

产品应用

纳米氧化锌在斜交轮胎胎体胶中的应用

马广军, 陈永周

摘要:对纳米氧化锌在斜交轮胎胎体胶中的应用进行了试验, 并与间接法氧化锌进行了对比试验。试验结果表明, 由于纳米氧化锌具有粒径小, 比表面积大, 从而具有表面效应、高活性、高比热容和对促进剂的吸附性, 所以采用纳米氧化锌可以延长胶料的焦烧时间; 用纳米氧化锌减量替代间接法氧化锌, 胶料的物理机械性能基本相当。

关键词:纳米氧化锌; 间接法氧化锌; 缓冲胶; 外层帘布胶; 内层帘布胶

氧化锌在硫化体系中主要起活化作用, 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比较, 具有粒径小、比表面积大、活性高、易分散等优点, 因此, 在橡胶配方中代替间接法氧化锌, 可以减少用量而达到同样的效果。我们用纳米氧化锌代替间接法氧化锌作硫化活性剂在缓冲胶、外层帘布层胶和内层帘布胶中进行了对比试验, 现将试验结果介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 云南农垦产标准橡胶; BR, 北京燕山石油化学工业公司产品; SBR, 牌号 SBR1500, 兰州化学工业公司产品; 纳米氧化锌, 山西枫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; 其它均为市售一级品。

1.2 配方

缓冲胶配方: NR 80; BR 10; SBR 10; 硫化剂 2.2; 促进剂 0.7; 硫载体 0.6; 硬脂酸 2; 炭黑 47; 氧化锌 变品种、变量; 其它 14。

外层帘布胶配方: NR 70; BR 20; SBR 10; 硫化剂 2.2; 促进剂 1.2; 硬脂酸 2; 炭黑 45; 氧化锌 变品种、变量; 其它 14.5。

内层帘布胶配方: NR 65; BR 20; SBR

15; 硫化剂 2.2; 促进剂 1.15; 硬脂酸 2; 炭黑 40; 氧化锌 变品种、变量; 其它 14.5。

1.3 实验仪器与设备

XK160mm×320mm 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, 北京友深电子仪器有限公司产品; ST-CN 热空气老化箱, 南通宏达试验仪器有限公司。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用 XK160mm×320mm 型开炼机进行混炼, 加料顺序如下: 生胶→小料→炭黑→促进剂、硫黄→薄通三次后放宽辊距下片备用。

大配合试验采用 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 纳米氧化锌的表现特性及化学分析

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符合指标要求,尤其表面积远高于指标要求。

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	0.0007	≤0.001
45μm 筛余物质量分数×100	无	≤0.1
比表面积 ¹ /(m ² ·g ⁻¹)	70,1926	≥45.0
粒径 ² /nm	10~20	—

注:1、2 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。

2.2 小配合实验

用纳米氧化锌代替间接法氧化锌进行小配合变量试验,并与间接法氧化锌进行了对比试验,试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,使用纳米氧化锌胶料的焦烧时间比使用间接法氧化锌的胶料长,具体机理尚待探讨。从表 2 还可以看出,使用纳米氧化锌胶料的硫化程度比使用间接法氧化锌的高,达到与间接法氧化锌胶料相同的硫化程度。纳米氧化锌的用量可以减少 25%~40%,可能与间接法氧化锌的比表面积大、易分散,更能充分参与硫化反应有关。另外,纳米氧化锌胶料的硫化速度比间接法氧化锌胶料硫化速度稍慢。用纳米氧化锌减量代替间接法氧化锌用于缓冲胶及内外层帘布胶中,胶料的 300%定伸应力、硬度、拉伸强度、扯断伸长率、永久变形与间接法氧化锌胶料相当;在缓冲胶及内外层帘布胶中,随着纳米氧化锌用量的减少,胶料的耐热老化性能有所降低,这是因为氧化锌可以提高胶料的耐热老化性能,因此氧化锌减量不能太多以免影响胶料的耐热老化性能。

表 2 纳米氧化锌小配合试验结果

项目	缓冲胶			外层帘布胶			内层帘布胶		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
焦烧时间(120℃)/min	23.66	25.03	26.30	29.88	34.58	33.80	30.56	34.52	32.80
硫变仪数据(143℃)									
M _L /(N·m)	0.750	0.850	0.770	0.740	0.690	0.640	0.740	0.790	0.740
M _H /(N·m)	2.930	2.960	2.960	2.630	2.820	2.760	2.660	2.850	2.730
T ₁₀ /min	6.72	7.27	7.10	7.67	7.68	7.78	7.57	8.68	7.78
T ₉₀ /min	16.55	17.33	17.30	15.97	16.98	18.78	15.07	17.98	17.78
V _c	8.064	8.047	8.023	11.13	9.708	8.474	11.13	9.708	8.474
硫化条件(143℃)/min	30	30	30	30	30	30	30	30	30
300%定伸应力/MPa	12.5	13.6	13.0	11.8	11.7	11.2	9.8	9.7	9.2
拉伸强度/MPa	21.5	23.1	23.9	19.2	20.0	19.3	20.2	21.0	20.3
扯断伸长率/%	420	455	490	430	475	450	475	500	495
扯断永久变形/%	20	26	30	18	20	18	28	24	26
邵尔 A 型硬度/度	65	63	64	66	64	64	65	65	64
H 抽出力/N	148.6	156.5	150.5	160.6	162.3	145.9	165.6	164.3	150.9
100℃×24h 老化后									
300%定伸应力/MPa	—	16.4	16.9	—	15.4	—	14.1	14.4	—
拉伸强度/MPa	17.0	19.2	20.9	15.1	16.0	15.0	16.9	16.0	14.9
扯断伸长率/%	310	340	360	299	310	288	330	310	290
邵尔 A 型硬度/度	68	68	69	69	70	69	69	70	69

注:1~3 号配方中氧化锌品种(用量)分别为间接法氧化锌(6 份)、纳米氧化锌(4.5 份)、纳米氧化锌(3.5 份);4~6 号配方中氧化锌品种(用量)分别为间接法氧化锌(5 份)、纳米氧化锌(3.5 份)、纳米氧化锌(3 份);7~9 号配方中氧化锌品种(用量)分别为间接法氧化锌(5 份)、纳米氧化锌(3.5 份)、纳米氧化锌(3 份)。

2.3 大配合实验

在小配合试验结果的基础上,拟定纳米氧化锌在缓冲胶配方中的用量为 4.5 份,在外层帘布胶和内层帘布胶配方中的用量为 3.5 份做大配合试验,并与间接法氧化锌进行了对比,试验结果见表 3。

从表 3 可以看出:纳米氧化锌在缓冲胶、内外层帘布胶中减少用量后代替间接法氧化锌,胶料的各项物理机械性能相当、焦烧时间延长、硫化速度稍慢,基本上与小配合相吻合,而且由于氧化锌用量减少,胶料密度减小了 $0.01\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,使胶料的体积成本降低,提高了经济效益。

表 3 纳米氧化锌大配合试验结果

项目	缓冲胶		外层帘布胶		内层帘布胶	
	原生产配方	试验配方	原生产配方	试验配方	原生产配方	试验配方
硫变仪数据(143℃)						
$M_L/(N\cdot m)$	0.700	0.740.4	0.760	0.740	0.651	0.662
$M_H/(N\cdot m)$	2.810	2.850	2.869	2.840	2.659	2.691
T_{10}/min	7.20	9.35	6.03	8.97	7.52	9.09
T_{30}/min	14.70	17.18	13.57	15.32	14.56	17.52
V_C	11.68	10.61	12.32	12.05	11.45	11.02
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.105	1.095	1.105	1.095	1.105	1.095
硫化胶性能(143℃×40min)						
300%定伸应力/MPa	13.4	13.8	10.7	10.8	8.7	8.5
拉伸强度/MPa	27.6	27.3	21.0	22.6	20.1	19.6
扯断伸长率/%	500	520	525	520	550	545
扯断永久变形/%	26	28	26	24	26	24
邵尔 A 型硬度/度	63	64	62	63	61	62
H 抽出力/N	135.4	140.6	145.6	150.1	150.3	159.5

2.4 成品实验

采用试验配方生产 7.50-16 12PR 轮胎 4 条分别按相应的国家标准进行成品物理机械性能、耐久和速度性能实验,试验结果见表 4。

从表 4 可以看出:采用试验配方生产的轮胎耐久性能和高速性能较正常生产配方有所提高,布层间附着力与正常生产配方相当。

3 结语

1. 用纳米氧化锌代替间接法氧化锌用与缓冲胶和帘布胶中,用量可降低 25%~40%,各项物理机械性能与间接法氧化锌胶料相当。
2. 用纳米氧化锌减量代替间接法氧化锌,胶料的焦烧时间延长,硫化速度减缓,有利于加工的安全性和帘布胶 H 抽出力的提高。
3. 用纳米氧化锌减量代替间接法氧化锌,混炼胶密度减小,胶料的体积成本降低,提高了经济效益。

表 4 成品试验结果

项目	实验配方	原生产配方
耐久性能/h	100	95
高速试验		
通过速度/ $(\text{km}\cdot\text{h}^{-1})$	130	130
累计行驶时间/h	13.25	12.83
粘合强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$		
2~3 层	7.9	7.8
3~4 层	9.9	9.5
4~5 层	9.8	9.3
5~6 层	9.6	9.6
6~缓冲层	11.8	11.0

注:1. 耐久试验:试验速度,65km·h⁻¹;气压,770kPa;负荷,1550kg;负荷率(%)为 75,95,115,125,135,145,150,160,试验时间(h)分别为 4,6,24,10,10,10,10,至跑坏。2. 高速试验:实验负荷,1550kg×0.88;气压,770kPa;试验速度(km·h⁻¹)为 80,110,120,130,试验时间(h)分别为 2,0.5,0.5,至跑坏。

编辑部声明:
作者投稿概不退稿,请作者及时来电查询。