

超锌活性剂AK-1在轮胎胎圈护胶中的应用

张玉芬,张荣耀,张海盟,刘恩冉*

(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在轮胎胎圈护胶中的应用。结果表明:用超锌活性剂AK-1等量或等锌量替代间接法氧化锌,胶料的焦烧时间缩短,交联密度增大;硫化胶的定伸应力增大,拉伸强度相当,耐热老化性能提高;胶料的Payne效应减弱、填料分散性改善,硫化胶的滞后损失降低,生热低。添加超锌活性剂AK-1可降低胶料配方中锌含量,具有成本和环保优势。

关键词:超锌活性剂;天然橡胶;顺丁橡胶;耐热老化性能

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺5

文章编号:2095-5448(2023)01-0001-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.01.0001



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌作为常用的活性剂,在硫黄硫化胶料体系中用量很大,但在橡胶制品的生产、处理和回收过程中,锌的释放对环境会造成不可忽视的影响。如锌会对河流、湖泊、海洋中生物造成一定的毒害^[1-4],因此降低胶料配方中的氧化锌用量成为重要的研究课题。氧化锌等粉剂类活性剂的反应主要发生于表面,比表面积越大、粒径越小,相应的可发生反应的面积越大、反应活性越高。使用大比表面积活性剂是降低活性剂用量的有效途径。另一方面,比表面积大的活性剂易产生团聚,在胶料中不易分散^[5-8],从而对胶料的性能不利。科迈特超锌新材料有限公司生产的超锌活性剂AK-1为纳米氧化锌粒子与有机配位载体的复合材料。超锌活性剂AK-1的密度(2.5~3.0 Mg·m⁻³)约为传统氧化锌密度(5.6 Mg·m⁻³)的1/2,有利于降低体积成本;其反应活性成分为纳米氧化锌粒子,比表面积和可发生反应的面积较普通氧化锌大,同时有机配位载体独特的晶型结构可改善其他粉体材料在胶料中的分散性。

本工作研究超锌活性剂AK-1在轮胎胎圈护

胶中的应用,旨在保证胶料使用性能的前提下,降低配方锌用量,更环保,同时降低成本。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号STR20,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N375,烁元新材料(东营)股份有限公司产品;超锌活性剂AK-1,科迈特新材料有限公司产品;环保油,牌号TUDALEN 5138,宁波汉圣化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

1.5 L密炼机,蒂森克虏伯(中国)投资有限公司产品;XK-160型开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,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;动态力学分析(DMA)仪,美国TA仪器公司产品;JSM-7610F型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.3 配方

1[#]配方:NR 50, BR 50, 炭黑N375 75, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1, 硫黄

作者简介:张玉芬(1990-),女,甘肃武威人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎用材料开发及研究工作。

E-mail:zhangyufen@triangle.com.cn

1.2,促进剂NS 1.8,其他 13.7。

2[#]和3[#]配方:分别使用3.5份(等量)和6.2份(等锌量)超锌活性剂AK-1替代间接法氧化锌,其他组分及用量同1[#]配方。

1.4 试样制备

胶料2段混炼都在1.5 L密炼机中进行,转子转速为80 r·min⁻¹。

一段混炼工艺为:生胶→压压砣(30 s)→提压砣→部分炭黑、防老剂等小料→压压砣(50 s)→提压砣→剩余炭黑、环保油→压压砣(120 s)→排胶。

二段混炼工艺为:一段混炼胶、促进剂和硫黄→压压砣(50 s)→排胶。将二段混炼胶在开炼机上薄通6次后下片。

混炼胶停放24 h后,用硫化仪测试胶料的硫化特性,随后用平板硫化机进行硫化,硫化胶停放24 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

胶料的各项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的理化性能如表1所示。

表1 超锌活性剂AK-1的理化性能

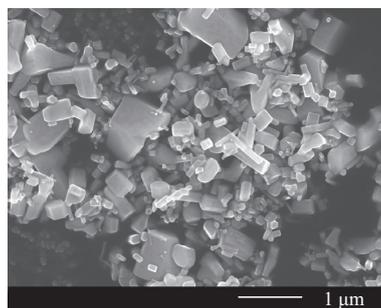
项 目	实测值	企业标准
外观	白色粉末	白色粉末
锌质量分数/%	45.3	45.0±2.0
密度/(Mg·m ⁻³)	3.0	2.7±0.50
105℃挥发物质量分数/%	0.3	≤1.5
灼烧减量[(800±50)℃]/%	30.8	31.0±3.0
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	30	—

从表1可以看出,超锌活性剂AK-1的各项理化性能均达到指标要求。

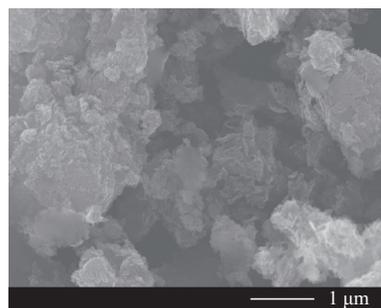
2.2 SEM分析

间接法氧化锌和超锌活性剂AK-1的SEM照片如图1所示。

从图1可以看出:间接法氧化锌的微观形态为不规则的方形或柱状,且粒径分布不均匀,呈松散堆积状态,整体比表面积较小(BET比表面积约为4 m²·g⁻¹);超锌活性剂AK-1的微观形态为不规则、粒径不均一的层状叠放结构,放大可看出其片层



(a)间接法氧化锌



(b)超锌活性剂AK-1

图1 间接法氧化锌和超锌活性剂AK-1的SEM照片

结构,密实的连续状物质可能为其有机配位载体。纳米氧化锌粒子被包覆于有机配位载体中,可改善团聚现象。

2.3 硫化特性

采用超锌活性剂AK-1替代间接法氧化锌对胶料门尼粘度、焦烧时间和硫化特性的影响如表2所示。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,加入超锌活性剂AK-1的2[#]和3[#]配方胶料的焦烧时间缩短; $F_{max}-F_L$ 增大,这是因为超锌活性剂AK-1具有较高的活性和较大的比表面积,使胶料的交联密度

表2 胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	70	71	72
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	34.27	31.88	30.48
硫化仪数据(150℃×60 min)			
F_L /(dN·m)	3.25	3.56	3.67
F_{max} /(dN·m)	16.39	17.27	17.56
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	13.14	13.71	13.89
t_{s2} /min	9.91	9.51	9.18
t_{10} /min	9.03	8.66	8.34
t_{50} /min	11.87	11.97	11.68
t_{90} /min	17.10	17.63	17.16

增大。

2.4 物理性能

超锌活性剂AK-1替代间接法氧化锌对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
硫化时间/min	30	60	30	60	30	60
邵尔A型硬度/度	69	69	70	70	71	69
100%定伸应力/MPa	2.3	2.0	2.5	2.4	2.6	2.4
300%定伸应力/MPa	10.0	9.2	10.1	10.0	10.5	10.2
拉伸强度/MPa	17.1	16.4	17.0	16.3	16.9	16.4
拉断伸长率/%	522	529	515	498	493	496
拉断永久变形/%	23	18	19	18	18	19
回弹值/%						
23 ℃	34	33	34			
100 ℃	45	44	45			
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	85	82	84			
100 ℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	73	75	74			
100%定伸应力/MPa	3.7	4.2	3.9			
300%定伸应力/MPa	13.1	13.6	13.0			
拉伸强度/MPa	13.4	14.6	14.3			
拉断伸长率/%	309	331	335			
拉断永久变形/%	12	13	12			
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	46	43			

注:硫化温度为150 ℃。

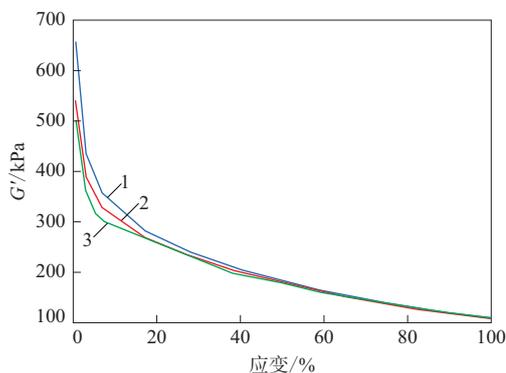
从表3可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]和3[#]配方硫化胶的定伸应力增大、拉断伸长率减小;硬度、拉伸强度、拉断永久变形、回弹值和撕裂强度相当。

从表3还可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]和3[#]配方硫化胶老化后的硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,添加超锌活性剂AK-1硫化胶的耐热老化性能优于间接法氧化锌硫化胶。这可能是因为较大比表面积的超锌活性剂AK-1参与活化反应后生成更多的单硫键或双硫键,硫键越短,硫化胶的耐热老化性能越好。

2.5 Payne效应分析

RPA测试条件:温度 60 ℃,应变范围 0.7%~100%,扫描频率 1.66 Hz。混炼胶的储能模量(G')-应变曲线如图2所示。

从图2可以看出,与1[#]配方混炼胶相比,2[#]和3[#]配方混炼胶的Payne效应减弱。普遍认为,Payne效应与聚合物基体中填料网络化或聚集形态有



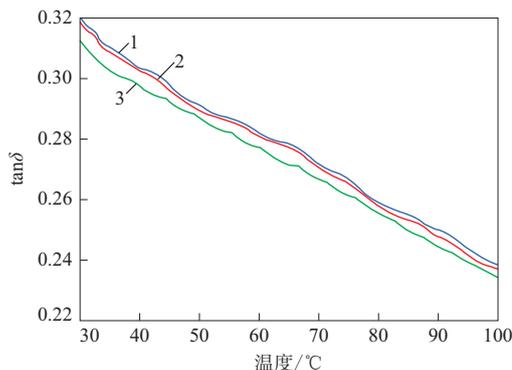
配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#]。

图2 混炼胶的 G' -应变曲线

关,其可以用作填料聚集程度的度量^[9-10]。大比表面积的超锌活性剂AK-1的加入,降低了填料与填料之间的相互作用,有利于减弱Payne效应,有利于填料的分散。

2.6 动态力学性能

对硫化胶进行DMA仪温度扫描,测试条件:温度 30~100 ℃,频率 10 Hz,静态应变 5%。硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图3所示。



注同图2。

图3 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图3可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]和3[#]配方硫化胶的 $\tan\delta$ 减小、滞后损失降低,表明超锌活性剂AK-1有利于降低胶料的生热。

3 结论

在轮胎胎圈护胶中用超锌活性剂AK-1等量或等锌量替代间接法氧化锌,胶料的焦烧时间缩短,交联密度增大;定伸应力增大、拉伸强度相当;耐热老化性能提高;胶料的Payne效应减弱,填料分散性改善;滞后损失低。且超锌活性剂AK-1的

密度较间接法氧化锌小,添加超锌活性剂AK-1可降低胶料配方中锌含量,具有成本和环保优势。

参考文献:

- [1] WONG S W Y, LEUNG P T Y, DJURIŠIĆ A B, et al. Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: Influences of aggregate size and ion solubility[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396(2): 609-618.
- [2] DAS A, WANG D Y, LEUTERITZ A, et al. Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(20): 7194-7200.
- [3] POYNTON H C, LAZORCHAK J M, IMPELLITTERI C A, et al. Differential gene expression in daphnia magna suggests distinct modes of action and bioavailability for ZnO nanoparticles and Zn ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2): 762-768.
- [4] GOTTSCHALK F, SONDERER T, SCHOLZ R W, et al. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9216-9222.
- [5] 张刚刚,赵素合,张立群. 橡胶硫磺硫化体系低锌/无锌技术研究进展[J]. *橡胶工业*, 2017, 64(8): 503-508.
- [6] 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.
- [7] 薛大明,全樊,赵雅芝,等. 复合活性氧化锌在全钢子午线轮胎中的应用[J]. *轮胎工业*, 2018, 38(6): 354-357.
- [8] 陈建军,薛彬彬,倪海超,等. 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[J]. *轮胎工业*, 2021, 41(11): 693-697.
- [9] FRÖHLICH J, NIEDERMEIER W, LUGINSLAND H D. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(4): 449-460.
- [10] 刘涛,陈亚薇,刘东,等. 填充橡胶的Payne效应[J]. *特种橡胶制品*, 2015, 36(6): 76-81.

收稿日期:2023-01-10

Application of Super Zinc Activator AK-1 in Bead Compound of Tire

ZHANG Yufen, ZHANG Rongyao, ZHANG Haimeng, LIU Enran

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

Abstract: Application of super zinc activator AK-1 in bead compound of tire was studied. The results showed that, using AK-1 with equal amount or equal zinc content instead of indirect zinc oxide, the scorch time of compound was shortened and the crosslinking density was higher. The modulus increased, the tensile strength was equivalent, the heat aging property of the vulcanizate was improved. The Payne effect of compound decreased, the hysteresis loss and heat build up of vulcanizate was reduced. In addition, the addition of super-zinc activator AK-1 could reduce the zinc content in the rubber compound, which had the advantage of cost and environmental protection.

Key words: super zinc activator; tire; bead compound; heat aging property