

纳米氧化锌在汽车胎面胶中的应用

陈永周 李成民

(鹤壁环燕轮胎有限责任公司 鹤壁 456250)

摘要:对纳米氧化锌在汽车胎面胶胶料中的性能进行了试验,并与间接法氧化锌进行了对比。试验结果表明,纳米氧化锌粒径小,比表面积大,具有表面效应、高活性、高比热容和对促进剂的吸附性。采用纳米氧化锌可以延长胶料的焦烧时间;在汽车胎面胶中用纳米氧化锌等量或减量 25% 替代间接法氧化锌,可以提高胎面胶的 300% 定伸应力和硬度,而拉伸强度和扯断伸长率基本相当;减量 50% 替代间接法氧化锌可以获得最佳的物理机械性能。等量或减量替代间接法氧化锌,热空气老化后强伸性能保持率较间接法氧化锌优异,并且随着纳米氧化锌用量的减少,强伸性能保持率降低。

关键词:纳米氧化锌;间接法氧化锌;汽车胎面胶

氧化锌和硬脂酸在硫黄硫化体系中组成了活化体系,主要有三方面的作用:(1)活化整个硫化体系;(2)提高硫化胶的交联密度;(3)提高硫化胶的耐热老化性能。

氧化锌在硫化体系中主要起活化作用,因此其粒子尺寸的大小和表面活性将直接影响其活化作用大小。纳米氧化锌与间接法氧化锌相比,具有粒径小、比表面积大、活性高等优点,因此在橡胶配方中用纳米氧化锌代替间接法氧化锌,可以减少用量而达到相同的效果。本文研究了由山西丰海纳米科技有限公司生产的纳米氧化锌对胶料性能的影响。山西丰海纳米科技有限公司生产的纳米氧化锌比表面积大($\geq 80\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、粒径小($\leq 20\text{nm}$)、粒径分布窄($10 \sim 20\text{nm}$),其铜、锰质量分数控制在 10^{-6} 以下,铅质量分数控制在 10^{-4} 以下,产品经客户要求经过表面改性处理,克服了纳米氧化锌易发生自聚,在胶料中不易分散的技术难题,是间接法氧化锌的理想换代产品。现将试验结果介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

纳米氧化锌,山西丰海纳米科技有限公司产

品;间接法氧化锌,焦作市锌品厂产品;NR,云南农垦产标准橡胶一号;SBR,牌号 SBR1500,兰州化学工业公司产品;BR,牌号 BR9000,北京燕山石油化学工业公司产品;其它配合剂均为橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

汽车胎面胶配方:NR 50;BR 30;SBR 20;氧化锌 变品种、变量;硬脂酸 3,防老剂 2.5;防护蜡 1.5;促进剂 1;硫黄 1.2;炭黑 53;芳烃油 7。

1.3 实验仪器与设备

XK160 mm $\times$ 320 mm 型开炼机,广东湛江橡胶机械厂产品;XM75/30 密炼机,大连第一橡胶机械厂产品;45t 平板硫化机,新乡橡塑机械厂产品;M200 型门尼粘度仪、R100E 型硫化仪、F2000E 型电子拉力机,北京友深电子仪器厂产品;ST-CN 热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用 XK160 mm $\times$ 320 mm 型开炼机进行混炼,加料顺序如下:生胶 $\rightarrow$ 小料 $\rightarrow$ 炭黑 $\rightarrow$ 促进剂、硫黄 $\rightarrow$ 薄通三次后放宽辊距下片备用。

大配合试验用 XM75/30 密炼机进行混炼,

一段胶停放 4h 后在密炼机中加入促进剂,在开炼机上加入硫黄。

试片在 45t 平板硫化机上硫化。

1.5 性能测试

胶料的各项物理机械性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化锌的表观特性及化学分析

纳米氧化锌粉体为淡黄色,难溶于水,无味、无毒、质地细腻,易溶于酸、碱和氯化铵,在空气中吸收二氧化碳和水生成碳酸锌后呈黄色。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,尤其表面积远高于指标要求。

2.2 汽车胎面胶小配合试验

2.2.1 纳米氧化锌对汽车胎面胶焦烧时间及硫化特性的影响

汽车胎面胶焦烧时间及硫化特性数据见表 2。

表 1 纳米氧化锌的理化性能测试结果

项目	实测	技术指标
氧化锌质量分数×100	97.6	95~98
水分质量分数×100	0.14	≤0.7
水溶物质量分数×100	0.35	≤0.5
灼烧减量/%	2.10	1~4
盐酸不溶物质量分数×100	0.012	≤0.02
氧化铅质量分数×100	0.003	≤0.01
氧化锰质量分数×100	0.0003	≤0.001
氧化铜质量分数×100		
45μm 筛余物	无	≤0.7
质量分数×100		
* 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	70.1926	≥45.0
* 粒径/nm	10~20	—

注: * 为委托中国科学院山西煤炭化学研究所进行测试。比表面积采用美国麦克公司 ASAP2000 物理吸附仪, B. E. T 容量法测定; 粒径采用超声波振荡 30min 后, 通过用 H-600 透射电子显微镜观察, 加速电压为 75KV, 放大 10 万倍得到。

从表 2 可以看出, 使用纳米氧化锌的胶料与使用间接法氧化锌的胶料相比, 焦烧时间有所延迟, 正硫化时间也延迟, 这是由于纳米氧化锌粒径变小, 比表面积增大, 与间接法氧化锌相比, 对促进剂的吸附作用增强, 因此对焦烧有一定的延迟作用。同时还可以看出, 随着纳米氧化锌用量的

减少, 胶料的焦烧时间缩短, 硫化速率增加, 这可能也与纳米氧化锌对促进剂的吸附有关, 其具体机理尚待探讨。

表 2 汽车胎面胶小配合焦烧时间及硫化特性试验结果

项目	配方编号				
	1	2	3	4	5
门尼粘度仪(120℃)					
Mv	39.5	40.8	34.4	38.7	39.1
t ₅ /min	45.03	55.18	53.22	54.6	47.65
t ₃₅ /min	50.08	—	60.7	—	53.57
△t ₃₀ /min	5.05	—	7.48	—	5.92
硫化仪数据 143℃					
ML/(N·m)	0.87	0.83	0.78	0.81	0.77
MH/(N·m)	2.72	2.75	2.68	2.71	2.57
T ₁₀ /min	10.33	12.7	12.92	13.12	11.75
T ₅₀ /min	13.33	16.9	17.05	16.95	15.05
T ₉₀ /min	18.22	22.5	22.42	22.48	20.58
VC(硫化速率)	11.17	8.426	8.695	9.09	10.1
硫化仪数据 151℃					
ML/(N·m)	0.82	0.89	0.82	0.80	0.81
MH/(N·m)	2.73	2.859	2.71	2.67	2.58
T ₁₀ /min	6.78	7.07	7.52	7.18	7.18
T ₅₀ /min	8.8	10.3	10.32	9.98	9.42
T ₉₀ /min	12.15	14.02	14.05	13.45	12.45
VC(硫化速率)	16.57	12.14	13.63	13.82	17.04

注: 1~5 号配方中氧化锌的品种(用量)依次为间接法氧化锌(4), 纳米氧化锌(4), 纳米氧化锌(3), 纳米氧化锌(2), 纳米氧化锌(1)。

2.2.2 纳米氧化锌对汽车胎面胶物理机械性能的影响

汽车胎面胶物理机械性能数据见表 3。从表 3 可以看出, 用纳米氧化锌等量或者减量 25% 替代间接法氧化锌, 胶料的硫化程度加深, 物理性能表现为 300% 定伸应力和硬度增加, 拉伸强度和磨耗基本相当, 扯断伸长率、永久变形降低, 撕裂强度提高。纳米氧化锌减量 50% 代替间接法氧化锌可获得最佳的物理机械性能, 胶料的 300% 定伸应力、拉伸强度、撕裂强度均有提高, 扯断伸长率略有降低, 磨耗较其它配方也有所降低。使用 1 份纳米氧化锌即可达到与 4 份间接法氧化锌相当的物理机械性能。100℃ 老化 24h、48h 后, 含有纳米氧化锌胶料的强伸性能保持率比间接法氧化锌高, 并且随着纳米氧化锌用量的减少, 性能保持率降低, 但是仍可以达到与 4 份间接法氧化锌相同的抗热氧老化效果。含纳米氧化锌胶料的

表 3 汽车胎面胶小配合物理机械性能试验结果

项目	配方编号									
	1		2		3		4		5	
143℃×min	40	60	40	60	40	60	40	60	40	60
300%定伸应力/MPa	9.1	9.2	10.6	10.9	10.1	10.2	9.8	9.9	8.9	9.0
拉伸强度/MPa	21.8	21.7	21.5	21.0	21.4	21.7	22.6	22.5	22.5	22.1
扯断伸长率/%	600	600	525	525	550	540	580	550	610	580
永久变形/%	20	18	16	15	20	16	20	19	20	18
邵尔 A 型硬度/度	63	64	65	66	65	65	65	65	63	64
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	82.6	—	87.1	—	80.6	—	85.6	—	80.0	—
阿克隆磨耗量/cm ³	0.16	—	0.16	—	0.16	—	0.15	—	0.18	—
老化后性能 100℃×24h										
300%定伸应力/MPa	11.9	—	13.6	—	13.4	—	13.1	—	11.1	—
拉伸强度/MPa	18.4	—	18.9	—	18.4	—	19.6	—	18.5	—
扯断伸长率/%	450	—	418	—	385	—	435	—	478	—
永久变形/%	12	—	10	—	8	—	12	—	19	—
邵尔 A 型硬度/度	67	—	70	—	70	—	69	—	67	—
拉伸强度变化率/%	-15.6	—	-12.09	—	-14.0	—	-13.27	—	-17.78	—
扯断伸长率变化率/%	-25.0	—	-20.38	—	-30.0	—	-25	—	-21.64	—
老化后性能 100℃×48h										
300%定伸应力/MPa	13.4	—	14.8	—	14.8	—	14.3	—	12.1	—
拉伸强度/MPa	13.6	—	17.4	—	17.5	—	17.1	—	14.7	—
扯断伸长率/%	305	—	345	—	355	—	365	—	370	—
永久变形/%	6	—	8	—	9	—	9	—	9	—
邵尔 A 型硬度/度	70	—	73	—	70	—	70	—	67	—
拉伸强度变化率/%	-37.61	—	-19.07	—	-18.2	—	-24.34	—	-34.67	—
扯断伸长率变化率/%	-49.17	—	-34.29	—	-35.5	—	-37.07	—	-39.34	—

注:同表 2。

表 4 汽车胎面胶大配合焦烧和硫化特性试验结果

项目	配方编号	
	1	4
密度/(g·cm ⁻³)	1.115	1.105
门尼粘度仪(120℃)		
Mv	48.548.11	
t ₅ /min	46.03	53.2
t ₃₅ /min	51.08	59.95
△t ₃₀ /min	5.05	6.74
硫化仪数据 143℃		
ML/(N·m)	1.07	1.01
MH/(N·m)	2.92	2.89
T ₁₀ /min	11.33	12.75
T ₃₀ /min	11.33	17.05
T ₉₀ /min	20.25	22.48
VC(硫化速率)	11.17	9.09

注:1 号配方加间接法氧化锌 4 份,4 号配方加纳米氧化锌 2 份。

抗热氧老化性能提高主要是因为纳米氧化锌活性高,生成的交联键较短、键能高。

2.3 汽车胎面胶大配合试验

用 1 号和 4 号配方进行大配合试验,试验结果见表 4 和表 5。从试验结果可以看出,纳米氧化锌减量 50%,焦烧时间较间接法氧化锌长,硫

化速度较间接法氧化锌慢,300%定伸应力基本相当,拉伸强度、扯断伸长率、硬度、撕裂强度提高,这和小配合试验结果基本吻合。纳米氧化锌减量使用后,胎面胶的密度降低了 0.01g·cm⁻³,轮胎的重量下降,可以提高轮胎的高速性能。胶料的体积成本降低,可以获得一定的经济效益。

表 5 汽车胎面胶大配合物理性能试验结果

项目	配方编号	
	1	4
300%定伸应力/MPa	10.1	10.5
拉伸强度/MPa	21.5	22.1
扯断伸长率/%	550	560
永久变形/%	18	16
邵尔 A 型硬度/度	64	65
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	82.0	83.2
阿克隆磨耗量/cm ³	0.12	0.12
老化后性能 100℃×24h		
拉伸强度变化率/%	-14.5	-13.57
扯断伸长率变化率/%	-25.0	-25.0
老化后性能 100℃×48h		
拉伸强度变化率/%	35.1	24.35
扯断伸长率变化率/%	40.5	39.1

注:同表 4。

表 6 成品性能试验结果

项 目	1 号配方	4 号配方
300%定伸应力/MPa	10.5	10.3
拉伸强度/MPa	21.7	22.7
扯断伸长率/%	475	490
扯断永久变形/%	12	14
邵尔 A 型硬度/度	65	65
阿克隆磨耗量/cm ³	0.12	0.11
耐久性能/h	170.3	175
高速试验		
通过速度/(km·h ⁻¹)	130	130
累计行驶时间/h	63.25	72.83

注:同表 4。

2.4 成品性能试验

采用 1 号和 4 号试验配方生产 7.00-16-12PR 轮胎各 5 条,分别按相应的国家标准进行成品物理机械性能、耐久性能和高速性能试验,试验结果见表 6。从中可以看出,采用含纳米氧化锌的试验配方生产的轮胎与含间接法氧化锌生产的轮胎相比,成品的物理机械性能试验结果基本相当,耐久性能和高速性能有所提高。

3 结 论

1. 纳米氧化锌与间接法氧化锌相比,比表面积大、粒径小,表现出较高的活性。

2. 纳米氧化锌等量代替间接法氧化锌可以提高胶料的硫化程度,表现为胶料的 300%定伸应力提高、硬度增加、伸长率降低。

3. 纳米氧化锌减量 50%替代间接法氧化锌,汽车胎面胶硫化胶可以获得最佳物理性能,成品性能有所改善,用于轮胎生产是可行的。

4. 使用纳米氧化锌可以延长胶料的焦烧时

间,对生产加工安全有利。

5. 减量使用纳米氧化锌,胶料的密度减小,可获得一定的经济效益。

(上接第 10 页)

3 结果与讨论

1. 在加入较大量填充剂的配方中,应用 40MSF 能够加快填料的分散速度,同时与胶料的混合更加均匀。混炼胶的塑性、流动性得到提高,收缩率降低,对胶料的物理性能有较大的提高。

2. 由于填料的加大,胶料的气密性能得到提高。

3. 该配方投产后比原配方胶料含胶率下降了 6.7%,使每公斤混炼胶降低成本 1.8 元。一年可为我公司降低成本 100 多万元,经济效益可观。轮胎投入市场半年多来,未出现任何气密性质量问题,社会效益良好。

参考文献:略

▲近日,山东三工橡胶有限公司顺利通过了海湾地区 GCC 认证。这是继该公司通过 ISO9001 质量体系认证、美国 DOT 认证、国内 3C 强制认证、内胎产品质量认证后,取得的又一个重要认证。这将使山东三工橡胶有限公司的产品质量和质量管理体系提升到一个更高的层次,为产品挺进国际市场奠定了坚实的基础。 周显江

▲青岛双星集团至今已连续 5 年获得国家检验检疫局颁发的“硫化鞋、冷粘鞋”出口免验证书。 张艾丽

《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售

为满足广大技术人员的需要,我站特举办《国内外橡胶制品配方手册》优惠销售活动,每套原价 300 元,现优惠价 200 元(含邮费)。欢迎广大业内人士踊跃订购!

银行汇款请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部,开户行:北京工行翠微路支行永定路分理处,帐号:02000049090033009-53(配方手册)。

邮局汇款请汇至全国橡胶工业信息总站,详细地址:北京市海淀区阜石路甲 19 号 北京橡胶工业研究设计院内,邮编:100039。

联系人:杨 静

电话:(010)51338150

传真:(010)68164371

全国橡胶工业信息总站