

超锌活性剂AK-1在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

李超,董凌波,丛明辉,周鹏程,徐海妮

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究超锌活性剂AK-1在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用,分别在白炭黑/炭黑并用及纯炭黑胶料中加入超锌活性剂AK-1等量替代间接法氧化锌。结果表明:与间接法氧化锌胶料相比,超锌活性剂AK-1胶料的焦烧时间延长,加工安全性提高;硫化胶的定伸应力和拉伸强度相当;白炭黑胶料的Payne效应减弱,填料的分散性更好,生热性能相当;试验轮胎的耐久性能满足标准要求;轮胎生产成本降低,且有利于轮胎轻量化。

关键词:超锌活性剂;间接法氧化锌;全钢载重子午线轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ330.38⁺5

文章编号:2095-5448(2023)09-0430-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.09.0430



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌作为一种硫化活化剂,几乎应用于所有轮胎配方中,是目前轮胎生产的必要原材料。工业氧化锌在制备过程中所产生的氧化锌粉尘对人体有害;过量含锌材料进入土壤,会导致土壤中的微生物死亡,使土壤失去活性;过量锌进入水中,会污染水生生物的生存环境,造成水生生物死亡、畸形等^[1-2]。近年,国家倡导各行业进行减锌或寻找新的功能材料替代氧化锌,各原材料厂家也在积极开发新型氧化锌材料,以替代传统的直接法和间接法氧化锌。其中,湿法活性氧化锌^[3-5]可以提高氧化锌的分散性,提高活性,可以等量替代常用的间接法氧化锌,但是由于其生产成本低,轮胎的生产成本随之提高。

超锌活性剂AK-1是一种通过有机配位聚合物、锌离子、改性剂等材料改性预混,再经过配位复合等工艺制备的新型微纳态复合物^[6-8],其锌含量低,旨在通过提高锌反应效率从而实现减锌的目的。

作者简介:李超(1989—),女,吉林松原人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方开发和工艺研究。

E-mail:lichao@triangle.com.cn

本工作研究超锌活性剂AK-1在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;烟胶片,泰国产品。顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司产品。炭黑N220,江西黑猫炭黑股份有限公司产品。白炭黑LK975,山东联科科技股份有限公司产品。有机硅混合物,威海和谐硅业有限公司产品。间接法氧化锌,潍坊龙达锌业有限公司产品。超锌活性剂AK-1,科迈特新材料有限公司产品。

1.2 配方

超锌活性剂AK-1分别在炭黑/白炭黑并用及纯炭黑胎面胶中进行性能验证。

1[#]配方(生产配方):SMR20 100,炭黑N220 40,白炭黑 15,有机硅混合物 3,间接法氧化锌 3.5,硫黄和促进剂 3.0,其他 9。

2[#]配方(试验配方):采用超锌活性剂AK-1等量代替间接法氧化锌,其余组分及用量同1[#]配方。

3[#]配方(生产配方):烟胶片 90,BR 10,炭黑N220 52,间接法氧化锌 3.5,硫黄和促进剂 2.8,其他 10。

4[#]配方(试验配方):采用超锌活性剂AK-1等量代替间接法氧化锌,其余组分及用量同3[#]配方。

1.3 主要设备与仪器

GK320/GK550E型串联密炼机,德国HF公司产品;XKJ-480型开炼机,大连橡胶塑料机械有限公司产品;GK400型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;HS100T-FTMO-90型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和PRA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;BPD-RRT5109型回弹仪,德国Zwick仪器公司产品;Eplexor 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器(中国)产品。

1.4 试样制备

1[#]和2[#]配方混炼工艺:在串联密炼机中加入生胶、炭黑、白炭黑、氧化锌(或超锌活性剂AK-1)和小料→压压砣(45 s,45 r·min⁻¹)→提压砣→压压砣(60 s,45 r·min⁻¹)→150℃排胶至下密炼机→变转速(5~30 r·min⁻¹)→150℃下混炼(150 s)→排胶至开炼机→捣胶(80 s)→加促进剂和硫黄→混炼(180 s)→捣胶→排胶。

3[#]和4[#]配方混炼工艺分两段进行。

一段混炼工艺:在GK400型密炼机中加入生胶、炭黑、氧化锌(或超锌活性剂AK-1)、小料→压压砣(45 s)→提压砣→压压砣(45 s)→提压砣→压压砣至155℃排胶,得到一段混炼胶,停放4 h。

二段混炼工艺:将一段混炼胶加入串联密炼机→压压砣(80 s,40 r·min⁻¹)→提压砣→压压砣至145℃,排胶至下密炼机→变转速(5~30 r·min⁻¹)→145℃下混炼(120 s)→排胶至开炼机→捣胶(80 s)→加促进剂和硫黄→混炼(180 s)→捣胶→排胶。

1.5 性能测试

(1) Payne效应采用RPA仪测试,试验条件:频率 1.66 Hz,温度 60℃,应变范围 0.7%~100%。

(2) 动态力学性能采用DMA仪测试,试验

条件:在拉伸模式下进行温度扫描,温度范围 20~80℃,静态应变 10%,动态应变 5%,频率 10 Hz。

(3) 成品轮胎的耐久性能按照42011X1123(02)—2011^[9]进行测试。

(4) 其他性能均按照相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

超锌活性剂AK-1的理化性能见表1。

表1 超锌活性剂AK-1的理化性能

项 目	实测值	企业标准
外观	白色粉末	白色粉末
105℃挥发物质量分数/%	0.1	≤1.5
灼烧减量[(800±50)℃]/%	30.8	31.0±3.0
密度/(Mg·m ⁻³)	2.29	2.70±0.50
锌质量分数/%	43.9	45.0±2.0

从表1可以看出,超锌活性剂AK-1的各项理化性能均达到企业标准要求。

2.2 硫化特性

不同配方胶料的硫化特性见表2。

表2 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	58	54	73	73
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	25.8	36.6	33.7	39.7
硫化仪数据(150℃×60 min)				
F_L /(dN·m)	2.39	2.21	3.32	3.35
F_{max} /(dN·m)	15.30	14.99	15.15	15.10
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	12.91	12.78	11.83	11.75
t_{10} /min	6.59	8.49	7.70	8.50
t_{90} /min	17.75	21.92	16.42	18.40

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度略减小或不变;焦烧时间明显延长, t_{90} 略延长;交联密度基本处于同等水平。这表明超锌活性剂AK-1与普通氧化锌能够引起的活性交联点数量几乎一致;且加入超锌活性剂AK-1的2[#]和4[#]配方胶料焦烧延迟,加工安全性提高,这可能是因为AK-1的活性锌外层包覆有机聚合物^[1],形成活性点的时间较长。

2.3 物理性能

不同配方硫化胶的物理性能见表3。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化条件150℃×30 min				
密度/(Mg·m ⁻³)	1.128	1.123	1.104	1.100
邵尔A型硬度/度	64	64	60	60
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1	1.8	1.7
300%定伸应力/MPa	10.5	10.1	8.7	8.5
拉伸强度/MPa	27.0	26.3	26.8	26.7
拉伸伸长率/%	600	610	633	645
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	115	113	123	124
硫化条件150℃×60 min				
100%定伸应力/MPa	2.3	2.3	1.7	1.7
300%定伸应力/MPa	10.9	10.7	8.6	8.5
拉伸强度/MPa	26.3	25.2	26.6	26.3
拉伸伸长率/%	570	577	620	626
回弹值/%				
23℃	46	46	45	45
100℃	61	62	56	56
DIN磨耗量/cm ³	0.188	0.190	0.108	0.109

从表3可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度相当。这表明超锌活性剂AK-1中的锌离子具有更高的反应效率,胶料中实际参与反应的活性锌含量与间接法氧化锌总量可达到同等水平,而且剩余未参与反应的锌离子更少,从而使试验配方胶料的环保性提高,且超锌活性剂AK-1的加入未对胶料物理性能产生影响。

2.4 耐热老化性能

不同配方硫化胶的耐热老化性能见表4。

从表4可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶老化后的定伸应力略减小或不变、拉伸伸长率增大、拉伸强度保持同等水平。这是因为超锌活性剂AK-1生产过程中添加了少量可提高分散性的小分子类添加剂进行改性,使试验配方硫化胶的定伸应力减小。但由于超锌活性剂AK-1与橡胶大分子的相容性好,分散性好,在形成交联点时其利用率更高,故硫化胶的拉伸强度

表4 硫化胶的耐热老化性能

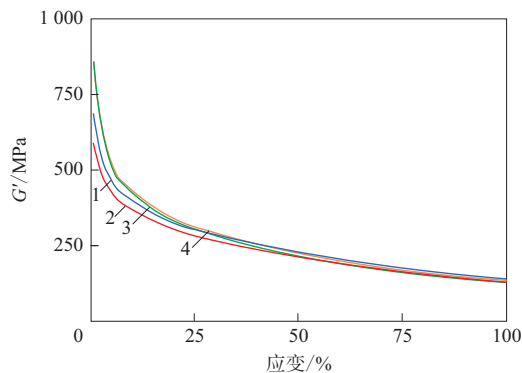
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
100℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	69	68	68	68
100%定伸应力/MPa	3.5	3.3	2.8	2.8
300%定伸应力/MPa	14.4	13.9	13.7	13.5
拉伸强度/MPa	23.5	22.9	23.2	23.0
拉伸伸长率/%	459	474	462	469

注:硫化条件为150℃×30 min。

无明显变化,试验配方可保证正常的使用性能。

2.5 Payne效应

混炼胶的储能模量(G')-应变曲线如图1所示。

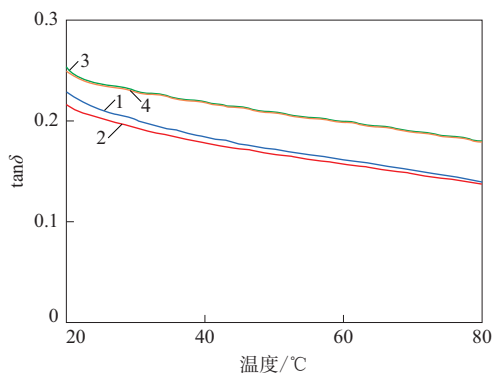
图1 混炼胶的 G' -应变曲线

从图1可以看出:生产配方混炼胶与试验配方混炼胶的Payne效应相当甚至减弱,表明试验配方混炼胶中填料的分散性相当甚至更好;与4[#]配方混炼胶相比,2[#]配方混炼胶中填料的分散性更佳,这可能是因为配方中白炭黑与超锌活性剂AK-1中的小分子类改性剂可以发生相互作用,从而促进白炭黑在胶料中的分散。

2.6 动态力学性能

硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图2所示。

从图2可以看出,生产配方硫化胶与使用超锌活性剂AK-1的试验配方硫化胶的生热性能差异不大。



注同图1。

图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

2.7 成品轮胎性能

分别采用1[#]和2[#]配方试制275/80R22.5全钢载重子午线轮胎,并进行耐久性试验,结果如表5所示。

表5 成品轮胎的耐久性能

项 目	生产轮胎	试验轮胎
累计行驶时间/h	47	47
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏

从表5可以看出,试验轮胎的耐久性能达到相关标准要求。

2.8 成本分析

与间接法氧化锌相比,超锌活性剂AK-1价格低0.7元·kg⁻¹,经计算使用超锌活性剂AK-1等量替代间接法氧化锌,2[#]和4[#]配方胶料成本分别节约0.014和0.015元·kg⁻¹;由于超锌活性剂AK-1的密度小于间接法氧化锌,2[#]和4[#]配方胶料的体积成本可分别降低0.070和0.081元·m⁻³,有利于轮胎轻量化。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入超锌活性剂AK-1等量替代间接法氧化锌,胶料的焦烧时间延长,加工安全性提高;硫化胶老化前后的定伸应力和拉伸强度相当;白炭黑胶料的Payne效应减

弱,填料分散性更好,生热性能相当;试验轮胎的耐久性能满足标准要求;生产成本降低,且有利于轮胎的轻量化。

参考文献:

- [1] 周重. 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[J]. 轮胎工业, 2021, 41(10): 631-634.
- [2] 席永慧, 熊浩. 锌污染土固化处理实验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2012, 40(11): 1608-1612.
- [3] 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.
- [4] 马浩. 湿法氧化锌在橡胶配方中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(5): 12-14.
- [5] 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.
- [6] 于宗南, 田芳, 宋开云, 等. 新型超锌活性剂SupznTM EK-1在免充气共享单车配方中的应用[J]. 橡塑资源利用, 2018, 307(2): 20-24.
- [7] 陈慧, 唐英俊. 环保氧化锌在天然、丁苯、顺丁并用胎面胶中的应用[C]. 第十三届全国橡胶工业新材料技术论坛暨2013年橡胶助剂专业委员会会员大会论文集. 天津: 中国橡胶工业协会, 2013: 316-321.
- [8] 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): 34-40.
- [9] United Nations Economic Commission for Europe. Uniform provisions concerning the approval of pneumatic tyres for commercial vehicles and their trailers: 42011X1123 (02) —2011[S]. IX-EURLEX, 2014.

收稿日期: 2023-04-16

Application of Super Zinc Activator AK-1 in Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

LI Chao, DONG Lingbo, CONG Minghui, ZHOU Pengcheng, XU Haini

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: In this study, the application of super zinc activator AK-1 in the tread compound of all-steel truck and bus radial tire was investigated by replacing the indirect zinc with the same amount of super zinc activator AK-1 in the silica/carbon black jointly filled compound and carbon black filled compound, respectively. The results showed that, compared with the compound with indirect zinc oxide, the scorch time of the compound with super zinc activator AK-1 was prolonged and the processing safety was improved, the modulus and tensile strength of the vulcanizates were equivalent. The Payne effect of the compound containing silica decreased, indicating improved filler dispersion, and the heat build-up was equivalent. The durability of the test tire met the standard requirements. Moreover, the tire weight could be reduced and the tire production cost was lowered.

Key words: super zinc activator; indirect zinc oxide; all-steel truck and bus radial tire; tread compound