

核壳结构氧化锌在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用

李剑波, 王文博, 杜孟成, 李云峰, 郭庆飞, 赵振伟

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 研究核壳结构氧化锌在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 核壳结构氧化锌具有锌含量低、反应活性高、堆积密度小等优点; 在半钢子午线轮胎胎侧胶中以核壳结构氧化锌等量替代间接法氧化锌, 胶料的硫化特性和物理性能相当, 成品轮胎的耐久性能提高, 胶料成本降低, 同时可减少轮胎中锌含量。

关键词: 核壳结构氧化锌; 硫化活性剂; 半钢子午线轮胎; 胎侧胶; 成品性能; 环保; 胶料成本

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.4/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)02-0090-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.02.0090



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌是轮胎和橡胶制品生产必不可少的橡胶助剂, 在橡胶加工中起到硫化活化、填充补强和导热的作用, 能提高胶料的硫化速度以及橡胶制品的抗撕裂和耐磨性能^[1-3]。但锌是一种公认的重金属, 在轮胎和橡胶制品使用或加工过程中, 锌释放到环境中会对水生生物和人体健康造成危害。因此, 随着各国对环保的重视, 对轮胎和橡胶制品中锌的使用量进行了严格要求, 并出台了相应的法律法规。为适应轮胎和橡胶制品无锌或低锌化的发展趋势, 研究开发无锌或低锌橡胶助剂成为行业的热点和难点^[4-9]。

本研究制备的核壳结构氧化锌是一种低锌橡胶助剂, 具有锌含量低、反应活性高、堆积密度小等优点, 可等量替代间接法氧化锌直接使用, 无需调整轮胎胶料配方及工艺。本工作重点研究核壳结构氧化锌在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 印度尼西亚产品; 聚丁二烯橡胶(BR), 牌号9000, 中国石油大庆石化分公司产品; 炭黑N330, 山东贝斯塔炭黑厂产品; 质量分数

为99.7%的间接法氧化锌, 国内某公司产品; 核壳结构氧化锌, 实验室自制。

1.2 配方

生产配方: NR/BR 55/45, 炭黑N330 60, 间接法氧化锌 3, 硬脂酸 2, 芳烃油 4, 防老剂4020/RD 2/1, 硫黄 1.5, 促进剂TBBS 1, 其他 20。

试验配方: 以3份核壳结构氧化锌等量替代间接法氧化锌, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

RW20digital型搅拌机和C-MAG HS7 control型油浴加热仪, 德国伊卡(深圳)有限公司产品; 1.5 L实验密炼机, 德国克虏伯公司产品; GK400N型和GK225N型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; SK-160型开炼机, 上海上塑控股(集团)有限公司产品; FTMO-90型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; TS-2000M型电子拉力试验机和GT-7017-M型热老化试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MDR200型硫化仪和MV2000型门尼粘度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-RH2000型压缩生热试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; EM-30Next型扫描电子显微镜(SEM), 韩国赛可(上海)有限公司产品; XRD-7000S/L型X射线衍射(XRD)仪, 日本岛津(上海)有限公司产品。

作者简介: 李剑波(1975—), 男, 广西桂林人, 国家橡胶助剂工程技术研究中心工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂的研发和应用工作。

E-mail: lijianbo750705@163.com

1.4 试样制备

1.4.1 核壳结构氧化锌的制备^[10]

称取22.2 g氯化钙溶于150 mL去离子水中,转移至500 mL烧瓶中并开启搅拌;称取42.4 g碳酸钠溶于150 mL去离子水中,然后倒入烧瓶中与氯化钙溶液反应,有白色沉淀生成,再加入3 g阴离子表面活性剂搅拌溶解,用电热套加热;称取27.2 g氯化锌溶于150 mL去离子水中,然后转移到恒压滴液管中开始滴加,当烧瓶中的液体沸腾时维持恒温继续滴加,滴加完成后停止加热继续缓慢搅拌避免白色物沉淀,约1 h后停止搅拌,隔夜养晶,时间为15 h;然后抽滤洗涤,滤饼在 $(110 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下干燥15 h,表面呈淡黄色;取样进行红外光谱和氧化锌含量检测;取样在 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧4 h,再进行红外光谱和氧化锌含量检测。

1.4.2 胶料制备

小配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在1.5 L实验密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶(35 s)→炭黑、芳烃油及氧化锌等小料(125 s)→清扫→下片排胶(145°C);二段混炼在SK-160型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶、促进剂、硫黄,吃料1 min,左右3/4割刀各2次,最小辊距打6个三角包,3 mm辊距打4个卷,下片待测。

大配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $45\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶(40 s)→炭黑、芳烃油及小料(45 s)→清扫→排胶(145°C);二段混炼在GK225N型密炼机中进行,转子转速为 $30\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂→排胶(108°C)。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151^\circ\text{C} \times 30\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 核壳结构氧化锌分析

2.1.1 微观结构

核壳结构氧化锌的SEM照片和XRD谱分别如图1和2所示。

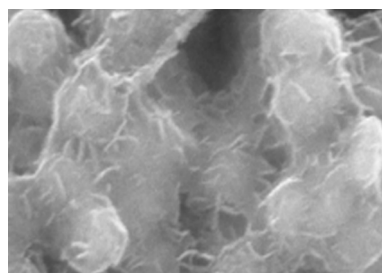
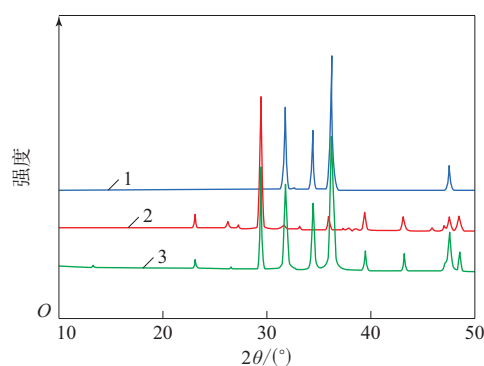


图1 核壳结构氧化锌的SEM照片(放大2万倍)



1—氧化锌;2—碳酸钙;3—核壳结构氧化锌。

图2 核壳结构氧化锌的XRD谱

从图1和2可以看出,碳酸钙核表面包覆了氧化锌物质。

2.1.2 理化分析

核壳结构氧化锌的理化分析结果见表1。

表1 核壳结构氧化锌的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
表面氧化锌质量分数/%	98.1	≥ 96.0
总氧化锌质量分数/%	47.0	40~60
堆积密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.62	0.50~0.70

注:1)企业标准Q/371521SYH048—2019。

从表1可以看出,核壳结构氧化锌的各项理化性能均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表2。

从表2可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的硫化特性和物理性能相当。说明虽然添加相同用量的核壳结构氧化锌,其总锌含量约为间接法氧化锌的50%,但核壳结构氧化锌的比表面积大、堆积密度小,表面氧化锌起到了活性剂的作用;而间接法氧化锌是实心球状结构,内部氧化锌在加工和使用过程中没有起到活性剂的作用,

表2 小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	62	61
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	37	37
硫化仪数据(160 °C)		
F_L /(dN·m)	2.1	2.1
F_{max} /(dN·m)	13.6	13.5
t_{s1} /min	3.5	3.4
t_{s2} /min	4.2	4.3
t_{10} /min	5.3	5.4
t_{90} /min	11.8	11.9
邵尔A型硬度/度	53	52
100%定伸应力/MPa	3.77	3.65
300%定伸应力/MPa	14.29	13.85
拉伸强度/MPa	18.82	18.69
拉断伸长率/%	703	692
拉断永久变形/%	28	29
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	76
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	11.3	11.6
屈挠50万次后裂纹情况	无裂纹	无裂纹
100 °C×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	56	55
100%定伸应力/MPa	4.0	4.0
300%定伸应力/MPa	15.1	15.2
拉伸强度/MPa	16.74	16.58
拉断伸长率/%	626	609
拉断永久变形/%	29	30
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76	75

注:1) 试验条件为冲程 4.45 mm, 温度 55 °C, 负荷 1.0 MPa, 压缩频率 30 Hz。

只起到了填充作用,因而造成极大的资源浪费。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表3。

从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 成品试验

采用试验配方胶料制备185/60R14 82H半钢子午线轮胎,并按照GB/T 4502—2016进行耐久性试验,当轮胎行驶24 h后不改变试验条件继续进行试验,直到轮胎破坏为止,试验结果见表4。

从表4可以看出,试验轮胎和生产轮胎的耐久性均达到国家标准要求,试验轮胎的耐久性相对较优。

2.5 经济效益分析

根据2020年6月的原材料价格计算,在半钢子午线轮胎胎侧胶中以核壳结构氧化锌等量替代间接法氧化锌,可节约胶料成本0.08元·kg⁻¹。

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 °C]	64	63
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	36	36
硫化仪数据(160 °C)		
F_L /(dN·m)	2.0	2.1
F_{max} /(dN·m)	15.0	14.8
t_{s1} /min	3.4	3.3
t_{s2} /min	4.2	4.1
t_{10} /min	5.1	5.0
t_{90} /min	12.1	12.3
邵尔A型硬度/度	55	56
100%定伸应力/MPa	3.94	4.02
300%定伸应力/MPa	14.17	14.09
拉伸强度/MPa	18.36	18.14
拉断伸长率/%	684	665
拉断永久变形/%	77	76
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	76
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	12.3	12.5
屈挠50万次后裂纹情况	无裂纹	无裂纹
100 °C×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	58	58
100%定伸应力/MPa	4.08	4.12
300%定伸应力/MPa	14.88	14.69
拉伸强度/MPa	16.21	16.13
拉断伸长率/%	627	610
拉断永久变形/%	76	75
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76	75

注:同表2。

表4 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
充气压力/kPa	180	180
试验速度/(km·h ⁻¹)	120	120
累计行驶时间/h	43	42
累计行驶里程/km	4 515	4 410
试验结束时轮胎状况	胎侧轻微龟裂	胎侧有深裂纹

3 结论

在半钢子午线轮胎胎侧胶中以核壳结构氧化锌等量替代间接法氧化锌,胶料的硫化特性和物理性能保持良好,成品轮胎的耐久性能达到国家标准要求,同时可为轮胎生产企业节约成本,符合发展低锌轮胎的方向,具有良好的经济效益,可以在轮胎企业中大力推广。

参考文献:

[1] 陈今浩,张丽霞,陆旭冉. 聚苯乙烯/铁掺杂氧化锌纳米复合膜的制

- 备及其光催化降解性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(10): 67-71.
- [2] 王久亮, 刘宽, 秦秀娟, 等. 纳米氧化锌的应用研究展望[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004(2): 226-230.
- [3] 汪灵. 纳米氧化锌在全钢子午线轮胎带束层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2020, 40(1): 41-44.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 马正先, 韩跃新, 郑龙熙, 等. 纳米氧化锌的应用研究[J]. 化工进展, 2002(1): 60-62.
- [7] 翟俊学, 都昌泽, 翟晋葶, 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.
- [8] 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.
- [9] 祖庸, 刘超峰, 李晓娥. 超细氧化锌的合成技术进展[J]. 化工新型材料, 1997(8): 11-15.
- [10] 袁方利, 胡鹏, 黄淑兰, 等. 表面包覆的纳米氧化锌制备及应用[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 140-142.

收稿日期: 2021-08-18

Application of Core-Shell Zinc Oxide in Sidewall Compound of Steel-belted Radial Tire

LI Jianbo, WANG Wenbo, DU Mengcheng, LI Yunfeng, GUO Qingfei, ZHAO Zhenwei

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of core-shell zinc oxide in the sidewall compound of steel-belted radial tire was studied. The results showed that core-shell zinc oxide had the advantages of low zinc content, high reactivity and low bulk density. By using core-shell zinc oxide equivalently instead of indirect zinc oxide in the sidewall compound of steel-belted radial tire, the zinc content in the tire was reduced, the vulcanization characteristics and physical properties of the compound were equivalent, the durability of the finished tire was improved, and the cost of the compound was reduced.

Key words: core-shell zinc oxide; vulcanization active agent; steel-belted radial tire; sidewall compound; finished tire performance; environment protection; compound cost

贝卡尔特荣获浦林成山 “2021年度最佳质量奖”

日前, 贝卡尔特公司凭借卓越的产品质量和服 务, 从700多家供应商中脱颖而出, 荣获浦林成山控股有限公司(简称浦林成山)“2021年度最佳质量奖”。浦林成山总裁兼首席执行官车宝臻先生等一行专程到访贝卡尔特上海亚洲总部为其颁发了奖杯和证书。

车宝臻总裁在颁奖仪式上的致辞中说: “贝卡尔特是浦林成山钢丝帘线原材料的长期战略合作供应商, 多年来始终坚持以高品质的产品服务客户, 创造了无质量抱怨的佳绩。我们感谢贝卡尔特及其员工为此所付出的努力和支持。”

贝卡尔特橡胶增强事业部亚洲区高级副总裁陶和安(Adam Touhig)先生对浦林成山给予的认可表示衷心感谢。他说, 此次获奖不仅是对贝卡

尔特过去坚守品质和服务的肯定, 更是未来一份沉甸甸的信任和责任。贝卡尔特将再接再厉, 不断追求卓越, 深化和优化技术、质量、交付等方面的资源和服务, 全力以赴为客户创造更大价值。

双方还就行业现状以及所面临的机遇和挑战进行了深入探讨并形成共识: 贝卡尔特与浦林成山将进一步加强合作伙伴关系, 携手探索更可持续的轮胎创新解决方案, 减少碳排放, 促进可再生资源的回收和利用。

本着以“品质领先, 客户首选”的理念, 贝卡尔特构建了从原材料采购、生产制造到产品出厂全过程的质量跟踪管理体系和改善机制, 确保产品质量的高度稳定和领先水平。今后贝卡尔特将持续追求卓越, 提升产品竞争力, 确保为客户提供全球统一标准的高品质产品。

[贝卡尔特管理(上海)有限公司 怀 静]