

有机锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

孙 华^{1,2}, 崔永岩¹

(1. 天津科技大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 银川佳通轮胎有限公司, 宁夏 银川 750011)

摘要:研究有机锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:以有机锌等量替代氧化锌用于胎面胶中,胶料的门尼粘度降低,硫化速度加快,门尼焦烧时间延长;硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度增大,抗硫化返原性和耐热氧老化性能提高;成品轮胎的耐久性能和速度性能变化不大。

关键词:有机锌;全钢载重子午线轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)10-0618-04

氧化锌是最常用的橡胶硫化活性剂,能加快胶料硫化速度,增强促进剂活性,减小促进剂用量,提高交联程度,是橡胶硫化体系的重要组成部分^[1]。但是锌会在轮胎的生产、使用及回收等过程中对环境造成影响,加之氧化锌中所含有的铅、锰、铜等重金属对生态环境,特别是人们的身体健康也会带来不利影响。近年来我国一些橡胶助剂企业开发了环保有机锌,以替代氧化锌作为高效橡胶硫化活性剂。与氧化锌相比,有机锌具有密度小、粒径小、比表面积大、硫化速度快的特点,能有效地降低重金属含量^[2-3]。普通氧化锌中锌质量分数为 0.80,而有机锌中锌质量分数可减小到 0.40 左右,因此更加环保,并节省了锌资源。

本工作主要研究有机锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,中国石油天然气股份有限公司独山子石化公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号 1500E,中国石油天然气股份有限公司产品;炭黑 N234,乌海黑猫炭黑有限责任公司产品;白炭黑,山西同德化工股份有限公司产品;有机锌,江苏爱特恩高分子材料有限公司产品;氧化锌,国

内某公司产品。

1.2 试验配方

基本配方:NR 75,BR 15,SBR 10,炭黑 N234 40,白炭黑 15,硬脂酸 1.82,防老剂 7.5,硫黄和促进剂 2.3,其他 5.3。

1[#]~4[#]配方中分别加入 3,3.5,4 和 4.5 份有机锌,5[#]配方中加入 3.5 份氧化锌。

1.3 主要设备和仪器

SEBN160/120-4 1.45 L 密炼机,德国克虏伯公司产品;XK-160 型开炼机,广东湛江橡胶机械厂产品;F270 型密炼机,英国法雷尔公司产品;GK270 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;SY270 型密炼机,上海精元机械有限公司产品;MDR2000 型硫化仪和 T2000 型拉力机,美国阿尔法科技有限公司产品;EKTRON 型门尼粘度仪,中国台湾晔中科技有限公司产品;HASBACH 四工位耐久试验机,德国哈斯巴公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在 1.45 L 密炼机中混炼,转子转速为 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为 2.0 MPa,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{20 \text{ s}}$ 炭黑和白炭黑 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 氧化锌或有机锌、硬脂酸、防老剂及其他助剂 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 转子转速降为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,并提压砵 $\xrightarrow{100 \text{ }^{\circ}\text{C}}$ 硫黄和促进剂 $\xrightarrow[105 \text{ }^{\circ}\text{C}]{40 \text{ s 或}}$ 排胶。

大配合试验胶料采用三段混炼工艺,一段混

作者简介:孙华(1971—),男,宁夏永宁人,银川佳通轮胎有限公司工程师,天津科技大学在职硕士研究生,主要从事橡胶配方设计及工艺管理和质量管理工作。

续表 3

项 目	配方编号														
	1 [#]			2 [#]			3 [#]			4 [#]			5 [#]		
100%定伸应力/MPa	2.2	2.2	2.4	2.6	2.6	2.9	2.5	2.8	2.8	2.8	2.5	2.8	2.4	2.6	2.8
300%定伸应力/MPa	9.8	11.4	11.0	11.3	11.9	12.8	11.0	12.3	12.9	12.8	11.0	12.4	10.6	10.7	12.6
拉伸强度/MPa	25.4	25.1	25.1	25.3	25.4	25.7	25.4	24.7	24.8	24.3	24.3	22.0	24.6	22.8	25.2
拉断伸长率/%	626	547	572	580	556	524	576	513	513	509	551	485	556	609	520
阿克隆磨耗量/cm ³	0.189			0.254			0.239			0.238			0.227		
100℃×48 h 老化后															
密度/(Mg·m ⁻³)	1.125			1.128			1.129			1.130			1.130		
邵尔 A 型硬度变化/度	+1			+3			+3			+4			+5		
300%定伸应力变化率/%	+15			+29			+34			+55			+62		
拉伸强度变化率/%	-32			-31			-24			-21			-33		
拉断伸长率变化率/%	-37			-39			-34			-41			-45		
阿克隆磨耗量变化率/%	+58			+55			+48			+13			+37		

从表 3 可以看出:1#~4# 配方胶料的门尼焦烧时间较接近,且均比 5# 配方胶料长,说明加入有机锌的胶料加工安全,不易焦烧;1#~4# 配方胶料的 M_H 值明显大于 5# 配方胶料,这与物理性能测试结果呈现相同的变化趋势,说明有机锌相对提高了硫化胶的交联密度。通常用 $t_{95}-t_{30}$ 值表征胶料的硫化速度,由该值可以看出有机锌相对加快了胶料的硫化速度,说明它具有较高的硫化活性。

从表 3 还可以看出,当硫化时间为 30 min 时,1#~4# 配方硫化胶的拉伸强度和 300%定伸应力均比 5# 配方硫化胶高,拉断伸长率比 5# 配方硫化胶低,进一步证明有机锌对硫化胶交联密度的贡献。经 100℃×48 h 老化后,1#~4# 配方硫化胶的邵尔 A 型硬度变化、300%定伸应力变化率、拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率均比 5# 配方硫化胶小,说明加入有机锌可提高硫化胶的抗硫化返原性和耐热氧化性能。从阿克隆磨耗量及其变化率来看,有机锌没有优势。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,选择等量(3.5 份)替代氧化锌的 2# 配方进行大配合试验,结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出:大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。值得注意的是,大配合试验中 5# 配方胶料的门尼粘度大于 2# 配方胶料,这与小配合试验中有机锌用量小于 4.5 份的胶料门尼粘度结果完全一致。

表 4 大配合试验结果

项 目	配方编号					
	2 [#]			5 [#]		
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	68.0			71.6		
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	23.83			21.00		
硫化仪数据(151 ℃)						
M_L /(dN · m)	2.59			2.57		
M_H /(dN · m)	15.54			14.72		
t_{10} /min	6.15			4.95		
t_{30} /min	8.26			7.02		
t_{60} /min	11.08			9.91		
t_{95} /min	26.49			26.95		
$t_{95}-t_{30}$ /min	18.23			19.93		
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg · m ⁻³)	1.131			1.132		
邵尔 A 型硬度/度	67	70	70	67	70	70
100%定伸应力/MPa	2.3	2.6	2.6	2.2	2.4	2.5
300%定伸应力/MPa	10.6	12.2	12.4	10.7	11.4	11.9
拉伸强度/MPa	25.0	25.6	24.2	25.1	24.6	25.4
拉断伸长率/%	582	548	520	576	562	551
阿克隆磨耗量/cm ³	0.268			0.253		
100 ℃×48 h 老化后						
密度/(Mg · m ⁻³)	1.132			1.135		
邵尔 A 型硬度变化/度	+4			+5		
300%定伸应力变化率/%	+25			+37		
拉伸强度变化率/%	-8			-12		
拉断伸长率变化率/%	-24			-24		
阿克隆磨耗量变化率/%	+28			+19		

2.4 成品试验

采用 2# 试验配方生产 12.00R20 18PR PW01 全钢载重子午线轮胎,并按企业标准进行耐久和速度性能试验。

耐久性试验方法:测试温度为(38±3)℃,内

压为单胎最大负荷相对应气压,速度恒定,负荷按表 5 分阶段逐步增大,从单胎最大负荷的 66%起步,分阶段递增,逐步增大试验的苛刻度,直到轮胎损坏,以检验轮胎的耐热性、耐疲劳性能及耐磨性能。

速度性能试验方法:测试温度为(25±3)℃,内压为单胎最大负荷相对应气压,负荷恒定为单胎最大负荷的 90%,速度以 60 km·h⁻¹起步,按表 6 分阶段递增,逐步增大试验的苛刻度,直到轮胎损坏,以检验轮胎的速度性能。

表 5 成品轮胎的耐久性试验条件								
项 目	试验阶段							
	1	2	3	4	5	6	7	8
负荷/%	66	85	101	111	121	131	141	151
速度/(km·h ⁻¹)	57	57	57	62	67	72	77	82
时间/h	7	16	24	10	10	10	10	10

表 6 成品轮胎的速度性能试验条件											
项 目	试验阶段										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
负荷/%	90	90	90	0	90	90	90	90	90	90	90
速度/(km·h ⁻¹)	0	60	80	0	80	90	100	110	120	130	140
时间/h	0	2	5	2	2	2	2	2	2	2	4

成品轮胎性能测试结果如表 7 所示。
从表 7 可以看出,试验轮胎的耐久和速度性能与生产轮胎相当,且均达到了企业标准要求。

表 7 成品轮胎性能测试结果		
项 目	试验轮胎	生产轮胎
耐久性试验		
通过试验阶段	7	7
累计行驶时间/h	86.17	84.90
试验结束时轮胎状况	胎圈裂口	胎圈脱层
速度性能试验		
通过试验阶段	9	9
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	120	120
行驶时间/min	56	79
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层

3 结 论

(1)有机锌的各项理化性能均达到企业标准要求,其锌含量明显低于氧化锌。
(2)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中以有机锌等量替代氧化锌,胶料的门尼焦烧时间延长,硫化速度加快,硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度增大,抗硫化返原性和耐热氧老化性能提高,成品轮胎的耐久性能和速度性能变化不大。

参考文献:

[1] 陈志宏. 有机锌在橡胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(1): 20-24.
[2] 陈慧. 有机锌在 NR/SBR/BR 胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(6): 27-28.
[3] 王琳琳. 有机锌在半钢子午线轮胎胎面及胎冠胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2012, 10(1): 28-31.

收稿日期: 2014-04-24

Application of Organic Zinc in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

SUN Hua^{1,2}, CUI Yong-yan¹

(1. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Yinchuan Grand Tour Tire Co., Ltd, Yinchuan 750011, China)

Abstract: The application of organic zinc in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by using organic zinc to replace zinc oxide at equal weight in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound decreased, the curing rate increased and the Mooney scorch time extended. The modulus at 300% elongation and tensile strength of the vulcanizate increased, and the anti-reversion characteristic and thermo-oxidative aging resistance were improved. The endurance and speed performance of the finished tire changed little.
Key words: organic zinc; truck and bus radial tire; tread compound