

新型结构空心球纳米活性氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用

李剑波, 李云峰, 杜孟成, 郭庆飞

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 研究新型结构空心球纳米活性氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 在胎侧胶中以2份新型结构空心球纳米活性氧化锌替代4份间接法氧化锌, 胶料的门尼焦烧时间延长, 硫化速度加快; 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度增大, 压缩生热降低, 耐热老化性能提高; 成品轮胎的耐久性能达到国家标准要求。

关键词: 纳米活性氧化锌; 全钢载重子午线轮胎; 胎侧胶

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2018)04-0229-03

氧化锌是现代橡胶加工常用的硫化活性剂, 能加快胶料硫化速度, 增强促进剂活性, 减小促进剂用量, 提高胶料交联密度, 是橡胶助剂的重要品种之一。但是, 锌属于重金属范畴, 轮胎在使用或回收过程中锌进入到环境中, 对水体生态环境造成污染, 直接对人体和水生生物健康带来不利影响。为减少氧化锌在橡胶中的使用量, 一些助剂企业和研究机构开发了有机锌、纳米活性氧化锌、复合活性氧化锌、包覆氧化锌及植活式氧化锌, 这些产品在轮胎中显示了良好的应用性能^[1-5]。新型结构空心球纳米活性氧化锌(以下简称空心球纳米氧化锌)粒子表面凹凸粗糙不光滑, 能极大增加化学反应的接触面积和活性, 具有密度小、比表面积大和更多的反应活性点等特点; 它也是一种催化反应载体, 具有微反应器的特点, 硬脂酸和促进剂等橡胶助剂吸附在这种结构的氧化锌表面, 反应活性更加突出, 目前主要应用在光催化、太阳能电池、气体传感器及生物医药等领域^[6], 在橡胶加工中没有相应报道。空心球纳米氧化锌能有效降低纳米氧化锌粒子的团聚性, 从而可以提高分散性, 增大其与橡胶的接触面积, 提高其参与活化反应的效率(通过提高反应速度减少硫化时的能耗), 在不降低增强效果的前提下有效减小氧化锌

的用量。

本文主要从空心球纳米氧化锌的制备及其在轮胎胎侧胶中的应用方面进行前瞻性探索, 为氧化锌在轮胎中的减量使用提供借鉴。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中石化齐鲁石化橡胶厂产品; 炭黑N330, 江西黑猫炭黑有限公司产品; 间接法氧化锌, 美锌(常熟)金属有限公司产品; 空心球纳米氧化锌, 自制。

1.2 配方

生产配方: NR 40, BR 60, 炭黑N330 50, 间接法氧化锌 4, 硬脂酸 2, 芳烃油 12, 硫黄 1.5, 促进剂CBS 0.8, 其他 20。

试验配方中以2份空心球纳米氧化锌替代4份间接法氧化锌, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X型智能实验密炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; GK400N型和GK225N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; SK-160型开炼机和QLB-50D/K型平板硫化机, 无锡市第一橡塑机械设备厂产品; NS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; AGS-5KNJ型电子拉力试验机, 日本岛津(苏州)有限公司产品;

作者简介: 李剑波(1975—), 男, 广西兴安人, 国家橡胶助剂工程技术研究中心工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂的研发和应用工作。

GT-7017-M型热老化试验机,高铁检测仪器有限公司产品;MDR200型硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-RH2000型压缩生热试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;1 L水热釜,上海凌科实业发展有限公司产品;GLJZ-4-1400型管式炉,上海精钊机械设备有限公司产品;AXTG16G型高速常温离心机,上海赵迪生物科技有限公司产品;DZF-6030A型真空干燥箱,河北润联机械设备有限公司产品。

1.4 空心球纳米氧化锌的制备

按比例称取一定量葡萄糖溶于去离子水中并转移至聚四氟乙烯的水热釜中,然后置于170℃风箱中,保温反应10 h;降温至室温,将产物分别用去离子水和无水乙醇充分洗涤,然后在真空干燥箱中80℃下干燥4 h得到棕色粉末;称取一定量的此粉末于烧杯中,加入适量无水乙醇及醋酸锌,超声约1 h,在常温下搅拌10 h,产物离心并用无水乙醇充分洗涤,在真空箱中80℃下干燥4 h,最后在管式炉里650℃下灼烧,得到白色粉末产品^[6]。

1.5 混炼工艺

小配合试验胶料在开炼机上进行混炼,加料顺序为:NR(塑炼)→BR→氧化锌、硬脂酸等小料→炭黑、芳烃油→硫黄和促进剂→下片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 氧化锌、硬脂酸、小料、炭黑和芳烃油 $\xrightarrow{80\text{ s}}$ 排胶(155℃);二段混炼在GK225N型密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂,转子转速为40 r·min⁻¹ $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 清扫,转子转速为20 r·min⁻¹ $\xrightarrow{55\text{ s}}$ 排胶(105℃)。

1.6 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

空心球纳米氧化锌的理化分析结果见表1。

从表1可以看出,空心球纳米氧化锌的各项理化性能均符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表2。

表1 空心球纳米氧化锌的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
氧化锌质量分数	0.998	≥0.997
堆积密度/(Mg·m ⁻³)	0.62	0.60~0.70
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	32	25.0~45.0
平均粒径/nm	30	10.0~50.0

注:1)企业标准Q/371521SYH026—2016。

表2 小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62	60
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	38	35
硫化仪数据(151℃)		
F_1 /(dN·m)	2.5	2.4
$F_{\max}$ /(dN·m)	14.7	14.5
t_{s1} /min	3.9	3.8
t_{s2} /min	4.4	4.3
t_{10} /min	5.3	5.4
t_{90} /min	11.6	12.0
邵尔A型硬度/度	64	63
100%定伸应力/MPa	1.6	1.7
300%定伸应力/MPa	5.4	5.5
拉伸强度/MPa	16.7	16.5
拉断伸长率/%	655	631
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58	56
固特里奇温升 ¹⁾ /℃	12.3	12.8
屈挠30万次后表面状况	无裂纹	无裂纹
100℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	66	65
100%定伸应力/MPa	2.7	2.8
300%定伸应力/MPa	8.3	8.5
拉伸强度/MPa	13.4	12.8
拉断伸长率/%	474	455
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	37

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,压缩频率 30 Hz,温度 55℃。硫化条件为151℃×30 min。

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间延长,说明胶料的加工安全性提高; $t_{90}-t_{10}$ 减小,说明空心球纳米氧化锌能有效激活硫化促进剂,提高硫化速度,使锌离子与促进剂和硬脂酸结合;硫化胶的100%和300%定伸应力减小,拉伸强度和撕裂强度增大,温升降低,屈挠30万次后无裂纹,经热空气老化后拉伸性能保持率较高,说明空心球纳米氧化锌的活性和导热效果优于间接法氧化锌。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表3。

从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表3 大配合试验结果		
项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	54	52
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	33	31
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L /(dN·m)	2.4	2.4
F_{max} /(dN·m)	15.0	14.8
t_{s1} /min	3.4	3.3
t_{s2} /min	4.2	4.1
t_{10} /min	4.9	5.0
t_{90} /min	12.1	12.3
邵尔A型硬度/度	63	62
100%定伸应力/MPa	1.7	1.8
300%定伸应力/MPa	5.6	5.7
拉伸强度/MPa	16.8	16.6
拉伸伸长率/%	664	645
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	60
固特里奇温升 ¹⁾ /℃	12.1	13.0
屈挠30万次后表面状况	无裂纹	无裂纹
100 ℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	65	63
100%定伸应力/MPa	2.6	2.8
300%定伸应力/MPa	8.6	8.7
拉伸强度/MPa	14.1	13.8
拉伸伸长率/%	483	467
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	41

注:同表2。

2.4 成品试验

采用试验配方胶料制备12.00R20 18PR全钢载重子午线轮胎,并按GB/T 4501—2008进行耐久性试验,当轮胎行驶47 h后,不改变试验条件继续进行试验,直到轮胎损坏为止,试验结果见表4。

从表4可以看出,试验轮胎和生产轮胎的耐久性能良好,均达到国家标准要求。

表4 成品轮胎的耐久性试验条件和结果		
项 目	试验轮胎	生产轮胎
充气压力/kPa	900	900
试验速度/(km·h ⁻¹)	35	35
额定负荷/kg	4 000	4 000
累计行驶时间/h	135	133
试验结果	通过	通过
轮胎损坏形式	胎肩鼓包	胎肩鼓包

3 结论

以2份空心球纳米氧化锌替代4份间接法氧化锌用于全钢载重子午线轮胎胎侧胶配方中,胶料的门尼焦烧时间延长,硫化时间缩短;硫化胶的拉伸强度和撕裂强度增大,压缩生热降低,耐热老化性能改善;成品轮胎的使用寿命相当,同时残余氧化锌和重金属含量减小,环保性能提高。

参考文献:

[1] 孙华,崔永岩. 有机锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技,2014,12(7):33-36.

[2] 陈慧. 有机锌替代间接法氧化锌在半钢/全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技,2016,14(11):41-43.

[3] 高芬. 氧化锌包覆物的制备及其在天然橡胶中的应用[J]. 橡胶科技,2016,14(6):31-33.

[4] 樊啸岩,卫芬,刘方方. 复合活性氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业,2013,33(11):681-683.

[5] 张钊,戴陈兵,卢咏来. 植活式纳米氧化锌在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2017,64(4):13-218.

[6] 邓文雅,赵宗彬,沈琳,等. 氧化锌空心球的制备及光致发光特征[J]. 功能材料,2007,38(9):1559-1562.

收稿日期:2017-11-09

Application of New Hollow Spherical Nano-activated Zinc Oxide in Sidewall Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

LI Jianbo,LI Yunfeng,DU Mengcheng,GUO Qingfei

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of new hollow spherical nano-activated zinc oxide in the sidewall compound of all-steel truck and bus radial tire was investigated. In the sidewall compound formulation, 2 phr new nano-activated zinc oxide was applied to replace original 4 phr indirect zinc oxide. It was found that the Mooney scorch time of the compound was extended and curing speed was faster. The tensile strength and tearing strength of the vulcanizate increased, the compression heat build-up decreased and the thermal aging resistance was improved. The endurance performance of the finished tire met the requirements of national standards.

Key words: nano-activated zinc oxide; all-steel truck and bus radial tire; sidewall compound