

湿法氧化锌HR30在全钢载重子午线轮胎胎侧胶和胎冠胶中的应用

周重

(山东永盛橡胶集团有限公司, 山东 东营 257335)

摘要: 研究湿法氧化锌HR30在全钢载重子午线轮胎中的应用。结果表明: 在全钢载重子午线轮胎胎侧胶和胎冠胶配方中以湿法氧化锌HR30减量替代普通氧化锌, 胶料的硫化特性和物理性能相当, 工艺性能满足生产要求; 成品轮胎的耐久性能达到国家标准优级品水平; 可降低轮胎生产成本, 减小胶料中的锌含量, 有利于环保。

关键词: 湿法氧化锌; 全钢载重子午线轮胎; 胎侧胶; 胎冠胶; 耐久性能; 成本; 环保

中图分类号: U463.341⁺.3/.6; TQ330.38⁺5

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)10-0631-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.10.0631



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌是橡胶重要的硫化活性剂, 行业年用量已超过120万t^[1-5]。近几年来氧化锌的价格不断上涨, 导致轮胎成本上升。因此选用一种价格比较低廉而又不影响轮胎质量的新型氧化锌品种刻不容缓^[6-8]。

湿法氧化锌HR30具有高比表面积、高分散性、低重金属含量等优点^[9-10], 可减小胶料中锌含量及其他重金属的排放量, 从环境保护角度来讲意义重大。

本工作主要研究湿法氧化锌HR30在全钢载重子午线轮胎胎侧胶和胎冠胶中的应用。

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, 中国石化燕山石化公司产品; 湿法氧化锌HR30, 国外进口产品; 炭黑N375和炭黑N234, 龙星化工有限公司产品; 白炭黑, 山东银宝炭黑有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 胎侧胶

生产配方: NR 50, BR 50, 炭黑N375 50,

普通氧化锌 3, 硬脂酸 2, 芳烃油 8, 防老剂 5, 树脂 2.5, 硫黄 1.5, 促进剂 0.9。

试验配方: 用1.5份湿法氧化锌HR30代替3份普通氧化锌, 其他组分及用量同生产配方。

1.2.2 胎冠胶

生产配方: NR 100, 炭黑N234 43, 白炭黑 10, 普通氧化锌 4, 硬脂酸 2, 芳烃油 3, 防老剂 3, 硫黄 1.7, 促进剂 1.4, 其他 3。

试验配方: 用2份湿法氧化锌HR30代替4份普通氧化锌, 其他组分及用量同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

GK400型和GK255型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; X(S)K-160型开炼机和XLB-Q600×600×3型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂有限公司产品; Φ250/Φ150型双复合挤出机, 桂林天河橡胶机械有限公司产品; MDR2000型硫化仪, MV2000型门尼粘度仪和T2000型拉力机, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

(1) 小配合生产胶料和试验胶料在实验室开炼机上混炼, 辊筒速比为1:1.35。混炼加料顺序如下: 生胶→氧化锌等小料→炭黑→芳烃油→促进剂和硫化剂→下片。

(2) 大配合生产胶料和试验胶料采用自动混炼工艺分两段混炼。一段混炼在GK400型密炼机中进行, 二段混炼在GK255型密炼机中进行。

作者简介: 周重(1985—), 男, 山东济宁人, 山东永盛橡胶集团有限公司助理工程师, 学士, 主要从事橡胶纳米复合材料性能的研究。

E-mail: 15965456640@163.com

胎侧胶一段混炼转子转速为 $48 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺如下:生胶和炭黑(55 s)→芳烃油(30 s)→提压砗清扫→压砗(45 s或 160°C)→排胶。二段混炼转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺如下:一段混炼胶和小料(40 s)→提压砗清扫→压砗(30 s)→提压砗清扫→压砗(30 s或 100°C)→排胶。

胎冠胶一段混炼转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺如下:生胶和炭黑(55 s)→芳烃油(25 s)→提压砗清扫→压砗(45 s或 160°C)→排胶。二段混炼转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺如下:一段混炼胶和小料(40 s)→提压砗清扫→压砗(30 s)→提压砗清扫→压砗(30 s或 100°C)→排胶。

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 结果与讨论

2.1 理化分析

湿法氧化锌HR30与普通氧化锌理化性能对比如表1所示。

从表1可以看出,与普通氧化锌相比,湿法氧

表1 湿法氧化锌HR30与普通氧化锌理化性能对比

项 目	湿法氧化锌HR30	普通氧化锌
外观	浅黄色粉末	白色粉末
氧化锌质量分数 $\times 10^2$	97.1	99.8
加热减量($105^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$)/%	0.5	0.1
$45 \mu\text{m}$ 筛余物质量分数 $\times 10^2$	0.01	0
BET比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	≥ 30	≤ 30

化锌HR30的氧化锌含量较小,BET比表面积大,说明其化学活性高,能提高胶料的物理性能,缩短硫化时间,还能降低锌及其他重金属的排放量,有利于环保。

2.2 湿法氧化锌HR30在胎侧胶中的应用

胎侧胶小配合和大配合试验结果分别见表2和3。

从表2和3可以看出,试验配方胶料与生产配方胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间、硫化特性以及老化前后的物理性能均相当。说明在胎侧胶配方中使用1.5份湿法氧化锌HR30代替3份普通氧化锌对胶料的硫化特性和物理性能无影响。

2.3 湿法氧化锌HR30在胎冠胶中的应用

借鉴湿法氧化锌HR30在胎侧胶中使用情况,在胎冠胶中进行了进一步应用试验。胎冠胶大配合试验结果如表4所示。

从表4可以看出,试验配方胶料与生产配方胶料的各项性能均相当。说明在胎冠胶中使用2份湿法氧化锌HR30代替4份普通氧化锌完全可行。

2.4 工艺性能

使用胎侧胶和胎冠胶的试验配方胶料进行工艺性能验证,在双复合挤出机生产胎侧和胎冠半成品时挤出机的电流与正常生产时相当,半成品表面光滑,尺寸稳定,满足实际生产工艺要求。

2.5 成品轮胎耐久性能

用胎侧胶和胎冠胶生产配方和试验配方胶料

表2 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	
门尼粘度[ML(1+4) 100°C]	52		53		拉伸强度/MPa	15.2	12.8	15.8	13.1
门尼焦烧时间 t_5 (127°C)/min	26		27		拉断伸长率/%	630	631	633	635
硫化仪数据(151°C)					拉断永久变形/%	17.3	16.3	17.3	16.7
F_L /(dN·m)	1.44		1.44		撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	62		59	
$F_{\max}$ /(dN·m)	11.34		11.53		回弹值/%	40		38	
t_{10} /min	4.53		4.56		100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后				
t_{30} /min	6.06		6.13		IRHD硬度/度	68		68	
t_{60} /min	7.46		7.51		邵尔A型硬度/度	66		67	
t_{90} /min	11.36		11.67		100%定伸应力/MPa	4.3		4.5	
t_{92} /min	5.35		5.38		拉伸强度/MPa	6.2		6.3	
硫化时间(151°C)/min	30	60	30	60	拉断伸长率/%	143		147	
IRHD硬度/度	57	53	57	54	拉断永久变形/%	2.6		2.7	
邵尔A型硬度/度	58	55	59	56	撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	17		15	
100%定伸应力/MPa	1.3	1.1	1.3	1.2	回弹值/%	45		44	
300%定伸应力/MPa	5.6	4.7	5.8	4.8					

表3 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	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	54		55		拉伸强度/MPa	17.4	15.6	17.8	15.8
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	26.82		27.45		拉断伸长率/%	620	631	624	636
硫化仪数据(151 ℃)					拉断永久变形/%	18.0	14.6	18.7	15.3
F_L /(dN·m)	2.25		2.22		撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	63	67	63	67
F_{max} /(dN·m)	12.75		12.89		回弹值/%	45		45	
t_{10} /min	6.08		6.10		100 ℃×48 h老化后				
t_{30} /min	7.56		7.65		IRHD硬度/度	69		68	
t_{60} /min	10.03		10.25		邵尔A型硬度/度	70		69	
t_{90} /min	15.37		15.88		100%定伸应力/MPa	3.9		3.7	
t_{s2} /min	7.01		7.08		拉伸强度/MPa	7.3		7.1	
硫化时间(151 ℃)/min	30	60	30	60	拉断伸长率/%	173		171	
IRHD硬度/度	60	56	60	56	拉断永久变形/%	2.7		2.7	
邵尔A型硬度/度	60	58	60	58	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	17		17	
100%定伸应力/MPa	1.5	1.4	1.6	1.4	回弹值/%	46		45	
300%定伸应力/MPa	6.7	5.8	6.8	5.9					

表4 胎冠胶大配合试验结果

项 目	试验配方		生产配方		项 目	试验配方		生产配方	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	66		67		拉断伸长率/%	501	504	509	504
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	19.55		20.08		拉断永久变形/%	23	22	23	21
硫化仪数据(151 ℃)					撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	63	67	63	67
F_L /(dN·m)	2.31		2.38		回弹值/%	26		27	
F_{max} /(dN·m)	16.21		16.85		100 ℃×48 h老化后				
t_{10} /min	2.22		2.32		IRHD硬度/度	77		77	
t_{30} /min	6.15		6.34		邵尔A型硬度/度	74		73	
t_{60} /min	8.12		8.30		100%定伸应力/MPa	4.3		4.1	
t_{90} /min	15.37		15.88		300%定伸应力/MPa	13.1		12.8	
t_{s2} /min	4.06		4.18		拉伸强度/MPa	16.4		15.8	
硫化时间(151 ℃)/min	30	60	30	60	拉断伸长率/%	282		285	
IRHD硬度/度	72	72	72	73	拉断永久变形/%	15		16	
邵尔A型硬度/度	70	70	70	71	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	73		71	
100%定伸应力/MPa	2.7	2.8	3.0	2.9	回弹值/%	32		31	
300%定伸应力/MPa	11.0	11.2	11.5	11.0	阿克隆磨耗量/cm ³	0.41		0.39	
拉伸强度/MPa	19.1	18.3	19.5	18.6					

分别生产了一批11.00R20全钢载重子午线轮胎，按国家标准进行室内耐久性试验。试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间分别为84.28和85.33 h，试验结束时轮胎损坏形式均为肩空。国家标准规定轮胎耐久性试验时间超过77 h即达到优级品要求。试验得出，生产轮胎与试验轮胎耐久性能相当，均达到国家标准优级品水平。

3 结语

(1) 在全钢载重子午线轮胎胎侧胶和胎冠胶中以湿法氧化锌HR30减量替代普通氧化锌，胶料的硫化特性和物理性能相当，成品轮胎的耐久性能均符合国家标准优级品要求。

(2) 湿法氧化锌HR30的用量小于普通氧化锌，可降低轮胎生产成本。

(3) 使用湿法氧化锌HR30减小了胶料中的锌含量及其他重金属的排放量，有利于环境保护。

致谢：本文在撰写过程中得到总工程师何井武的指导，在此表示感谢！

参考文献：

[1] 冯鸣,花曙太,王召栋,等. 硫化活性剂AK-1在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技,2019,17(11):625-627.
[2] 王文英. 橡胶加工工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[3] 王艳秋. 橡胶材料基础[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[4] 翁国文. 实用橡胶配方技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
[5] 汪传生,李利,王海梅,等. 橡胶混炼技术的现状与发展趋势[J]. 橡

- 胶工业,2007,54(5):305-309.
- [6] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智.橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M].北京:化学工业出版社,1989.
- [7] 聂宇婷.新型氧化锌(ZnO)纳米结构的合成生长机理和光学性能研究[D].苏州:苏州大学,2013.
- [8] 钟己未.新型氧化锌材料的制备、表征及其应用[D].南昌:南昌大学,2006.
- [9] 中国化工学会橡胶专业委员会.橡胶助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [10] 翟俊学,都昌泽,翟晋亭,等.湿法氧化锌对天然橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(8):596-601.

收稿日期:2021-04-14

Application of Wet Process Zinc Oxide HR30 in Sidewall Compound and Crown Compound of Truck and Bus Radial Tire

ZHOU Zhong

(Shandong Yongsheng Rubber Group Co., Ltd, Dongying 257335, China)

Abstract: The application of wet process zinc oxide HR30 in truck and bus radial tire was studied. The results showed that, using wet process zinc oxide HR30 to replace ordinary zinc oxide by the reduced amount in the formula of the sidewall compound and crown compound of truck and bus radial tire, the curing characteristics and physical properties of the compounds were equivalent, and the processing performance met the production requirements. The durability of the finished tire reached the premium product level of national standard. At the same time, it could reduce the cost of the tire production and the zinc content in the compound, which was beneficial to environmental protection.

Key words: wet process zinc oxide; truck and bus radial tire; sidewall compound; crown compound; durability; cost; environmental protection

IRSG预计2021年全球天然橡胶产量 恢复到2019年水平

日前国际橡胶研究组织(IRSG)发布了《世界橡胶产业展望》2021年上半年期刊,其中对未来全球橡胶行业的两种可能情况进行了分析。以国际货币基金组织对全球各国未来5年经济发展的预测为基础,预测未来10年全球汽车、轮胎和橡胶行业发展的基础情况以及假设疫苗无法有效抑制变种新冠病毒的传播,从而减缓交通以及密集接触行业复苏的保守情况。

得益于2020年下半年中国和发达国家经济的强劲复苏,全球橡胶实际消费量在2020年同比下滑6.0%,至2 707万t,比IRSG之前的预测高1.1%。展望2021年,发达国家在广泛接种疫苗的情况下将继续经济上的复苏,而发展中国家受到变种新冠病毒和疫苗接种率较低的影响,将持续经济较为疲软的现状。IRSG预测2021年全球橡胶需求量将比2020年增长7.4%,并于2022年放缓

至4.7%。同时,全球轮胎行业的橡胶需求量将在2021年增长7.2%,从2020年7.3%的萎缩中恢复并超越疫情前的水平。由于疫情的持续蔓延,手套等卫生防疫设备的需求持续走强,因此,预计2021年橡胶制品行业对橡胶的需求量将保持增长(7.6%)的势头。

2020年,全球天然橡胶实际需求量同比下降6.8%,至1 271万t。2021年,在全球商用车市场强劲复苏的前提下,预计全球天然橡胶需求量将反弹7.1%,至1 362万t。

2020年,全球天然橡胶实际产量下降5.1%,至1 300万t。由于目前主要产胶国仍受到德尔塔变种病毒的严重影响,预计天然橡胶总种植面积将因此受到长期的影响。2021年,全球天然橡胶产量预计将反弹6.5%,至1 386万t,恢复到2019年的水平。2022年天然橡胶产量增长率将下降至3.5%。

(本刊编辑部)