



研究创新

有机锌在橡胶中的应用(二)

陈志宏¹, 齐琳¹, 方春平², 白晓敏², 陈慧²

(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)

(续上期)

4 在轮胎胶料中的应用

根据以上试验结果, 选择有机锌 Zn-40S 等量替代氧化锌在轿车轮胎胎面胶、载重汽车轮胎胎面胶和胎体胶中进行应用对比试验。

4.1 轿车轮胎胎面胶

有机锌等量替代氧化锌在轿车轮胎胎面胶中应用的试验配方为: SBR1500, 100; 炭黑 N330, 50; 防护蜡, 1.5; 防老剂 4020, 1.5; 防老剂 RD, 1.5; 芳烃油, 5; 促进剂 NS, 1.6; 硫黄, 2.2; 硬脂酸, 2; 有机锌 Zn-40S 或氧化锌(间接法), 4; 合计, 169.3。试验结果见表 7。

从表 7 可以看出, Zn-40S 胶料的硫化特性与氧化锌胶料很相近, 2 种胶料的硫化曲线基本上是重合的; Zn-40S 胶料的定伸应力比氧化锌胶料略高, 耐老化性能较好, 弹性、耐磨性能也较优, 但 2 种胶料的综合物理性能相近。

4.2 载重汽车轮胎胎面胶

有机锌替代氧化锌在载重汽车轮胎胎面胶中应用的试验配方为: NR, 70; SBR1500, 15; BR, 15; 炭黑 N234, 50; 防护蜡, 1.5; 防老剂 4020, 1.5; 防老剂 RD, 1.5; 芳烃油, 4; 促进剂 NS, 1.2; 硫黄, 1.2; 硬脂酸, 2; 有机锌或氧化锌(间接法), 4; 合计 166.9。试验结果见表 8。

从表 8 可以看出, 在主体材料以 NR 为主的载重汽车轮胎胎面胶中, 与氧化锌胶料相比, Zn-40S 胶料的硫化速度略快, 但硫化总体趋势一致, 从硫化曲线看, M_H 点几乎重合, 2 种胶料硫化特性基本相当, 定伸应力也很相近, 表明其交联密度是相当的, 其它物理性能差别也不大。

4.3 载重汽车轮胎胎体胶

有机锌替代氧化锌在载重汽车轮胎胎体胶中应用的试验配方为: NR, 100; 炭黑 N660, 45; 防老剂 4020, 1.5; 防老剂 RD, 1.5; 芳烃油, 4; 促进剂 CZ, 0.4; 促进剂 DM, 0.2; 硫黄, 2.3; 硬脂酸, 2; 有机锌或氧化锌(间接法), 4; 合计, 160.9。试验结果见表 9。

从表 9 可以看出, 在全 NR 胎体胶(硫化体系为硫黄/促进剂 CZ/促进剂 DM)中, Zn-40S 胶料的硫化速度快于氧化锌胶料, 硫化平坦性稍差; 正硫化胶料(硫化时间 15 min)的物理性能两者相差不大, 但 Zn-40S 胶料过硫化(硫化时间 60 min)后物理性能下降较快。表 2 全 NR 胶料(硫化体系为硫黄/促进剂 NS)中, 过硫化 Zn-40S 胶料的物理性能与氧化锌胶料对比变化则不明显, 这是否是 Zn-40S 对于不同促进剂的硫化活性作用不尽相同, 还有待进一步研究。

表 7 有机锌与间接法氧化锌在轿车轮胎胎面胶中应用的对比试验结果

项 目	配方编号					
	Z-26			Z-27		
活性剂	氧化锌(间接法)			有机锌(Zn-40S)		
145 ℃无转子硫化仪数据						
$M_L/(N \cdot m)$		0.17			0.18	
$M_H/(N \cdot m)$		2.08			2.03	
t_{10}/min		8.10			7.62	
t_{90}/min		20.57			19.28	
门尼焦烧时间(120 ℃)						
t_5/min		55			49	
$\Delta t_{30}/min$		9			9	
硫化时间(145 ℃)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	58	60	59	57	59	57
300%定伸应力/MPa	5.6	4.3	5.6	5.7	5.3	5.8
500%定伸应力/MPa	11.4	8.6	11.5	12.8	10.5	11.6
拉伸强度/MPa	16.7	13.1	14.9	13.9	15.6	14.3
拉断伸长率/%	577	641	541	526	621	564
拉断永久变形/%	22	22	20	17	22	18
回弹值/%		24			25	
阿克隆磨耗量/cm ³		0.85			0.03	
100 ℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度		+8			+9	
拉伸强度变化率/%		-24.6			+2.6	
拉断伸长率变化率/%		-28.4			-17.6	
压缩生热试验						
温升/℃		17.0			18.5	
终动压缩率/%		15.6			18.5	
永久变形/%		1.1			1.1	

表 8 有机锌与间接法氧化锌在载重汽车轮胎胎面胶中应用的对比试验结果

项 目	配方编号					
	Z-28			Z-29		
活性剂	氧化锌(间接法)			有机锌(Zn-40S)		
145 ℃无转子硫化仪数据						
$M_L/(N \cdot m)$		0.29			0.32	
$M_H/(N \cdot m)$		1.98			1.95	
t_{10}/min		5.68			4.90	
t_{90}/min		13.78			11.95	
门尼焦烧时间(120 ℃)						
t_5/min		41			34	
$\Delta t_{30}/min$		5			4	
硫化时间(145 ℃)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	64	63	64	65	63	63
300%定伸应力/MPa	8.2	8.4	7.1	6.9	8.2	8.0
500%定伸应力/MPa	20.1	21.4	19.8	15.5	21.0	18.0

续表 8

项 目	配方编号					
	Z-28			Z-29		
拉伸强度/MPa	24.8	25.0	23.7	23.2	24.2	24.4
拉断伸长率/%	597	574	583	622	565	609
拉断永久变形/%	32	29	29	30	30	30
回弹值/%		24			27	
阿克隆磨耗量/cm ³		0.18			0.24	
100 ℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度		+4			+3	
拉伸强度变化率/%		+58.5			-5.8	
拉断伸长率变化率/%		-11.1			-14.5	
压缩生热试验						
温升/℃		27.6			27.7	
终动压缩率/%		17.4			17.7	
永久变形/%		3.0			3.1	

表 9 有机锌与间接法氧化锌在载重汽车轮胎胎胶中应用的对比试验结果

项 目	配方编号					
	Z-30			Z-31		
活性剂	氧化锌(间接法)			有机锌(Zn-40S)		
145 ℃无转子硫化仪数据						
$M_L/(N \cdot m)$		0.09			0.08	
$M_H/(N \cdot m)$		1.54			1.45	
t_{10}/min		3.30			2.45	
t_{90}/min		11.13			9.18	
门尼焦烧时间(120 ℃)						
t_5/min		21			18	
$\Delta t_{30}/min$		4			4	
硫化时间(145 ℃)/min	15	20	60	15	20	60
邵尔 A 型硬度/度	55	57	54	54	56	51
300%定伸应力/MPa	8.2	8.2	6.4	7.5	7.4	5.2
500%定伸应力/MPa	21.1	17.9	14.0	16.8	16.1	12.3
拉伸强度/MPa	21.2	19.8	18.2	20.6	18.4	13.0
拉断伸长率/%	504	536	592	573	547	578
拉断永久变形/%	32	19	16	22	20	12
回弹值/%		34			37	
H 抽出力/(N·cm ⁻¹)		73.6			64.1	
100 ℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度		+7			+7	
拉伸强度变化率/%		-12.5			-23.4	
拉断伸长率变化率/%		-19.3			-22.9	
压缩生热试验						
温升/℃		7.8			9.6	
终动压缩率/%		16.9			18.1	
永久变形/%		1.4			1.5	

5 工业化有机锌产品的应用试验

上述中试有机锌产品已得到一些大型轮胎企业的认可,为满足市场需求,决定进行有机锌工业化扩大生产。

工业化有机锌的应用试验配方为:NR,50;

SBR,20;BR,30;硬脂酸,2.5;氧化锌或有机锌,3;防老剂 4020,1.5;防老剂 RD,1.5;防护蜡,1;炭黑 N220,50;芳烃油,6;促进剂 NS,1.2;硫黄,1.3;合计,168。试验结果见表 10。

表 10 工业化有机锌的应用对比试验结果

项 目	配方编号			
	T1	T2	T3	T4
活性剂	氧化锌(间接法)	有机锌(批试)	有机锌(大试)	有机锌(大试)
145℃无转子硫化仪数据				
$M_L/(N \cdot m)$	2.53	2.56	2.53	2.33
$M_H/(N \cdot m)$	16.67	15.96	17.60	16.01
t_{80}/min	8.67	8.25	11.33	9.42
t_{10}/min	7.95	7.50	10.38	8.53
t_{90}/min	20.00	19.13	25.57	20.37
门尼焦烧时间(120℃)				
t_5/min	37	34	45	38
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.103	1.099	1.101	1.100
硫化胶性能(145℃×20 min)				
邵尔 A 型硬度/度	61	61	61	61
300%定伸应力/MPa	8.9	8.5	8.7	8.7
拉伸强度/MPa	27.7	28.5	28.3	28.7
拉断伸长率/%	629	646	663	669
100℃×24 h 老化后				
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6	+7	+4
拉伸强度变化率/%	-18.4	-13.0	-7.8	-11.1
拉断伸长率变化率/%	-27.5	-21.2	-27.6	-21.5

6 结语

(1)在 NR, SBR 和 EPDM 三种胶料或 NR/SBR/BR 并用胶中以有机锌等量代替氧化锌(间接法),随着有机锌锌含量减小,NR 胶料的硫化速度呈加快趋势,而焦烧时间变化不大,定伸应力、拉伸强度略有下降趋势;SBR 和 EPDM 胶料的硫化特性变化不是很明显。锌含量 40%的 Zn-40S 胶料与普通氧化锌胶料在硫化特性和物理性能方面都很接近。根据不同橡胶制品的要求,可选择不同锌含量的有机锌。在轮胎胶料中推荐采用 Zn-40S,工业化有机锌产品在中性能重现性较好。

(2)在轮胎胶料中以 Zn-40S 等量代替间接法氧化锌,胶料的硫化特性与物理性能差别不大,轿车轮胎胎面胶耐磨性能和耐老化性能更好。

(3)Zn-40S 完全可以等量替代普通氧化锌在橡胶中使用,从而改善轮胎和橡胶制品的环保性,

节约重金属资源。

(4)从作用机理分析,普通氧化锌对电子的亲合力大,吸附促进剂能力强,与硬脂酸作用生成溶于胶料的促进剂锌盐络合物,从而加快胶料硫化速度,提高胶料的交联密度,在此过程中,氧化锌粒子表面不断发生反应,氧化锌的比表面积和结构特性对硫化活化作用有较大影响。有机锌采用了分子设计技术,将具有芳香双配位体活化基团的有机高分子与氧化锌经特殊工艺反应而得到,与具有脂肪直链单配位体的硬脂酸锌相比,其比表面积更大,立体结构更优化,可比锌含量高的氧化锌发挥更好的活化作用,锌含量 40%的有机锌可以达到锌含量 80%的氧化锌的活化作用。同时由于芳香双配位体本身具有防老剂的作用,具有较好的防护性能,密度很小,因而有机锌的密度低于氧化锌。有机锌用量虽很小,但已可使胶料密度降低,从而降低胶料体积成本。 (完)