

超锌活性剂AK-1在半钢子午线轮胎气密层中的应用

薛伯勇, 刘华侨, 李红卫, 顾培霜, 朱家顺
[特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266000]

摘要: 研究超锌活性剂AK-1在半钢子午线轮胎气密层中的应用。结果表明: 超锌活性剂AK-1用于半钢子午线轮胎气密层胶时具有优异的硫化活性和分散性; 采用超锌活性剂AK-1等锌量替代氧化锌, 胶料的硫化速率增大, 硫化胶的硬度、撕裂强度、回弹值和耐屈挠性能变化不大, 定伸应力和拉伸强度略有下降, 气密性有所提高, 满足气密层胶料的性能要求。

关键词: 超锌活性剂AK-1; 间接法氧化锌; 半钢子午线轮胎; 气密层; 硫化特性; 物理性能; 气密性

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)10-0627-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.10.0627



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌在轮胎配方设计中根据不同部位的性能要求起着不同的作用。一般来说, 氧化锌和硬脂酸在配方体系中起到活性剂的作用^[1], 两者存在时硫化胶的交联密度增大, 这是因为可溶性锌离子与多硫侧挂基团生成了络合物, 这种螯合作用保护了弱键, 而在强键处断裂, 交联键变短, 即交联键中的硫原子数减少。在丁基橡胶气密层胶料中, 氧化锌起到硫化剂的作用^[2-5]。在带束层及冠带条覆胶配方中一般添加大量氧化锌以提高粘合性能, 同时也起到降低胶料硫化返原的作用, 高锌设计提高硫化胶耐热老化性能的机理为: 橡胶产品在使用过程中, 多硫键断裂, 产生的硫化氢会加速橡胶的裂解, 但氧化锌与硫氢基团反应, 形成新的交联键, 使断裂的橡胶大分子链重新形成稳定的硫化网络, 从而提高了硫化胶的耐热老化性能^[6-8]。

氧化锌在半钢子午线轮胎胶料中的质量占比一般为1.5%~2%, 由于氧化锌属于金属氧化物, 其质量较大, 因此, 减小氧化锌用量也是一种比较有效的轮胎轻量化方法。目前, 市场上存在一些

高活性氧化锌或超锌活性剂等材料^[9-10], 用以取代间接法氧化锌。

本工作采用超锌活性剂AK-1等锌量替代间接法氧化锌作为硫化剂, 用于半钢子午线轮胎气密层胶, 研究其应用效果。

1 实验

1.1 原材料

溴化丁基橡胶(BIIR), 朗盛公司新加坡丁基橡胶厂产品; 天然橡胶(NR), TSR20, 泰国进口产品; 炭黑N660, 山西永东化工有限公司产品; 芳烃油, 泰国国家石油有限公司产品; 氧化锌(ZnO-80), 国内某公司产品; 超锌活性剂AK-1, 科迈化工股份有限公司产品; 硫黄, 无锡华盛橡胶新材料科技股份有限公司产品; 促进剂MBTS, 山东尚舜化工有限公司产品; 其他原材料均为市售品。

其中, 氧化锌和超锌活性剂AK-1的参数如表1所示。

1.2 试验配方

采用含和不含碳酸钙两种气密层配方体系, 依照超锌活性剂AK-1的使用建议, 根据锌含量进行换算, 等锌量部分(50%)或全部(100%)替代氧

作者简介: 薛伯勇(1980—), 男, 上海人, 特拓(青岛)轮胎技术有限公司高级工程师, 博士, 主要从事轮胎配方设计及弹性体应用开发工作。

E-mail: 18562719100@126.com

化锌,试验配方如表2所示。

表1 氧化锌和超锌活性剂AK-1的参数对比

项 目	超锌活性剂 AK-1	氧化锌
外观	白色至浅黄色粉末	白色至浅黄色粉末
密度/(Mg·m ⁻³)	3.0±0.5	5.7±0.02
锌质量分数×10 ²	45.0±2.0	≥99.7
灼烧减量[(800±50)℃]/%	30.0±3.0	≤0.2
105℃挥发物质量分数×10 ²	≤1.5	≤0.3

表2 试验配方

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
BIIR	75	75	75	75	75
NR	25	25	25	25	25
炭黑N660	60	60	60	60	60
碳酸钙	30	30	30	0	0
氧化锌	1	0.5	0	1	0.5
超锌活性剂AK-1	0	0.625	1.25	0	0.625
硫黄	1	1	1	1	1
促进剂MBTS	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
其他	20.8	20.8	20.8	15.0	15.0

1.3 试样制备

母炼胶在BB430型密炼机(日本神户制钢所产品)中混炼,容量设计填充系数为73%,初始转子转速为50 r·min⁻¹,加入生胶和小料预混10 s后提压砣,加入炭黑(碳酸钙),转子转速降低至40 r·min⁻¹,压砣20 s和温度95℃同时满足时提压砣加油,压砣保持10 s,提压砣排气,压砣至125℃排胶。

终炼胶在XM270型密炼机(大连橡胶塑料机械有限公司产品)中混炼,容量设计填充系数为77%,初始转子转速为25 r·min⁻¹,加入母胶和小料,压砣保持30 s后提压砣,压砣保持25 s后提压砣,压砣10 s和温度102℃同时满足时提压砣排胶。

终炼胶采用平板硫化机硫化,硫化条件为150℃/10 MPa×40 min。

1.4 测试分析

1.4.1 加工性能

采用MV-3000-A型门尼粘度计[高铁检测仪器(东莞)有限公司产品]按照GB/T 1232.2—2016《未硫化橡胶用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部

分:门尼黏度的测定》进行门尼粘度的测试;按照GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切黏度计进行测定》进行门尼焦烧性能的测试。

1.4.2 硫化特性

采用M-2000-AN型无转子硫化仪[高铁检测仪器(东莞)有限公司产品]按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

1.4.3 物理性能

邵尔A型硬度采用邵氏A型硬度计按照GB/T 531—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法》进行测试;拉伸性能采用UT-2060型拉力试验机(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

1.4.4 气密性

采用VAC-2型气密性测试仪(济南兰光机电技术有限公司产品)按照GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能和硫化特性

胶料的加工性能和硫化特性如表3所示。

表3 胶料的加工性能和硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	55	54	53	59	58
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	7.2	6.6	7.3	6.0	6.0
硫化仪数据(150℃)					
F_L /(dN·m)	1.60	1.54	1.35	1.96	1.88
F_{max} /(dN·m)	6.66	6.39	5.82	7.73	7.38
t_{10} /min	3.82	3.62	3.60	4.72	4.45
t_{30} /min	15.64	14.46	14.03	10.41	9.64
t_{90} /min	38.61	36.47	35.31	35.58	29.35

从表3可以看出,超锌活性剂AK-1等锌量替代氧化锌对胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间影响较小。在硫化转矩方面,超锌活性剂AK-1等锌量替代氧化锌,胶料的 F_L 有减小趋势,其中100%替代的情况下胶料的 F_L 降低16%左右;胶料的 F_{max} 也有

减小趋势,其中50%替代的情况下胶料的 F_{\max} 降低4%左右,100%替代的情况下降低13%左右。在硫化时间方面,无论配方体系是否无机填料存在,超锌活性剂AK-1等锌量替代氧化锌均能提高胶料的硫化速率,其中50%替代的情况下,含碳酸钙体系胶料的 t_{90} 缩短6%左右,不含碳酸钙体系胶料的 t_{90} 缩短18%左右。这可能是因为碳酸钙的加入降低了硫化体系的浓度,对硫化特性的影响幅度有差异。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.212	1.210	1.207	1.124	1.122
邵尔A型硬度/度	53	53	53	52	52
100%定伸应力/MPa	1.39	1.33	1.28	1.50	1.50
200%定伸应力/MPa	2.43	2.32	2.26	2.70	2.60
300%定伸应力/MPa	3.49	3.32	3.25	3.90	3.70
拉伸强度/MPa	8.0	8.1	7.7	8.4	8.0
拉伸伸长率/%	641	661	652	618	605
撕裂强度(直角形)/ (kN·m ⁻¹)	30	29	29	28	28
回弹值/%	9	9	9	11	11
30万次屈挠龟裂	未见 裂口	未见 裂口	未见 裂口	未见 裂口	未见 裂口

从表4可以看出,含和不含碳酸钙两种气密层配方体系中,超锌活性剂AK-1等锌量替代氧化锌,胶料的硬度、定伸应力、回弹值和耐屈挠性能基本相同或略有下降,但差别不大。其中100%替代情况下,硫化胶的100%,200%和300%定伸应力均略有下降,降幅在4%~7%;拉伸强度减小4%左右,基本满足性能标准公差。综上所述,超锌活性剂AK-1等锌量替代氧化锌可以满足气密层胶的综合物理性能要求。

2.3 气密性

1[#],2[#],3[#],4[#]和5[#]配方硫化胶的透气系数分别为 1.754×10^{-13} , 1.138×10^{-13} , 7.276×10^{-14} , 7.756×10^{-14} 和 $2.356 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

从以上数据可以看出,含碳酸钙的1[#]配方硫化胶相对于不含碳酸钙的4[#]配方硫化胶气密性有所下降,这是因为碳酸钙属于无机填料,虽然在原

理上能够在一定程度上增加气体渗透的路径,但由于填充量较大,BIIR在配方中的体积分数下降,从而导致保气性能减弱。此外,使用超锌活性剂AK-1等锌量替换氧化锌后硫化胶的气密性均有所提高,说明超锌活性剂AK-1能够有效提高气密层胶的气密性。

3 结论

采用超锌活性剂AK-1等锌量替代氧化锌分别用于含和不含碳酸钙两种半钢子午线轮胎气密层胶,研究胶料的硫化特性、综合物理性能和气密性。结果表明,超锌活性剂AK-1作为硫化剂用于BIIR气密层胶中可以提高胶料的硫化速率,硫化胶的硬度、撕裂强度、回弹值和耐屈挠性能变化不大,定伸应力和拉伸强度略有下降但基本满足性能标准公差,气密性显著提高。

参考文献:

- [1] 侍槟,崔健,程志敏,等. 不同比表面积氧化锌可控合成及其硫化活性[J]. 中国橡胶,2020(1):50-54.
- [2] 袁洪涛,王俊岭,单鹏. 纳米活性碳酸钙在巨型全钢工程子午线轮胎气密层中的应用[C]. 首届全国橡胶环保节能补强材料应用技术研讨会论文集. 北京:全国橡胶工业信息中心、全国橡胶工业信息中心橡胶助剂分中心、中国化工学会橡胶专业委员会,2010:260-264.
- [3] 王忠,王铎,李中选. 氯丁橡胶/丁基橡胶的成形工艺研究[J]. 陕西理工学院学报(自然科学版),2013(4):1-4.
- [4] 曹建. 不同结构氧化锌对CIIR/ENR共混胶的气体阻隔性能和力学性能的影响[J]. 广州化学,2014,39(2):53-56.
- [5] 郑昆,顾培霜,王铁伟,等. 改性碳酸钙在半钢子午线轮胎气密层中的应用[J]. 橡塑技术与装备,2014,40(23):18-20.
- [6] 冯鸣,王召栋,花曙太,等. 硫化活性剂AK-1在载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[C]. “万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会/全国橡胶工业信息中心,2018:325-327.
- [7] 蒋延华,宁卫明,杨占斌,等. 不同种类氧化锌对轮胎胎侧胶性能的影响[J]. 橡塑技术与装备,2020,46(23):20-24.
- [8] 崔贺成,程茹,刘豫皖,等. 改性氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技,2019,17(6):353-355.
- [9] 本刊编辑部. 科迈特低锌橡胶硫化活性剂通过新产品鉴定[J]. 橡胶科技,2019,17(3):172.
- [10] 翟俊学,都昌泽,翟晋亭,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.

收稿日期:2021-06-01

Application of Super Zinc Activator AK-1 in Inner Liner of Steel-belted Radial Tire

XUE Boyong, LIU Huaqiao, LI Hongwei, GU Peishuang, ZHU Jiashun

[TTA (Qingdao) Tire Technology Co., Ltd, Qingdao 266000, China]

Abstract: The application of super zinc activator AK-1 in the inner liner of steel-belted radial tire was studied. The results showed that super zinc activator AK-1 had excellent vulcanization activity and dispersion when being used in the inner liner compound of steel-belted radial tire. When the super zinc activator AK-1 was used to replace zinc oxide under the same zinc content, the vulcanization rate of the compound increased, the hardness, tear strength, resilience and flexural resistance of the vulcanizate changed little, the modulus and tensile strength decreased a little, and the air tightness was improved. The overall properties of the inner liner compound with AK-1 met the property requirements of the inner liner compound.

Key words: super zinc activator AK-1; indirect zinc oxide; steel-belted radial tire; inner liner; curing characteristic; physical property; air tightness

山东开元润丰:将废旧轮胎“吃干榨净”

日前,在山东省“十三五”绿色低碳循环发展成就展厅,山东开元润丰环保科技有限公司(简称山东开元润丰)展出了废旧轮胎裂解炭黑后处理、废旧轮胎裂解炭黑活化改性等多项回收技术,为橡胶行业绿色低碳发展提供了有效途径。

我国作为汽车大国,废旧轮胎的处理成为行业发展难题。加快废旧轮胎综合利用,不仅有助于减少污染、有效治理环境,还是节约资源的重要渠道。我国是橡胶消费大国,如果能将废旧轮胎资源化利用,可有效提高资源利用效率。

据山东省循环经济协会副会长兼秘书长张忠莲介绍,废旧轮胎如果非法扔弃或存放不当,易成为害虫的筑巢区和蚊子的滋生地,还可能传播疾病。此外,废旧轮胎容易起火,释放大量烟雾,其中含有一氧化碳、二氧化硫等有毒气体和少量多环芳烃,对公众健康和环境安全构成威胁。

山东开元润丰董事长冯志强表示,废旧轮胎中可回收的部分很多。从轮胎中抽出来的钢丝可以送至炼钢厂进行再生利用,炭黑可经过造粒用于制作透气塑胶跑道,将橡胶利用高温溶解后冷却蒸馏还可以获得燃料油,进而加工成汽油作为燃料使用,因此废旧轮胎中的很多物质都有再生

利用价值。

山东开元润丰是国内较早规范化从事废旧轮胎收集、热裂解处理及资源化循环再生利用业务的环保企业,具有年处理10万t废旧轮胎综合利用项目建设经营资质,一期投产年运营能力为6万t废旧轮胎热裂解处理生产线,成为国内较早符合环保、安全、节能等建设运行标准并实现工业连续化生产的废旧轮胎热裂解企业。

山东开元润丰采用专业工业热裂解废旧轮胎,处理设备具有低能耗、无废弃物、循环利用、高附加值等特点,实现了废物资源化回收利用,是典型的绿色环保业务。目前,公司已经申请取得16项专利,其中发明专利1项、实用新型专利15项。废旧轮胎裂解炭黑后处理、废旧轮胎裂解炭黑活化改性、废旧轮胎裂解燃气回收再利用等创新成果应用于生产经营过程,取得了良好的经济效益及环保效益。

冯志强表示,将废旧轮胎“吃干榨净”,这个场景源自连续化和自动化生产装备的应用以及工艺流程的创新。自动化进料、全密闭生产过程、连续产出全程无人工干预,以这样的方式热裂解,几乎实现了废旧轮胎100%再利用。

(摘自《中国化工报》,2021-08-10)