

# 研究创新

## 有机锌在橡胶中的应用(一)

陈志宏<sup>1</sup>, 齐琳<sup>1</sup>, 方春平<sup>2</sup>, 白晓敏<sup>2</sup>, 陈慧<sup>2</sup>

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 江苏 ATE 高分子材料有限公司, 江苏 常州 213164)

**摘要:**介绍环保有机锌替代氧化锌在橡胶中应用的研究。结果表明:以锌含量为40%的有机锌等量替代间接法氧化锌,天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶胶料的硫化特性和物理性能变化不大;轿车轮胎胎面胶耐磨性能和耐老化性能提高。有机锌替代普通氧化锌可以改善轮胎和橡胶制品的环保性,节约重金属锌资源。

**关键词:**有机锌;氧化锌;天然橡胶;丁苯橡胶;三元乙丙橡胶;轮胎;胎面胶;环保

氧化锌是橡胶传统的硫化活性剂,也是某些特种橡胶的硫化剂,目前我国橡胶行业氧化锌年消耗量估计在20万t以上。从环保和节约资源角度出发,寻找替代氧化锌的硫化活性剂已受到国内外橡胶行业高度的重视。

江苏 ATE 高分子材料有限公司经多年的研发,并通过大量的工业应用试验,已成功推出氧化锌的专业替代品,即锌含量低、环保、硫化活性高的有机锌。环保有机锌系列产品可替代氧化锌作为橡胶的高效活性剂。普通氧化锌重金属锌含量约为80%,而有机锌锌含量可降低到40%或更低,可达到欧洲环保法规规定的锌含量低于40%的要求,并节约重金属锌资源。与氧化锌相比,有机锌具有分散性好、密度小、硫化速度快的特点,且价格较低。现将有机锌等量替代氧化锌用于橡胶中的试验情况简介如下。

### 1 在天然橡胶(NR)中的应用

#### 1.1 试验配方

试验配方(类载重汽车子午线轮胎胎面胶)

为:NR,100;炭黑 N330,45;环烷烃油,4;促进剂 NS,0.7;硫黄,2.5;硬脂酸,2;氧化锌或有机锌,4;合计,158.2。

#### 1.2 胶料性能

##### 1.2.1 硫化特性

有机锌等量替代氧化锌对 NR 胶料硫化特性的影响见表1。表中活性剂 Zn-80 为普通间接法氧化锌,其余活性剂为锌含量不同的有机锌。从表1可以看出:与氧化锌胶料相比,有机锌胶料的  $M_L$  相差不大,即有机锌等量替代氧化锌对混炼胶粘度影响不大;有机锌胶料的  $M_H$  相差较大,随着锌含量减小,有机锌胶料的  $M_H$  下降,而锌含量为40%的 Zn-40S 胶料的  $M_H$  与 Zn-80 胶料相近,交联密度相当;随着锌含量减小,有机锌胶料的硫化速度( $t_{90}$ )呈减慢趋势,Zn-40S 胶料硫化速度与 Zn-80 胶料相近,Zn-24T 胶料硫化速度比 Zn-24S 胶料更快,但有机锌胶料的焦烧时间( $t_{s1}$ ,  $t_{s2}$  和  $t_{10}$ )与 Zn-80 胶料差别不大,即有机锌胶料的硫化速度加快,但焦烧时间基本不变,采用有机锌有利

表1 有机锌等量替代氧化锌对 NR 胶料硫化特性的影响

| 项 目               | 配方编号  |        |        |        |        |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                   | Z-11  | Z-12   | Z-13   | Z-14   | Z-15   |
| 活性剂               | Zn-80 | Zn-16S | Zn-24S | Zn-24T | Zn-40S |
| 锌含量/%             | 80    | 16     | 24     | 24     | 40     |
| 145℃无转子硫化仪数据      |       |        |        |        |        |
| $M_L/(N \cdot m)$ | 0.84  | 0.84   | 0.85   | 0.841  | 0.82   |
| $M_H/(N \cdot m)$ | 3.77  | 3.09   | 3.43   | 3.39   | 3.62   |
| $t_{s1}/min$      | 4.58  | 4.48   | 4.32   | 4.08   | 3.42   |
| $t_{s2}/min$      | 5.02  | 4.85   | 4.68   | 4.35   | 4.78   |
| $t_{10}/min$      | 5.32  | 4.92   | 4.82   | 4.45   | 5.05   |
| $t_{50}/min$      | 7.32  | 6.22   | 6.42   | 5.52   | 6.82   |
| $t_{90}/min$      | 13.62 | 9.28   | 10.68  | 8.85   | 12.52  |
| 160℃无转子硫化仪数据      |       |        |        |        |        |
| $M_L/(N \cdot m)$ | 0.71  | 0.85   | 0.80   | 0.79   | 0.75   |
| $M_H/(N \cdot m)$ | 3.52  | 2.99   | 3.19   | 3.28   | 3.40   |
| $t_{s1}/min$      | 1.95  | 2.02   | 2.00   | 1.93   | 2.05   |
| $t_{s2}/min$      | 2.17  | 2.20   | 2.17   | 2.08   | 2.23   |
| $t_{10}/min$      | 2.30  | 2.22   | 2.22   | 2.13   | 2.32   |
| $t_{50}/min$      | 3.15  | 2.80   | 2.88   | 2.63   | 3.08   |
| $t_{90}/min$      | 5.30  | 3.88   | 4.43   | 3.87   | 5.12   |

于安全生产。有机锌胶料的这些特性在 160℃高温硫化时更为明显。

1.2.2 物理性能

有机锌等量替代氧化锌对 NR 胶料物理性能的影响见表 2。从表 2 可以看到:随有机锌含量减小,有机锌胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度下降,拉断永久变形呈减小趋势,Zn-24T 胶料的物理性能比 Zn-24S 胶料好,尤其是撕裂强度较高;Zn-40S 胶料的物理性能与 Zn-80 胶料较为接近,拉断永久变形较小,过硫时撕裂强度较高。

2 在丁苯橡胶(SBR)中的应用

2.1 试验配方

试验配方(类轿车子午线轮胎胎面胶)为: SBR1502,100;炭黑 N330,50;环烷烃油,5;促进剂 NS,1.6;硫黄,2.2;硬脂酸,2;氧化锌或有机锌,4;合计 164.8。

2.2 胶料性能

2.2.1 硫化特性

有机锌等量替代氧化锌对 SBR 胶料硫化特性

的影响见表 3。从表 3 可以看出:有机锌中锌含量对 SBR 胶料硫化特性的影响不像对 NR 胶料影响那么明显,有机锌胶料  $M_H$  下降较小,硫化速度加快都不是很显著,但 Zn-24T 胶料的硫化速度比 Zn-24S 胶料快。总的来看,Zn-40S 胶料的  $M_H$ 、焦烧时间、硫化速度与 Zn-80 胶料均十分相近。

2.2.2 物理性能

有机锌等量替代氧化锌对 SBR 胶料物理性能的影响见表 4。从表 4 可以看出,随着锌含量减小,有机锌胶料的定伸应力略呈下降趋势,硬度和拉伸强度变化不大;胶料的拉断伸长率偏低,在过硫化时和热老化后,有机锌胶料拉伸强度比氧化锌胶料高。

3 在三元乙丙橡胶(EPDM)中的应用

3.1 试验配方

许多浅色橡胶制品都采用 EPDM 制作,试验配方以白炭黑为主要补强填料,未加入炭黑。试验配方为:EPDM4045(吉化公司产品),100;白炭黑,40;陶土,30;乙二醇,2;环烷烃油,3;促进剂 M,1;促进剂 TMTD,0.5;硫黄,2.5;硬脂酸,2;氧化锌或有机锌,5;合计,186。

表 2 有机锌等量替代氧化锌对 NR 胶料物理性能的影响

| 项 目                        | 配方编号  |        |        |        |        |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                            | Z-11  | Z-12   | Z-13   | Z-14   | Z-15   |
| 活性剂                        | Zn-80 | Zn-16S | Zn-24S | Zn-24T | Zn-40S |
| 硫化胶性能(145 ℃×15 min)        |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 65    | 57     | 57     | 63     | 66     |
| 300%定伸应力/MPa               | 13.3  | 8.7    | 9.9    | 10.2   | 12.7   |
| 500%定伸应力/MPa               | 25.2  | 18.8   | 20.4   | 20.8   | 24.4   |
| 拉伸强度/MPa                   | 27.8  | 23.7   | 24.7   | 25.7   | 26.5   |
| 拉断伸长率/%                    | 543   | 605    | 583    | 594    | 542    |
| 拉断永久变形/%                   | 38    | 30     | 32     | 34     | 36     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 86.2  | 91.7   | 62.1   | 92.2   | 85.3   |
| 硫化胶性能(145 ℃×30 min)        |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 65    | 58     | 58     | 61     | 64     |
| 300%定伸应力/MPa               | 13.5  | 6.8    | 9.3    | 8.8    | 11.8   |
| 500%定伸应力/MPa               | 24.5  | 14.7   | 19.7   | 18.6   | 23.7   |
| 拉伸强度/MPa                   | 25.9  | 18.7   | 23.1   | 23.8   | 25.5   |
| 拉断伸长率/%                    | 506   | 509    | 570    | 576    | 525    |
| 拉断永久变形/%                   | 32    | 26     | 30     | 28     | 30     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 66.1  | 24.9   | 38.4   | 105.0  | 72.3   |
| 硫化胶性能(145 ℃×60 min)        |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 66    | 56     | 56     | 60     | 60     |
| 300%定伸应力/MPa               | 11.8  | 5.7    | 6.6    | 7.2    | 8.7    |
| 500%定伸应力/MPa               | 23.4  | 13.8   | 15.1   | 15.7   | 18.4   |
| 拉伸强度/MPa                   | 24.3  | 17.7   | 17.7   | 20.1   | 21.5   |
| 拉断伸长率/%                    | 502   | 588    | 552    | 595    | 562    |
| 拉断永久变形/%                   | 24    | 22     | 18     | 24     | 22     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 45.6  | 19.5   | 57.4   | 59.1   | 72.3   |

表 3 有机锌等量替代氧化锌对 SBR 胶料硫化特性的影响

| 项 目               | 配方编号  |        |        |        |        |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                   | Z-16  | Z-17   | Z-18   | Z-19   | Z-20   |
| 活性剂               | Zn-80 | Zn-16S | Zn-24S | Zn-24T | Zn-40S |
| 145 ℃无转子硫化仪数据     |       |        |        |        |        |
| $M_L/(N \cdot m)$ | 1.17  | 1.08   | 1.11   | 1.04   | 1.04   |
| $M_H/(N \cdot m)$ | 4.57  | 4.05   | 4.29   | 4.29   | 4.27   |
| $t_{91}/min$      | 6.78  | 7.68   | 6.82   | 6.75   | 6.78   |
| $t_{92}/min$      | 8.02  | 8.78   | 8.12   | 7.92   | 7.88   |
| $t_{10}/min$      | 8.78  | 9.28   | 8.78   | 8.52   | 8.55   |
| $t_{50}/min$      | 11.68 | 11.75  | 11.42  | 10.85  | 11.22  |
| $t_{90}/min$      | 17.55 | 16.75  | 16.28  | 14.98  | 16.85  |

### 3.2 胶料性能

#### 3.2.1 硫化特性

有机锌等量替代氧化锌对 EPDM 胶料硫化

特性的影响见表 5。从表 5 可以看出:有机锌胶料与氧化锌胶料的硫化特性较为相近,2 种胶料的  $M_L$  差别不大,即有机锌对胶料粘度影响不大,

表 4 有机锌等量替代氧化锌对 SBR 胶料物理性能的影响

| 项 目                             | 配方编号  |        |        |        |        |
|---------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                                 | Z-16  | Z-17   | Z-18   | Z-19   | Z-20   |
| 活性剂                             | Zn-80 | Zn-16S | Zn-24S | Zn-24T | Zn-40S |
| 硫化胶性能(145 ℃×15 min)             |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                      | 69    | 70     | 70     | 69     | 70     |
| 100%定伸应力/MPa                    | —     | 8.0    | 8.7    | 8.4    | 9.1    |
| 300%定伸应力/MPa                    | —     | 20.4   | 22.0   | 20.5   | —      |
| 拉伸强度/MPa                        | 23.1  | 20.7   | 23.7   | 21.6   | 19.9   |
| 拉断伸长率/%                         | 267   | 298    | 333    | 295    | 243    |
| 拉断永久变形/%                        | 12    | 10     | 10     | 12     | 12     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )      | 35.6  | 39.8   | 35.9   | 33.4   | 37.0   |
| 硫化胶性能(145 ℃×30 min)             |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                      | 71    | 71     | 71     | 71     | 72     |
| 100%定伸应力/MPa                    | —     | 8.2    | 9.9    | 10.1   | 10.6   |
| 300%定伸应力/MPa                    | —     | 21.7   | —      | —      | —      |
| 拉伸强度/MPa                        | 17.7  | 22.6   | 22.4   | 20.1   | 22.7   |
| 拉断伸长率/%                         | 175   | 316    | 270    | 233    | 265    |
| 拉断永久变形/%                        | 6     | 12     | 8      | 10     | 8      |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )      | 32.0  | 33.8   | 33.5   | 32.1   | 32.3   |
| 硫化胶性能(145 ℃×60 min)             |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                      | 72    | 71     | 71     | 72     | 72     |
| 100%定伸应力/MPa                    | —     | 8.4    | 10.4   | 9.6    | 11.5   |
| 300%定伸应力/MPa                    | —     | 22.5   | —      | —      | —      |
| 拉伸强度/MPa                        | 18.5  | 21.5   | 21.9   | 17.9   | 21.4   |
| 拉断伸长率/%                         | 162   | 276    | 258    | 198    | 218    |
| 拉断永久变形/%                        | 4     | 8      | 8      | 8      | 6      |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )      | 32.1  | 36.2   | 34.9   | 34.6   | 30.0   |
| 硫化胶(145 ℃×30 min)100 ℃×48 h 老化后 |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                      | 77    | 75     | 76     | 77     | 78     |
| 100%定伸应力/MPa                    | 7.6   | 5.4    | 5.9    | 5.8    | 6.8    |
| 300%定伸应力/MPa                    | 16.8  | 19.7   | 17.0   | 16.8   | 18.3   |
| 拉伸强度/MPa                        | 170   | 236    | 214    | 195    | 190    |
| 拉断伸长率/%                         | 170   | 236    | 214    | 195    | 190    |
| 拉断永久变形/%                        | 2     | 4      | 4      | 4      | 2      |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )      | 22.0  | 25.6   | 26.4   | 22.7   | 20.7   |

而随着锌含量减小,有机锌胶料的  $M_H$  下降,但下降幅度较小,Zn-40S 胶料的  $M_H$  与 Zn-80 胶料基本一致;有机锌胶料的硫化速度( $t_{90}$ )均比 Zn-80 胶料快。在 Zn-80 胶料中补加 2 份 Si69,胶料硫化速度明显加快。

### 3.2.2 物理性能

有机锌等量替代氧化锌对 EPDM 胶料物理

性能的影响见表 6。从表 6 可以看出:有机锌胶料表现出高硬度(邵尔 A 型硬度 75~80 度)、高伸长(拉断伸长率 500%~700%)性能,但拉断永久变形偏大;随着锌含量减小,有机锌胶料的定伸应力有所下降,这在一定程度反映了胶料交联密度降低;Zn-40S 胶料与 Zn-80 胶料的定伸应力相差不大,拉伸强度也较为接近。

表5 有机锌等量替代氧化锌对 EPDM 胶料硫化特性的影响

| 项 目               | 配方编号  |        |        |        |        |            |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|------------|
|                   | Z-21  | Z-22   | Z-23   | Z-24   | Z-25   | Z-21-1     |
| 活性剂               | Zn-80 | Zn-16S | Zn-24S | Zn-24T | Zn-40S | Zn-80+Si69 |
| 160℃无转子硫化仪数据      |       |        |        |        |        |            |
| $M_L/(N \cdot m)$ | 2.20  | 2.20   | 2.18   | 2.31   | 2.31   | 1.09       |
| $M_H/(N \cdot m)$ | 5.90  | 5.44   | 5.73   | 5.75   | 5.92   | 5.48       |
| $t_{41}/min$      | 2.92  | 2.55   | 2.78   | 2.92   | 2.65   | 2.52       |
| $t_{42}/min$      | 3.15  | 2.75   | 3.02   | 3.18   | 2.95   | 2.93       |
| $t_{10}/min$      | 3.45  | 3.02   | 3.28   | 3.45   | 3.22   | 3.45       |
| $t_{50}/min$      | 8.65  | 6.45   | 8.05   | 7.68   | 8.05   | 7.83       |
| $t_{90}/min$      | 36.45 | 23.85  | 35.55  | 31.32  | 34.75  | 19.67      |

表6 有机锌等量替代氧化锌对 EPDM 胶料物理性能的影响

| 项 目                        | 配方编号  |        |        |        |        |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                            | Z-21  | Z-22   | Z-23   | Z-24   | Z-25   |
| 活性剂                        | Zn-80 | Zn-16S | Zn-24S | Zn-24T | Zn-40S |
| 硫化胶性能(160℃×30 min)         |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 77    | 75     | 74     | 78     | 77     |
| 300%定伸应力/MPa               | 3.9   | 3.1    | 3.5    | 3.4    | 3.7    |
| 500%定伸应力/MPa               | 8.9   | 5.7    | 7.0    | 7.2    | 7.5    |
| 拉伸强度/MPa                   | 19.8  | 15.8   | 17.0   | 16.9   | 17.9   |
| 拉断伸长率/%                    | 648   | 771    | 704    | 690    | 694    |
| 拉断永久变形/%                   | 46    | 76     | 66     | 72     | 64     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 32.6  | 33.0   | 33.5   | 33.0   | 32.7   |
| 硫化胶性能(160℃×40 min)         |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 78    | 74     | 76     | 77     | 78     |
| 300%定伸应力/MPa               | 4.1   | 3.0    | 3.6    | 3.4    | 4.0    |
| 500%定伸应力/MPa               | 9.9   | 5.6    | 7.4    | 7.6    | 9.3    |
| 拉伸强度/MPa                   | 19.4  | 16.2   | 18.4   | 18.0   | 19.8   |
| 拉断伸长率/%                    | 620   | 769    | 696    | 670    | 643    |
| 拉断永久变形/%                   | 44    | 74     | 64     | 68     | 60     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 32.6  | 33.0   | 33.5   | 33.0   | 32.7   |
| 硫化胶性能(160℃×60 min)         |       |        |        |        |        |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 82    | 72     | 77     | 75     | 79     |
| 300%定伸应力/MPa               | 4.9   | 2.8    | 3.4    | 3.5    | 4.5    |
| 500%定伸应力/MPa               | 13.3  | 5.2    | 6.8    | 7.5    | 11.6   |
| 拉伸强度/MPa                   | 16.7  | 16.3   | 17.9   | 17.7   | 13.4   |
| 拉断伸长率/%                    | 545   | 780    | 703    | 683    | 529    |
| 拉断永久变形/%                   | 42    | 72     | 62     | 64     | 54     |

(未完待续)