

活性氧化锌试验与应用

鲁德森

(上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂 200030)

摘要 以胎面、IIR 内胎、垫带和钢丝覆胶配方为基础,进行活性氧化锌和间接法氧化锌对比试验。结果表明,在用量相同时,活性氧化锌与间接法氧化锌具有相近或略优的物理机械性能;焦烧时间比间接法氧化锌长,硫化速度稍慢,未发现活性氧化锌可比间接法氧化锌减量应用的迹象。

关键词 活性氧化锌,间接法氧化锌,比表面积,轮胎

氧化锌是橡胶行业十分重要的活性剂。在我国,活性氧化锌以前一直未能在要求较高的轮胎行业普遍使用,主要是由于其变价金属(铜、锰等)含量比间接法氧化锌高,影响橡胶的老化性能。近年来,随着国内氧化锌生产技术的提高,出现了变价金属含量低甚至为零的活性氧化锌,并且价格较低,为活性氧化锌应用于轮胎行业创造了条件。我厂经过一系列试验后,在部分轮胎配方中投入使用。现将试验和应用情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

NR 马来西亚烟片或颗粒胶;IIR JSR268;EPDM 美国 Uniroyal X-3180;SBR 吉化 1500;活性氧化锌 广西柳城化工总厂产品;间接法氧化锌 上海京华化工厂产品;其它均为市售一级品(专业厂家生产)。

1.2 配方与工艺

胎面配方:NR 70;BR 30;硫黄 1.4;促进剂 NOBS 0.8;炭黑 N339 50;氧化锌 变品种、变量;其它 9。

IIR 内胎配方:IIR 83;EPDM 17;丁基再生胶 24;炭黑 62;氧化锌(变品种) 5;其它 26.1,总计 217.1。

垫带配方:SBR 100;再生胶 100;硫黄 2.8;炭黑 N330 77;氧化锌(变品种) 4;其它 88.75,总计 372.55。

钢丝覆胶配方:NR 100;炭黑 75;氧化锌(变品种) 25,总计 447.87。

小样采用 6 英寸开炼机混炼,大样采用 F-270 密炼机混炼。

1.3 试验设备与方法

硫化性能采用孟山都 ODR2000 测定,门尼粘度采用孟山都 MV2000E 测定,拉伸试验采用孟山都强力试验机进行,压缩生热采用固特里奇压缩生热机改装机测定,比表面积由京华化工厂采用美国仪器测定。

压缩生热试验:将热电偶埋入圆柱体中心,用上海大华仪表厂生产的数字巡回检测仪每隔 1min 记录一次温度。用圆柱体中心温度与两端(或下底部)温度之差表示生热。

其它试验采用常规方法进行。

2 结果与讨论

2.1 活性氧化锌的分析结果

活性氧化锌的分析结果如表 1 所示,试验方法除硫酸根按 GB 9728—88 方法外,其它均按 GB 3185—92 进行。

2.2 活性氧化锌在轮胎胎面中的应用(小样)

2.2.1 对门尼焦烧的影响

活性氧化锌对胎面胶门尼焦烧的影响见图 1。图 1 表明,活性氧化锌的门尼焦烧时间比间接法氧化锌长,且用量为 0.5—1 份时,差距逐渐加大,超过 1 份后,差距基本稳定,

表 1 活性氧化锌的分析结果

项目	实测	指标
氧化锌, %	96.76	95—98
金属锌, %	无	无
盐酸不溶物, %	—	≤0.02
灼烧减量, %	2.7	≤4.0
水溶物, %	—	≤0.4
100 目筛余物, %	0	0
105℃挥发物, %	0.1	≤0.4
氧化铅(以铅计), %	0.01	≤0.02
氧化铜(以铜计), %	0	≤0.0003
锰的氧化物(以锰计), %	0	≤0.0001
SO ₄ ²⁻ , %	—	≤0.4
比表面积, m ² ·g ⁻¹	30.37	—

注:指标为我厂与柳城化工总厂订的协议标准。

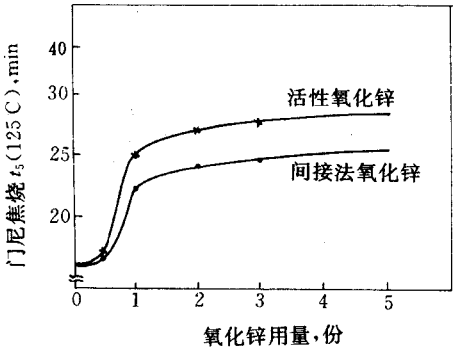


图 1 活性氧化锌对门尼焦烧的影响
对门尼焦烧的影响也处于稳中略升的趋势。

2.2.2 对硫化特性的影响

活性氧化锌对胶料硫化特性(145℃, 量程 50dN·m)的影响如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,活性氧化锌的硫化程度比间接法氧化锌略高,在用量超过 2 份以后逐渐出现差距,这可能与活性氧化锌比表面积大,更能充分参与硫化反应有关。图 2(b)表明,活性氧化锌的硫化速度比间接法氧化锌稍慢,且在用量超过 1 份时较明显;用量超过 2 份后,活性氧化锌对硫化速度的影响趋于稳定,也就是说,用量足够大时,其对硫化速度的影响与间接法氧化锌趋于一致。

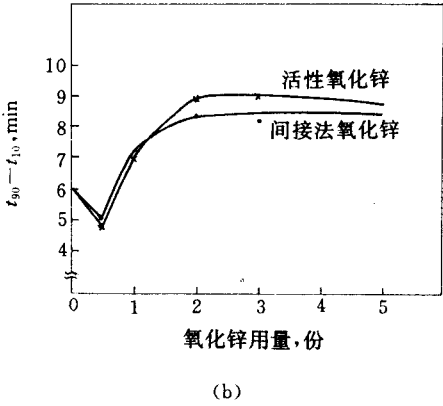
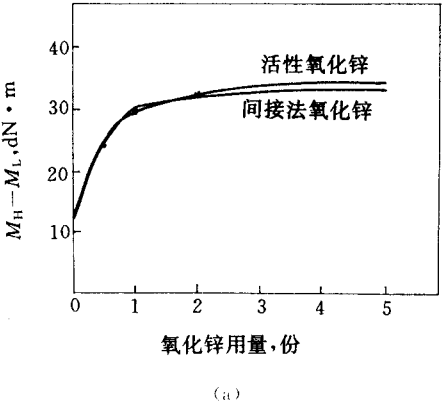


图 2 活性氧化锌对硫化特性的影响

2.2.3 对物理机械性能的影响

活性氧化锌对硫化胶老化前后强伸性能的影响如表 2 所示,压缩生热试验结果如表 3 所示。从表 2 和 3 可以看出,在胎面配方中,活性氧化锌老化前性能与间接法氧化锌基本一致,但活性氧化锌老化后性能好;随着氧化锌用量增大,老化性能逐渐提高,生热有所降低,二者趋势基本一致。

2.3 活性氧化锌在 IIR 内胎中的应用(大样)

2.3.1 对硫化特性的影响

活性氧化锌和间接法氧化锌(用量均为 5 份)对胶料硫化特性的影响如图 3 所示。从中可以看出,二者对硫化特性的影响基本一致。

2.3.2 对硫化胶物理机械性能的影响

活性氧化锌对硫化胶物理机械性能的影响

表 2 硫化胶老化前后强伸性能

项 目	间接法氧化锌用量,份				活性氧化锌用量,份			
	1	3	5	8	1	3	5	8
老化前								
拉伸强度,MPa	23.8	25.8	25.6	25.4	25.0	25.7	25.3	24.6
扯断伸长率,%	555	490	486	515	513	477	508	493
100℃×24h 老化后								
拉伸强度,MPa	13.4	18.8	19.7	20.1	13.5	21.2	22.0	21.6
扯断伸长率,%	340	379	385	381	349	386	382	360
100℃×48h 老化后								
拉伸强度,MPa	12.5	16.8	17.9	17.9	12.5	19.5	20.4	20.4
扯断伸长率,%	308	341	350	348	307	353	361	356

注:表中数据为 145℃ 下硫化 30 和 45min 的平均值。

表 3 压缩温升 $^{\circ}\text{C}$

氧化锌用量,份	145℃×30min 硫化	145℃×45min 硫化
间接法		
1	90.0	94.6
3	85.8	86.3
8	83.0	86.2
活性		
1	88.5	95.2
3	85.5	86.0
8	84.2	84.9

响如表 4 所示。在 IIR 内胎中,两种氧化锌的性能接近。

2.4 活性氧化锌在全 SBR 垫带中的应用 (小样)

表 5 示出了活性氧化锌在全 SBR 垫带中的物理机械性能。从中可以看出,活性氧化锌焦烧时间较长,其它性能与间接法氧化锌基本相近。

2.5 活性氧化锌在钢丝覆胶中的应用(小样)

表 6 示出了活性氧化锌在钢丝覆胶中的

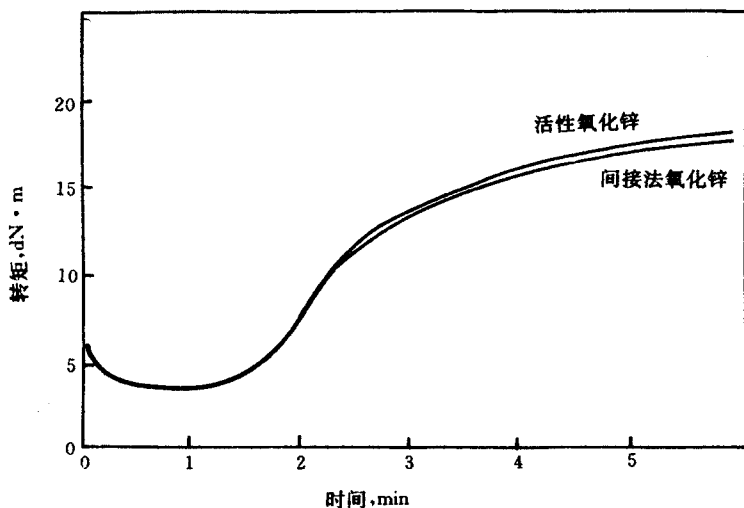


图 3 活性氧化锌对 IIR 内胎胶料硫化特性的影响

表 4 IIR 内胎硫化胶物理机械性能

项 目	间接法氧化锌 5 份					活性氧化锌 5 份				
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1. 147					1. 140				
门尼焦烧 $t_5(135^\circ\text{C})$, min	12. 14					12. 35				
硫化时间 (153°C) , min	8	16	20	24	30	8	16	20	24	30
邵尔 A 型硬度, 度	42	47	47	48	49	42	46	47	48	49
300%定伸应力, MPa	1. 4	2. 6	2. 8	3. 1	3. 3	1. 4	2. 7	2. 7	3. 1	3. 1
拉伸强度, MPa	8. 4	10. 3	10. 2	10. 8	10. 2	8. 4	9. 8	9. 8	10. 4	10. 6
扯断伸长率, %	846	715	691	687	649	849	697	684	682	679
扯断永久变形, %	30	23	25	25	24	30	25	25	25	24
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	25	24	25	25	24	25	26	26	24	25
100℃×48h 老化后										
300%定伸应力, MPa	2. 9	3. 7	3. 9	4. 0	4. 3	3. 1	3. 7	3. 7	4. 1	3. 9
拉伸强度, MPa	9. 3	9. 8	10. 0	9. 7	9. 7	9. 6	10. 0	9. 7	9. 7	9. 9
扯断伸长率, %	670	625	608	605	575	650	632	624	592	626
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	27	25	25	25	24	26	25	25	24	24
老化系数	0. 88	0. 83	0. 87	0. 79	0. 85	0. 88	0. 92	0. 90	0. 81	0. 86

表 5 氧化锌在垫带中的物理机械性能比较

项 目	氧化锌用量, 份				
	0	间接法		活 性	
		2	4	2	4
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1. 202	1. 208	1. 210	1. 205	1. 206
门尼焦烧 (125°C) , min	5. 25	7. 24	7. 55	8. 08	8. 43
147℃×8min 硫化					
邵尔 A 型硬度, 度	62	67	68	68	68
300%定伸应力, MPa	6. 8	8. 5	8. 8	8. 5	9. 0
拉伸强度, MPa	13. 1	13. 9	14. 7	14. 0	14. 7
扯断伸长率, %	490	439	477	450	446
扯断永久变形, %	40	40	40	40	45
100℃×24h 老化后					
300%定伸应力, MPa	8. 3	12. 5	—	—	—
拉伸强度, MPa	8. 5	12. 7	12. 3	12. 4	12. 3
扯断伸长率, %	303	306	282	290	277
老化系数	0. 4	0. 64	0. 50	0. 57	0. 52
147℃×15min 硫化					
邵尔 A 型硬度, 度	62	67	68	68	69
300%定伸应力, MPa	6. 0	8. 3	8. 5	8. 2	9. 0

续表 5

项 目	氧化锌用量,份				
	0	间接法		活 性	
		2	4	2	4
拉伸强度,MPa	12.0	13.5	14.1	14.0	13.8
扯断伸长率,%	507	431	441	457	422
扯断永久变形,%	38	40	40	40	45
100℃×24h 老化后					
300%定伸应力,MPa	—	11.6	11.7	11.6	11.8
拉伸强度,MPa	7.3	12.4	12.2	12.1	12.2
扯断伸长率,%	293	321	308	314	312
老化系数	0.35	0.69	0.61	0.59	0.64
147℃×20min 硫化					
邵尔 A 型硬度,度	62	67	68	68	69
300%定伸应力,MPa	5.7	8.1	8.5	8.4	9.1
拉伸强度,MPa	10.8	13.8	13.5	13.7	13.4
扯断伸长率,%	488	453	436	436	414
扯断永久变形,%	35	35	40	35	35
100℃×24h 老化后					
300%定伸应力,MPa	—	11.1	11.0	11.2	—
拉伸强度,MPa	6.8	12.0	11.6	12.1	11.5
扯断伸长率,%	298	323	310	318	297
老化系数	0.38	0.62	0.61	0.64	0.62
147℃×30min 硫化					
邵尔 A 型硬度,度	61	67	68	68	69
300%定伸应力,MPa	5.2	8.0	8.7	7.8	8.9
拉伸强度,MPa	10.0	13.1	13.7	13.3	13.3
扯断伸长率,%	494	442	427	448	414
扯断永久变形,%	32	35	35	35	30
100℃×24h 老化后					
300%定伸应力,MPa	5.7	10.5	11.2	10.3	—
拉伸强度,MPa	6.0	11.6	11.9	11.2	11.5
扯断伸长率,%	312	331	317	327	297
老化系数	0.38	0.66	0.65	0.61	0.62

表 6 钢丝覆胶的性能

项 目	间接法氧化锌					活性氧化锌				
门尼焦烧(125℃),min	7.31					7.15				
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.778					1.775				
硫化时间(138℃),min	15	20	25	30	45	15	20	25	30	45
邵尔 A 型硬度,度	83	85	87	88	91	84	85	87	89	90
拉伸强度,MPa	6.3	6.5	6.2	6.2	5.8	6.5	6.7	6.1	6.4	5.9
扯断伸长率,%	261	244	212	201	147	260	235	185	195	116
扯断永久变形,%	16	15	15	12	10	15	15	13	12	8
H 抽出力,N										
老化前	931 ¹⁾					946 ¹⁾				
	1024 ²⁾					1074 ²⁾				
100℃×24h 老化后	1040 ¹⁾					1122 ¹⁾				
	1052 ²⁾					1108 ²⁾				

注:1)硫化条件:138℃×60min;2)硫化条件:138℃×90min。

性能。从中可以看出,活性氧化锌使 H 抽出力有所增大,其它性能与间接法氧化锌相近。

3 结语

活性氧化锌与间接法氧化锌相比,焦烧时间长,硫化速度稍慢;因比表面积大,可更有效地参与硫化反应;能适当提高轮胎钢丝圈钢丝与橡胶的粘合力。活性氧化锌可等量代替间接法氧化锌用于橡胶配方中,其物理机械性能与间接法氧化锌基本一致或略优,

看不出可比间接法氧化锌减量的明显迹象。倘若减量,有可能危及老化性能。

目前,我厂已将广西柳城化工总厂生产的活性氧化锌等量替代间接法氧化锌用于部分轮胎生产中,实践证明,产品质量稳定。若无特殊使用要求,活性氧化锌在生产成本比间接法氧化锌低或接近的前提下,具有一定发展前景。

收稿日期 1995-09-11