

绿色有机锌在轮胎胎面胶中的应用

成妹¹, 王志远¹, 魏静勋¹, 孔振兴²

(1. 广州市华南橡胶轮胎有限公司, 广东 广州 511400; 2. 广东省稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

摘要:研究绿色有机锌在子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与氧化锌胎面胶相比,锌质量分数为0.4的绿色有机锌胎面胶的焦烧时间延长;硫化胶密度降低,压缩生热稍有降低,综合性能相差不大;相应成品轮胎的高速性能和耐久性均提高。

关键词:绿色有机锌;轮胎;胎面胶

中图分类号:U463.341⁺.6;TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)08-0467-05

锌是人类和动植物必需的微量元素,分布在各种组织器官中,是体内数百种酶和功能蛋白质的组成成分,参与多种功能物质的代谢,具有广泛的生理生化功能^[1]。锌在轮胎中通常以锌质量分数为0.8的氧化锌形式存在,作为橡胶硫化活性剂使用。轮胎在使用和回收过程中会释放过量的氧化锌,其中的锌元素参与到物质代谢过程中,直接影响着动植物生存环境和人体生理生化健康、水生动植物的生长发育和活性。因此,自欧盟2003/105/EC指令将氧化锌划分为N类物质,即对环境有害物质^[2]后,全球橡胶行业开始积极寻求开发氧化锌替代品。

目前国外一些知名品牌轮胎已推出微锌,甚至无锌的胶料配方,并实现了产业化,而国内轮胎行业暂无该方面的产业化报道,这主要是由于市场推出的类似低锌产品还存在不少缺陷,比如不易分散、对胶料其他性能有较大影响等。因此,开发氧化锌替代品,降低轮胎中锌含量已成为我国绿色轮胎开发及生产中非常重要的一环。开发新型绿色有机锌产品等量替代传统氧化锌使用,还可以降低胶料密度,增加成本优势。

本工作主要进行绿色有机锌在轮胎胎面胶中的应用研究,以实现轮胎低锌绿色化。

基金项目:广州市产学研协同创新重大专项项目(156500032)

作者简介:成妹(1984—),女,广东广州人,广州市华南橡胶轮胎有限公司工程师,学士,主要从事橡胶材料配方的研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1712,申华化学工业有限公司产品;金马士复合胶(S20R),泰国进口产品;炭黑N339,龙星化工股份有限公司产品;绿色有机锌,广东省稀有金属研究所提供。

1.2 配方

SBR 110,复合胶 20,炭黑N339 90,操作油及软化剂 17,防老剂 2.2,硫化剂和促进剂 4,氧化锌或绿色有机锌 2.5,其中0[#]配方采用锌质量分数为0.8的普通氧化锌,1[#]—3[#]配方分别采用锌质量分数为0.4、0.19和0.1的有机化合物、邻甲基苯甲酸和稀土改性绿色有机锌。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械制造集团公司产品;BTM-2型1 L密炼机,广州华工百川自控科技有限公司产品;GK400型密炼机,湖南益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;F270型密炼机,美国法雷尔公司产品;复合挤出机组,德国Krupp公司产品;KLDZ-600型平板硫化机,西北橡胶厂机械分厂产品;MV2000型门尼粘度仪和RPA2000型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;T-10型拉力试验机,美国孟山都公司产品;DG1000型炭黑分散仪,瑞典DG公司产品;耐久/高速试验机,汕头市浩大轮胎测试装备有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验胶料

小配合试验胶料分两段进行混炼。一段混炼胶在1 L密炼机中进行,混炼工艺为胶料→压压砣(20 s)→加2/3炭黑及母炼小料→压压砣(70 s)→加操作油及1/3炭黑→压压砣(50 s)→清扫压砣→压至140 ℃→出片→称量;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为一段混炼胶→终炼小料→薄通6次→出片。

试样硫化条件为150 ℃×25 min。

1.4.2 大配合试验胶料

大配合试验胶料分三段进行混炼,一段混炼在F270型密炼机中进行,转子转速为60 r·min⁻¹,压砣压力为0.7 MPa,混炼工艺为生胶及母炼小料→压压砣(30 s)→2/3炭黑→压压砣(30 s)→提压砣(5 s)→压压砣(30 s)→提压砣(10 s)→压压砣(50 s)→排胶(160 ℃);二段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为50 r·min⁻¹,压砣压力为0.7 MPa,混炼工艺为一段混炼胶→压压砣(30 s)→1/3炭黑(30 s)→压压砣(30 s)→提压砣(8 s)→压压砣(30 s)→排胶(158 ℃);终炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为20 r·min⁻¹,压砣压力为0.7 MPa,混炼工艺为二段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣(30 s)→提压砣(5 s)→压压砣(50 s)→排胶(105 ℃)。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 绿色有机锌特性

绿色有机锌是以甘油及氧化锌为基础原料,辅以催化剂、硬脂酸作为锌含量调节剂及防结团剂,在特定溶剂中制备成有机锌复合物。其中锌质量分数为0.4左右的有机锌复合物含有羟基活性官能团,容易分散,对橡胶硫化具有非常好的活化作用,可有效提高与橡胶的结合,因此在锌含量相对较低的情况下,仍能满足硫化活性要求。又因其密度为3.8 Mg·m⁻³左右,低于普通氧化锌的5.6 Mg·m⁻³,有降低胶料密度的作用。其主要成分结构式见图1。

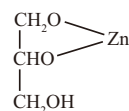


图1 锌质量分数为0.4左右的绿色有机锌主要成分结构示意

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

各配方胶料的硫化特性如表1所示。

表1 各配方胶料的硫化特性(150 ℃×30 min)

项 目	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
M_L /(dN·m)	2.64	2.27	2.61	2.61
M_H /(dN·m)	13.75	10.25	9.77	9.75
t_{10} /min	3.73	3.51	3.28	2.61
t_{25} /min	4.34	4.15	4.17	3.05
t_{50} /min	5.34	4.89	5.88	3.63
t_{90} /min	9.11	7.88	7.33	6.21

从表1可以看出:与氧化锌胶料(0[#]配方胶料)相比,绿色有机锌胶料(1[#],2[#]和3[#]配方胶料)的 M_L 相差不大,绿色有机锌对混炼胶粘度无明显影响;与氧化锌胶料相比,绿色有机锌胶料的 M_H 降低,说明绿色有机锌会降低胶料交联密度。随着锌含量的减少,胶料的硫化速率提高。

2.2.2 物理性能

各配方胶料的物理性能如表2所示。

表2 各配方胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.170	1.163	1.162	1.164
邵尔A型硬度/度	66	65	58	59
100%定伸应力/MPa	2.8	2.5	1.4	1.6
200%定伸应力/MPa	7.4	7.1	3.1	4.0
300%定伸应力/MPa	12.6	11.8	6.1	7.8
拉伸强度/MPa	16.7	18.2	14.4	16.5
拉断伸长率/%	394	429	599	577
拉断永久变形/%	14	18	30	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	39	34	37
阿克隆磨耗量/cm ³	0.204	0.221	0.287	0.254

从表2可以看出,采用锌含量较低绿色有机锌替代氧化锌,硫化胶的物理性能下降明显,2[#]和3[#]配方胶料的定伸应力最高降低50%以上,硬度和磨耗性能也大幅下降。这说明大比例降低锌用量是不适宜的,降低锌含量不能起到活化硫化体系的作用。从表2还可以看出,1[#]配方胶料的物理

性能与0[#]配方胶料基本相当,其中定伸应力稍低,撕裂强度、硬度以及拉伸强度变化不大。这表明锌质量分数达0.4时,绿色有机锌可替代氧化锌使用,并能满足胶料性能要求。这是由于绿色有机锌含有羟基活性官能团,分子基团活性大且容易分散,对橡胶硫化具有非常好的活化作用;另一方面也可能是因为该类化合物中的锌离子不像氧化锌那样受晶格结构紧密约束,在硫化时容易被橡胶混合、吸收,形成硫化键,比高锌含量的氧化锌发挥了更好的活化作用^[3]。故适当降低有机锌中的锌含量也能达到与氧化锌相当的活化效果。但是随着锌含量的进一步减少,硫化胶的物理性能大幅下降,这主要是由于起活化作用的有机锌化合物太少,极大地降低了胶料的交联密度,分子链缠结点也减少,在拉伸作用下,橡胶基体分子链间容易发生相对滑移,从而导致定伸应力降低,拉断伸长率变大,其他物理性能也变差。

从表2还可以看出,与氧化锌胶料相比,绿色有机锌胶料的密度下降,有利于轮胎轻量化,但磨损性能变差,且这些变化趋势随着锌含量的减小而增大。究其原因与胶料物理性能降低原因相同。

2.2.3 RPA分析

硫化胶的剪切储能模量(G')-温度曲线如图2所示,损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图3所示。

从图3可以看出,随着温度的升高,硫化胶的 $\tan\delta$ 降低,这是橡胶的一般特性。与0[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线明显较高,1[#]配方胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线在80℃以内一直低于0[#]

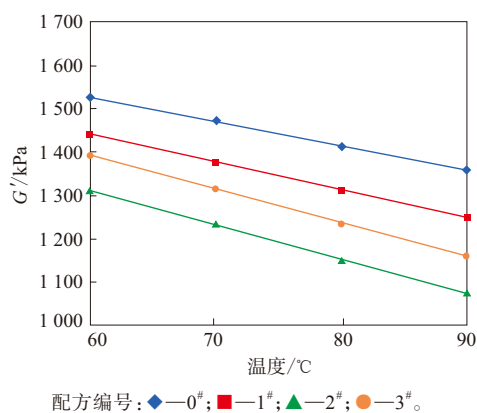
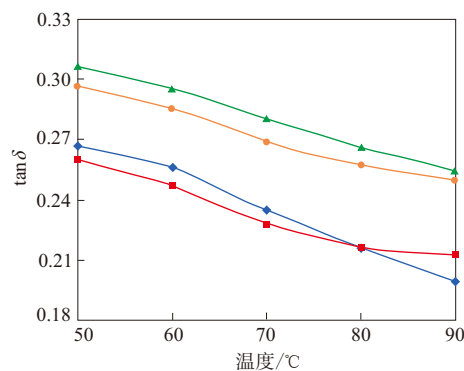


图2 硫化胶的 G' -温度曲线



注同图2。

图3 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

配方胶料。一般认为60℃下的 $\tan\delta$ 值越低,胶料的滚动阻力越小,对生产低滚动阻力轮胎越有利,因此,采用锌质量分数为0.4的绿色氧化锌的胶料滚动阻力较小。

2.3 大配合试验

2.3.1 物理性能

根据小配合试验结果,选取锌质量分数为0.4的绿色有机锌配方(1[#]配方)进行大配合试验,并与采用普通氧化锌的生产配方进行比较,结果如表3所示。

从表3可以看出:试验配方胶料门尼粘度降低,有利于减小生产能耗;焦烧时间延长,意味着胶料加工安全性更好;定伸应力和压缩生热均略有降低,密度下降,磨损性能有所降低,撕裂强度略高,其他性能与生产配方胶料相差不大。

2.3.2 工艺性能

试验配方胶料在炼胶生产过程中,混炼周期与生产配方胶料基本一致,终炼出片光滑,从断面放大照片来看分散均匀;部件挤出尺寸和外观正常,密度偏小;成型时尺寸稳定,硫化后外观正常,试验方案试制轮胎达到了现场工艺要求。

2.4 成品性能

采用试验配方胶料,进行了225/35ZR20规格轮胎的小批量试制。取2条试验轮胎分别进行高速性能试验和低气压耐久性试验(试验轮胎试验条件比正常提高一个速度级别,条件更为苛刻),结果如表4所示。

从表4可以看出,试验轮胎的高速性能及耐久性能通过试验且较正常轮胎有明显提高。这可能是由于试验胶料的压缩疲劳生热降低,弹性增

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 ℃]	64	66
起始门尼值 (125 ℃)	36. 7	43. 1
门尼焦烧时间 (125 ℃)		
t_3/min	28. 38	26. 03
t_{10}/min	30. 97	28. 53
t_{18}/min	32. 08	29. 57
硫化仪数据		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2. 91	2. 98
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17. 09	17. 88
t_{10}/min	5. 93	5. 33
t_{25}/min	6. 80	6. 10
t_{50}/min	8. 05	7. 15
t_{90}/min	13. 74	13. 18
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1. 162	1. 168
邵尔A型硬度/度	67	68
100%定伸应力/MPa	3. 2	3. 5
200%定伸应力/MPa	8. 7	9. 0
300%定伸应力/MPa	14. 0	14. 4
拉伸强度/MPa	17. 1	16. 8
拉断伸长率/%	373	349
拉断永久变形/%	9	11
球性回弹值 (25 ℃)/%	24	24
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	40	39
阿克隆磨耗量/ cm^3	0. 179	0. 166
压缩疲劳温升/℃	42. 1	42. 4
炭黑分散等级 (E标准)		
X值	6. 7	6. 8
Y值	9. 7	9. 7
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	73	73
100%定伸应力/MPa	3. 7	3. 9
200%定伸应力/MPa	9. 3	9. 8
300%定伸应力/MPa	14. 5	15. 1
拉伸强度/MPa	16. 6	16. 4
拉断伸长率/%	355	332
拉断永久变形/%	10. 8	10. 0
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	38	38

大,使得轮胎内耗损失降低,从而在一定程度上提升了高速性能。

表4 成品轮胎性能			
项 目	标准时间/h	总运行时间/h	试验结果
高速性能 ¹⁾			
试验轮胎	1. 33	2. 12	通过
正常轮胎	1. 17	1. 33	通过
耐久性能 ²⁾			
试验轮胎	68. 83	69. 37	通过
正常轮胎	68. 83	69. 08	通过

注:1) 0~240,240和250 km·h⁻¹各行驶10 min,260 km·h⁻¹行驶20 min,正常轮胎270 km·h⁻¹行驶至轮胎损坏,试验轮胎270 km·h⁻¹行驶10 min,280 km·h⁻¹行驶至轮胎损坏;2) 轮胎在36.0~40.0 ℃环境温度下停放2 h后,10 min内速度从零增至140 km·h⁻¹,之后以10 km·h⁻¹的增速,每个速度行驶10 min,试验轮胎增速至330 km·h⁻¹后停止增速,行驶至轮胎损坏,正常轮胎增速至270 km·h⁻¹后停止增速。轮胎速度级别为W。

3 结 论

- (1)采用锌质量分数为0.4的绿色有机锌替代氧化锌,相应硫化胶密度减小,60 ℃下tanδ降低,拉伸强度和撕裂强度略增,磨耗性能有所下降。
- (2)采用锌质量分数为0.4的绿色有机锌替代氧化锌用于胎面胶配方,胶料门尼粘度较低容易混炼,同时加工安全性能较好;硫化胶密度降低,生热稍有降低。相应试验轮胎的高速性能和耐久性能均通过轮胎成品性能测试,且与正常轮胎相比有所提高。

参考文献:

[1] 李致宝,梁初海,韦少平,等. 有机锌的合成研究进展[J]. 化学技术与开发,2012,41(3):21-23.

[2] 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[J]. 橡胶科技市场,2012,10(1):28-31.

[3] 陈志宏,齐琳,方春平,等. 有机锌在橡胶中的应用(二)[J]. 橡胶科技市场,2011,9(2):16-19.

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

Application of Green Organic Zinc in Tire Tread Compound

CHENG Mei¹, WANG Zhiyuan¹, WEI Jingxun¹, KONG Zhenxing²

(1.South China Tire and Rubber Co.,Ltd,Guangzhou 511400,China;2.Guangdong Research Institute of Rare Earth,Guangzhou 510650,China)

Abstract:The application of green organic zinc in tire tread compound was investigated. The results showed that, compared with the tread compound with zinc oxide, the tread compound with green organic zinc containing 0.4 wt% zinc had longer scorch time, lower density, lower heat build-up and the same

comprehensive properties. With green organic zinc in the tread compound, the high speed and endurance performance of testing tires were improved.

Key words: green organic zinc; tire; tread

东洋轮胎净销售额一季度小额微升

中图分类号: F27; TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年5月16日报道:

东洋轮胎橡胶有限公司公布,截至2016年3月31日的第1季度,公司净销售额为953亿日元,净利润为61亿日元。2015年第1季度的净亏损为31亿日元,净销售额为958亿日元。

基于2016年3月31日的汇率,东洋发布的2016年第1季度净销售额为8.48亿美元,净利润为5 430万美元。营业收入下降至119亿日元,下降了5.1%。

影响公司收益的因素为一个92.18亿日元(8 200万美元)的非寻常亏损,为替换安装在建筑物上的有缺陷的地震减振器。

东洋发布的轮胎业务净销售额为761.86亿日元(6.78亿美元),与2015年同比增长0.4%。营业收入为111.82亿日元(9 950万美元),与2015年同比下降4.5%。

在日本,尽管日产汽车数量持续下滑,但轿车原配胎的销量和净销售额超过2015年同期。海外市场销量和净销售额同样优于2015年同期,这得益于新业务的开展。因此,原配胎市场的整体表现超过2015年同期。

该公司表示,日本国内市场替换胎销售量超过2015年同期,而净销售额持平,该公司主打品牌Proxes超高性能轮胎和NanoEnergy节能轮胎保持热销。

在替换胎市场,收入增长而盈利下降,尽管日本、北美和欧洲的销售是非健康的。

据该公司称,在北美洲,替换胎销量优于2015年同期,净销售额与2015年同期持平。在欧洲,替换胎销量和净销售额均超过2015年同期,这是针对整个俄罗斯市场促销活动的结果。

因此,海外市场替换胎总体销量比2015年同期增加,而销售额与2015年同期持平。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)

米其林第1季度净销售额提升不到1%

中图分类号: TQ336.1; F27 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年5月12日报道:

尽管轿车和轻型载重轮胎净销售额增长了4%,但米其林集团2016年第1季度的净销售额同比增长不到1%。

截至2016年3月31日,米其林集团第1季度净销售额为51亿欧元,比2015年同期增长了0.9%。

根据2016年3月31日的汇率,米其林第1季度登记净销售额为57亿美元。公司没有公布利润情况。

轿车和轻型载重轮胎销售额的增长弥补了载重轮胎销售额3%的下滑。在公司的特种业务领域,包括挖掘机、农业、两轮和航空轮胎,第1季度的净销售额下降4%。

米其林称其第1季度所有业务领域的销售量增长3.7%。轿车和轻型载重轮胎销售量增长4%,载重轮胎增长3%,特种业务未变。

公司称,轿车和轻型载重轮胎及载重轮胎在成熟市场的需求强劲。在新兴市场,需求不一,轿车和轻型载重轮胎在中国需求强劲,在印度销售繁荣,而在南美市场则下滑。

公司称其2016年第1季度全球轿车和轻型载重轮胎原配和替换市场增长3%。受益于米其林品牌增长4%[包括17英寸(431.8 mm)产品增长11%和较大产品增长10%]及其他品牌增长6%,2016年第1季度的销售量增长4%。总之,米其林称其加强了在原配市场、高价值产品线领域和新兴地区的位置。在北美,原配胎和替换胎销售量分别增长了4%和6%。

2016年第1季度全球新兴载重轮胎原配和替换市场销售量下降2%。米其林称,翻新轮胎市场也下滑,尤其是在欧洲。在北美,载重原配胎销售量下降12%,而替换胎则增长4%。

(吴秀兰摘译 赵 敏校)