

# 有机锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用

孙 华<sup>1,2</sup>, 崔永岩<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 银川佳通轮胎有限公司, 宁夏 银川 750011)

**摘要:** 研究有机锌替代氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 与氧化锌胶料相比, 有机锌胶料的 $M_n$ 较大, 硫化速度相当, 拉伸强度和定伸应力较大, 耐热老化性能提高。在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中, 有机锌可等量替代氧化锌使用。

**关键词:** 有机锌; 氧化锌; 硫化活性剂; 全钢载重子午线轮胎; 胎侧胶

氧化锌是最常用的橡胶硫化活性剂, 能加快胶料硫化速度, 增强促进剂活性, 减小促进剂用量, 提高交联程度, 是橡胶硫化体系的重要组成部分<sup>[1]</sup>。但是锌会在轮胎的生产、使用、回收等过程中对环境造成影响, 加之氧化锌中所含有的铅、锰、铜等重金属对生态环境, 特别是对人体健康带来不利影响。近年来我国一些橡胶助剂企业开发了环保有机锌, 以替代氧化锌作为高效橡胶硫化活性剂。与氧化锌相比, 有机锌具有锌含量低、密度和粒径小、比表面积大、胶料硫化速度快以及能有效降低胶料重金属含量等特点<sup>[2-3]</sup>。在胶料中用有机锌替代氧化锌可提高环保性, 并节约锌资源。

本工作研究有机锌替代氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 国产产品; 炭黑N375, 乌海黑猫炭黑有限责任公司产品; 炭黑N660, 龙星化工股份有限公司产品; 氧化锌, 山东海化金钟锌业有限公司产品; 有机锌, 江苏爱特恩高分子材料有限公司产品。

### 1.2 配方

试验配方见表1。

表1 配方

原材料	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方	5 <sup>#</sup> 配方
NR	50	50	50	50	50
BR	50	50	50	50	50
炭黑N375	32	32	32	32	32
炭黑N660	21	21	21	21	21
氧化锌	0	0	0	0	4
有机锌	3.5	4	4.5	5	0
硬脂酸	2	2	2	2	2
硫黄和促进剂	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
芳烃油	5	5	5	5	5
其它	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
合计	174.25	174.75	175.25	175.75	174.75

### 1.3 主要设备与仪器

SEBN160/120-4型1.45 L密炼机, 德国克虏伯公司产品; XK-160型开炼机, 广东湛江橡胶机械厂产品; GK270型和SY270型密炼机, 上海精元机械有限公司产品; T2000型拉力机和MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; EKTRON型门尼粘度仪, 中国台湾晔中科技有限公司产品。

### 1.4 混炼工艺

小配合试验胶料混炼在密炼机中进行。密炼机初始转速 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，压砵压力 $2.0 \text{ MPa}$ ，混炼工艺为：生胶 $\xrightarrow{20 \text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 小料 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 转速降至 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ →提压砵→温度降至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ →硫黄和促进剂 $\xrightarrow{40 \text{ s或}105 \text{ }^\circ\text{C}}$ 排胶。

大配合试验胶料采用2段混炼工艺。一段混炼在GK270型密炼机中进行，二段混炼在SY270型密炼机中进行。一段密炼机初始转速 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，压砵压力 $0.6 \text{ MPa}$ ，混炼工艺为：生胶、小料 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{5 \text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{50 \text{ s或}155 \text{ }^\circ\text{C}}$ 排胶。二段混炼密炼机初始转速 $18 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，压砵压力 $0.95 \text{ MPa}$ ，混炼工艺为：一段混炼胶、硫黄和促进剂 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{5 \text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{5 \text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{50 \text{ s或}115 \text{ }^\circ\text{C}}$ 排胶。

### 1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家标准或行业标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性能

有机锌和氧化锌的理化性能分别见表2和3。

表2 有机锌理化性能

项 目	测试值	指标 <sup>1)</sup>
外观	白色粉末	白色至淡黄色粉末
密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.50	$0.5 \pm 0.02$
锌含量/%	40.2	38.0~42.0
氧化铅(以铅计)含量/%	0.002	$\leq 0.002$
锰的氧化物(以锰计)含量/%	0.0001	$\leq 0.0001$
氧化铜(以铜计)含量/%	0.0002	$\leq 0.0002$
灼烧后氧化物含量/%	63.2	$\leq 65.0$
200目筛余物含量/%	0	0
水分含量/%	0.5	$\leq 2.0$

注：1) 企业标准Q/320112JAT001—2010。

表3 氧化锌理化性能

项 目	测试值	质量指标 <sup>1)</sup>
外观	白色粉末	白色粉末
氧化锌含量/%	99.81	$\geq 99.7$
水溶物含量/%	0.01	$\leq 0.1$
氧化铅(以铅计)含量/%	0.005	$\leq 0.037$
锰的氧化物(以锰计)含量/%	0.0001	$\leq 0.0001$
氧化铜(以铜计)含量/%	0.0002	$\leq 0.0002$
盐酸不溶物含量/%	0.005	$\leq 0.006$
灼烧减量( $825 \text{ }^\circ\text{C}$ ) /%	0.1	$\leq 0.2$
挥发物含量( $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) /%	0.04	$\leq 0.3$
筛余物含量( $45 \mu\text{m}$ ) /%	0.01	$\leq 0.1$

注：1) GB/T 3185—1992。

从表2和3可以看出：本工作所用的氧化锌和有机锌理化性能均符合标准要求；有机锌中的锌含量为 $40.2\%$ ，远小于氧化锌中理论锌含量 $80\%$ 。

### 2.2 小配合试验

小配合试验胶料性能见表4。

从表4可以看出：与添加氧化锌的5<sup>#</sup>配方胶料相比，1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间相当， $M_H$ 较大，这与其硫化胶定伸应力较大相对应； $t_{60}-t_{30}$ 表征的硫化速度接近，说明有机锌和氧化锌硫化活性相当；拉伸强度和定伸应力较大，说明有机锌提高了胶料的交联密度；耐热老化性能提高，说明有机锌提高了胶料的抗硫化返原性能。添加3.5~5份有机锌的1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>配方胶料各项性能接近，无明显差异。

### 2.3 大配合试验

根据小配合试验，选择4份有机锌的2<sup>#</sup>配方和4份氧化锌的5<sup>#</sup>配方进行大配合试验。为减小试验误差，大配合试验每个配方平行测试2次。大配合试验胶料性能见表5。

从表5可以看出，大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。值得注意的是，大配合试验中添加氧化锌的5<sup>#</sup>配方胶料门尼粘度小于添加有机锌的2<sup>#</sup>配方胶料，这说明氧化锌比有机锌的增塑作用更强。

表4 小配合试验胶料性能

项目	1 <sup>#</sup> 配方			2 <sup>#</sup> 配方			3 <sup>#</sup> 配方			4 <sup>#</sup> 配方			5 <sup>#</sup> 配方		
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	54.2			52.8			54.5			53.7			51.1		
门尼焦烧时间 $t_5$ (127℃)/min	32.13			33.03			31.78			32.03			32.68		
硫化仪数据(151℃)															
$M_L$ /(dN·m)	2.02			1.94			1.97			1.99			1.84		
$M_H$ /(dN·m)	9.60			9.31			9.69			9.44			8.80		
$t_{10}$ /min	6.00			5.98			6.00			5.70			5.00		
$t_{30}$ /min	8.00			8.03			8.20			7.80			6.78		
$t_{60}$ /min	10.45			10.50			11.08			10.33			9.08		
$t_{95}$ /min	17.75			17.87			19.87			17.80			16.28		
$t_{60}-t_{30}$ /min	2.45			2.47			2.88			2.53			2.30		
硫化时间(151℃)/min	20	25	40	20	25	40	20	25	40	20	25	40	20	25	40
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.104			1.104			1.106			1.107			1.108		
邵尔A型硬度/度	59	60	60	59	59	59	60	61	61	60	61	61	61	61	61
50%定伸应力/MPa	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
100%定伸应力/MPa	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2
300%定伸应力/MPa	5.7	5.9	5.9	6.0	5.9	5.8	5.5	5.9	5.7	5.5	5.6	5.5	5.1	5.1	5.3
拉伸强度/MPa	17.7	17.5	18.5	18.0	17.7	15.7	17.9	17.3	15.5	17.6	17.2	17.3	16.5	16.9	16.1
拉断伸长率/%	668	657	681	660	663	619	679	630	603	682	652	672	686	713	657
100℃×48h热空气老化后															
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.101			1.105			1.106			1.107			1.110		
邵尔A型硬度变化/度	+7			+7			+5			+5			+4		
拉伸强度变化率/%	-9			-6			-6			-10			-11		
拉断伸长率变化率/%	-26			-31			-21			-28			-34		

表5 大配合试验胶料性能

项目	2 <sup>#</sup> 配方(第1次)		2 <sup>#</sup> 配方(第2次)		5 <sup>#</sup> 配方(第1次)		5 <sup>#</sup> 配方(第2次)	
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	65.4		64.9		54.1		55.6	
门尼焦烧时间 $t_5$ (127℃)/min	29.83		29.07		28.38		28.17	
硫化仪数据(151℃)								
$M_L$ /(dN·m)	11.14		11.10		9.29		9.22	
$M_H$ /(dN·m)	2.66		2.49		1.93		1.98	
$t_{10}$ /min	5.57		5.51		5.30		5.36	
$t_{30}$ /min	7.47		7.34		7.09		7.14	
$t_{60}$ /min	10.09		9.45		9.20		9.25	
$t_{95}$ /min	17.46		16.52		16.26		16.24	

续表5

项目	2#配方(第1次)			2#配方(第2次)			5#配方(第1次)			5#配方(第2次)		
$t_{60}-t_{30}/\text{min}$	2.62			2.11			2.11			2.11		
硫化时间(151℃)/min	20	25	40	20	25	40	20	25	40	20	25	40
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.118			1.110			1.118			1.116		
邵尔A型硬度/度	60	60	60	61	61	60	57	56	56	57	57	56
50%定伸应力/MPa	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2	1.3	1.3	1.2	1.2
300%定伸应力/MPa	5.2	6.0	5.6	5.9	6.2	5.8	4.7	4.7	4.8	4.7	4.7	4.8
拉伸强度/MPa	17.8	18.7	17.5	18.0	17.5	18.2	16.2	16.0	16.8	15.8	16.3	16.6
拉伸伸长率/%	688	691	672	643	622	673	708	693	718	724	731	713
100℃×48h热空气老化后												
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.117			1.119			1.126			1.125		
邵尔A型硬度变化/度	+6			+5			+9			+8		
拉伸强度变化率/%	-33			-30			-40			-42		
拉伸伸长率变化率/%	-49			-47			-53			-55		

### 3 结论

(1) 与氧化锌胶料相比, 有机锌胶料 $M_H$ 较大, 硫化速度较快, 拉伸强度和定伸应力较大, 耐热老化性能提高。说明有机锌具有较高的硫化活性, 能提高胶料的交联密度, 改善胶料的抗硫化返原性能。

(2) 在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中, 有机锌可等量替代氧化锌使用。

### 参考文献:

- [1] 陈志宏. 有机锌在橡胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(1): 20-24.
- [2] 陈慧. 有机锌在NR/SBR/BR胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(6): 27-28.
- [3] 王琳琳. 有机锌在半钢子午线轮胎胎面及胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2012, 10(1): 28-31.

## Application of Organic Zinc in Sidewall Compound of TBR Tire

Sun Hua<sup>1</sup>, Cui Yongyan<sup>2</sup>

(1. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Yinchuan Giti Tire Co., Ltd., Yinchuan 750011, China)

**Abstract:** The application of organic zinc in sidewall compound of truck and bus radial (TBR) tire was investigated in this study. By replacing zinc oxide with organic zinc in the formulation, the sidewall compound showed higher  $M_H$  and same curing rate; the vulcanizate had higher tensile strength and modulus, and better heat aging resistance. The experimental results indicated that organic zinc could be applied to replace equal amount of zinc oxide in sidewall compound of TBR tire.

**Keywords:** organic zinc; zinc oxide; curing agent; TBR tire; sidewall compound