

有机锌在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中的应用

王琳琳, 周占林, 赵 颀

(北京首创轮胎有限责任公司, 北京 102400)

摘要:研究有机锌在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中的应用。结果表明, 在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶配方中采用有机锌等量替代间接法氧化锌, 配方其它组分无需调整, 胶料的硫化特性和物理性能良好, 成品轮胎的性能达到国家标准要求, 且生产成本降低。

关键词:有机锌; 半钢子午线轮胎; 胎面胶; 胎侧胶; 环保; 成本

近年来, 低锌含量和无锌活化剂的研究成为橡胶行业的重要课题。在橡胶生产、橡胶制品加工和废橡胶循环利用过程中, 橡胶中的锌释放出来, 例如轮胎磨损时释放出锌。锌对环境、动植物(尤其对水生生物)造成不利影响, 因此要求胶料中的锌含量尽可能低^[1]。按照欧盟 2003/105/EC 指令, 氧化锌被划分为 N 类, 即为对环境有害物质。2010 年 1 月 1 日 REACH 法规实施后, 国际市场上对轮胎的环保要求日渐严格, 除对轮胎用油品的有害物质含量严格限制外, 轮胎中铅含量及锌含量的限制也在逐步纳入环保要求中。为适应环保要求, 轮胎环保材料的开发与应用研究势在必行。有机锌是一种低锌含量产品, 锌含量约为 45%。本工作研究有机锌在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 印度尼西亚产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号 1502, 申华化学工业有限公司产品; 顺丁橡胶(BR), 山东玉皇化工有限公司产品; 炭黑 N375 和 N330, 龙星化工股份有限公司产品; 氧化锌, 石家庄华业兆兴工贸有限公司产品; 有机

锌, 江苏爱特恩高分子材料有限公司产品。

1.2 胶料配方

胶料配方见表 1(胎面胶生胶采用 SBR/NR 并用胶, 胎侧胶生胶采用 SBR/NR 并用胶)。

1.3 主要设备与仪器

1.5 L 密炼机, 英国法雷尔公司产品; MDR2000E 型硫化仪和 MV2000 型门尼黏度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; QLB-Q450 型平板硫化机, 湖州宏桥橡胶机械有限公司产品; XQ-250 型拉力机, 江苏省江都真武橡胶机械厂产品。

1.4 胶料混炼工艺

小配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在 1.5 L 密炼机中进行, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 炭黑、小料(氧化锌或有机锌、防老剂、硬脂酸等)、油 $\xrightarrow{130\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 清扫 $\xrightarrow{150\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 加料顺序为: 一段混炼胶、硫黄、促进剂。

大配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在 F370 型密炼机中进行, 胎面胶加料顺序为: 生胶、炭黑、小料 $\xrightarrow{50\text{ s}}$ 油 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{155\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶; 胎侧胶加料顺序为: 生胶、炭黑、小料 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 油 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{150\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。二段混炼在 F270 型密炼机中进行,

表 1 胶料配方

份

组 分	胎面胶		胎侧胶	
	试验配方	生产配方	试验配方	生产配方
生胶	100	100	100	100
炭黑 N375	80	80	0	0
炭黑 N330	0	0	55	55
防老剂 RD	1.5	1.5	1	1
硬脂酸	2	2	2	2
氧化锌	0	2.5	0	3
有机锌	2.5	0	3	0
硫黄	2	2	1.5	1.5
促进剂 CZ	1.2	1.2	0	0
促进剂 NS	0	0	0.7	0.7
其它	24.5	24.5	25.5	25.5

加料顺序均为：一段混炼胶、硫黄、促进剂 $\xrightarrow{105\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。

1.5 性能测试

胶料性能及成品轮胎性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

有机锌的理化分析结果见表 2。可以看出，有机锌理化性能达到指标要求。

2.2 小配合试验

胎面胶和胎侧胶小配合试验结果分别见表 3 和 4。可以看出，胎面胶试验配方胶料除 300%定伸应力、撕裂强度和回弹值略低于生产配方胶料外，其余性能优于或相当于生产配方胶料；胎侧胶试验配方胶料各项性能均与生产配方胶料相当。

表 2 有机锌理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	白色粉末	浅黄或白色粉末
锌含量/%	46(38.05 ²⁾)	48±3
铅含量/%	0.003(0.0006 ²⁾)	≤0.02
锰含量/%	0	≤0.0001
铜含量/%	0	≤0.0002
相对密度 ³⁾	0.52	≤0.55
灼烧后氧化物含量/%	70.2	≤72.0
加热减量/%	0.5	≤1.5
200 目筛余物含量/%	0	0

注：1)有机锌生产企业标准；2)北京橡胶工业研究设计院检测结果；3)相对氧化锌密度。

2.3 大配合试验

小配合试验结果表明，胎面胶和胎侧胶中用有机锌等量替代氧化锌的试验配方胶料性能与生产配方胶料性能基本相当。继续进行大配合试验，结果见表 5 和 6。可以看出，胎面胶和胎侧胶

表 3 胎面胶小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方	项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(160 ℃×20 min)			拉断永久变形/%	20	20
M _L /(dN·m)	2.47	2.40	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	44
M _H /(dN·m)	14.44	15.56	回弹值/%	30.7	33.7
t ₁₀ /min	2.74	2.95	100 ℃×24 h 老化后		
t ₉₀ /min	6.48	6.93	邵尔 A 型硬度/度	68	67
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			100%定伸应力/MPa	3.0	3.1
邵尔 A 型硬度/度	62	64	300%定伸应力/MPa	13.2	12.6
100%定伸应力/MPa	2.2	2.4	拉伸强度/MPa	18.3	18.3
300%定伸应力/MPa	9.2	10.5	拉断伸长率/%	481	444
拉伸强度/MPa	20.1	18.5	拉断永久变形/%	15	16
拉断伸长率/%	605	492			

表4 胎侧胶小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方	项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(160 ℃×20 min)			拉断永久变形/%	29	28
$M_L/(dN \cdot m)$	2.18	2.17	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76	71
$M_H/(dN \cdot m)$	10.78	10.96	回弹值/%	42.3	42.0
t_{10}/min	3.84	3.80	屈挠龟裂(30万次)	无裂纹	无裂纹
t_{90}/min	8.08	8.06	100 ℃×24 h 老化后		
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			邵尔 A 型硬度/度	53	54
邵尔 A 型硬度/度	51	51	100%定伸应力/MPa	1.5	1.5
100%定伸应力/MPa	1.2	1.1	300%定伸应力/MPa	4.7	5.2
300%定伸应力/MPa	3.7	3.6	拉伸强度/MPa	15.6	15.6
拉伸强度/MPa	18.4	18.4	拉断伸长率/%	705	702
拉断伸长率/%	862	851	拉断永久变形/%	30	30

表5 胎面胶大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方	项 目	试验配方	生产配方
门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]	61	60	拉断伸长率/%	416	454
焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	19.6	20.2	拉断永久变形/%	20	20
硫化仪数据(160 ℃×20 min)			撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	32
$M_L/(dN \cdot m)$	2.86	2.69	回弹值/%	27.0	27.0
$M_H/(dN \cdot m)$	17.91	17.91	100 ℃×24 h 老化后		
t_{10}/min	2.92	3.08	邵尔 A 型硬度/度	75	76
t_{90}/min	5.93	6.54	100%定伸应力/MPa	4.4	4.3
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			300%定伸应力/MPa	14.8	15.5
邵尔 A 型硬度/度	69	69	拉伸强度/MPa	15.5	16.5
100%定伸应力/MPa	3.2	2.8	拉断伸长率/%	321	327
300%定伸应力/MPa	12.3	12.0	拉断永久变形/%	15	15
拉伸强度/MPa	17.4	18.5			

表6 胎侧胶大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方	项 目	试验配方	生产配方
门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]	54	52	拉断伸长率/%	828	808
焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	30.5	28.8	拉断永久变形/%	28	24
硫化仪数据(160 ℃×20 min)			撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80	76
$M_L/(dN \cdot m)$	2.08	2.05	回弹值/%	38.0	38.7
$M_H/(dN \cdot m)$	10.06	10.02	屈挠龟裂(30万次)	无裂纹	无裂纹
t_{10}/min	4.07	4.58	100 ℃×24 h 老化后		
t_{90}/min	9.01	9.72	邵尔 A 型硬度/度	55	57
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			100%定伸应力/MPa	1.6	1.7
邵尔 A 型硬度/度	53	52	300%定伸应力/MPa	5.3	5.5
100%定伸应力/MPa	1.2	1.2	拉伸强度/MPa	15.8	15.6
300%定伸应力/MPa	4.0	4.1	拉断伸长率/%	738	711
拉伸强度/MPa	19.8	19.5	拉断永久变形/%	34	30

试验配方胶料的性能与生产配方胶料相当。

2.4 成品轮胎性能

采用试验配方胎面胶和胎侧胶各生产 10 条轮胎,轮胎规格分别为 225/60R16 98H 和 175/60R14 79H),抽样进行高性能速和耐久性能试验,结果见表 7。可以看出,试验轮胎性能均达到

企业标准,且无外观质量缺陷。

2.5 经济效益分析

根据 2010 年 12 月份的原材料价格计算,在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中用有机锌等量替代氧化锌,可使 2 种胶料每千克成本分别降低约 0.02 元和 0.03 元。

表 7 成品轮胎室内性能试验结果

项 目	胎面胶		胎侧胶	
	试验配方	生产配方	试验配方	生产配方
高速性能试验				
最高速度/(km·h ⁻¹)	210	210	210	210
累计行驶时间/h	1	1	1	1
累计行驶里程/km	207.5	207.5	207.5	207.5
试验结束时轮胎状况	完好	完好	完好	完好
耐久性能试验				
累计行驶时间/h	44	44	44	44
累计行驶里程/km	5280.0	5280.0	5280.0	5280.0
试验结束时轮胎状况	完好	完好	完好	完好

3 结论

在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中采用有机锌等量替代氧化锌,配方其它组分无需调整,胶料的硫化特性和物理性能良好,成品轮胎的高速性能和耐久性能达到企业标准要求,同时生产成本降低。有机锌属于低锌含量环保型原材料,可在半钢

子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中使用。有机锌的应用有助于轮胎企业应对日益严格的环保要求。

参考文献:

[1] 陈 慧. 有机锌在天然橡胶/丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胎面胶中的应用[A]. 第六届全国橡胶环保型助剂生产和应用技术研讨会论文集. 青岛;2010:418-420.

行业动态

辽宁北方戴纳索合成橡胶项目开工

日前,中国兵器工业集团盘锦精细化工产业园区建设暨丁苯橡胶合资项目举行了奠基仪式。园区占地 20 km²,规划打造丙烯、芳烃等八大系列产业。园区新增项目预计总投资 845 亿元,于 2012 年正式开工建设。

丁苯橡胶项目为中国兵器工业集团精细化工产业园区“十二五”首批启动项目,由辽宁北方戴纳索合成橡胶有限公司负责建设。该公司成立于 2011 年 5 月,是由中国兵器工业集团山西北方兴安化学工业有限公司与西班牙戴纳索弹性体公司

共同投资兴建的,主要从事溶聚丁苯橡胶的生产、研发及销售。本装置规模为年产 10 万 t 溶聚丁苯橡胶,产品主要用于橡胶制品和轮胎生产、聚合物改性、黏合剂生产和沥青改性等。项目总投资 16 亿元,达产后年销售收入可达到 30 亿元,利润 2.5 亿元,税金 1.5 亿元。

戴纳索弹性体公司是由西班牙国家能源公司与墨西哥库奥集团各出资 50%成立的合资公司,是世界第三大丁苯热塑性弹性体制造商,在溶液聚合工艺方面拥有自主独立开发的国际领先技术。宇 虹

有机锌在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中的应用

作者：[王琳琳](#)，[周占林](#)，[赵硕](#)
作者单位：[北京首创轮胎有限责任公司, 北京, 102400](#)
刊名：[橡胶科技市场](#)
英文刊名：[China Rubber Science and Technology Market](#)
年，卷(期)：2012, 10(1)
被引用次数：2次

参考文献(1条)

1. [陈慧](#) [有机锌在天然橡胶/丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胎面胶中的应用](#)[会议论文] 2010

引证文献(2条)

1. [有机锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用](#)[期刊论文]-[橡胶科技](#) 2014(07)
2. [孙华](#), [崔永岩](#) [有机锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用](#)[期刊论文]-[轮胎工业](#) 2014(10)

引用本文格式：[王琳琳](#), [周占林](#), [赵硕](#) [有机锌在半钢子午线轮胎胎面胶及胎侧胶中的应用](#)[期刊论文]-[橡胶科技市场](#) 2012(1)