

## 产品应用

# 活性氧化锌在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用

罗晓宇, 杨为先

(青岛黄海橡胶股份有限公司, 山东 青岛 266400)

**摘要:** 研究活性氧化锌在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用。通过使用适量的活性氧化锌替代普通氧化锌, 可以使气密层胶的硫化速度加快, 并降低胶料中氧化锌的含量, 以满足欧盟 REACH 法规对橡胶中氧化锌含量的要求, 具有环保及经济效益。

**关键词:** 半钢子午线轮胎; 气密层; 氧化锌; 环保

氧化锌是橡胶加工中常用的活性剂, 在橡胶生产、废弃及回收过程中有可能释放出锌化合物, 对环境造成危害, 因此应降低橡胶配方中氧化锌的用量。活性氧化锌具有粒径小、比表面积大、硫化活性高的特点, 与普通氧化锌相比, 活性氧化锌用量减小, 从而降低锌对环境的危害, 体现出环保及经济效益。

本工作主要将活性氧化锌和普通氧化锌用在半钢子午线轮胎气密层胶中进行对比试验, 从而优选合适的活性氧化锌用量, 使轮胎胶料的硫化速度更匹配。

## 1 实验

### 1.1 原材料

普通氧化锌, 青岛海燕化工厂产品; 活性氧化锌, PARMAN 公司产品; 其他均为我公司正常生产所用的原材料。

### 1.2 配方

基本配方: 天然橡胶(NR) 20, 氯化丁基橡胶(CIIR) 80, 炭黑 N660 57, 硫化剂 1.76, 氧化锌和其它 适量。

1<sup>#</sup>配方(生产配方)的普通氧化锌用量 3份; 2<sup>#</sup>配方(试验配方)的活性氧化锌用量 3份; 3<sup>#</sup>配方(试验配方)的活性氧化锌用量 2.4份。

### 1.3 主要试验设备

MV 2000 型门尼粘度计、MDR 2000 型无转

子硫化仪、T-2000 型拉力试验机、RPA 2000 型橡胶加工分析仪, 美国埃迩法科技有限公司产品; 1.7 L 密炼机, 日本神户制钢公司产品; 回弹性试验仪, VEB 公司产品; 160 mm×320 mm 开炼机, 青岛橡胶机械厂产品; GK400N 和 GK255N 密炼机, 德国 W &P 公司产品。

### 1.4 胶料制备

实验室小配合试验胶料分两段混炼, 一段混炼在 1.7L 密炼机中进行, 二段混炼在开炼机上进行, 加硫黄和促进剂后下片。

车间大配合试验胶料采用 GK400N 密炼机制备一段混炼胶, 在 GK255N 密炼机内进行二段混炼, 加入硫黄和促进剂。

### 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 试验结果与讨论

### 2.1 小配合试验

#### 2.1.1 硫化特性

表 1 为小配合试验胶料的硫化特性。从表 1 可以看出, 在用量相同的条件下, 使用活性氧化锌的 2<sup>#</sup>配方胶料的硫化速度比使用普通氧化锌的 1<sup>#</sup>配方胶料提高了 1 倍左右; 3<sup>#</sup>配方中活性氧化锌的用量仅为 1<sup>#</sup>配方中普通氧化锌用量的 80%, 但 3<sup>#</sup>配方胶料的硫化速度仍比 1<sup>#</sup>配方胶料快很多。3 个配方胶料的焦烧性能、门尼粘度

差别不大。

### 2.1.2 物理性能

表2为硫化胶的物理性能。从表2可以看出,试验配方硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度及撕裂强度比生产配方硫化胶有所提高,耐疲劳性能和耐屈挠性能等水平相当,耐热空气老化性能略有下降。

## 2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,考虑到轮胎各部件胶

表1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
门尼粘度 ML(1+4)100 °C]	65	63	63
门尼焦烧时间(138 °C)			
$t_5/\text{min}$	7.80	7.55	7.67
$t_{35}/\text{min}$	11.93	11.03	12.03
硫化仪数据(191 °C)			
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.06	1.64	1.36
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.35	5.82	5.12
$t_{10}/\text{min}$	0.53	0.50	0.50
$t_{50}/\text{min}$	1.30	0.88	1.00
$t_{90}/\text{min}$	3.68	1.97	2.27

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
硫化时间(160 °C)/min	30	30	30
邵尔 A 型硬度/度	59	60	60
100%定伸应力/MPa	1.3	1.6	1.5
300%定伸应力/MPa	3.1	3.8	3.7
拉伸强度/MPa	6.2	7.0	6.9
拉断伸长率/%	607	583	591
拉断永久变形/%	42	38	39
撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> )	36	41	40
10万次疲劳后			
拉伸强度/MPa	6.3	6.6	6.5
拉断伸长率/%	640	547	562
100 °C × 48 h 热空气老化后			
拉伸强度/MPa	6.5	6.2	6.3
拉断伸长率/%	459	461	461
屈挠割口长度/mm			
(硫化条件 160 °C × 20 min)			
3 000 r	2.2	2.3	2.3
4 500 r	2.4	2.4	2.4
7 500 r	2.4	2.5	2.5
12 000 r	2.8	2.6	2.7
18 000 r	2.8	2.8	2.8
27 000 r	3.0	2.9	3.0
50 000 r	3.0	3.2	3.1

料硫化速度的匹配,选用3<sup>#</sup>试验配方进行车间大配合试验,并与1<sup>#</sup>生产配方胶料性能进行对比。

### 2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性见表3。从表3可以看出,试验配方胶料的硫化速度比生产配方胶料快了近1倍,相比小配合试验结果,采用活性氧化锌的试验配方胶料硫化速度增长更大,表明活性氧化锌活性远远高于普通氧化锌;两种胶料的焦烧时间相差很小,表明活性氧化锌对胶料的焦烧性能影响不大;两种胶料的门尼粘度变化不大。

表3 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	生产配方	试验配方
门尼粘度 ML(1+4)100 °C]	74	70
门尼焦烧时间(138 °C)		
$t_5/\text{min}$	8.62	8.23
$t_{35}/\text{min}$	14.77	12.87
硫化仪数据(165 °C)		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.18	1.47
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.19	5.46
$t_{10}/\text{min}$	0.58	0.57
$t_{50}/\text{min}$	1.45	1.03
$t_{90}/\text{min}$	4.17	2.30

### 2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能见表4。从表4可见,2个配方硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度及耐疲劳性能相当,试验配方硫化胶的耐热空气老化性能略有下降,这和小配合试验结果基本一致;但是试验配方硫化胶的屈挠割口长度偏大,这与小配合试验结果有所偏差。

### 2.2.3 动态性能

大配合试验胶料的动态性能见表5~6。与生产配方相比,试验配方未硫化胶的应变扫描损耗因子(tan δ)总体略大,说明试验配方混炼胶在实际加工过程中的加工性能略优;试验配方硫化胶的温度扫描损耗因子值变小,说明试验配方硫化胶的动态生热降低。

### 2.2.4 工艺性能

试验配方只是调整了氧化锌的种类和用量,主要提高了胶料的硫化速度,而门尼焦烧和门尼粘度变化不大,因此半成品挤出工艺没有明显变化,工艺通过性良好。硫化轮胎外观正常。

表 4 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	生产配方	试验配方
邵尔 A 型硬度/度	61	61
100%定伸应力/MPa	1.5	1.6
300%定伸应力/MPa	3.5	3.8
拉伸强度/MPa	7.3	7.8
拉断伸长率/%	676	656
拉断永久变形/%	35	33
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	45	43
回弹值/%	9	10
10 万次疲劳后		
拉伸强度/MPa	7.4	7.6
拉断伸长率/%	608	594
100℃×48 h 热空气老化后		
拉伸强度/MPa	7.2	6.4
拉断伸长率/%	431	463
屈挠割口长度/mm		
3 000 r	2.5	3.1
4 500 r	2.5	3.1
7 500 r	2.6	3.7
12 000 r	2.7	4.0
18 000 r	2.9	4.9
27 000 r	2.9	6.4
50 000 r	3.0	7.5

注: 硫化条件 160℃×30 min。

表 5 大配合试验胶料的应变扫描损耗因子值

应变/(°)	生产配方	试验配方
0.05	0.534	0.559
0.1	0.564	0.601
0.2	0.590	0.576
0.5	0.579	0.576
1	0.585	0.581
2	0.660	0.662
5	0.868	0.875
10	1.178	1.182

注: 扫描温度 100℃, 扫描频率 20 r·min<sup>-1</sup>。

### 2.3 成品试验

使用气密层试验配方胶料试制了 ST205/75R15 轮胎, 抽取样胎进行了高速性能和耐久性能试验, 试验结果见表 7~8。

表 6 大配合试验硫化胶的温度扫描损耗因子值

温度/℃	生产配方	试验配方
120	0.244	0.211
110	0.253	0.217
100	0.254	0.220
90	0.260	0.222
80	0.265	0.237
70	0.267	0.239
60	0.281	0.249
50	0.294	0.281
40.1	0.329	0.317

注: 扫描频率 1000 r·min<sup>-1</sup>, 应变 0.5°。

表 7 高速性能试验结果

项 目	试验阶段							
	1	2	3	4	5	6	7	8
试验速度/(km·h <sup>-1</sup> )	80	120	128	136	144	152	160	168
行驶时间/min	120	30	30	30	30	30	30	22

表 8 耐久性能试验结果

项 目	试验阶段			
	1	2	3	4
负荷率/%	75	97	114	130
负荷/kg	619	800	941	1073
行驶时间/h	7.0	16.0	24.0	73.0

从表 7 和表 8 试验结果可以看出, 试验配方胶料成品轮胎的高速性能和耐久性能均超过合格水平, 达到预期目的。试验结束时轮胎未损坏, 气密层外观良好。

### 3 结语

活性氧化锌代替普通氧化锌用在中钢子午线轮胎气密层胶中, 硫化胶的物理性能与使用普通氧化锌的硫化胶水平相当, 胶料的硫化速度加快, 有利于缩短硫化时间。使用活性氧化锌可以减少氧化锌的用量, 更适应环保的要求。

## 东海炭减薪停产应对危机

据日本东海炭公司宣布, 该公司董事会成员自 2009 年 2 月起月薪减少 5%~10%。这是该公司针对本财年经营业绩急速恶化而采取的应对

措施之一。此外, 东海炭为了全面降低成本和减少开支, 决定自 2009 年 3 月至 2010 年 2 月, 知多研究所的研究工作暂停, 九州工厂、石卷工厂和知多工厂的某些炭黑生产线暂时停产或减少加班。

郭 毅