

湿法氧化锌在橡胶配方中的应用

马 浩

(杭州中策橡胶有限公司新安江分厂, 浙江 建德 311607)

摘要 研究了湿法氧化锌在基本配方和生产配方中的应用, 并与间接氧化锌进行了对比试验, 结果表明湿法氧化锌在部分轮胎配方中可以取代间接氧化锌, 在保证质量的基础上可以达到降低成本的目的, 是一种性价比较好的加工助剂。

关键词 活性剂; 定伸应力; 硫化速度; 物理性能

加入到胶料中能增加促进剂活性, 能减少促进剂用量或缩短硫化时间的物质称为活性剂或促进助剂, 加入少量活性剂亦可大大提高硫化橡胶的硫化度。胶料常用活性剂有 3 大类, 即金属氧化物类、有机酸类和胺类, 本文研究了金属氧化物类中的氧化锌对胶料物理性能的改善, 氧化锌对电子的亲和大, 对促进剂表面吸附作用大, 活性作用也最强, 在硫化过程中, 橡胶大分子结构生成的巯基团与氧化锌作用, 导致大分子间产生交联。目前在用的氧化锌共有 3 种, 分别是间接氧化锌、纳米氧化锌、湿法氧化锌。本文研究使用湿法氧化锌取代间接氧化锌对胶料物理性能的影响。

1.1 试验仪器与设备

XK-160 开炼机, 湖州橡机厂产品; F370 密炼机, 大连冰山橡塑股份有限公司产品; C200 E 硫化仪, 北京友深电子仪器厂产品; M200 E 门尼粘度计, 北京友深电子仪器厂产品; 50 平板硫化机, 湖州橡机厂产品; 电子拉力机, 广西师大产品; 压缩生热机, 北京橡研院机电技术开发公司产品; 橡胶疲劳曲挠机, 上海橡机厂产品; 磨耗试验机, 长沙仪表机械厂产品; 硫化橡胶抗刺试验仪, 自制。

1.2 原材料与试验配方

1.2.1 原料

NR 国产; BR 上海高桥石化公司产品; 1712 SBR 江苏南通产品; 间接氧化锌、湿法氧化锌, 国产合格品; 其余材料均为正常市购原材料。

1.2.2 配方

小配合基本配方: NR 70 BR 30 硬脂酸 2 防老剂 3 S+促进剂 2.7 炭黑 45 合计

152.7。1[#]~3[#]使用 4 份、3 份、2 份的间接氧化锌; 4[#]~6[#]使用 4 份、3 份、2 份的湿法氧化锌, 其它原材料相同。

大车中试配方: NR 70 BR 30 硬脂酸 2 防老剂 3 S+促进剂 2.7 炭黑 45 合计 152.7。7[#]~9[#]使用 10 份、5 份、0 份的湿法氧化锌。

生产配方: NR/BR/1712 SBR 50/35/15 WP 0.55 再生胶 + 胶粉 45 氧化锌 3.4 (10[#]使用间接氧化锌, 11[#]湿法氧化锌); 硬脂酸 3 S+促进剂 2.8 防老剂 2.2 分散剂 0.8 软化剂 11.8 炭黑 60 合计 229.55

2 结果与讨论

2.1 小试结果分析

试验室小配合基本配方试验与物理性能见表 1。

1. 从间接氧化锌、湿法氧化锌的物理性能来看, 300% 定伸应力间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。拉伸强度: 间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。磨耗性能: 间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。压缩生热性能、屈挠龟裂性能相差不大。硫化速度间接氧化锌稍快于湿法氧化锌。

综上所述, 综合性能间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。

2.2 中试结果分析

在基本配方中分别使用 10 份、5 份、0 份湿法氧化锌, 从物理性能来看, 300% 定伸应力、拉伸强度、硬度、弹性 7[#]与 8[#]相差不大, 但 9[#]性能很差。磨耗性能: 7[#]稍好于 8[#], 与 9[#]同。压缩生热性能: 7[#]与 8[#]相差不大, 9[#]试验数据丢失。屈挠龟裂: 9[#]性能最佳。硫化速度: 7[#]<8[#]<9[#]。

表 1 小配合基方试验的物理性能

物理性能	1 [#]		2 [#]		3 [#]		4 [#]		5 [#]		6 [#]	
硫化时间 /m in	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45
邵尔 A型硬度 /度	66	65	65	65	65	65	66	66	66	66	64	64
300%定伸应力 /MPa	12.9	13.1	12.8	12.7	12.3	12.5	12.9	12.3	12.6	12.2	12.4	11.7
拉伸强度 /MPa	22.3	21.9	22	22.6	23.3	22.9	21.6	21.1	21.3	22.3	21.7	22.9
拉断伸长率 /%	466	462	461	488	496	498	461	467	461	487	461	504
永久变形 /%	15	12	11	11	13	12	15	14	12	12	13	15
撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	42	42	50	43	52	50	48	43	50	48	48	43
密度 /(g·cm ³)	1.11	1.11	1.11	1.1	1.1	1.1	1.11	1.11	1.1	1.1	1.1	1.1
阿克隆磨耗量 /cm ³	0.17	0.16	0.17	0.16	0.13	0.14	0.17	0.17	0.16	0.15	0.17	0.15
弹性 /%	47	48	47	46	48	47	40	44	39	43	42	41
生热 /℃	22.83	19.02	20.95	22.54	21.45	23.55	21.95	22.85	21.08	24.92	22.18	22.53
屈挠龟裂 /万次	17.4	40.4	24.4	43.7	38	23	19.7	21.3	32.3	34	32.3	67.3
老化 (100℃×24h)	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45	30	45
邵尔 A型硬度 /度	69	68	69	69	68	68	70	69	69	69	68	68
300%定伸应力 /MPa	14.4	13.5	13.9	13.6	13.8	13.5	15.1	13.7	14.1	13.6	14.5	12.9
拉伸强度 /MPa	19.3	18.7	18	17.5	19.3	17.9	18.2	18.4	18.5	18.2	18.9	17.9
拉断伸长率 /%	386	388	371	376	390	374	357	374	376	380	363	383
永久变形 /%	10	10	10	10	12	10	10	10	10	10	11	10
老化变化率 /%	-28	-28	-34	-40	-35	-41	-35	-30	-29	-38	-31	-41
硫化仪 M _L /(N·m)	0.34		0.35		0.34		0.3		0.36		0.3	
M _H /(N·m)	1.92		1.91		1.86		1.85		1.99		1.9	
T ₉ /m in	7.85		8.32		7.95		8.68		8.88		7.82	
T ₁₀ /m in	7.45		7.88		7.58		8.25		8.55		7.52	
T ₉₀ /m in	14.22		14.32		13.72		15.55		16.38		14.1	

表 2 大中试正常配方对比试验结果

物理性能	7 [#]		8 [#]		9 [#]	
硫化时间 /m in	30		45		30	
邵尔 A型硬度 /度	66		66		59	
300%定伸应力 /MPa	13.0		12.8		12.4	
拉伸强度 /MPa	22.2		22.2		15.2	
拉断伸长率 /%	455		455		467	
永久变形 /%	14		13		18	
撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	47		49		51	
密度 /(g·cm ³)	1.14		1.12		1.1	
阿克隆磨耗量 /cm ³	0.1		0.08		0.1	
弹性 /%	46		44		36	
生热 /℃	23.45		24.7		25	
屈挠龟裂 /万次	59.7		59.7		52.7	
老化 (100℃×24h)	30		45		138.7	
邵尔 A型硬度 /度	72		72		71	
300%定伸应力 /MPa	16.7		15.7		15.3	
拉伸强度 /MPa	18.7		17.6		19.4	
拉断伸长率 /%	320		333		359	
永久变形 /%	9		9		10	
老化变化率 /%	-41		-42		-39	
硫化仪 M _L /(N·m)	0.34		0.31		0.43	
M _H /(N·m)	1.94		1.79		1.14	
T ₉ /m in	8.78		8.25		6.12	
T ₁₀ /m in	8.48		7.75		5.08	
T ₉₀ /m in	17.32		15.32		10.98	

综上所述, 7[#]与 8[#]的配方物理性能相差不大, 说明湿法氧化锌份数提高很大后对物理性能影响不是很明显, 9[#]配方不加氧化锌物理性能很差, 说明在轮胎胶料配方中合理的氧化锌份数对胶料物理性能的影响很大。

大车中试在 F370上进行, 试验胶料为正常基本配方, 在严格的相同条件下进行对比试验, 试验配方与结果见表 2。

在生产配方中分别使用 3.4份间接氧化锌和湿法氧化锌进行对比, 从物理性能来看, 300%定伸应力间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。拉伸强度: 间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。磨耗性能: 间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。压缩生热性能相差不大, 屈挠性能湿法氧化锌稍好于间接氧化锌。硫化速度间接氧化锌稍快于湿法氧化锌。

综上所述, 综合性能间接氧化锌稍好于湿法氧化锌。

在生产配方 K103中分别使用间接氧化锌和湿法氧化锌进行对比, 大车中试在 F370上进行, 在严格的同等条件下进行对比试验, 试验配方与结果见表 3。

3 结论

- 1. 加入氧化锌可提高硫化橡胶的硫化度及胶料的物理机械性能。
- 2. 性价比: 湿法氧化锌好于间接氧化锌, 从性价比考虑, 配方中首选湿法氧化锌。
- 3. 硫化速度: 间接氧化锌稍快于湿法氧化锌。
- 4. 物理性能: 间接氧化锌好于湿法氧化锌。
- 5. 在斜交轮胎配方中, 氧化锌使用份数以 3~4份为宜。

由上述试验结果看, 两种氧化锌以间接法氧化锌的性能为最好, 这可能与氧化锌的粒径、含量有关, 并且随着氧化锌用量增加胶料的硫化速度反而是减慢的, 但胶料的硫化度却与氧化锌用量直接相关, 本试验表明两种氧化锌有差异但差异是比较小的, 验证了湿法氧化锌在部分轮胎配方中可以取代间接氧化锌, 是一种性价比较好的加工助剂。

纳米碳酸钙成功用于轮胎胎侧胶

山东盛大科技股份有限公司与清华大学联合, 成功开发出当今世界纳米粉体制造的尖端高新技术——膜分散微结构反应器制备纳米碳酸钙技术, 并在国内率先将产品成功应用于橡胶轮胎行业。

纳米碳酸钙由于其粒子晶体结构和表面电子结构发生很大的变化, 产生了普通碳酸钙所不具备的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子效应。盛大公司研制的橡胶专用纳米碳酸钙产品用在轮胎胎侧胶中, 使抗屈挠性能提高了 150%, 用在内胎中使产品的耐热老化性能提高了 5%~7%, 且大大提高了气密性能。在轮胎配方中可以替代部分高档原材料如价格昂贵的白炭黑, 性价比高, 可显著降低生产成本。 钱伯章

▲印度轮胎制造商 Cea 轮胎有限公司日前宣布, 该公司计划在未来 3年内支出 7600万英镑用来扩大产能。这个计划包括建立两家轮胎厂, 其中一家生产全钢丝载重子午线轮胎, 另一家生产特种轮胎。 尚 博

表 3 大车中试使用间接氧化锌和湿法氧化锌的对比试验结果				
物理性能	10 [#]		11 [#]	
硫化时间 /min	30	45	30	45
邵尔 A型硬度 /度	68	68	67	68
300%定伸应力 /MPa	7.9	8.1	6.7	6.8
拉伸强度 /MPa	15.7	15.5	15	14.6
拉断伸长率 /%	521	504	558	546
永久变形 /%	21	20	26	21
撕裂强度 /(kN·m ^{1/2})	88	88	84	83
密度 /(g·cm ³)	1.15	1.15	1.15	1.14
阿克隆磨耗量 /cm ³	0.13	0.14	0.14	0.16
弹性 /%	29	29	28	28
生热 /℃	43.61	46.21	40.52	50.19
屈挠龟裂 /万次	26.7	18.3	33.3	31.7
老化 (100℃×24h)	30	45	30	45
邵尔 A型硬度 /度	71	72	71	72
300%定伸应力 /MPa	11.4	10.7	9.9	9.2
拉伸强度 /MPa	13.9	13.6	13.7	13.2
拉断伸长率 /%	369	374	423	444
永久变形 /%	14	12	20	20
老化变化率 /%	-37	-35	-31	-26
硫化仪 M _L /(N·m)	0.57		0.43	
M _H /(N·m)	1.72		1.39	
T ₉ /min	10.42		11.52	
T ₁₀ /min	9.55		10.08	
T ₉₀ /min	21.68		22.32	