

环保型活性氧化锌NC105在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

陈建军, 薛彬彬, 倪海超, 张 鸣

(山东华盛橡胶有限公司, 山东 广饶 257300)

摘要: 研究环保型活性氧化锌NC105在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 采用环保型活性氧化锌NC105替代间接法氧化锌, 胶料的硫化特性和物理性能接近, 工艺性能和成品轮胎耐久性能相当, 同时可以降低生产成本; 环保型活性氧化锌NC105等量替代间接法氧化锌的胶料可以更有效地降低锌含量, 有利于使成品轮胎达到欧盟法规环保要求。

关键词: 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶; 环保; 硫化活性剂; 氧化锌; 锌含量

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)11-0693-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.11.0693



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌为硫黄硫化体系中不可缺少的硫化活性剂^[1-4]。轮胎在使用过程中会释放锌, 地下水中的锌多源于轮胎磨损和废轮胎中的橡胶粒子。锌对环境有害、对水生物有毒性, 对水环境产生长期不良影响^[5-9]。根据欧盟EcoZinc减锌计划, 减小轮胎胶料中氧化锌的用量已迫在眉睫。

环保型活性氧化锌NC105以纳米碳酸钙为核心, 活性氧化锌为包覆层, 其比表面积达到 $20\sim 30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (间接法氧化锌比表面积为 $3\sim 5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 可作为高效活性剂等量替代普通间接法氧化锌, 使氧化锌含量降低40%~50%, 可达到欧盟REACH法规对锌含量的环保要求, 是氧化锌理想的替代品。

本工作研究环保型活性氧化锌NC105在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用, 为制备满足欧盟环保法规要求的轮胎提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR, 泰国产品; 炭黑N234, 济宁博拉碳材料有限公司产品; 白炭黑Z175, 索尔维集团产品; 偶联剂Si69, 南京曙光化工集

团有限公司产品; 间接法氧化锌, 国内某公司产品; 环保型活性氧化锌NC105, 泰国产品; 硬脂酸KLK1810, 印度尼西亚春金公司产品; 硫黄, 青岛克罗恩化学有限公司产品; 防老剂RD, 山东斯递尔化工有限公司产品; 抗撕裂树脂SL6903, 华奇(中国)化工有限公司产品; 促进剂TBBS和防老剂4020, 山东尚舜化工有限公司产品; 防焦剂CTP, 山东戴瑞克新材料有限公司产品。

1.2 配方

采用全钢载重子午线轮胎胎面胶考察环保型活性氧化锌NC105的性能。

(1) 生产配方: NR 100, 炭黑N234 46, 白炭黑 10, 偶联剂Si69 2, 间接法氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂 4.8, 抗撕裂树脂 2.5, 硫黄 1.2, 促进剂 1.3, 其他 2.3。

(2) 1[#]试验配方: 用3.5份环保型活性氧化锌NC105等量替代间接法氧化锌, 其他组分及用量与生产配方一致。

(3) 2[#]试验配方: 用1.75份环保型活性氧化锌NC105等量替代一半间接法氧化锌, 其他组分及用量与生产配方一致。

1.3 主要设备和仪器

实验室密炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; 开炼机和平板硫化机, 青岛嘉瑞橡胶机械有限公司产品; BB430型和BB305型密炼机, 日本神

作者简介: 陈建军(1977—), 男, 重庆人, 山东华盛橡胶有限公司高级工程师, 学士, 主要从事子午线轮胎配方和材料研究工作。

E-mail: 544528985@qq.com

钢集团产品;RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;门尼粘度仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;热空气老化试验机和TCS-2000型电子拉力机,高特威尔检测仪器有限公司产品;无转子硫化仪和RCC-II型橡胶动态切割试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;350KM/HR型轮胎耐久性试验机,昆山创研科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

一段混炼在实验室密炼机中,按照常规工艺进行混炼,薄通下片,停放4 h。

二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶和其他原材料过辊6—8次,薄通6次混炼均匀后下片备用。

混炼胶硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为151 °C/15 MPa×30 min,硫化胶停放12 h以上进行性能测试。

1.4.2 大配合试验

一段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为50 r·min⁻¹,压砷压力为12 MPa。混炼工艺为:生胶→压压砷(35 s)→1/2炭黑、小料(30 s)→转速降至45 r·min⁻¹→提压砷→压压砷(25 s)→提压砷→压压砷(25 s)→排胶[(170±5) °C]。

二段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为45 r·min⁻¹,压砷压力为12 MPa。混炼工艺为:一段混炼胶、1/2炭黑→压压砷(35 s)→提压砷→压压砷(40 s)→排胶[(160±5) °C]。

终炼在BB305型密炼机中进行,转子转速为30 r·min⁻¹,压砷压力为10 MPa。混炼工艺为:二段混炼胶、剩余小料→压压砷(25 s)→提压砷→压压砷(30 s)→提压砷→压压砷(30 s)→排胶[(110±5) °C]。

各段混炼胶依据工艺要求停放4 h以上后使用。胶料硫化条件为151 °C×30 min。

1.5 性能测试

(1)用RPA2000橡胶加工分析仪分析混炼胶尺寸稳定性和炭黑分散性能,采用应变扫描。试验条件:应变(ϵ)范围为0~1 200%,温度为100 °C,频率为0.1 Hz。

(2)用RPA2000橡胶加工分析仪分析硫化胶

的动态力学性能,采用应变扫描。试验条件:应变范围为0~30%,温度为60 °C,频率为1 Hz。

(3)胶料其他性能与轮胎各项性能均按相应国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

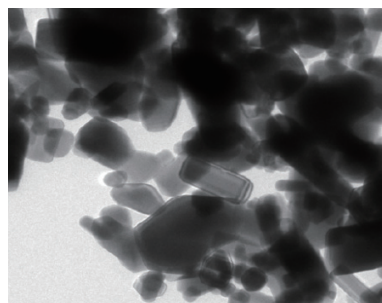
2.1 理化分析

环保型活性氧化锌NC105的理化性能及微观粒径分布分别如表1和图1所示。

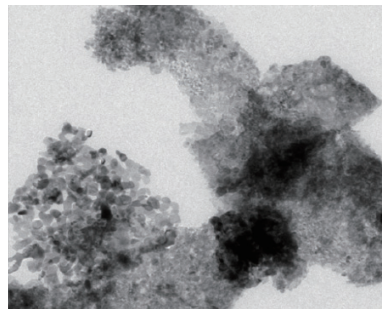
从表1和图1可以看出,环保型活性氧化锌NC105的理化性能达到企业标准要求,不仅重金属含量符合《关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令》(RoHS)要求,而且锌含量明显比间接法氧化锌低,微观粒径较小。

表1 环保型活性氧化锌NC105的理化性能

项 目	测试值	企业标准
外观	白色粉末	白色/浅白色粉末
加热减量×10 ² (105 °C×2 h)	0.20	≤1.00
锌质量分数×10 ²	45.3	43~48
密度/(Mg·m ⁻³)	25	20~30
灼烧减量×10 ² (850 °C×2 h)	20.5	≤22.5
重金属含量	符合RoHS标准,通过SGS检测	



(a) 普通间接法氧化锌



(b) 环保型活性氧化锌NC105

图1 两种氧化锌的微观粒径分布照片

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

混炼胶硫化特性如表2所示。

表2 混炼胶硫化特性			
项 目	生产配方	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方
门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]	54	56	56
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	25.1	24.9	24.3
硫化仪数据(185 ℃)			
F_L /(dN·m)	2.23	2.32	2.35
F_{max} /(dN·m)	17.12	17.04	16.79
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	14.89	14.72	14.44
t_{10} /min	3.68	3.89	4.00
t_{90} /min	12.82	12.58	12.34
$t_{90}-t_{10}$ /min	9.14	8.69	8.34

从表2可以看出,与生产配方胶料相比,1[#]和2[#]试验配方胶料的门尼粘度略大,交联密度($F_{max}-F_L$)接近,硫化速率较快。

2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能			
项 目	生产配方	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.136	1.134	1.135
邵尔A型硬度/度	77	77	78
100%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.1
300%定伸应力/MPa	14.6	14.6	14.7
拉伸强度/MPa	27.3	27.1	26.5
拉断伸长率/%	517	512	517
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	89	87	90
回弹值/%	37	36	35
压缩永久变形/%	18.6	18.9	18.0
压缩生热 ¹⁾ /℃	44	44	45
DIN磨耗量/cm ³	0.103	0.102	0.101
切割减量/g	0.030	0.035	0.029
动态臭氧裂口等级	3	2	2
100 ℃×48 h热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	74	74	75
100%定伸应力/MPa	4.4	4.4	4.3
300%定伸应力/MPa	18.3	18.3	18.2
拉伸强度/MPa	23.9	24.5	24.5
拉断伸长率/%	409	423	413
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	74	73	74

注:1) 冲程 4.45 mm, 负荷 1 MPa, 频率 30 Hz, 温度 55 ℃。

从表3可以看出,与生产配方胶料相比,1[#]和2[#]试验配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率、回弹值、耐磨性能以及耐热老化性能基本相同,且二者差别不大,耐热老化性能和耐动态臭氧老化性能略

有提升。

2.2.3 RPA分析

(1) 尺寸稳定性与炭黑分散性能。混炼胶的RPA应变扫描曲线如图2和3所示。 G' 为弹性模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。一般来讲,RPA应变扫描的 G' 与口型膨胀相关, G' 越大则口型膨胀率越大,制品的尺寸稳定性越差。

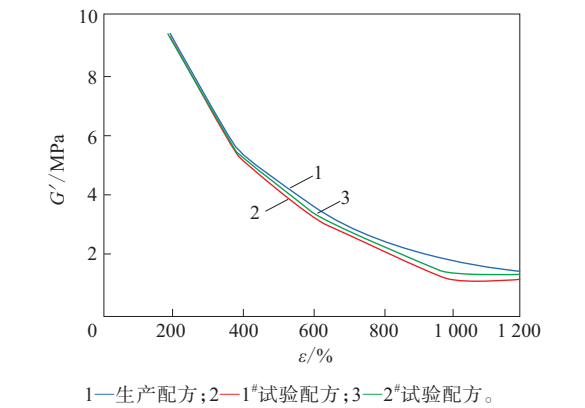


图2 混炼胶的 G' -应变扫描曲线

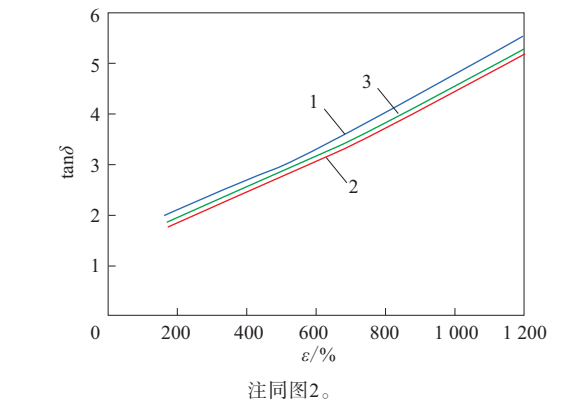


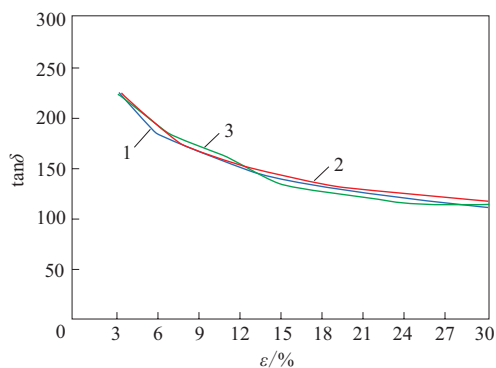
图3 混炼胶的 $\tan\delta$ -应变扫描曲线

由图2可以看出,在相同条件下,与生产配方胶料相比,1[#]和2[#]试验配方胶料的 G' 较小,因此其口型膨胀率也较小,尺寸稳定性更好。

混炼胶中炭黑分散性越好,炭黑与橡胶结合量越多, $\tan\delta$ 越大,因此可用 $\tan\delta$ 表征混炼胶中炭黑的分散性。

从图3可以看出,与生产配方胶料相比,1[#]和2[#]试验配方胶料的炭黑分散性接近。

(2) 动态力学性能。硫化胶的 $\tan\delta$ -应变扫描曲线见图4。硫化胶应变扫描的 $\tan\delta$ 越大,则牵引性能越好。



注同图2。

图4 硫化胶的 $\tan \delta$ -应变扫描曲线

由图4可以看出,1[#]和2[#]试验配方硫化胶与生产配方硫化胶应变扫描曲线接近,表明在相同条件下3种胶料的动态力学性能相当。

2.3 大配合试验

小配合试验结果表明,1[#]和2[#]试验配方胶料性能基本处于同等水准,且与生产配方胶料差异不明显。为保障材料应用的准确性和不增加工作量,选用1[#]试验配方进行大配合试验,结果见表4。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,采用环保型活性氧化锌NC105等量替代间接法氧化锌的试验配方胶料门尼粘度、硫化速度、老化前后硬度、定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率接近,且大配合试验与小配合试验结果基本一致。

2.4 成品和工艺性能

用通过压出、成型、硫化等工序制造的试验胶料试制若干条试验轮胎。结果表明:试验配方胶料压出生产正常,半成品部件压出表面光滑平整、尺寸稳定、粘性以及气体含量均满足现场生产工艺要求;成型、硫化制造工艺良好,试验配方半成品接头粘性和胎坯挺性良好。试制的成品轮胎按照相应国家标准进行耐久性测试,结果表明:轮胎耐久性测试运行47 h未损坏,符合国家标准(≥ 47 h)要求。

2.5 成本分析

由于环保型活性氧化锌NC105价格低廉,因此,以环保型活性氧化锌NC105等量替代间接法氧化锌,在保持胶料含胶率不变的情况下,可以降低生产成本。依据目前市场材料价格计算,环保型活性氧化锌NC105等量替代普通间接法氧化锌后

表4 大配合试验结果

项 目	生产配方	1 [#] 试验配方
门尼粘度[ML(1+4) 125 °C]	60	62
门尼焦烧时间 t_5 (125 °C)/min	19.7	18.5
硫化仪数据(151 °C)		
F_L /(dN·m)	1.64	1.75
F_{max} /(dN·m)	14.96	15.89
$F_{max} - F_L$ /(dN·m)	13.32	14.14
t_{10} /min	3.75	4.11
t_{90} /min	12.25	12.91
$t_{90} - t_{10}$ /min	8.50	8.80
硫化胶性能		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.127	1.124
邵尔A型硬度/度	68	70
100%定伸应力/MPa	2.9	3.1
300%定伸应力/MPa	14.7	15.7
拉伸强度/MPa	28.2	28.7
拉伸伸长率/%	528	520
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	72	72
回弹值/%	44	44
压缩永久变形/%	13.7	11.4
压缩生热 ¹⁾ /°C	39	39
DIN磨耗量/cm ³	0.111	0.107
切割减量/g	0.117	0.120
动态臭氧裂口等级 ²⁾	3	3
100 °C×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	73	74
100%定伸应力/MPa	4.1	4.4
300%定伸应力/MPa	18.7	19.2
拉伸强度/MPa	26.1	25.7
拉伸伸长率/%	432	409
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	68
DIN磨耗量/cm ³	0.118	0.116

注:1) 注同表3;2) 臭氧体积分数 50×10^{-8} , 温度 45 °C, 湿度 50%, 拉伸率 20%, 动态老化时间 48 h。

每千克胶料成本可降低1.04元左右。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎面胶中,采用环保型活性氧化锌NC105等量替代普通间接法氧化锌,能保证胶料物理性能不变,可有效降低生产成本并减小轮胎中重金属和锌含量,有利于成品轮胎达到欧盟法规的环保要求。

参考文献:

- [1] 赵文福,汪传生,张萌,等. 纳米氧化锌在棕榈纤维素短纤维/天然橡胶复合材料中的应用[J]. 橡胶工业,2020,67(11):843-846.
- [2] 梁晓敏,李景宾,王志远,等. 复合型纳米氧化锌在高性能子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技,2020,18(9):509-511.

- [3] 吴纯, 闫永思, 王昱程, 等. 具有抗菌活性的氧化锌/环氧树脂基纳米复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(3): 25-29.
- [4] 翟俊学, 袁兆奎, 李想, 等. 湿法氧化锌种类和用量对天然橡胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2020, 40(1): 34-40.
- [5] 崔贺成, 程茹, 刘豫皖, 等. 改性氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2019, 17(6): 353-355.
- [6] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [7] 梁星宇, 周木英. 橡胶工业手册(修订版) 第三分册 配方与基本工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [8] 蒋延华, 路丹丹, 郑涛. 低锌硫化助剂在橡胶工业中的应用现状与发展前景[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46(15): 41-45.
- [9] 朱荣法. 橡胶低锌活性助剂改性预处理技术及其应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.

收稿日期: 2021-05-16

Application of Environmental-friendly Active Zinc Oxide NC105 in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

CHEN Jianjun, XUE Binbin, NI Haichao, ZHANG Ming

(Shandong Huasheng Rubber Co., Ltd, Guangrao 257300, China)

Abstract: The application of environmental-friendly active zinc oxide NC105 in the tread compound of truck and bus radial tire was studied. The results showed that, by using NC105 instead of indirect zinc oxide, the vulcanization characteristics and physical properties of the compound were similar, the process performance and durability of the finished tire were equivalent, and the production cost could be reduced. The environmental-friendly active zinc oxide NC105 could effectively reduce the zinc content by replacing indirect zinc oxide under the same addition amount, which was conducive to making the finished tire meet environmental requirements of EU regulations.

Key words: truck and bus radial tire; tread compound; environmental-friendly; vulcanization activator; zinc oxide; zinc content

玲珑轮胎定增扩充轮胎产能 完善“7+5”全球布局

日前, 山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)发布定增预案, 拟非公开发行不超过1.37亿股, 募集资金不超过25亿元, 用于长春年产120万条全钢子午线轮胎和300万条半钢子午线轮胎项目以及补充流动资金。

预案显示, 该轮胎生产项目将在吉林省长春市投建, 实施主体为全资子公司吉林玲珑轮胎有限公司, 总投资额为23.3亿元, 拟使用募集资金17.5亿元, 建设周期为27个月。经测算, 项目税后内部收益率为12.09%, 回收期预计为8.05年。

玲珑轮胎表示, 目前公司产品供不应求, 产能问题逐渐突出, 现有生产线已不能完全满足市场需求, 本次募投项目旨在扩充产能。

作为国内最大的汽车生产制造基地, 长春聚焦了一汽解放汽车有限公司、一汽大众汽车有限公司、一汽丰越汽车有限公司等整车制造企业, 各汽车企业坐标均为长春市汽车开发区。本次轮胎生产项目实施地点也位于此区域, 能够快速满足一汽集团配套需求, 并辐射朝鲜、日本、韩国、俄罗斯和蒙古市场。

目前, 玲珑轮胎在中国拥有招远、德州、柳州、荆门、长春5个生产基地, 并计划在陕西省铜川市建设第6个生产基地; 在海外拥有泰国和塞尔维亚(在建)2个生产基地, 并在全球范围内继续考察建厂地点, 力求2030年前全面完成“7+5”全球布局, 规划轮胎年产量突破1.6亿条, 有望成长为产能全球排名前五的企业。

(摘自《中国化工报》, 2021-09-15)