

高分散性氧化锌ZX-G905在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用

王延栋¹, 陈毅敏²

(1. 中国橡胶工业协会 橡胶助剂专业委员会, 北京 100107; 2. 北京万汇一方科技发展有限公司, 北京 100037)

摘要: 研究高分散性氧化锌ZX-G905在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明, 高分散性氧化锌ZX-G905的锌含量只有间接法氧化锌的50%, 以其等量替代间接法氧化锌用于胎面胶中, 胶料的硫化特性、物理性能和耐老化性能相当, 实际氧化锌用量减小, 环境污染减轻。

关键词: 高分散性氧化锌; 全钢子午线轮胎; 胎面胶; 减量

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2024)04-0228-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2024.04.0228



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌是轮胎胶料配方中的活性剂, 通过活化硫黄和促进剂形成锌盐络合物, 从而促进硫化反应, 但是并未改变硫链品种以及橡胶分子链结构^[1-3]。氧化锌的加入可以减少促进剂的用量, 提高胶料的硫化程度和硫化速度, 同时还能提高胶料的耐热性能^[4-5]。但氧化锌会对环境产生危害, 特别是对水和土壤造成污染^[6]。美国轮胎制造商对多种金属氧化物进行了测试, 以取代或减少氧化锌的使用, 但尚未找到更适合和更安全的替代品。

高分散性氧化锌ZX-G905(以下简称ZX-G905)是对氧化锌进行原位改性制得, 其反应活性高, 混炼分散性、加工性能和硫化效果好, 可提高橡胶制品的质量, 同时还能降低材料成本。

本工作研究ZX-G905在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用, 并与间接法氧化锌进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 间接法氧化锌, 国内某公司产品; ZX-G905, 福建中翔纳米科技有限公司产品。

作者简介: 王延栋(1985—), 男, 山东阳谷人, 中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会秘书长, 主要从事橡胶助剂的研究工作。

E-mail: zjzwh@cria.org.cn

1.2 试验配方

胎面胶配方(用量/份): NR 100, 炭黑N234 52, 氧化锌(变品种) 3.5, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂CBS 1, 其他 7。

1[#]和2[#]配方分别采用间接法氧化锌和ZX-G905。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; MV2000型门尼粘度仪和MDR3000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; AI-3000型橡胶拉伸试验机、GT-7011-D型疲劳试验机和回弹性测试仪, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; FT-1260型压缩生热试验机, 日本上岛制作所株式会社产品; TA-ARES-G2型动态粘弹谱分析仪, 美国TA公司产品; 401A型老化试验箱, 江都精艺橡胶机械有限公司产品; Nova NanoSEM 450型场发射扫描电子显微镜(SEM), 美国FEI公司产品; TGA/DSC1型热重分析(TG)仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品; Nicolet iS10型傅里叶变换红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用2段混炼工艺, 均在密炼机中进行。一段混炼初始温度为80℃, 转子转速为80 r·min⁻¹, 混炼工艺为: NR(30 s) → 加2/3炭黑、氧

化锌、硬脂酸和其他小料(110 ℃)→剩余1/3炭黑(125 ℃)→提压砑,清扫→排胶(155 ℃);二段混炼初始温度为60 ℃,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶(30 s)→加入硫黄和促进剂(70 ℃)→提压砑,清扫→排胶(105 ℃)→在开炼机上打三角包5次,过辊3次,下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌的作用机理

氧化锌最早用作无机补强剂,其用量高达100份,自1920年后才开始用作硫化活性剂,其用量为3~5份,在部分粘合胶中的用量达到8~10份。

氧化锌晶体是一种六方晶系的纤锌矿结构,其特点是由锌和氧原子的亚晶格相互连接形成,锌和氧原子各自呈六方紧密堆积排列,即氧原子以六方密堆的方式排列,锌原子填入半数的四面体空隙中,锌和氧离子的配位数均为4,每个锌原子周围都有4个氧原子^[7]。氧化锌的活化作用主要是在界面,只有表面的氧化锌可以发挥作用,而颗粒内部大量的锌离子仍存在于氧化锌晶格中,在实际使用过程中并未参与反应,这为减少氧化锌用量提供了理论依据^[8]。

氧化锌和硬脂酸或硬脂酸锌产生的羧酸盐与噻唑促进剂产生配位,再与硫黄反应生成活性硫化络合物。为找到氧化锌的替代品,E. M. JAMES等^[9]对金属氧化物进行了对比研究,其金属化合物的阳离子电负性在1.0~1.9之间,电负性在1.6~1.8之外的金属化合物不能获得最佳硫化性能,电负性是用来表征金属原子对电子的吸引力。电负性小于1.55的金属,硫进入离子键的亲电性减小,难以配位。相反,当金属的电负性大于1.85,如铁,较强的配位共价键能减少电荷分离,反过来会影响羧酸或胺类配体进入金属离子,降低硫化剂的溶解度,同时硫化剂的活性下降,从而导致硫化胶的性能下降。在符合要求的金属氧化物中,氧化铜和氧化铅因其具有毒性而被禁止使用,因而氧化锌在橡胶工业中得到广泛应用。

2.2 理化分析

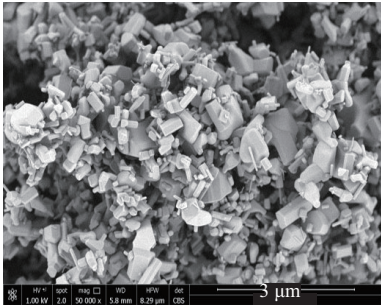
两种氧化锌的理化性质如表1所示。

表1 两种氧化锌的理化性质		
项 目	ZX-G905	间接法氧化锌
锌含量/%	50.4	99.7
铅含量/%	0.005	0.037
铜含量/%	0.000 3	0.000 2
锰含量/%	0.001 0	0.000 1
镉含量/%	0.001	
挥发物含量(105 ℃)/%	1.52	0.30

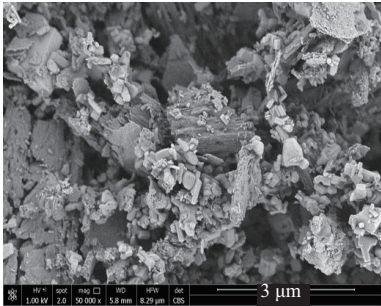
从表1可以看出,与间接法氧化锌相比,ZX-G905的锌含量减小50%,铅、铜、锰和镉的含量均较低,挥发分含量较高,这与产品在生产过程中采用湿法制造有关。锌锭本身含有锌、铅、镉,因此ZX-G905中含有微量重金属,如氧化铅、氧化镉,但重金属含量也较低。

2.3 SEM分析

两种氧化锌的SEM照片如图1所示。



(a) 间接法氧化锌



(b) ZX-G905

图1 两种氧化锌的SEM照片

从图1可以看出:间接法氧化锌多为类似冰糖状的不规则方形,也有少量的柱形和球形,有明显的团聚现象;ZX-G905少有团聚现象,具有三维网状结构,通过特殊的制备工艺将氧化锌吸附在无机填料上,使其在硫化过程中充分发挥每一个锌离子的活化作用。

2.4 TG分析

ZX-G905的TG曲线如图2所示。

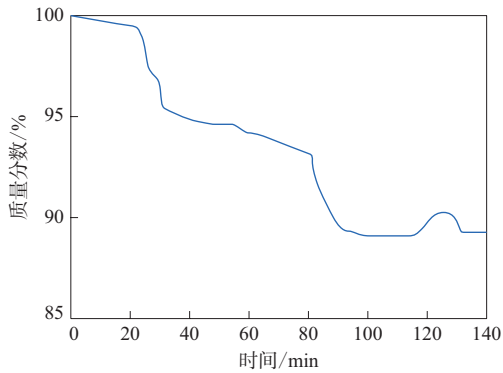
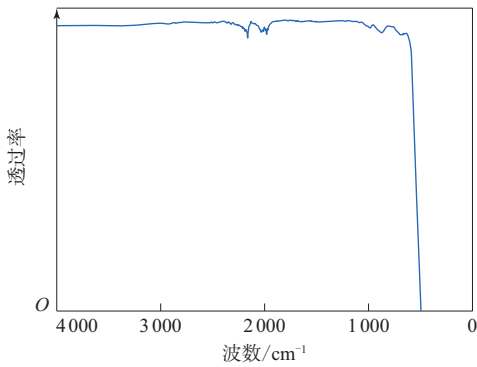


图2 ZX-G905的TG曲线

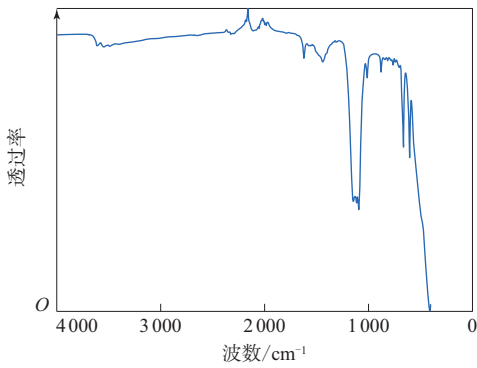
从图2可以看出,ZX-G905的有机物含量为6.92%,无机物含量为89.19%。

2.5 红外光谱分析

两种氧化锌的红外光谱如图3所示。



(a)间接法氧化锌



(b) ZX-G905

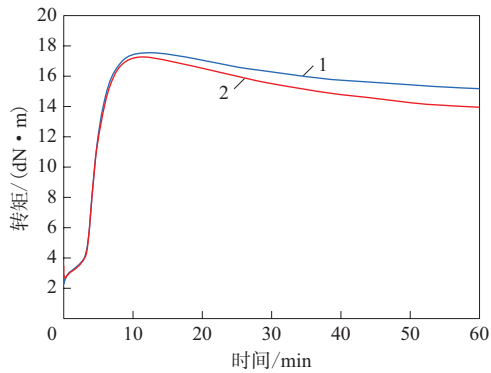
图3 两种氧化锌的红外光谱

从图3可以看出,间接法氧化锌没有明显的特征吸收峰;而ZX-G905含有有机物和硫酸钙。

2.6 硫化特性

胶料的硫化特性如图4和表2所示。

从图4和表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]



配方编号:1—1[#];2—2[#]。

图4 胶料的硫化曲线(150 °C)

表2 胶料的硫化特性

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	60	59
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	16.54	17.27
硫化仪数据(150 °C)		
F_L /(dN·m)	2.77	2.72
F_{max} /(dN·m)	17.63	17.28
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	14.86	14.56
t_{s1} /min	2.65	2.61
t_{10} /min	3.15	3.14
t_{30} /min	3.91	3.94
t_{60} /min	4.91	4.87
t_{90} /min	7.23	7.05
$R_{97}^{1)}$ /min	20.01	18.23

注:1) R_{97} 表示胶料过硫后转矩达到 F_{max} 的97%时所需时间。

配方胶料的门尼粘度、 t_5 和硫化仪数据基本相当。这是因为ZX-G905是通过原位改性制得,提高了氧化锌在NR中的分散性,即使其锌含量只有间接法氧化锌的一半,胶料仍能保持相当的交联密度和硫化速度。

2.7 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的硬度相同,定伸应力、拉伸强度和回弹值减小,压缩生热升高;热空气老化后2[#]配方硫化胶的定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率增大,说明氧化锌对多硫键起到了保护作用^[10]。

3 结论

ZX-G905是通过特殊的制备工艺将氧化锌吸附在硫酸钙等无机填料上,使其在硫化过程中充

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
邵尔A型硬度/度	60	60
100%定伸应力/MPa	2. 6	2. 3
200%定伸应力/MPa	7. 5	6. 4
300%定伸应力/MPa	14. 3	12. 2
拉伸强度/MPa	31. 4	28. 7
拉伸伸长率/%	591	608
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	111	130
回弹值/%	46. 5	44. 8
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	26. 4	28. 2
损耗因子最大值	0. 209	0. 224
100 ℃×72 h老化后		
100%定伸应力/MPa	3. 5	3. 3
200%定伸应力/MPa	9. 4	8. 5
300%定伸应力/MPa	15. 5	14. 3
拉伸强度/MPa	22. 9	21. 7
拉伸伸长率/%	440	456

注:1) 试验条件为冲程 4.45 mm, 负荷 1.0 MPa, 温度 55 ℃, 频率 10 Hz。硫化条件为150 ℃×30 min。

分发挥每一个锌离子的活化作用。ZX-G905的氧化锌含量只有间接法氧化锌的50%,在全钢子午线轮胎胎面胶中以其等量替代间接氧化锌,胶料的硫化特性、物理性能和耐老化性能相当,实际氧化锌用量减小,环境污染减轻。

参考文献:

[1] BENISKA J, DOGADKIN B. The influence of activators on the

vulcanization process (I): The influence of zinc oxide on the rate of combination of sulfur with rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1959, 32 (3) : 774-779.

[2] 任会明, 丁雨波, 白浩, 等. 间接法氧化锌在白炭黑胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2022, 42 (5) : 283-286.

[3] 刘翔, 王浩, 姜海波, 等. 低锌活性剂SA-1替代氧化锌在丁苯橡胶胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2023, 70 (3) : 201-205.

[4] MOORE C G, MULLINS L, SWIFT P M. Structural characterization of vulcanizates (Part I):Crosslinking efficiency of sulfur in unaccelerated natural rubber-sulfur systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1961, 15 (5) : 293-298.

[5] 李卫国, 李雯. 纳米氧化锌减量对不同胶种体系热老化性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2017, 38 (s2) : 63-68.

[6] XIA T, KOVOCHICH M, LIONG M, et al. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties[J]. ACS Nano, 2008, 10 (2) : 2121-2134.

[7] CHENNUPATI J, STEPHEN J P. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures[M]. Amsterdam:Elsevier Limited, 2006: 1-18.

[8] HEMANDEZ M, EZQUERRA T A, VERDEJO R, et al. Role of vulcanizing additives on the segmental dynamics of natural rubber[J]. Macromolecules, 2012, 45 (2) : 1070-1075.

[9] JAMES E M, BURAK E, FREDERICK R E. Science and technology of rubber[M]. San Diego, CA:Academic Press, 2005: 401-454.

[10] CHAPMAN A. The role of zinc in the vulcanisation of styrene butadiene rubbers[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2005, 58 (7-8) : 258-361.

收稿日期:2023-11-17

Application of Highly Dispersible Zinc Oxide ZX-G905 in Tread Compound of All-steel Radial Tires

WANG Yandong¹, CHEN Yimin²

(1. China Rubber Industry Association, Beijing 100107, China; 2. Beijing Wanhui Yifang Technology Development Co., Ltd, Beijing 100037, China)

Abstract: The application of highly dispersible zinc oxide ZX-G905 in the tread compound of all-steel radial tires was studied. The results showed that the zinc content of the highly dispersible zinc oxide ZX-G905 was only 50% of that of indirect zinc oxide. Replacing the indirect method zinc oxide with equal amount of ZX-G905 in the tread compound, the vulcanization characteristics, physical properties and aging resistance of the compound were equivalent, and the actual amount of zinc oxide could be reduced, and the environmental pollution decreased.

Key words: highly dispersible zinc oxide; all-steel radial tire; tread compound; decrement