

有机锌替代间接法氧化锌在半钢/全钢子午线轮胎胎面胶中的应用

陈 慧

(江苏爱特恩高分子材料有限公司,江苏 常州 213164)

摘要:研究有机锌替代间接法氧化锌在半钢子午线轮胎天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)胎面胶和全钢子午线轮胎NR胎面胶中的应用。结果表明:有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶硫化特性的影响基本相同;采用有机锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶的物理性能和耐热老化性能优于采用间接法氧化锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶。

关键词:有机锌;间接法氧化锌;胎面胶;半钢子午线轮胎;全钢子午线轮胎

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)11-41-03

氧化锌作为橡胶活化剂组分,是橡胶工业重要的原材料之一。它不仅能加快硫化速度,还能提高橡胶的热传导性能,有助于轮胎散热^[1],对胶料的交联键类型、交联密度及物理性能等具有重要影响^[2]。目前,常用的氧化锌生产方法有间接法、直接法及湿法,其中以间接法为主;间接法氧化锌综合性能最佳,环保等级最高。

研究表明^[3],氧化锌过量释放对人体、环境,尤其是对锌较为敏感的水生动植物造成不良影响。因此寻找氧化锌的替代品已是迫在眉睫。

有机锌作为低锌、高活性硫化活性助剂,可替代间接法氧化锌用于轮胎及其他橡胶制品。与间接法氧化锌相比,有机锌具有4个重要特性:(1)锌元素质量分数较小,锌污染性低;(2)重金属质量分数小,有效降低重金属污染;(3)分散性好,特殊的大分子插层包覆结构有利于在胶料中分散;(4)密度小,仅为间接法氧化锌的1/2,可降低胶料体积成本。

有机锌的微观结构完全不同于间接法氧化锌。间接法氧化锌为多个简单氧化锌分子聚集成实心的细小状粉末,有效比表面积较小,硫化活性较低。有机锌微观结构为核壳结构,氧化锌纳

米阵列包覆生长于流动性优良的层网状金属-有机分子框架中,从而形成的有效比表面积大幅增加,硫化活性大大增强。

本工作对有机锌与间接法氧化锌在半钢子午线轮胎天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)胎面胶和全钢子午线轮胎NR胎面胶中的应用进行对比研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,RSS1,广州汇丰橡胶集团有限公司产品;SBR,牌号1500E,中国石油兰州石化公司产品;BR,牌号9000,中国石化北京燕山分公司产品;炭黑220、炭黑N330和芳烃油V500,宁波汉圣化工有限公司产品;环烷油,山东齐鲁石化工程有限公司产品;有机锌,江苏爱特恩高分子材料有限公司产品;间接法氧化锌,市售品。

1.2 试验配方

半钢子午线轮胎胎面胶配方:NR/SBR/BR 50/20/30,炭黑N220 50,间接法氧化锌或有机锌 3,硬脂酸 2.5,防老剂4020 1,防老剂RD 1.5,防护蜡 1,芳烃油 6,硫黄 1.3,促进剂NS 1.2。

全钢子午线轮胎胎面胶配方:NR 100,炭黑N330 45,间接法氧化锌或有机锌 4,硬脂酸

作者简介:陈慧(1983—),女,江苏南通人,江苏省爱特恩高分子材料有限公司工程师,硕士,主要从事新型化学品在橡胶中的应用研究。

2, 防老剂4020 1, 防老剂RD 1.5, 环烷油 4, 硫黄 2.5, 促进剂NS 0.7。

1.3 主要设备与仪器

1.7 L密炼机, 捷克Buzuluk公司产品; XSK-160型开炼机, 湖州橡胶机械厂产品; MV2000型门尼粘度仪和MDR2BE-MY-7100型硫化仪(有转子), 美国阿尔法科技有限公司产品; LX-A型橡胶邵氏硬度计, 江都市腾达试验仪器厂产品; WGJ-2500B II型电子拉力机, 广西师范大学秀峰电器厂产品; GT-7012-A型DIN磨损试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼, 均在1.7 L密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 塑炼 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 炭黑和小料 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 排胶(温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$)。二段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 一段混炼胶 \rightarrow 硫黄和促进剂 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 排胶(温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$)。

胶料在开炼机上下片。混炼胶停放24 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $145 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ MPa} \times 25 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

胶料性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

有机锌和间接法氧化锌的理化性能对比见表1。从表1可以看出: 有机锌的密度约为间接法氧化锌的1/2, 但氮吸附比表面积却约为间接法氧化锌的9倍, 硫化活性大大提高; 有机锌的铅、锰、铜等重金

表1 有机锌和间接法氧化锌的理化性能对比

项 目	有机锌	间接法氧化锌
锌质量分数 $\times 10^2$	45~48	80
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	2.8~3.0	5.2~5.6
氮吸附比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	45~65	4~8
铅质量分数 $\times 10^6$	≤ 300	≤ 370
锰质量分数 $\times 10^6$	≤ 1	≤ 3
铜质量分数 $\times 10^6$	≤ 3	≤ 7

属质量分数明显小于间接法氧化锌, 能有效降低胶料的重金属含量。

2.2 半钢/全钢子午线轮胎胎面胶硫化特性

有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶硫化特性的影响如表2所示。从表2可以看出, 采用有机锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶与采用间接法氧化锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶硫化特性差异很小, 表明有机锌与间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶硫化特性的影响基本相同。

表2 有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶硫化特性($145 \text{ }^\circ\text{C}$)的影响

项 目	有机锌	间接法氧化锌
半钢子午线轮胎胎面胶		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.54	2.55
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.19	17.23
t_{10}/min	8.44	8.15
t_{90}/min	21.09	21.13
全钢子午线轮胎胎面胶		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.88	0.84
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	3.82	3.77
t_{10}/min	5.01	5.19
t_{90}/min	13.08	13.37

2.3 半钢/全钢子午线轮胎胎面胶物理性能

有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶物理性能的影响如表3所示。从表3可以看出, 与采用间接法氧化锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶相比, 采用有机锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶的密度、拉断永久变形和阿克隆磨耗量略小, 邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值略大, 300%定伸应力和压缩疲劳性能相差不大, 这表明采用有机锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶的物理性能优于采用间接法氧化锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶。

2.4 半钢/全钢子午线轮胎胎面胶耐热老化性能

有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶耐热老化性能的影响如表4所示。从表4可以看出, 采用有机锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶老化后邵尔A型硬度变化与采用间接法氧化锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶相同, 但拉伸强度下降率和拉断伸长下降率较小, 说明采用有机锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶耐热老化性能较好。

表3 有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶物理性能的影响

项 目	有机锌	间接法氧化锌
半钢子午线轮胎胎面胶		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.092	1.103
邵尔A型硬度/度	62	61
300%定伸应力/MPa	8.8	8.9
拉伸强度/MPa	28.2	27.7
拉断伸长率/%	628	618
拉断永久变形/%	20	22
撕裂强度(裤形)/(kN·m ⁻¹)	18	17
阿克隆磨耗量/cm ³	0.10	0.12
回弹值/%	22	21
压缩疲劳性能 ¹⁾		
温升/℃	17.2	17.0
终动压缩率/%	15.8	15.6
永久变形/%	1.0	1.1
全钢子午线轮胎胎面胶		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.100	1.108
邵尔A型硬度/度	66	65
300%定伸应力/MPa	13.3	13.5
拉伸强度/MPa	32.6	32.0
拉断伸长率/%	517	506
拉断永久变形/%	29	32
撕裂强度(裤形)/(kN·m ⁻¹)	22	20
阿克隆磨耗量/cm ³	0.16	0.18
回弹值/%	25	24
压缩疲劳性能 ¹⁾		
温升/℃	27.8	27.8
终动压缩率/%	17.70	17.65
永久变形/%	3.0	3.0

注: 1) 试验条件为负荷 1 MPa, 冲程 4.45 mm, 温度 55 ℃。

表4 有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶耐热老化性能的影响

项 目	有机锌	间接法氧化锌
半钢子午线轮胎胎面胶		
邵尔A型硬度变化/度	+6	+6
拉伸强度变化率/%	-14.2	-17.6
拉断伸长变化率/%	-24.2	-26.5
全钢子午线轮胎胎面胶		
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4
拉伸强度变化率/%	-5.4	-17.6
拉断伸长变化率/%	-24.2	-26.5

注: 老化条件为100 ℃×24 h。

3 结论

(1) 有机锌和间接法氧化锌对半钢/全钢子午线轮胎胎面胶硫化特性的影响基本相同。

(2) 采用有机锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶的物理性能和耐热老化性能优于采用间接法氧化锌的半钢/全钢子午线轮胎胎面胶。

参考文献:

- [1] 武玺. 纳米氧化锌在橡胶中的作用机理及应用[J]. 轮胎工业, 2004, 24(2): 67-69.
- [2] 刘桂龙, 陈朝晖, 王迪珍, 等. 减锌硫化活性剂SR709在NBR中的应用研究[J]. 特种橡胶工业, 2009, 30(3): 18-21.
- [3] Yusof Aziz, Siti Salina Sarkawi. Reduction of Zinc Oxide Content in Rubber Compounding[A]. 国际橡胶会议论文集[C]. 北京: 中国化学会橡胶工业委员会, 2004: 501-509.

收稿日期: 2016-07-01

Application of Organic Zinc in the Tread Compound of Semi-steel/All-steel Radial Tire

CHEN Hui

(Jiangsu ATE Polymer Material Co., Ltd, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this study, the applications of organic zinc compounds as alternatives to indirect zinc oxide in the natural rubber (NR)/styrene butadiene rubber (SBR)/butadiene rubber (BR) tread compound of semi-steel radial tire and NR tread compound of all-steel radial tire were experimentally investigated. The results showed that the effects of organic zinc and indirect zinc oxide on the vulcanization properties of the tread compounds of semi-steel and all-steel radial tires were basically the same. However, the physical properties and heat aging resistance of the vulcanized rubber using organic zinc were better than the compounds with indirect zinc oxide.

Key words: organic zinc; indirect zinc oxide; tread compound; semi-steel radial tire; all-steel radial tire

欢迎订阅《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》