

有机锌在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用

陈 慧

(常州市五洲化工有限公司,江苏 常州 213164)

摘要:介绍有机锌的作用机理,研究有机锌在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用,并与间接法氧化锌对比。结果表明:与间接法氧化锌相比,有机锌的锌和重金属质量分数小,密度小,比表面积大;与添加间接法氧化锌的气密层胶相比,添加有机锌的气密层胶的硫化特性、物理性能和耐热老化性能相当,气密性好。

关键词:有机锌;间接法氧化锌;气密层胶;全钢载重子午线轮胎;气密性

中图分类号:U463.341⁺3;TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)11-33-04

氧化锌作为橡胶活化剂,是橡胶工业重要的原材料之一,从20世纪20年代延用至今。在轮胎硫化过程中,氧化锌不仅能加快硫化速度,还有利于热传导,对胶料的硫化速率、交联键类型、交联密度和物理性能具有重要影响^[1-2]。目前常用的氧化锌生产工艺包括干法(包括间接法和直接法)和湿法,其中以间接法氧化锌综合性能最佳,生产工艺环保,应用最广泛。

研究表明,橡胶制品生产、使用和回收等环节中氧化锌过量释放,会对环境、动植物,尤其是对锌较为敏感的水生动植物造成不良影响^[3]。美国加利福尼亚州一项法案(SB1260)建议限制在轮胎中使用锌或者氧化锌,同时禁止销售锌含量超限的轮胎。限制锌含量将促进轮胎企业的配方设计技术及硫化活性剂生产企业的创新能力提高。

有机锌是一种低锌高活性硫化活性剂,主要替代间接法氧化锌用于橡胶工业中。有机锌的锌元素和重金属含量低,密度小(仅为间接法氧化锌的1/2),分散性好。

本工作研究有机锌在全钢子午线轮胎气密层胶中的应用,并与间接法氧化锌对比。

1 作用机理

氧化锌在橡胶中对多数促进剂有加强活性

作者简介:陈慧(1983—),女,江苏南通人,常州市五洲化工有限公司工程师,硕士,主要从事新型化学品在橡胶中的应用研究工作。

的作用。到目前为止,氧化锌的活化机理依然存在诸多争议,还没有统一的定论。主流理论认为,在橡胶硫化过程中,氧化锌与硬脂酸、硫黄、促进剂、橡胶大分子链以及相应的中间产物都发生反应,对化学交联键的形成速度、交联键类型和数量都有重要影响。

在橡胶配合体系中,有机配合剂能溶解于胶料中,而无机配合剂一般以分散状态存在于胶料中。因此认为,氧化锌与硬脂酸、硫黄、促进剂等的反应发生在氧化锌粒子表面。由于氧化锌对电子的亲合能大,吸附促进剂的能力强,在硬脂酸的作用下生成可溶于胶料的促进剂锌盐,并与胺或脂肪酸形成一种锌的络合物,使促进剂更加活泼。在此过程中,氧化锌粒子表面不断发生反应(氧化锌被消耗),粒径不断减小,直到胶料完全硫化。换言之,决定氧化锌的硫化活性与用量的两个重要因素是氧化锌的微观结构及其有效比表面积。间接法氧化锌的微观结构是实心粉末粒子,粒径较大,有效比表面积小,硫化活性低;纳米氧化锌及活性氧化锌为不规则多孔粉末粒子,粒径较小,易发生团聚现象,有效比表面积也较小,在胶料中极不容易分散,从而导致硫化活性低,形成的交联结构不均匀;有机锌的微观结构为氧化锌纳米阵列,其包覆生长于流动性优良的松弛层网状金属-有机分子框架中(核壳结构),从而形成更大的有效比表面积,且锌原子大多暴露于结构表面,硫化活性大大提升。

假设某胶料配方中氧化锌或有机锌用量为4份,在硫化体系中氧化锌与硬脂酸、硫黄、促进剂反应的转化量分别为0.2,0.6,0.1份,总转化率约为25%;有机锌的转化率约为氧化锌的2倍。因此低锌含量的有机锌等量替代间接法氧化锌的胶料能表现出一致甚至更优异的性能。氧化锌/有机锌在硫化体系中的转化示意图1。

普通氧化锌和有机锌的扫描透射电子显微镜

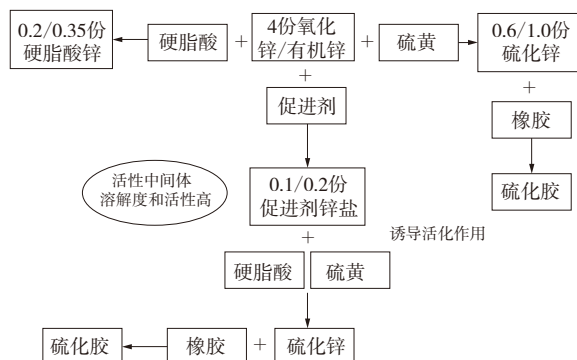


图1 氧化锌/有机锌在硫化体系中的转化示意

(SEM)照片见图2。从图2可以看出:间接法氧化锌为不规则多孔粉末粒子,粒径较小;有机锌比表面积大,呈核壳结构。

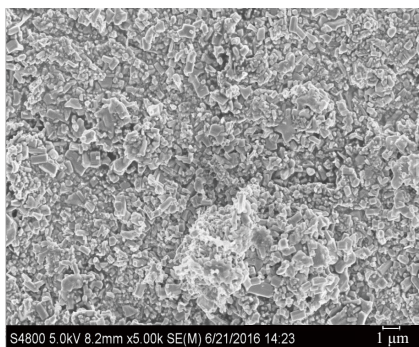
2 实验

2.1 主要原材料

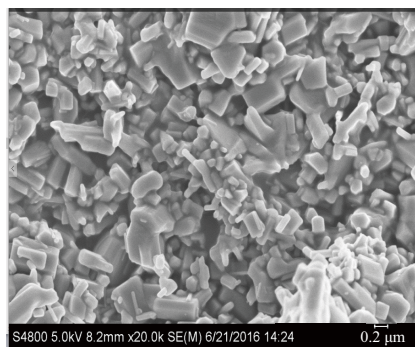
溴化丁基橡胶(BIIR),牌号2030,加拿大宝兰山公司产品;炭黑N660,美国卡博特公司产品;有机锌,江苏爱特恩高分子材料有限公司产品;硬脂酸,江苏双马化工有限公司产品;氧化镁,河北镁神科技有限公司产品;间接法氧化锌,上海京华化工有限公司产品;芳烃油,中国石化齐鲁石化公司产品;烃类树脂混合物和低软化点辛基酚醛增粘树脂,美国圣莱科特公司产品;不溶性硫黄(IS-7020),美国富莱克斯公司产品;促进剂M,山东尚舜化工有限公司产品。

2.2 配方

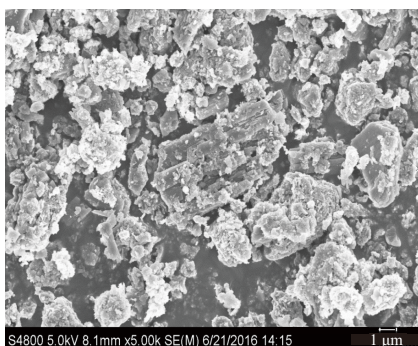
1[#]配方:BIIR 100,炭黑N660 60,间接法氧化锌 4,硬脂酸 2,氧化镁 2,芳烃油 10,



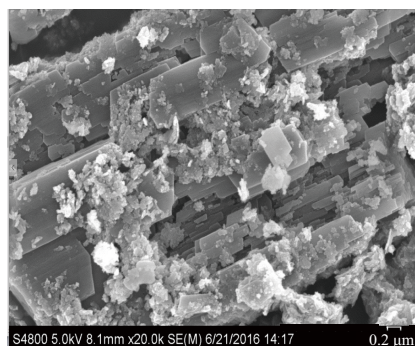
(a) 间接法氧化锌颗粒形貌1



(b) 间接法氧化锌颗粒形貌2



(c) 有机锌颗粒形貌1



(d) 有机锌颗粒形貌2

图2 间接法氧化锌与有机锌颗粒的SEM照片

烃类树脂混合物 9,低软化点辛基酚醛增粘树脂 4,不溶性硫黄 0.65,促进剂M 1.5。

2[#]配方:除用4份有机锌等量替代间接法氧化锌以外,其他组分和用量与1[#]配方相同。

2.3 主要设备和仪器

1.7 L密炼机,捷克Buzuluk公司产品;MDR2000型无转子流变仪,美国阿尔法科技有限公司产品;50 t四柱平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;LX-A型橡胶邵氏硬度计,扬州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。

2.4 试样制备

胶料在1.7 L密炼机中分两段混炼,一段混炼转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→炭黑和部分小料→压压砣^{50s}→提压砣→清扫→压压砣^{50s}→提压砣→压压砣^{50s}→提压砣→压压砣^{30s}→排胶(150℃);二段混炼转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶和其余小料→压压砣^{40s}→提压砣→压压砣^{50s}→提压砣→压压砣^{30s}→提压砣→压压砣^{30s}→排胶(150℃)。混炼胶停放24 h后在平板硫化机上硫化。

2.5 性能测试

2.5.1 气密性

根据ISO 2782《硫化橡胶或热塑性橡胶 透气性的测定》自制自动化气密性测试仪进行气体阻隔性能测试,采用氮气作为测试气体,测试压力为0.57 MPa,测试温度为40℃。试样为8 cm直径圆形薄片。试验前用乙醇清洗试样表面,然后将试样放入干燥器干燥24 h。气密性测试原理为保持薄膜两侧压差恒定,检测单位时间透过气体的体积,透气系数(P)计算公式如下:

$$P = \frac{v \cdot h}{s \cdot t \cdot p}$$

式中,v为气体透过量,m³;h为试样厚度(取5个点厚度的平均值),m;s为试样透过气体的面积,m²;t为气体透过时间,s;p为试样两面压差,Pa。测试过程采取自动控制,根据公式将测试数据进行Visual Basic程序处理,计算得出P。

2.5.2 其他性能

胶料其他性能均按照相应国家标准测试。

3 结果与讨论

3.1 理化性能

有机锌和间接法氧化锌的理化性能见表1。从表1可以看出,与间接法氧化锌相比,有机锌的锌和重金属质量分数小,密度小,比表面积大。

表1 有机锌和间接法氧化锌的理化性能

项 目	间接法氧化锌	有机锌
锌质量分数×10 ²	80	45±3
铅质量分数×10 ⁶	≤370	≤300
锰质量分数×10 ⁶	≤3	≤1
铜质量分数×10 ⁶	≤7	≤3
密度/(Mg·m ⁻³)	5.2~5.6	3.0±0.2
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	4~8	45~65

3.2 硫化特性

有机锌和间接法氧化锌胶料的硫化特性见表2。从表2可以看出,与添加间接法氧化锌的胶料相比,添加有机锌的胶料硫化特性相当。

表2 胶料的硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
硫化活性剂	间接法氧化锌	有机锌
硫化特性(151℃)		
F _L /(dN·m)	1.83	1.78
F _{max} /(dN·m)	6.22	6.33
F _{max} -F _L /(dN·m)	4.79	4.55
t ₁₀ /min	4.22	4.25
t ₅₀ /min	11.29	10.53
t ₉₀ /min	23.53	22.94

3.3 物理性能

有机锌和间接法氧化锌胶料的物理性能见表3。从表3可以看出,与添加间接法氧化锌的胶料相比,添加有机锌的胶料物理性能和耐热老化性能相当。

3.4 气密性

有机锌和间接法氧化锌胶料的气密性见表4。从表4可以看出,与添加间接法氧化锌的胶料相比,添加有机锌的胶料老化前后透气系数都较小,说明有机锌有利于提高气密层胶的气密性。

4 结论

(1)与间接法氧化锌相比,有机锌的锌和重金

表3 胶料的物理性能

项 目	1#配方	2#配方
硫化活性剂	间接法氧化锌	有机锌
硫化胶性能 (151 ℃×40 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.156	1.153
邵尔A型硬度/度	59	59
100%定伸应力/MPa	1.64	1.54
300%定伸应力/MPa	3.90	3.80
拉伸强度/MPa	8.96	9.10
拉伸伸长率/%	794	802
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	38
回弹值/%	9.0	9.2
100 ℃×72 h老化后		
邵尔A型硬度/度	63	61
100%定伸应力/MPa	1.78	1.76
300%定伸应力/MPa	4.25	4.28
拉伸强度/MPa	8.93	9.16
拉伸伸长率/%	771	764
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	39
回弹值/%	9.0	9.2

属质量分数小,密度小,比表面积大。
(2)与添加间接法氧化锌气密层胶相比,添加有机锌气密层胶的硫化特性、物理性能和耐热老

表4 胶料的气密性

项 目	1#配方	2#配方
老化前		
$P \times 10^{17}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	1.517 9	1.516 0
相关系数	0.999 54	0.999 94
老化后		
$P \times 10^{17}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	1.463 3	1.436 0
相关系数	0.999 89	0.998 52

化性能基本相当,气密性好。
总之,有机锌是间接法氧化锌的理想替代品。有机锌在保持胶料性能的前提下,其低锌和低重金属含量的环保性将给全球轮胎及橡胶工业带来极大益处。

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):68-70.
[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]. International Rubber Conference 2004. Beijing:2004:504-509.

收稿日期:2017-04-16

Application of Organic Zinc in Inner Liner Compound of Truck and Bus Radial Tire

CHEN Hui

(Changzhou Wuzhou Chemical Co., Ltd, Changzhou 213164, China)

Abstract: This paper introduced the functional mechanism of organic zinc in rubber material, and presented the study on the application of organic zinc in the inner liner compound of truck and bus radial tire with comparison to indirect zinc oxide. The results showed that compared with indirect zinc oxide, the zinc content and heavy metal content in the organic zinc were lower, the density of organic zinc was smaller, and the specific surface area was larger. Compared with the indirect zinc oxide filled inner liner compound, the curing characteristics, physical properties and heat aging resistance of organic zinc filled inner liner compound were similar, and the air tightness was good.
Key words: organic zinc; indirect method zinc oxide; inner liner compound; truck and bus radial tire; air tightness

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿