

湿法氧化锌种类和用量对天然橡胶性能的影响

翟俊学,袁兆奎,李 想,都昌泽,李刚臣,肖建斌,赵树高

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究湿法氧化锌种类和用量对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:与添加普通氧化锌的胶料相比,对于未填充炭黑NR体系,减半用量的湿法氧化锌混炼胶的焦烧时间和 t_{90} 较短, $F_{\max}$ 较大;硫化胶的定伸应力、拉伸强度和剪切模量(G')较大,拉断伸长率、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)较小。对于填充炭黑NR体系,减半用量的湿法氧化锌混炼胶的门尼粘度、 G' 和 G'' 较大, $\tan\delta$ 较小,焦烧时间和 t_{90} 较短, $F_{\max}$ 较大;硫化胶的密度稍低,硬度和定伸应力较大,耐老化性能较好,玻璃化温度较低, $\tan\delta$ 较小,其他物理性能变化不大。湿法氧化锌FF的性能优于湿法氧化锌HR。

关键词:湿法氧化锌;种类;用量;天然橡胶;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺.7;TQ332

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)01-0034-07

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.01.0034



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌通常用作橡胶的硫黄硫化活性剂^[1-3]、化学发泡活性剂、补强剂^[4]和增白剂等,是大多数橡胶配方中必不可少的助剂。氧化锌在天然橡胶(NR)硫黄硫化体系配方中的5份传统用量,是基于普通氧化锌能够对NR的硫化起到充分活化作用^[5];但考虑到橡胶原材料的更新换代、生产成本及户外用橡胶中氧化锌可能的污染作用,有必要在实际生产配方中重新确定氧化锌的最佳用量^[6-9]。

不同结构和粒径的氧化锌具有不同的活化作用,因此可以用粒径更小、活性更大的氧化锌来减量替代普通氧化锌。目前对纳米氧化锌^[1,4,10-12]和活性氧化锌在橡胶中的应用研究较多。湿法氧化锌具有高比表面积、高分散性、高化学活性和低重金属含量等优点,可减半替代间接法氧化锌,具有密炼时分散快、分散度高、物理性能和耐老化性能好、成本低的优点。

本工作针对2种经硫酸溶解锌锭,氢氧化钠反应沉淀、过滤、洗涤等工艺制成的湿法氧化锌,考察其与NR分子链的相互作用、对硫黄硫化的活化作用及其减半用量对炭黑填充前后的混炼胶和硫化胶各项物理性能的影响。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51773104,51373085)

作者简介:翟俊学(1976—),男,山东章丘人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事高分子材料结构与性能的研究以及高性能橡胶/弹性体的开发和应用等工作。

E-mail:zhaijunxue@qust.edu.cn

1 实验

1.1 主要原材料

NR,国产一级标准胶SCR5,海南农垦集团有限公司产品。2种湿法氧化锌分别为造粒Active free flowing(简称湿法氧化锌FF,氧化锌质量分数不小于0.94、BET比表面积为40~50 m²·g⁻¹),比利时Silox s. a.公司产品;粉末HR30(简称湿法氧化锌HR,氧化锌质量分数不小于0.94、BET比表面积为30 m²·g⁻¹),贝美化工(青岛)有限公司产品。

1.2 配方

NR 100,炭黑N330 变量(0或35),氧化锌变量(湿法氧化锌FF和HR为2.5,普通氧化锌为5),硬脂酸 2,硫黄 2.25,促进剂TBBS 1。

1.3 主要设备和仪器

Haake Rheomix 3000OS型转矩硫化仪,德国Haake公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XLB-D600×600型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;MDR-2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度试验机,美国阿尔法科技有限公司产品;RPA elite型橡胶加工分析仪,美国TA公司产品;邵尔A型硬度计、AI-3000型橡胶拉伸试验机、GT-7042-RE型冲击回弹性试验机和RH-2000型压缩生热试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;DTC-300型导热系数测定仪、DMTS EPLEXOR 500N型动态机械热

分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

密炼采用Haake转矩硫化仪,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为 60°C 。混炼工艺为:生胶→促进剂和活性剂→炭黑→提压砑、清扫→排胶,胶料在开炼机上包辊加硫黄、薄通3次后下片,停放不短于8 h;采用无转子硫化仪按照 $143^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 测试硫化参数;根据各自 t_{90} 进行硫化,制备不同测试样品。

1.5 性能测试

橡胶加工分析仪RPA试验应变扫描条件:应变 $2.8\% \sim 100\%$,温度 60°C ,频率 1 Hz ;温度扫描条件:应变 1% ,温度 $60 \sim 120^\circ\text{C}$,频率 1 Hz 。

DMA动态力学性能按照GB/T 9870.1—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定 第1部分:通则》进行测试。测试条件:动态应变 0.1% ,频率 10 Hz ,温度 $-80 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

热导率测试温度为 60°C ,采用护板法进行测试。

其他性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

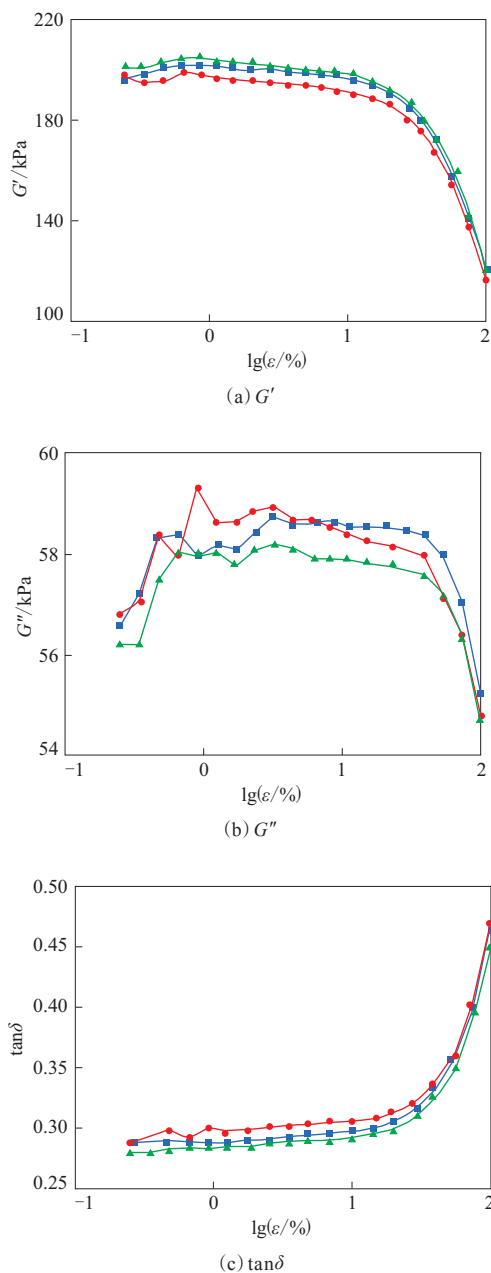
2.1 NR无炭黑胶料

2.1.1 RPA应变扫描

NR无炭黑混炼胶和硫化胶的RPA应变(ε)扫描曲线分别如图1和2所示。其中 G' 为剪切模量, G'' 为损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。对于未加炭黑的胶料,当氧化锌含量较小时,混炼胶的动态力学性能主要与氧化锌-橡胶分子链之间的相互作用有关,而硫化胶的动态力学性能取决于橡胶交联网络。

从图1可以看出,使用3种氧化锌的NR无炭黑混炼胶的 G'' 和 $\tan\delta$ 从大到小的顺序为湿法氧化锌FF、普通氧化锌、湿法氧化锌HR,而 G' 的大小顺序与此相反。这说明加入2.5份湿法氧化锌FF时,氧化锌-橡胶分子链相互作用较弱。

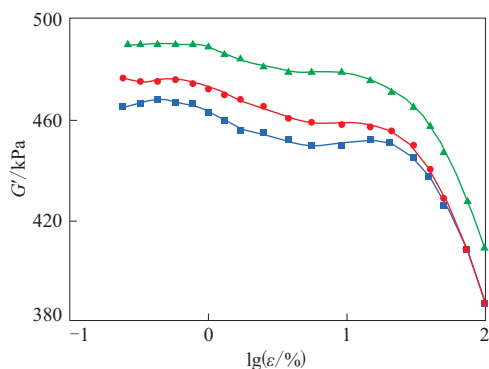
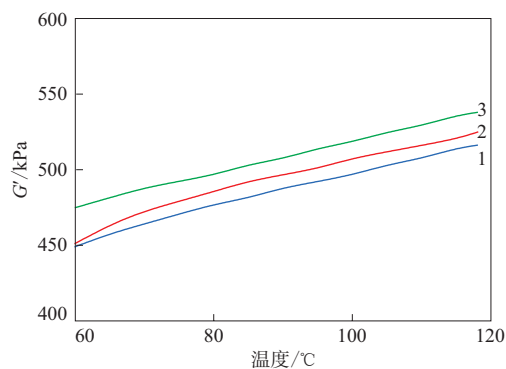
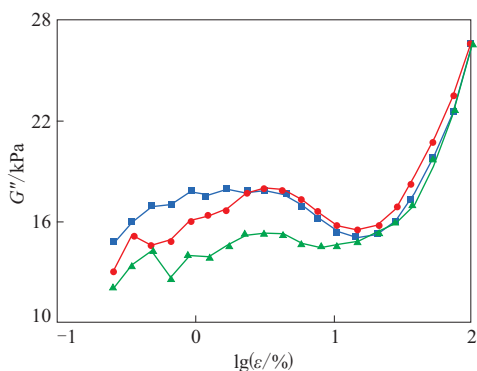
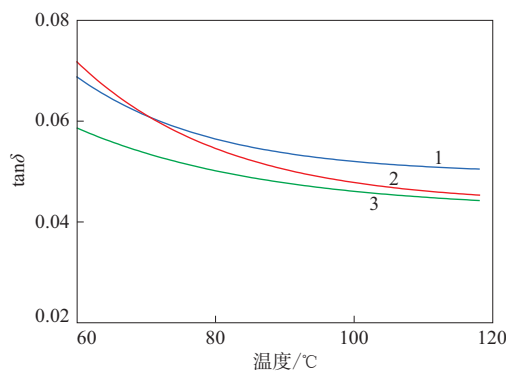
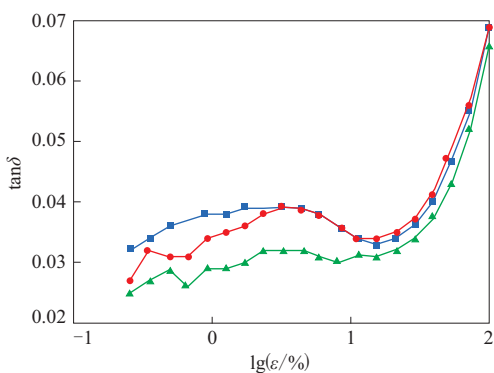
由图2可见,使用3种氧化锌的NR无炭黑硫化胶的 G' 从大到小的顺序为湿法氧化锌HR、湿法氧化锌FF、普通氧化锌,而 G'' 和 $\tan\delta$ 的大小顺序与此相反。这说明减半用量的湿法氧化锌FF对NR无炭黑胶料硫化反应的活化作用比普通氧化锌高,



■—普通氧化锌;●—湿法氧化锌FF;▲—湿法氧化锌HR。

图1 NR无炭黑混炼胶的RPA应变扫描曲线

交联密度大,硫化后胶料的 G' 超过添加普通氧化锌的胶料;减半用量的湿法氧化锌HR活化作用最高,胶料 G' 最大,且其高应变区域 G' (100%)远大于普通氧化锌,说明湿法氧化锌HR与NR无炭黑的硫化体系发生更加稳定的化学结合,而添加湿法氧化锌FF胶料的高应变 G' 与添加普通氧化锌的胶料接近,表明湿法氧化锌FF的活化倾向于来自能够被高应变破坏的物理吸附。

(a) G' (a) G' (b) G'' (b) $\tan\delta$ (c) $\tan\delta$

注同图1。

图2 NR无炭黑硫化胶的RPA应变扫描曲线

2.1.2 RPA温度扫描

NR无炭黑硫化胶的RPA温度扫描曲线如图3所示。

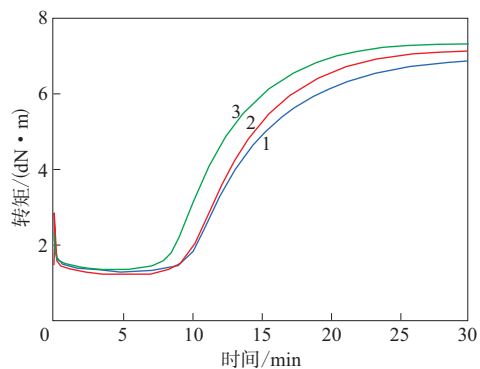
从图3可以看出,减半用量的2种湿法氧化锌HR和FF对NR具有较好的补强效果, G' 较大、 $\tan\delta$ 较小。

2.1.3 硫化特性

NR无炭黑混炼胶的硫化特性曲线见图4。

1—普通氧化锌;2—湿法氧化锌FF;3—湿法氧化锌HR。

图3 NR无炭黑硫化胶的RPA温度扫描曲线



注同图3。

图4 NR无炭黑混炼胶的硫化特性曲线

从图4可以看出:普通氧化锌胶料的硫化时间最长、 $F_{\max}$ 最小;添加湿法氧化锌HR胶料的硫化时间最短、 $F_{\max}$ 最大;添加湿法氧化锌FF的胶料居中。这同样表明减半用量的2种湿法氧化锌比普通氧化锌的活化效率更高,硫化胶的交联密度更大。表1中的各项硫化参数进一步证明了2种湿法氧化锌的高活化效率。

表1 NR无炭黑混炼胶硫化仪数据(143 °C)

项 目	普通氧化锌	湿法氧化锌	
		FF	HR
$F_L/(dN \cdot m)$	1.25	1.20	1.33
$F_{max}/(dN \cdot m)$	6.87	7.13	7.32
t_{s1}/min	10.65	10.41	9.20
t_{s2}/min	11.94	11.63	10.28
t_{10}/min	10.04	9.82	8.69
t_{90}/min	21.09	19.77	18.24

2.1.4 物理性能

NR无炭黑硫化胶的应力-应变曲线如图5所示,物理性能参数如表2所示。

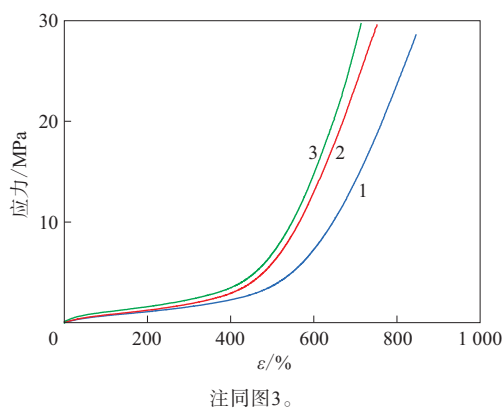


图5 NR无炭黑硫化胶的应力-应变曲线

表2 NR无炭黑硫化胶的物理性能

项 目	普通氧化锌	湿法氧化锌	
		FF	HR
邵尔A型硬度/度	41	41	41
100%定伸应力/MPa	0.74	0.86	1.11
200%定伸应力/MPa	1.13	1.32	1.63
300%定伸应力/MPa	1.62	1.89	2.35
拉伸强度/MPa	28.60	29.86	29.92
拉伸伸长率/%	846	752	714
拉伸永久变形/%	15	20	15

从图5和表2可以看出,与添加普通氧化锌的NR无炭黑胶料相比,添加减半用量的湿法氧化锌HR和FF的胶料具有较高的定伸应力和拉伸强度,硬度相同,拉伸伸长率减小。这说明2种湿法氧化锌对NR硫化反应具有较好的活化作用及补强效果。

2.2 NR炭黑胶料

2.2.1 RPA应变扫描

NR炭黑混炼胶和硫化胶的RPA应变扫描曲线分别如图6和7所示。

从图6可以看出,使用3种氧化锌的NR炭黑混

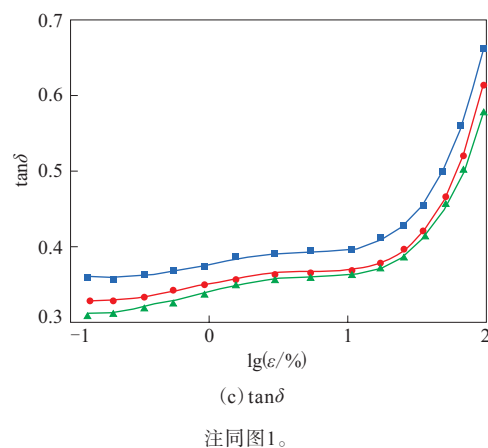
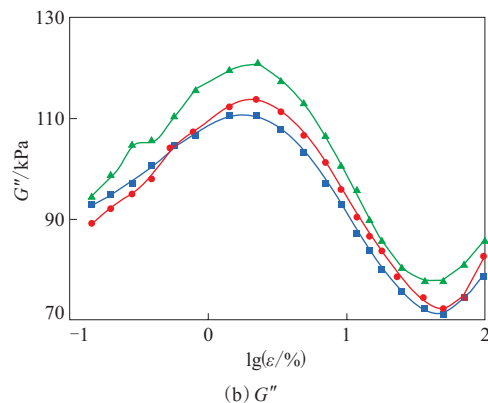
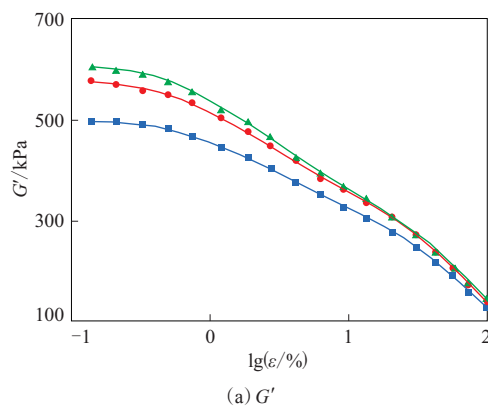
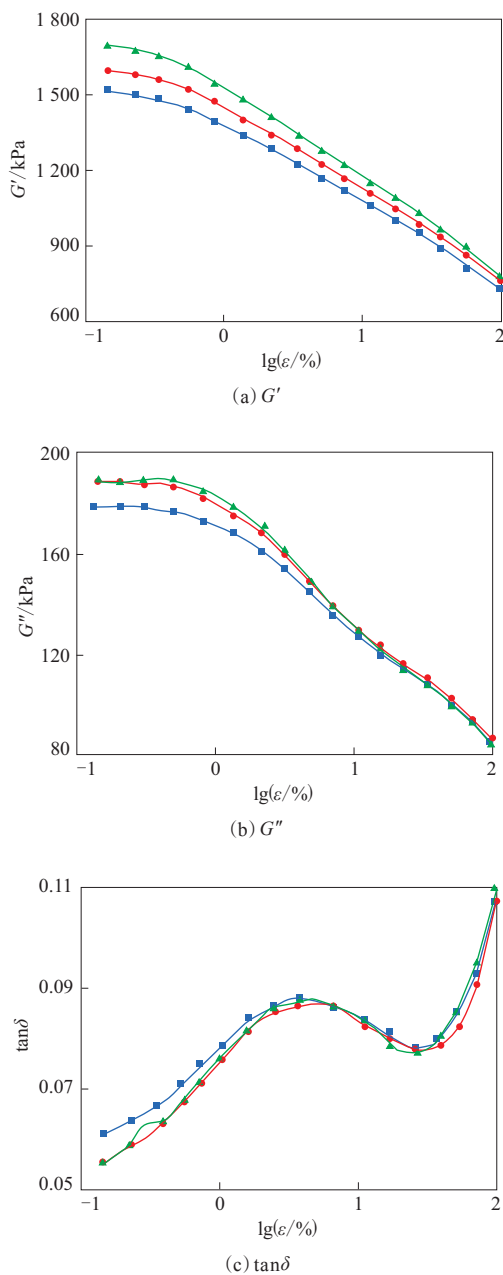


图6 NR炭黑混炼胶的RPA应变扫描曲线

炼胶的 G' 和 G'' 从大到小的顺序为湿法氧化锌HR、湿法氧化锌FF、普通氧化锌,而 $\tan\delta$ 的大小顺序与此相反。

由图7可以看出,使用3种氧化锌的NR炭黑硫化胶的 G' 和 G'' 从大到小的顺序与NR炭黑混炼胶相同,3者的 $\tan\delta$ 则较为接近。

此外,NR炭黑混炼胶表现出明显的Payne效应,低应变和高应变区域的 G' 相差较大;但添加湿



注同图1。

图7 NR炭黑硫化胶的RPA应变扫描曲线

法氧化锌胶料的Payne效应较强且 $\tan\delta$ 较小,不同于普通炭黑胶料(Payne效应强时由于炭黑分散差导致 $\tan\delta$ 较大的现象)。考虑到氧化锌的用量都很小,且胶料配方和混炼工艺等几乎完全相同,因此认为上述Payne效应与炭黑-NR分子链-氧化锌的相互作用有关,湿法氧化锌在炭黑-NR分子链缠结网络中的作用与普通氧化锌不同,更利于促进炭黑与NR分子链的相互作用而提高模量,且能够减

小分子链间摩擦阻力,使胶料 $\tan\delta$ 减小。

2.2.2 RPA温度扫描

NR炭黑硫化胶的RPA温度扫描曲线如图8所示。

从图8可以看出,减半用量的2种湿法氧化锌HR和FF对NR具有较高的补强效果, G' 较大、 $\tan\delta$ 相近。

2.2.3 DMA温度扫描

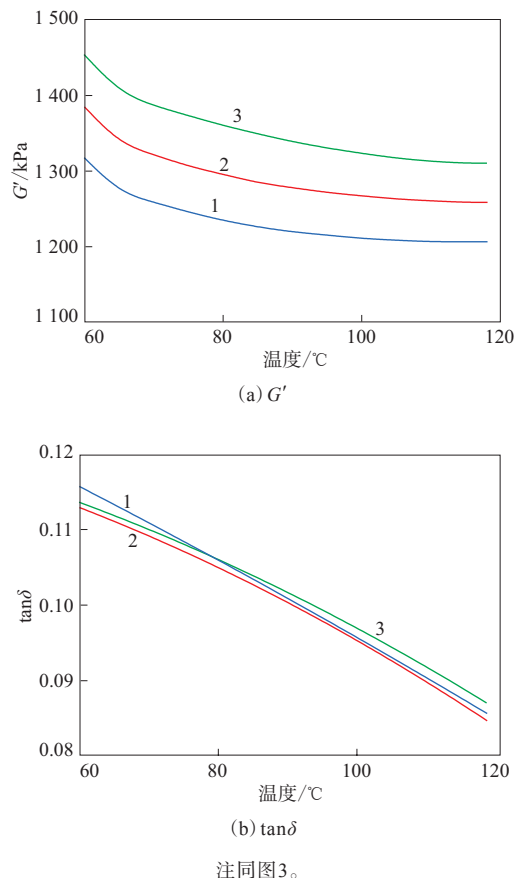
NR炭黑硫化胶的DMA温度扫描曲线如图9所示。 E' 为储能模量。

从图9可以看出,添加3种氧化锌的NR炭黑硫化胶玻璃化温度较低, $\tan\delta$ 较小,低温平台 E' 较大,高温 E' 相近。

2.2.4 硫化特性

NR炭黑混炼胶的硫化特性曲线见图10,硫化特性参数如表3所示。

从图10和表3可以看出,减半用量的2种湿法氧化锌混炼胶的 $F_{\max}$ 稍大,焦烧时间和 t_{90} 稍短,说



注同图3。

图8 NR炭黑硫化胶的RPA温度扫描曲线

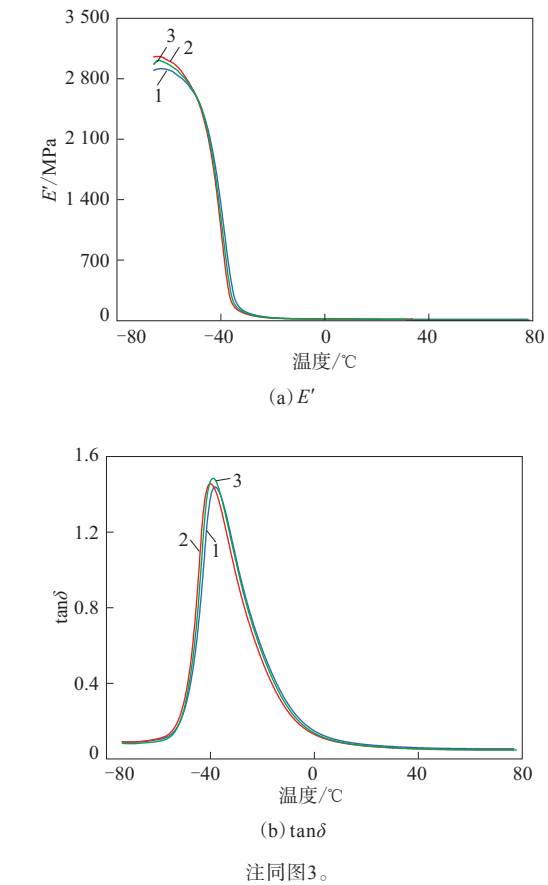


图9 NR炭黑硫化胶的DMA温度扫描曲线

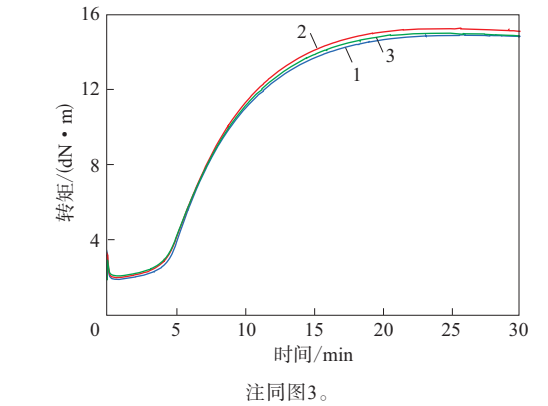


图10 NR炭黑混炼胶的硫化特性曲线

明其活化作用比普通氧化锌大。其中湿法氧化锌FF活化作用大于湿法氧化锌HR,但其活化作用不如在无炭黑胶料中的作用明显。

2.2.5 物理性能

NR炭黑硫化胶的应力-应变曲线如图11所示,物理性能参数如表4所示。

表3 NR炭黑混炼胶硫化特性参数			
项 目	普通氧化锌	湿法氧化锌	
		FF	HR
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	57	59	60
焦烧时间(125 °C)			
t_3/min	15.8	14.5	14.5
t_{18}/min	18.8	17.3	17.6
硫化仪数据(143 °C)			
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.91	2.00	2.10
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.94	15.29	15.02
$F_{\text{max}} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.03	13.29	12.92
t_{s1}/min	4.43	4.28	4.32
t_{s2}/min	5.06	4.97	5.00
t_{10}/min	4.68	4.57	4.57
t_{90}/min	14.89	14.65	14.62

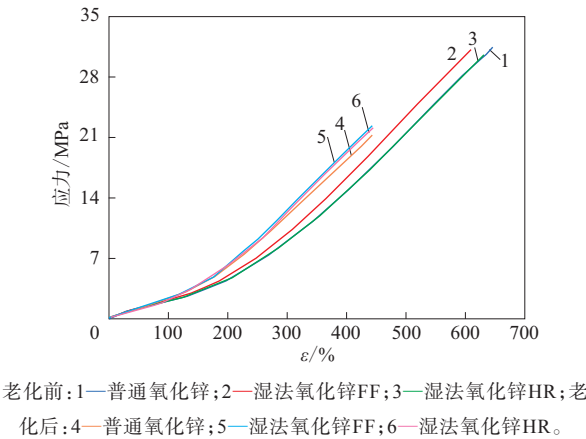


图11 NR炭黑硫化胶的应力-应变曲线

从图11和表4可以看出:减半用量的湿法氧化锌FF胶料定伸应力大于添加湿法氧化锌HR和普通氧化锌的胶料;经过热空气老化后,添加湿法氧化锌的胶料的定伸应力仍高于添加普通氧化锌的胶料,拉伸强度和拉断伸长率比老化前稍有降低。

3 结论

- (1) 对于未填充炭黑NR体系,与添加普通氧化锌的胶料相比,减半用量的湿法氧化锌混炼胶焦烧时间和 t_{90} 较短, F_{max} 较大,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和 G' 较大,拉断伸长率、 G'' 和 $\tan\delta$ 较小。
- (2) 对于填充炭黑NR体系,与添加普通氧化锌的胶料相比,减半用量的湿法氧化锌混炼胶的门尼粘度、 G' 和 G'' 较大, $\tan\delta$ 较小,焦烧时间和 t_{90} 较短, F_{max} 较大;硫化胶的密度稍小,硬度和定伸应

表4 NR炭黑硫化胶的物理性能

项 目	普通氧化锌	湿法氧化锌	
		FF	HR
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.101	1.066	1.068
邵尔A型硬度/度	61	63	62
100%定伸应力/MPa	2.02	2.09	2.01
200%定伸应力/MPa	4.51	4.92	4.49
300%定伸应力/MPa	8.90	9.82	8.83
拉伸强度/MPa	31.18	31.17	30.58
拉断伸长率/%	644	610	631
拉断永久变形/%	33	35	30
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	104	102	104
压缩生热 ¹⁾ /℃	10.1	10.5	10.3
热导率(60℃)/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]	0.183	0.180	0.180
100℃×72 h老化后			
邵尔A型硬度/度	62	63	63
100%定伸应力/MPa	2.21	2.30	2.22
200%定伸应力/MPa	5.95	6.26	6.15
300%定伸应力/MPa	11.94	12.64	12.45
拉伸强度变化率/%	-31.70	-27.41	-26.59
拉断伸长率变化率/%	-31.16	-26.41	-28.65

注:1)试验条件为负荷 1 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55℃。

力较大,拉伸强度和拉断伸长率变化不大,耐老化性能较好,玻璃化温度较低,tanδ较小;撕裂强度、压缩生热和热导率区别不大。

(3)2种湿法氧化锌中,湿法氧化锌FF的性能优于湿法氧化锌HR。

参考文献:

- [1] 周祚万,楚珑晟,张再昌. 纳米氧化锌在橡胶复合材料中的初步应用[J]. 橡胶工业,2002,49(7):403-405.
- [2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997.
- [3] 徐胜凯,高建文,程鹏飞,等. 混炼工艺对天然橡胶胶料中氧化锌粒子微细化的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(8):619-623.
- [4] 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):67-70.
- [5] 陈月辉,王锦成,王继虎,等. 纳米氧化锌母炼胶对NR性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(1):16-19.
- [6] Heideman G, Noordermeer J W M, Datta R N, et al. Various Ways to Reduce Zinc Oxide Levels in S-SBR Rubber Compounds[J]. World Polymer Congress-MACRO,2006,245-246(1):657-667.
- [7] Pysklo L, Pawlowski P, Parasiewicz W, et al. Study on Reduction of Zinc Oxide Level in Rubber Compounds Part I [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,2007,60(3):548-553.
- [8] 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.
- [9] 陈月辉,赵光贤. 纳米氧化锌在橡胶中减量的机理与实践[J]. 上海工程技术大学学报,2002,16(2):96-98,104.
- [10] 魏爱龙,魏廷贤,杨风伟,等. 纳米氧化锌对橡胶性能的影响研究[J]. 橡胶工业,2001,48(9):534-537.
- [11] 徐文总,马德柱,梁俐. 纳米氧化锌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):1186-1188.
- [12] 石太平,王坤,吴越. 纳米氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(5):293-295.

收稿日期:2019-10-10

Effect of Type and Amount of Wet Process Zinc Oxide on Properties of Natural Rubber

ZHAI Junxue, YUAN Zhaokui, LI Xiang, DU Changze, LI Gangchen, XIAO Jianbin, ZHAO Shugao

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of the type and amount of wet process zinc oxide (ZnO) on the properties of natural rubber (NR) was investigated. The results showed that, for the NR compound without carbon black, when the ordinary ZnO was replaced by half amount of wet process ZnO, the scorch time and t_{90} were shortened, $F_{\max}$ increased, the modulus, tensile strength and shear modulus (G') of the vulcanizate were larger, the elongation at break, loss modulus (G'') and loss factor ($\tan\delta$) were reduced. For the NR system filled with carbon black, when the ordinary ZnO was replaced by half amount of wet process ZnO, the Mooney viscosity, G' and G'' of the mix increased, $\tan\delta$ of the compound decreased, scorch time and t_{90} were shortened, $F_{\max}$ increased, density was slightly lower, the hardness and modulus of the vulcanizate increased, aging resistance was improved, glass transition temperature and $\tan\delta$ of the vulcanizate were reduced, and other physical properties had little changed. It was also found that the property of wet process ZnO FF was better than that of wet process ZnO HR.

Key words: wet process zinc oxide; type; amount; NR; physical property; dynamic mechanical property