

高效硫化活性剂SL5007在轮胎胎面胶中的应用

王光辉^{1,2}, 张成^{2,3}, 王文芳^{2*}, 董栋²

[1. 华奇(中国)化工有限公司, 江苏 张家港 215635; 2. 彤程新材料集团股份有限公司, 上海 200120; 3. 北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176]

摘要:研究高效硫化活性剂SL5007在轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中用活性剂SL5007替代氧化锌和硬脂酸,胶料的锌质量分数减小83%, 门尼粘度降低, 焦烧时间缩短, 硫化速度加快; 硫化胶的物理性能变化不大, 耐磨性能和抗湿滑性能明显提高。

关键词:硫化活性剂; 有机锌; 轮胎; 胎面胶; 抗湿滑性能; 耐磨性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ336.1⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)01-27-04

在橡胶硫化体系中活性剂的作用是辅助硫化反应发生,从而提高硫化效率,改善硫化胶性能。在传统的硫黄/促进剂硫化体系中,常用氧化锌和硬脂酸作为硫化活性剂。由于轮胎胶料使用大量的氧化锌,使得轮胎在生产和使用以及废旧轮胎循环利用过程中释放出大量的锌,而锌对环境的污染越来越受到全世界的关注。按照欧盟2003/105/EC指令,氧化锌被划分为N类物质,即对环境有害物质^[1]。2016年3月,美国加利福尼亚州提出一项新法案(SB1260),该法案中,加利福尼亚州建议限制在轮胎中使用锌或者氧化锌,同时可能禁止销售锌含量超过一定量的轮胎产品。法案提到,当锌进入溪流、河流和海洋中时,某些锌合金会毒害微生物和水生物。除此之外,该法案认为户外的橡胶材料是环境中锌污染的主要来源。因此,要求轮胎胶料中的锌含量尽可能低。

为有效降低轮胎胶料中的锌含量,应优先对其与自然环境接触较多的部位及质量占比较大的部位胶料,如胎面胶进行研究。事实上,开发氧化锌的替代产品已受到橡胶助剂领域的重视^[2-4]。氧化锌在橡胶硫化过程中主要影响交联速度、化学键类型和数量^[5],氧化锌减少会导致胶料模量降低、滞后损失增大。采用氧化锌替代品不能以降低轮胎胶料性能为代价,开发的氧化锌替代产品

必须以保证胶料性能优先。

高效硫化活性剂SL5007(简称活性剂SL5007)为有机锌盐类产品,锌质量分数约为0.10。氧化锌粒径较小,与橡胶相容性差,在混炼过程中容易发生聚集,有效比表面积小;有机锌盐因其特殊的有机结构在橡胶中均匀分散,同时锌离子裸露在结构表面,不易聚集,有效比表面积大。与氧化锌相比,有机锌盐具有更高的活性。

本工作探讨活性剂SL5007在轮胎胎面胶中的应用,以期有效减小轮胎中的锌含量。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号SE-0202,日本住友集团公司产品;牌号VSL 4526-2H,充油37.5份,德国朗盛化学公司产品。白炭黑VN3和偶联剂X50S,德国赢创德固赛有限公司产品。活性剂SL5007,华奇(中国)化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

通过氧化锌或活性剂SL5007中锌质量除以配方胶料总质量可知,1[#]和2[#]配方胶料的锌质量分数分别为0.010 7和0.001 8,2[#]配方胶料的锌质量分数较1[#]配方胶料下降了83%,仅为1[#]配方胶料的1/6。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型1.6 L密炼机,美国法雷尔公司产

作者简介:王光辉(1990—),男,河北保定人,华奇(中国)化工有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂开发和应用工作。

*通信联系人

表1 试验配方 份

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方
氧化锌	3	0
硬脂酸	2	0
活性剂SL5007	0	4

注:配方其余组分和用量为SSBR SE-0202 50,SSBR VSL 4526-2H 69,白炭黑VN3 80,偶联剂X50S 12.8,防老剂4020 2,防护蜡OK1987 1,硫黄 1.5,促进剂DPG 2,促进剂CBS 1.5。

品;X(s)K-160A型开炼机,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司产品;63 t平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计,上海埃迹法仪器科技有限公司产品;3365型电子拉力机,美国英斯特朗有限公司产品;MZ-4060型辊筒式磨耗试验机和401A型热老化试验箱,江苏明珠试验机械有限公司产品;DMA861e型动态热力学分析仪(DMA),瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

在密炼机内进行胶料的一段和二段混炼,转子转速均为 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,密炼室初始温度均为 50°C 。一段混炼工艺为:生胶(60 s)→偶联剂和2/3白炭黑(60 s)→活性剂SL5007(或氧化锌和硬脂酸)、防老剂4020和剩余1/3白炭黑(60 s)→提压砣和压砣(320 s)→排胶(150°C),停放24 h。二段混炼工艺为:一段混炼胶和防护蜡(200 s)→排胶(150°C)。

胶料终炼在开炼机上进行(加入硫黄和促进剂),控制开炼机辊筒温度及混炼时间,打三角包数次以使硫化体系分散均匀,调整辊距至2 mm下片。

硫化在平板硫化机上进行,除磨耗试样硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$ 外,其他试样硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

(1)加工性能。按GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分 门尼粘度的测定》测试门尼粘度[ML(1+4) 100°C],按GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》测试焦烧性能(大转子),按GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》测试硫化特性。

(2)物理性能。按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试硬度,按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试拉伸性能,按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试撕裂强度,按GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行老化试验。

(3)动态性能。采用DMA仪进行温度扫描,测试条件为:温度 $-50 \sim +80^\circ\text{C}$,频率 10 Hz,位移 $15 \mu\text{m}$,负荷 10 N,升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,剪切模式。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

胶料的加工性能测试结果如表2所示。

表2 胶料的加工性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100°C]	93	90
门尼焦烧时间(127°C)/min		
t_5	28.80	18.92
t_{35}	51.01	30.72
硫化仪数据(160°C)		
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.64	2.41
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.23	18.28
t_{90}/min	30.36	24.16

由表2可以看出,以活性剂SL5007替代氧化锌和硬脂酸的2[#]配方胶料出现了门尼粘度降低、焦烧时间缩短和硫化速度加快现象。胶料的门尼粘度降低主要是由于活性剂SL5007分散良好,同时起到了增塑剂的作用。门尼粘度降低有利于胶料加工,尤其是对使用大量白炭黑胎面胶,有利于半成品挤出。胶料的硫化速度加快和焦烧时间缩短则反映了活性剂SL5007较高的反应活性,白炭黑配方胶料硫化速度往往减慢,因此活性剂较高的硫化反应活性是有利的。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能测试结果如表3所示。

由表3可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的定伸应力和拉伸强度较高,拉断伸长率和撕裂强度略低,耐磨性能较优。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	1#配方	2#配方
邵尔A型硬度/度	70	70
50%定伸应力/MPa	1.83	1.83
100%定伸应力/MPa	3.59	3.78
300%定伸应力/MPa	17.00	18.87
拉伸强度/MPa	20.39	21.08
拉伸伸长率/%	346	327
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	28
磨耗指数	74	83
100℃×48h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	75	75
50%定伸应力/MPa	2.42	2.42
100%定伸应力/MPa	4.97	5.25
拉伸强度下降率/%	3.3	3.5
拉伸伸长率下降率/%	24.0	18.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	27

由表3还可以看出,与1#配方硫化胶相比,2#配方硫化胶老化后的100%定伸应力略高,拉伸强度下降率相当,拉伸伸长率下降率较低,撕裂强度略低。

总体而言,老化前后1#和2#配方硫化胶的物理性能相当,主要的差异在于2#配方硫化胶的耐磨性能较1#配方硫化胶有明显提高。

2.3 动态力学性能

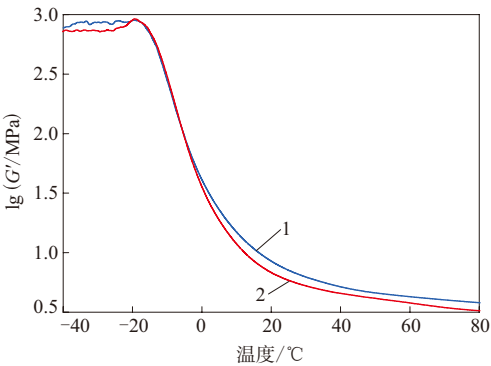
硫化胶的剪切模量(G')-温度曲线和损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图1所示,动态力学性能参数如表4所示。

比较图1(a)和表4中两个配方硫化胶的 G' 可知,2#配方硫化胶的 G' 低于1#配方硫化胶,可能是活性剂SL5007具有增塑作用所致。

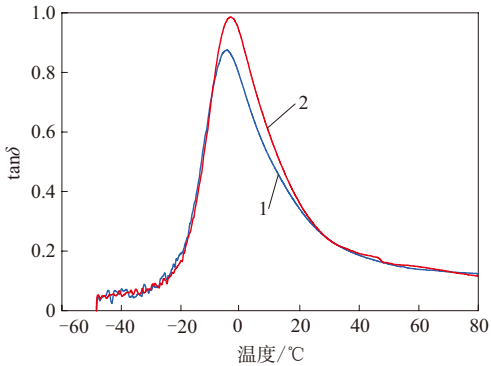
比较图1(b)和表4中两个配方硫化胶的 $\tan\delta$ 可知:2#配方硫化胶的0℃时的 $\tan\delta$ 远大于1#配方硫化胶,原因可能在于活性剂SL5007的增塑作用使2#配方胶料的白炭黑分散性改善,同时活性剂SL5007在胶料中分散更均匀,硫化胶的交联点分布也更均匀;两个配方硫化胶的60℃时的 $\tan\delta$ 接近。

对于胎面胶,通常以0℃时的 $\tan\delta$ 表示抓着力,该值越大表示抓着力越大,抗湿滑性能越好;以60℃时的 $\tan\delta$ 值表示滚动阻力,该值越小表示滚动阻力越小,胶料生热越低。

因此,2#配方硫化胶具有优良的抗湿滑性能,其滚动阻力与1#配方硫化胶相当。



(a) G' -温度曲线



(b) $\tan\delta$ -温度曲线

1—1#配方;2—2#配方。

图1 硫化胶的 G' -温度曲线和 $\tan\delta$ -温度曲线

表4 硫化胶的动态力学性能参数

项 目	1#配方	2#配方
G' /MPa		
0℃	41.016	35.843
60℃	4.268	3.783
$\tan\delta$		
0℃	0.780	0.926
60℃	0.139	0.147

3 结论

(1)在轮胎胎面胶中,使用活性剂SL5007替代氧化锌和硬脂酸,胶料的锌质量分数减小83%,锌离子流失到自然环境中的风险显著降低。

(2)使用活性剂SL5007替代氧化锌和硬脂酸,胶料的门尼粘度下降,硫化速度加快,焦烧时间缩短,但是总体上对胶料的加工性能没有造成不可接受的影响。

(3)使用活性剂SL5007替代氧化锌和硬脂酸,硫化胶的物理性能总体变化不大,但耐磨性能明

显提高,硫化胶0℃的 $\tan\delta$ 明显增大,表明抗湿滑性能显著提高。

参考文献:

- [1] 成妹,王志远,魏静勋,等.绿色有机锌在胎面胶料中的应用[J].轮胎工业,2016,36(8):467-471.
[2] 陈志宏,齐琳,方春平,等.有机锌在橡胶中的应用(一)[J].橡胶科

技市场,2011,9(1):20-24.

- [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.

- [4] 孙华,崔永岩.有机锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2014,34(10):618-621.

- [5] 陈慧.有机锌盐代替间接法氧化锌在轮胎胎面胶中的应用[J].中国橡胶,2016,32(10):45-48

收稿日期:2017-08-08

Application of Highly Effective Vulcanization Activating Agent SL5007 in Tire Tread Compound

WANG Guanghui^{1,2}, ZHANG Cheng^{2,3}, WANG Wenfang², DONG Dong²

[1. Sino Legend (China) Chemical Co., Ltd, Zhangjiagang 215635; 2. Red Avenue Group, Shanghai 200120, China; 3. Beijing Red Avenue Innova Co., Ltd, Beijing 100176, China]

Abstract: The application of highly effective vulcanization activating agent SL5007 in tire tread compound was studied. The results showed that, with SL5007 which replaced zinc oxide and stearic acid, the content of zinc in the compound was reduced by 83%, the Mooney viscosity decreased, the scorch time was shortened, the vulcanization speed was accelerated, and the physical properties of the vulcanizate showed little change, the wear resistance and wet skid resistance were significantly improved.

Key words: vulcanization activating agent; organic zinc; tire; tread compound; wet skid resistance; wear resistance

海胶集团牵头成立全球天然橡胶 创新发展中心

中图分类号:TQ332 文献标志码:D

为了扩大天然橡胶的应用领域和市场需求,提高全球天然橡胶产业发展水平和促进行业持续发展,海南天然橡胶产业集团股份有限公司(以下简称海胶集团)联合国际橡胶研究组织(IRSG)、中国天然橡胶协会、泰国橡胶局(Rubber Authority of Thailand)、合盛农业集团公司(Halcyon Agri Corporation Limited)于2017年11月18日在中国海南博鳌共同发起创立全球天然橡胶创新发展中心(以下简称中心)。

该中心为公益性、非盈利性组织,由海胶集团牵头负责筹建和日常运作,吸收全球天然橡胶行业的政府主管部门,行业组织,相关科研院所和上、中、下游的企业加入,办公机构设在海胶集团。

中心将整合会员单位在天然橡胶产、学、研等方面的优势资源,积极探索以企业为主体、市场为

导向、产学研相结合的产业技术创新模式,将中心打造成世界一流的天然橡胶产业研发创新平台;通过中心会员单位强强联手,充分发挥各自的技术和人才优势,共同构建信息、技术和产品共享机制,提高全球天然橡胶技术创新水平,共同挖掘和寻找更多的天然橡胶市场需求;通过优化天然橡胶行业和相关产业的信息资源配置,提高行业信息利用效率,为天然橡胶行业的健康发展和风险管控提供信息服务。

中心的工作机制将充分体现“强强合作、信息共享、互通互赢”的优势。一方面,通过各成员单位的产品信息和市场信息的互联互通,履行不断提高天然橡胶上、中、下游产品质量和拓展天然橡胶应用领域,共同为提升天然橡胶行业发展水平而不断求索的任务。另一方面,各成员单位通过有所侧重、各司其职,有针对性地开展工作和深入开展相互间项目合作的运作方式,实现中心长效运行及服务全球天然橡胶行业的目标。

(本刊编辑部)