氧化锌的应用效果。

**作者简介:**巫超(1986—),男,江苏镇江人,广西新桂轮橡胶有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计工作。

**E-mail:**379047203@qq.com

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),9710标准胶,云南广垦橡胶有限公司产品;纳米氧化锌,山东兴亚新材料股份有限公司产品;间接法氧化锌,潍坊龙达锌业有限公司产品;炭黑N375,云南云维飞虎化工有限公司产品;3+8×0.33ST钢丝帘线,滕州东方钢帘线有限公司产品。

### 1.2 配方

生产配方:NR 100,炭黑N375 42,白炭黑 10,普通氧化锌 8,其他 17.6。

1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>试验配方:分别使用8,6和4份纳米氧化锌替代8份普通氧化锌,其余同生产配方。

### 1.3 主要设备和仪器

BB-2型密炼机,日本神户制钢公司产品;GK-400N/GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XK-160A型开炼机,大连富泰橡胶机械有限公司产品;XLB-D400X600型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;RH-2000型压缩生热试验机、TCS-2000型电子拉力试验机和MV-3000型门尼粘度仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

## 1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在BB-2型密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→提压砣→50 s→活性剂和防老剂等→20 s→炭黑和白炭黑→30 s→清扫→压砣→40 s→排胶,停放4 h。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→过辊5次→硫黄和促进剂→薄通5次→过辊3次→左右各割刀3次→下片(总混炼时间约为6 min)。

大配合试验胶料采用三段混炼工艺。一段和二段混炼在GK400N型密炼机中进行,一段混炼初始转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼70 s后降至 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:生胶→小料、2/3炭黑和全部白炭黑→35 s→提压砣→35 s→清扫→压砣→40 s→排胶[( $150 \pm 5$ ) °C];二段混炼转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:一段混炼胶→小料和剩余1/3炭黑→40 s→提压砣→3 s→清扫→压砣→45 s→排胶[( $150 \pm 5$ ) °C];三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄和促进剂→40 s→清扫→压砣→45 s→清扫→压砣→15 s→排胶(105 °C)。

胶料采用平板硫化机硫化,条件为 $151 \text{ }^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

## 1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 间接法氧化锌和纳米氧化锌性能对比

间接法氧化锌和纳米氧化锌性能对比如表1所示。

从表1可以看出,纳米氧化锌的纯度略低于间接法氧化锌,但其挥发分质量分数、灼烧减量和氮吸附表面积大于间接法氧化锌,表明纳米氧化锌

表1 间接法氧化锌和纳米氧化锌性能对比

项 目	纳米氧化锌	间接法氧化锌
氧化锌质量分数/%	97.20	99.78
挥发分质量分数(105 °C)/%	0.2	0.1
灼烧减量(800 °C×2 h)/%	2.50	0.16
氧化铅(以铅计)质量分数/%	0.000 8	0.030 0
盐酸不溶物质量分数/%	0.02	0.03
氮吸附表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	20	5

具有粒径小、比表面积大和易吸收水分的特点。

### 2.2 小配合试验

#### 2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性(195 °C)见表2。

表2 小配合试验胶料硫化特性

项 目	试验配方			生产配方
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	
$F_1/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.21	4.25	4.03	4.31
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	35.38	35.12	34.21	33.27
$t_{61}/\text{min}$	22.1	22.3	22.6	21.8
$t_{30}/\text{min}$	30.5	30.3	31.7	30.1
$t_{60}/\text{min}$	37.8	37.1	37.5	36.8
$t_{90}/\text{min}$	53.5	52.4	54.5	50.7

从表2可以看出,采用纳米氧化锌的试验配方胶料的 $F_{\text{max}}$ 略高于采用间接法氧化锌的生产配方胶料,其他性能差别不大。

#### 2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出,与采用间接法氧化锌的生产配方硫化胶相比,采用纳米氧化锌的试验配方硫化胶的硬度基本不变,拉伸强度和拉伸伸长率略有提高,压缩疲劳温升和压缩永久变形降低,回弹值变化不大。可见,硫化胶的物理性能与氧化锌

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产配方
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	
密度/( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1.164	1.163	1.163	1.164
邵尔A型硬度/度	75	76	75	76
100%定伸应力/MPa	3.9	3.9	3.7	3.8
300%定伸应力/MPa	17.8	17.5	16.9	17.3
拉伸强度/MPa	27.4	27.2	26.5	26.5
拉伸伸长率/%	435	437	440	430
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	160	165	158	166
压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /°C	23.4	23.1	23.1	23.9
压缩永久变形 <sup>1)</sup> /%	4.2	4.6	4.3	4.8
回弹值/%	52	53	52	53
100 °C×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	80	80	79	79
100%定伸应力/MPa	8.4	8.3	8.2	8.0
拉伸强度/MPa	14.3	14.2	13.6	14.0
拉伸伸长率/%	155	158	160	159
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	68	66	65	68
压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /°C	25.5	25.3	25.1	25.8
压缩永久变形 <sup>1)</sup> /%	2.7	2.8	2.8	3.3
回弹值/%	49	48	47	49

注:1)温度 55 °C,冲程 4.45 mm,时间 25 min。

的比表面积之间存在着较强的相关性,这与文献[3—7]的研究结果相一致。

从表3还可以看出:随着纳米氧化锌用量的减小,试验配方硫化胶的定伸应力、拉伸强度降低,撕裂强度先提高后降低,拉断伸长率增大;纳米氧化锌用量为6份的试验配方硫化胶的物理性能优于生产配方硫化胶,纳米氧化锌用量为4份的试验配方硫化胶的综合物理性能略低于生产配方硫化胶,但相差不大。100℃×48h老化后,试验配方硫化胶的各项物理性能与生产配方硫化胶相近。

## 2.3 大配合试验

### 2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性(195℃快检和151℃抽检)见表4。

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方			生产配方
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	
195℃×2 min				
$F_L/(dN \cdot m)$	4.76	4.70	4.45	5.09
$F_{max}/(dN \cdot m)$	36.22	35.69	34.36	31.97
$t_{s1}/min$	19.7	19.7	19.3	19.3
$t_{30}/min$	29.5	29.5	30.1	28.9
$t_{60}/min$	37.3	36.7	37.9	36.1
$t_{90}/min$	52.9	52.9	54.1	48.1
151℃×60 min				
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	84	81	81	83
$F_L/(dN \cdot m)$	5.29	5.24	5.13	5.19
$F_{max}/(dN \cdot m)$	39.05	37.96	37.86	37.03
$t_{s1}/min$	3.23	3.12	3.13	2.99
$t_{30}/min$	8.04	7.81	7.66	7.77
$t_{60}/min$	10.70	10.40	10.25	10.41
$t_{90}/min$	16.26	15.74	15.68	16.29

从表4可以看出:使用纳米氧化锌的试验配方胶料的 $F_{max}$ 比使用间接法氧化锌的生产配方胶料大,且随着纳米氧化锌用量的减小,胶料的 $F_{max}$ 降低;1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>试验配方胶料的 $t_{s1}$ 稍长于生产配方胶料,151℃下测得的 $t_{90}$ 与生产配方胶料相近。

### 2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能见表5。

从表5可以看出:使用8和6份纳米氧化锌的1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>试验配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率高于生产配方硫化胶;压缩疲劳温升和压缩永久变形略低于生产配方硫化胶。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产配方
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.164	1.162	1.164	1.165
邵尔A型硬度/度	75	76	75	75
100%定伸应力/MPa	3.9	3.8	3.6	3.8
300%定伸应力/MPa	17.9	17.2	16.5	18.1
拉伸强度/MPa	27.5	27.2	26.4	26.7
拉断伸长率/%	434	439	443	419
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	155	168	148	168
压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /℃	23.4	23.2	22.9	24.0
压缩永久变形 <sup>1)</sup> /%	4.0	4.6	4.2	4.9
回弹值/%	52	53	52	53
100℃×48h老化后				
邵尔A型硬度/度	79	80	79	79
100%定伸应力/MPa	8.5	8.2	8.4	8.1
拉伸强度/MPa	14.2	14.2	13.6	14.3
拉断伸长率/%	153	159	150	162
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	68	65	64	67
压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /℃	25	25	26	26
压缩永久变形 <sup>1)</sup> /%	2.6	2.8	2.8	3.4
回弹值/%	48	48	47	49

注:同表1。

## 2.4 钢丝H抽出试验

表6示出了带束层胶料的钢丝帘线H抽出试验结果。

表6 带束层胶料的钢丝帘线H抽出试验结果

项 目	试验配方			生产配方
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	
H抽出力/N	1 807	1 805	1 791	1 694
H抽出力指数/%	106.7	106.6	105.7	100.0
老化后H抽出力/N	1 700	1 708	1 683	1 543
H抽出力变化率/%	-5.9	-5.4	-6.0	-8.7

从表6可以看出:与生产配方胶料相比,使用纳米氧化锌的试验配方胶料老化前后钢丝帘线的H抽出力均提高,并且随着纳米氧化锌用量的减小,老化前后钢丝帘线的H抽出力均呈降低趋势。

综合考虑带束层胶料的各项性能以及成本和环保等因素,带束层胶配方中使用6份纳米氧化锌减量替代8份间接法氧化锌比较适宜。

## 3 结论

纳米氧化锌具有粒径小、比表面积大和易吸收水分的特点,在带束层胶配方中使用纳米氧化锌等量或减量替代间接法氧化锌,胶料的硫化特性和物理性能优于或相当于采用间接法氧化锌的胶料,能够明显提高钢丝帘线的H抽出力。综合考虑胶料的各项性能以及成本和环保等因素,使

用6份纳米氧化锌减量替代8份间接法氧化锌较适宜。

#### 参考文献:

- [1] 乐苏苏. 纳米氧化锌与普通氧化锌在胶料中的使用情况对比研究[C]. “确成杯”第七届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 全国橡胶工业信息中心, 2011: 398.
- [2] 汪灵. 高比表面积纳米氧化锌在全钢子午线轮胎带束层胶配方中的应用[C]. “万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 全国橡胶工业信息中心, 2018: 328-331.
- [3] 刘恩冉, 周鹏程, 于海涛, 等. 纳米氧化锌在NR/BR并用胶及SBR胶料中的应用[J]. 橡胶科技, 2013, 11(5): 32-34.
- [4] 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): 67-70.
- [5] 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.
- [6] 宋文乐, 韩学, 王磊, 等. 低密度聚乙烯/氧化锌复合材料制备及其隔声性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(1): 18-21.
- [7] 赵文福, 汪传生, 张萌, 等. 纳米氧化锌在棕榈纤维素短纤维/天然橡胶复合材料中的应用[J]. 橡胶工业, 2020, 67(11): 843-846.

收稿日期: 2023-05-02

## Application of Nano Zinc Oxide in Belt Compound of Truck and Bus Radial Tire

WU Chao

(Guangxi New Guilun Rubber Co., Ltd, Guilin 541805, China)

**Abstract:** The application effect of replacing ordinary indirect zinc oxide with nano zinc oxide in equal or reduced amount in the belt compound of truck and bus radial tire was studied. The results showed that the vulcanization characteristics and physical properties of the experimental formula compound with nano zinc oxide were better than or equivalent to those of the formula compound with indirect zinc oxide, and the H-extraction force of steel cord was significantly improved. In general, it was more suitable to use 6 phr nano zinc oxide to replace 8 phr ordinary zinc oxide.

**Key words:** nano zinc oxide; belt; truck and bus radial tire; H-extraction force; replacement

### 第二十一届中国国际橡胶技术展览会在上海举办

2023年9月4—6日, 第二十一届中国国际橡胶技术展览会(RubberTech China 2023)在上海新国际博览中心举办。

本届展会聚焦橡胶行业最新智能装备和热点新材料, 参展产品涵盖橡胶机械设备、橡胶原材料和化学品、轮胎和非轮胎橡胶制品、橡胶循环利用全产业链等。橡胶行业头部企业有软控股份有限公司、彤程新材料集团股份有限公司等参展。

此外, 展会还推出综合性大型会议活动“Rubber Talk”, 演讲主题包含双碳背景下橡胶材料发展趋势、新发展形式下轮胎原材料研发与应用、低碳智能环保解决方案、新型检测设备、高校

研究成果转化、橡胶轮胎行业运行数据变化、轮胎生产工艺和性能改善等多个方面, 展会促进了技术交流、信息发布与产学研对接。

中国化工学会橡胶专业委员会、《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》三刊编辑部受邀参展, 在展会期间赠阅三刊杂志, 宣传2023年国际橡胶会议(IRC 2023)、行业技术研讨会和培训活动, 推广公众号“橡胶工业传媒”和电子刊, 展位观众络绎不绝。三刊编辑部新媒体平台“橡胶工业传媒”还借此次展会采访或走访了数家企业展位。

本届展会展出面积为5万m<sup>2</sup>, 参展企业810余家, 参观人次超过5万, 展会规模与品质再创新高。第二十二届中国国际橡胶技术展览会将于2024年9月19—21日在上海举办。

(本刊编辑部)