

纳米氧化锌对 NR 胶料性能的影响

陈永周

(鹤壁环燕轮胎有限责任公司,河南 浚县 456250)

摘要:研究纳米氧化锌等量或减量替代间接法氧化锌对 NR 胶料性能的影响。结果表明,当纳米氧化锌等量或减量 30%替代间接法氧化锌应用时,胶料的焦烧时间和正硫化时间延长,抗硫化返原性能提高,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度增大;当纳米氧化锌减量 60%~80%使用时,胶料的抗硫化返原性能下降,硫化胶的拉伸伸长率和撕裂强度增大。

关键词:纳米氧化锌;间接法氧化锌;NR;抗硫化返原性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ332.6 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)07-0404-03

随着纳米科技的发展,纳米材料已经广泛应用于各个领域。由于纳米材料的粒径小、比表面积大、处于表面无序排列的原子数高达 15%~50%,并且在同一纳米粒子内还存在各种缺陷,甚至有不同亚稳相存在,这种特殊结构赋予它许多优异的特性,如表面效应、体积效应、尺寸效应及高比热容等^[1]。由山西丰海纳米科技有限公司生产的纳米氧化锌已经过表面改性处理,克服了纳米氧化锌易发生自聚、在胶料中不易分散的技术难题。本工作研究了纳米氧化锌等量或减量替代普通氧化锌对 NR 胶料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR,1# 标准胶,云南农垦供销公司产品;纳米氧化锌,淡黄色粉末状,无味、无毒、质地细腻,难溶于水,易溶于酸、碱和氯化铵,山西丰海纳米科技有限公司产品;间接法氧化锌,焦作市锌品厂产品;其它材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

试验配方见表 1。

1.3 试验仪器与设备

XK-160 型开炼机,广东湛江橡胶机械厂产品;45 t 平板硫化机,河南新乡橡塑机械厂产品;M200 型门尼粘度仪、R100E 型硫化仪和 F2000E

表 1 试验配方特征 份

组 分	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
间接法氧化锌	5	0	0	0	0
纳米氧化锌	0	5	3.5	2	1

注:其它组分为 NR 100,硬脂酸 2,促进剂 CZ 1,硫黄 2.5,炭黑 N330 30。

型电子拉力机,北京市友深电子仪器有限公司产品;ST-CN 型热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上进行混炼,加料顺序为生胶→小料→炭黑→促进剂、硫黄→薄通 3 次后放宽辊距下片备用。

试样在平板硫化机上硫化。

1.5 性能测试

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 理化分析

纳米氧化锌的理化分析结果见表 2。
从表 2 可以看出,纳米氧化锌的各项理化分析结果均符合指标要求。

2.2 硫化特性

纳米氧化锌对 NR 胶料硫化特性的影响见表 3。
从表 3 可以看出,当纳米氧化锌等量或减量 30%~60%替代间接法氧化锌时,胶料的焦烧时间和正硫化时间延长。这是由于纳米氧化锌的粒径减小、比表面积增大,对促进剂 CZ 的吸附作用

作者简介:陈永周(1976-),男,河南安阳人,鹤壁环燕轮胎有限责任公司助理工程师,主要从事配方设计和工艺管理工作。

表 2 纳米氧化锌的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
氧化锌质量分数×10 ²	97.6	95~98
水分质量分数×10 ²	0.14	≤0.7
水溶物质量分数×10 ²	0.35	≤0.5
灼烧减量/%	2.10	1~4
盐酸不溶物质量分数×10 ²	0.012	≤0.02
氧化铅质量分数×10 ²	0.003	≤0.01
氧化锰质量分数×10 ²	0.000 3	≤0.001
氧化铜质量分数×10 ²	0.000 7	≤0.001
45 μm 筛余物质量分数×10 ²	0	≤0.1
比表面积 ²⁾ /(m ² ·g ⁻¹)	70.192 6	≥45.0
粒径 ²⁾ /nm	10~20	

注：1)山西丰海纳米科技有限公司标准 Q/FH 01-001—2002。2)委托中国科学院山西煤炭化学研究所进行测试。比表面积采用美国麦克公司 ASAP2000 型物理吸附仪、按 BET 容量法测定；粒径采用超声波振荡 30 min 后利用 H-600 型透射电子显微镜观察而得到(加速电压为 75 kV,放大 10 万倍)。

表 3 纳米氧化锌对 NR 胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度(120 ℃)	26.3	28.4	30.0	25.9	26.3
门尼焦烧(120 ℃)/min					
<i>t</i> ₅	28.72	30.48	31.73	29.20	28.62
<i>t</i> ₃₅	32.67	35.60	36.58	34.42	33.40
Δ <i>t</i> ₃₀	3.95	5.12	4.85	5.22	4.78
143 ℃硫化仪数据					
<i>M</i> _L /(N·m)	0.46	0.45	0.46	0.41	0.38
<i>M</i> _H /(N·m)	2.73	2.74	2.68	2.54	2.25
<i>t</i> _{s1} /min	5.63	6.42	6.48	6.48	6.25
<i>t</i> ₁₀ /min	6.35	7.30	7.32	7.23	6.78
<i>t</i> ₅₀ /min	8.13	9.68	9.55	9.35	8.65
<i>t</i> ₉₀ /min	11.63	14.28	13.52	12.88	10.72
<i>V</i> _c ¹⁾ /min ⁻¹	16.67	12.72	14.20	15.63	22.37
163 ℃硫化仪数据					
<i>M</i> _L /(N·m)	0.38	0.42	0.45	0.40	0.39
<i>M</i> _H /(N·m)	2.54	2.65	2.49	2.44	2.19
<i>t</i> _{s1} /min	1.80	1.80	1.92	1.95	1.90
<i>t</i> ₁₀ /min	2.13	2.22	2.27	2.32	2.18
<i>t</i> ₅₀ /min	2.85	3.16	3.18	3.20	3.03
<i>t</i> ₉₀ /min	3.63	4.28	4.23	4.12	3.65
<i>V</i> _c ¹⁾ /min ⁻¹	54.64	40.32	43.29	46.08	57.14
<i>R</i> ²⁾ /%	18.05	14.80	16.17	28.40	47.2

注：1)硫化速率 $V_c=100/(t_{90}-t_{s1})$ ；2)硫化返原率 $R=(M_H-M_{30})/(M_H-M_L)\times 100\%$, M_{30} 为硫化 30 min 时的转矩。增强的缘故。当纳米氧化锌减量 80% 使用时,胶料的焦烧时间缩短,硫化速率增大。

从表 3 还可知,采用纳米氧化锌等量或减量 30% 替代间接法氧化锌,NR 胶料的抗硫化返原

性能提高。随着纳米氧化锌用量的减小,胶料的抗硫化返原性能下降。这是由于在硫化过程中,氧化锌与促进剂、硫黄、脂肪酸等形成一种锌盐复合体系,硫化胶在锌盐复合体系和热作用下发生两种主要反应^[2]:第 1 种反应使交联键中的多硫键减少,单硫键增多;第 2 种反应使交联键中的多硫键遭到破坏,主链发生改性。如果第 1 种反应占优势,在硫化曲线上即表现为达到最大转矩后,随着硫化时间的延长转矩下降缓慢,否则转矩下降较快。纳米氧化锌等量或减量 30% 替代间接法氧化锌加入 NR 胶料中,在硫化后期有利于第 1 种反应的发生,形成更多的单硫键,而单硫键的键能高,不易断裂,具有较好的热稳定性,表现为胶料具有良好的抗硫化返原性能。当纳米氧化锌减量 60%~80% 替代间接法氧化锌应用时,因形成了较多的多硫键,胶料的抗硫化返原性能下降。

2.3 物理性能

纳米氧化锌对 NR 硫化胶物理性能的影响见表 4。

从表 4 可以看出,在相同硫化条件下,当纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌时,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300% 定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率和撕裂强度减小;纳米氧化锌减量 30% 使用时,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,而拉断伸长率减小;纳米氧化锌减量 60% 使用时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大;纳米氧化锌减量 80% 使用时,硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度增大,邵尔 A 型硬度和 300% 定伸应力明显减小。

从表 4 还可以看出,当硫化时间由 20 min 延长至 60 min 时,采用间接法氧化锌或纳米氧化锌的硫化胶除撕裂强度外,其它各项性能均有不同程度的下降。当纳米氧化锌等量或减量 30% 替代间接法氧化锌应用时,其性能下降率呈减小趋势,说明胶料的抗硫化返原性能提高;纳米氧化锌减量 80% 使用时,其性能下降率增大,说明胶料的抗硫化返原性能下降,这与前面用硫化仪测定的硫化返原率结果相一致。

经 100 ℃×24 h 和 100 ℃×48 h 老化后,纳米氧化锌等量或减量 30%~60% 使用时,硫化胶各项物理性能均与间接法氧化锌硫化胶基本相当。

表 4 纳米氧化锌对 NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配 方 编 号									
	1#		2#		3#		4#		5#	
硫化时间(143℃)/min	20	60	20	60	20	60	20	60	20	60
邵尔 A 型硬度/度	60	57	61	59	61	59	60	59	52	47
300%定伸应力/MPa	11.7	10.2	12.9	11.8	12.7	11.4	11.8	9.7	7.5	5.2
拉伸强度/MPa	30.8	25.6	31.0	26.1	31.2	27.1	31.9	28.6	30.5	20.2
拉断伸长率/%	550	522	545	500	530	510	560	550	640	605
拉断永久变形/%	33	20	30	24	32	22	35	24	32	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59.0		53.6		61.2		63.2		64.1	
100℃×24 h 热空气老化后										
邵尔 A 型硬度/度	63		62		63		61		56	
300%定伸应力/MPa	16.1		15.9		15.7		15.1		10.2	
拉伸强度/MPa	27.2		27.5		27.6		27.9		24.8	
拉断伸长率/%	450		455		435		450		530	
拉断永久变形/%	23		16		20		22		24	
100℃×48 h 热空气老化后										
邵尔 A 型硬度/度	63		65		64		62		53	
300%定伸应力/MPa	17.2		17.7		15.8		16.0			
拉伸强度/MPa	20.6		20.9		20.4		21.3		8.7	
拉断伸长率/%	332		345		350		370		275	
拉断永久变形/%	9		12		16		14		6	

3 结 论

(1)纳米氧化锌等量或减量 30%~60%替代间接法氧化锌时,胶料的焦烧时间和正硫化时间延长;纳米氧化锌减量 80%使用时,胶料的焦烧时间缩短,硫化速率增大。

(2)纳米氧化锌等量或减量 30%替代间接法氧化锌,胶料抗硫化返原性能提高;纳米氧化锌减量 60%~80%使用,胶料抗硫化返原性能下降。

(3)纳米氧化锌等量或减量 30%替代间接法氧化锌时,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应

力和拉伸强度增大;纳米氧化锌减量 60%~80%使用时,硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度增大。

(4)经热空气老化后,纳米氧化锌等量或减量 30%~60%使用时,硫化胶的各项物理性能均与间接法氧化锌硫化胶基本相当。

参考文献:

[1] 吕百龄. 纳米材料在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2003,1(1):13.
[2] 徐文总,马德柱,梁 俐. 纳米 ZnO 对天然橡胶交联反应和热稳定性的影响[J]. 应用化学,2002,19(12),1 186-1 187.

收稿日期:2004-02-06

Effect of nano-zinc oxide on properties of NR compound

CHEN Yong-zhou

(Hebi Huanyan Tire Co.,Ltd,Xun country 456250,China)

Abstract: The effect of nano-zinc oxide on the properties of NR compound was investigated. The results showed that the scorch time and optimum cure time of NR compound extended and its anti-reversion improved, and Shore A hardness, tensile strength and modulus at 300% of vulcanizate increased by using nano-zinc oxide instead of indirect zinc oxide by equal weight or 30% reduced weight; and the anti-reversion of compound deteriorated, and the tensile strength and tear strength increased by using 60%~80% reduced nano-zinc oxide.

Keywords: nano-zinc oxide; indirect zinc oxide; NR; anti-reversion