环保锌在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用

李贞延,张俊伟,熊国华,李 冬,王廷华,刘晓庆,朱万兵,董继学,罗建刚 (四川海大橡胶集团有限公司,四川 简阳 641402)

摘要: 研究环保锌在轿车子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明,环保锌在带束层胶中等量替代间接法氧化锌,胶料的硫化特性、物理性能及老化前后的H抽出力基本相当,成品轮胎的高速性能和耐久性能良好。

关键词:环保锌;间接法氧化锌;带束层胶;半钢子午线轮胎;H抽出力;老 化性能

氧化锌是轮胎生产的重要原材料,起活性剂和 硫化剂的作用。轮胎工业常用的间接法氧化锌由锌 锭经高温反应制得,对锌资源的消耗量极大,而且 能耗高,污染大。环保锌是一种锌含量较低的有机 化合物,分子基团活性较大,替代间接法氧化锌用于轮胎生产,有利于节约锌资源。

本工作研究环保锌替代间接法氧化锌在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品; 炭黑N326, 曲靖众一煤化工有限公司产品; 间接法氧化锌, 东营万里越橡胶发展有限责任公司产品; 环保锌, 国内某公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR, 100; 炭黑N326, 54; 间接 法氧化锌, 10; 防老剂, 2; 促进剂, 1; 不溶性硫 黄, 5; 其它, 12.5。

试验配方:环保锌等量代替间接法氧化锌,其 余组分与生产配方相同。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品; GK400N和GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集 团有限公司产品;0.5 MN平板硫化机,湖州宏侨橡 胶机械有限公司产品;UM-2050型门尼粘度仪、 UR2010型无转子硫化仪、UT2060型电子拉力试验机,台湾优肯科技股份有限公司产品;Y3000E型压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;401A型老化试验箱,江都市天源试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在开炼机上分2段混炼,前后 辊筒转速比为1:1.1。一段混炼加料顺序为:生胶 →氧化锌、防老剂等小料→炭黑→下片,一段混炼胶停放4h后进行二段混炼。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→促进剂、硫黄→下片。混炼胶至 少停放8h后在平板硫化机上硫化。

大配合试验胶料分3段混炼。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速50 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶→3/4炭黑→排胶,排胶温度为(160±5) \mathbb{C} ;二段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速40 r·min⁻¹,加料顺序为:一段混炼胶→氧化锌、防老剂等小料→1/4炭黑→排胶,排胶温度为(155±5) \mathbb{C} ;三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速20 r·min⁻¹,加料顺序为:二段混炼胶→促进剂和硫黄,排胶温度为(100±5) \mathbb{C} 。

各段混炼胶停放时间不少于4 h,胶料储存温度不高于40 $^{\circ}$ 。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按国家标准或行业标准进行

测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

环保锌的理化分析结果如表1所示。从表1可以 看出,环保锌的理化性能符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表2所示。从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的焦烧时间略短,硫化速度较快,这是因为环保锌分子基团活性较大,硫化活性比间接法氧化锌高;密度较小,这是由于环保锌的密度比间接法氧化锌的密度小;老化后拉伸性能和H抽出力基本相当,其他物理性能相近,说明用环保锌等量替代间接法氧化锌不会降低胶料的耐老化性能。

2.3 大配合试验

大配合胶料试验结果如表3所示。从表3可以看

表1 环保锌的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	微黄色	灰色至微黄色粉末
环保锌含量/%	99.8	≥99.7
锌含量/%	35.1	≤40.0
铜含量/%	0.0007	≤0.001
铅含量/%	0.0002	≤0.001
铁含量/%	0.0009	≤0.001
锰含量/%	0.0005	≤0.001
325目筛余物含量/%	0.004	≤0.005

出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 工艺性能

环保锌粒径较小,易产生粉尘飞扬现象,在配料过程中须开启抽风除尘设备。大配合试验中试验配方胶料生产工艺稳定,胶片光滑平整;带束层压延工艺正常,胶料表面粘性极好,完全可以满足成

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 ℃]	65			67		
门尼焦烧时间(127 ℃)						
t_5 /min		15.6			17.1	
<i>t</i> ₃₅ /min		19.3			21.5	
硫化仪数据(160 ℃)						
$M_{ m L}/$ (dN • m)		0.7			0.8	
$M_{\rm H}/$ (dN \cdot m)		8.7			8.5	
t_{10} /min		1.5			1.6	
<i>t</i> ₅₀ /min		3.9			4.1	
<i>t</i> ₉₀ /min		7.3			7.8	
$t_{90} - t_{10} / \text{min}$		5.8			6.2	
硫化时间(160 ℃)/min	15	20	25	15	20	25
密度/ (kg・m ⁻³)		1.175			1.191	
邵尔A型硬度/度	71	72	72	73	72	73
300%定伸应力/MPa	17.1	17.7	16.9	17.3	17.1	16.6
拉伸强度/MPa	22.3	21.5	20.1	21.1	21.0	20.3
拉断伸长率/%	401	386	377	380	392	369

续表2

项 目	试验配方			生产配方		
拉断永久变形/%	19	17	16	20	19	21
撕裂强度/ (kN・m ⁻¹)		59			64	
压缩疲劳温升¹)/℃		18.6			19.1	
100 ℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度		77			76	
拉伸强度/MPa		12.6			13.1	
拉断伸长率/%		152			141	
拉断永久变形/%		11			13	
撕裂强度/ (kN・m ⁻¹)		28			26	
H抽出力 ²⁾ /N						
初始		460			451	
湿热老化后		385			378	
热老化后		414			395	
盐水老化后		361			377	

注:1)冲程4.45 mm,负荷1.00 MPa,温度55 ℃,频率 30 Hz;2)试验用钢帘线规格为3×0.30HT,湿热老化条件为98 ℃×168 h,相对湿度95%,热老化条件为100 ℃×48 h,盐水(浓度10%)老化条件为23 ℃×168 h。

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 ℃]		71			70		
门尼焦烧时间(127℃)							
t_5/\min		17.2			17.9		
<i>t</i> ₃₅ /min		20.9		22.1			
硫化仪数据(160 ℃)							
$M_{\rm L}$ / (dN · m)		0.8			0.8		
$M_{\rm H}$ / (dN · m)		8.9			9.2		
t_{10} /min		1.8			1.9		
<i>t</i> ₅₀ /min		3.8			4.3		
<i>t</i> ₉₀ /min		7.9			8.4		
t_{90} – t_{10} /min		6.1			6.5		
硫化时间(160 ℃)/min	15	20	25	15	20	25	
密度/ (kg・m ⁻³)		1.173			1.188		
邵尔A型硬度/度	73	72	72	72	74	73	
300%定伸应力/MPa	17.9	17.6	16.4	17.7	18.1	16.8	
拉伸强度/MPa	22.6	21.9	20.8	22.1	21.4	21.0	

续表3

项 目		试验配方			生产配方	
拉断伸长率/%	423	415	387	410	372	409
拉断永久变形/%	19	17	16	20	19	21
撕裂强度/ (kN・m ⁻¹)		51			53	
压缩疲劳温升¹//℃		17.9			17.6	
100℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度		77			78	
拉伸强度/MPa		13.3			12.9	
拉断伸长率/%		143			159	
拉断永久变形/%		9			10	
撕裂强度/ (kN・m ⁻¹)		26			27	
H抽出力 ²⁾ /N						
初始		442			465	
湿热老化		367			352	
热老化后		401			391	
盐水老化		332			358	

注:同表2。

型工序要求。

2.5 成品试验

用大配合试验胶料生产195/55R15 89V轿车子午线轮胎,按照国家标准进行室内性能测试,试验结果见表4。可以看出,试验轮胎的高速性能、耐久性能和强度性能良好。

2.6 经济效益分析

与生产配方胶料相比,试验配方胶料密度降低约1.3%,有利于实现轮胎轻量化,降低轮胎滚动阻力。按年产700万条半钢子午线轮胎计算,每年可以少生产50t带束层胶料,经济效益显著。

3 结论

- (1) 在半钢子午线轮胎带束层胶中使用环保锌替代间接法氧化锌,胶料的物理性能和耐老化性能相近,压延工艺性能良好,可以满足带束层胶性能要求。
- (2)用试验配方胶料生产的成品轮胎高速性 能、耐久性能和强度性能良好。

表4 195/55R15 88H轿车子午线轮胎的性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎				
高速性能试验						
最高行驶速度/ (km・h ⁻¹)	240	240				
累计行驶时间/min	68.0	66.0				
耐久性试验						
负荷率/%	100%	100%				
转鼓速度/ (km・h ⁻¹)	80	80				
累计行驶时间/h	34	34				
冠部温度(34 h)/℃	58	60				
损坏情况	完好	完好				
强度试验						
压头速度/ (mm・min ⁻¹)	50	50				
平均破坏能/J	287	291				

(3)在半钢子午线轮胎带束层胶中应用环保 锌有利于实现轮胎轻量化,具有一定的经济效益和 社会效益。

Application of Environmentally Friendly Zinc Additive in the Belt of Semi-steel Radial Tire

Li Zhenyan, Zhang Junwei, Xiong Guohua, Li Dong, Wang Tinghua, Liu Xiaoqing, Zhu Wanbing, Dong Jixue, Luo Jiangang

(Sichuan Haida Rubber Group Co., Ltd., Jianyang 641402, China)

Abstract: In this study, the environmentally friendly zinc additive was applied to replace the zinc oxide from indirect process at the same loading level in the belt compound of semi-steel passenger car radial tire. The experimental results showed that the curing characteristics of the rubber compound, the physical properties of the vulcanizates, and the H pull-out force between rubber matrix and steel cord before and after aging changed little. The finished tire showed good high speed performance and good durability.

Keywords: environmentally friendly zinc additive; zinc oxide by indirect process; belt rubber; semi-steel radial tire; H pull-out force; aging property



美国沥青路面采用多种回收材料

美国国家沥青路面协会(NAPA)发布调查 报告,美国沥青路面用材料中不仅使用废旧轮 胎胶粉作为改性剂, 也使用炼钢炉和高炉炉渣 及其他的回收材料。2013年美国1141家沥青工 厂共生产了8670万t温拌沥青混合料,比2009年 同期增长416%。用于沥青混合料中的这3类回 收再生材料用量约为100万t。

使用温拌沥青技术,路面铺装材料可以在 较低的温度(比常规温度低15~40 ℃)下混合 并铺装,作业温度大幅降低有利于降低油耗, 并使铺路施工作业不受季节限制; 沥青混合料 更易运输,路面可以更好地压实。

锦湖轮胎在德国新建轮胎测试实验室

锦湖轮胎公司为进一步扩大在欧洲的发 展,锦湖轮胎欧洲技术中心在德国下萨克森州 的帕彭堡 (Papenburg)新建一家先进的轮胎测 试实验室。该实验室主要为锦湖轮胎公司在欧 洲市场的原配轮胎和替换轮胎新产品提供户外

测试项目服务,如干湿路面的驾驶性能、水滑 性能、驾驶舒适性、车内/外噪声以及在各种 路面的制动性能等测试。该实验室占地约1000 m², 有9名技术人员, 每年可测试3000条轮胎。