

纳米氧化锌在橡胶中的作用机理及应用

武 玺

(双喜轮胎工业股份有限公司, 山西 太原 030006)

摘要:根据无机配合剂在橡胶中的分散形态,研究纳米氧化锌在橡胶中的作用机理及其对胶料性能的影响。在硫化过程中氧化锌作为活性剂与有机促进剂、硬脂酸、硫黄等的反应发生在氧化锌粒子的表面。以纳米氧化锌等量替代普通间接法氧化锌,可提高硫化胶的 300% 定伸应力和耐磨性,减小压缩永久变形,降低压缩疲劳温升;以纳米氧化锌减量 50% 替代间接法氧化锌,仍可保证硫化胶的性能要求。

关键词:纳米氧化锌;间接法氧化锌;表面吸附;比表面积;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)02-0067-04

氧化锌除具有硫化活性剂的作用外,还具有硫化、补强、相容的作用。目前在橡胶工业中应用最多的氧化锌品种是间接法氧化锌,其纯度约为 99.7%,粒径为 0.10~0.27 μm ,比表面积较小,活性较低,用量为 3~5 份即对硫化有充分的活化作用。以 2000 年耗胶量 200 万 t 计算,氧化锌的年消耗量约为 6 万~10 万 t(不包括在其它行业中的用量)。文献^[1]报道,采用纳米氧化锌可以降低氧化锌用量,并保证有较高的活性,对节约我国锌资源具有重要的现实意义。

1 氧化锌在橡胶中的作用机理

人们在有机促进剂的发展过程中发现氧化锌对许多促进剂都有增强促进的作用,并逐步认识了氧化锌的作用机理和方式。在硫化过程中,氧化锌与促进剂、硫黄、硬脂酸、橡胶大分子链以及相应的中间产物都能发生反应,说明氧化锌所具有的活化促进作用复杂。但大量的试验结果表明,氧化锌作为硫化活性剂,主要是对硫化过程中化学交联键的形成速度、交联键类型和数量产生重要的影响,从而提高硫化胶的交联程度。

在橡胶配合体系中,有机配合剂能溶解于胶料中,只是各配合剂的溶解度不同。随着温度和配合剂用量的变化,部分配合剂会出现结晶或喷

出现象。无机配合剂一般以分散的状态存在于胶料中。因此可以认为,在硫化过程中氧化锌作为活性剂与有机促进剂、硬脂酸、硫黄等的反应发生在氧化锌粒子的表面。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,从而提高其溶解度,并与胶或脂肪酸形成一种锌的络合物,使促进剂更加活泼。硫黄加入络合物中,通过诱导活化作用形成很强的硫化剂。在此过程中氧化锌粒子表面不断地发生反应,粒径不断减小,并消耗氧化锌直到胶料充分硫化。可以认为,传统用量 5 份是基于某一特定的氧化锌粒径而使硫化充分活化的最大用量。随着氧化锌粒径的变化,其比表面积和结构性决定着对硫化的活化作用。

2 纳米氧化锌对胶料性能的影响

我国的纳米氧化锌技术是在 20 世纪 80 年代中后期发展起来的。目前纳米氧化锌的主要生产厂家有山西丰海纳米科技有限公司(以下简称丰海公司)、陕西中科纳米材料股份有限公司和山东兴亚新材料股份有限公司。通过化学法生产的纳米氧化锌,其粒径约为 10~80 nm。如丰海公司委托中科院煤炭化学所采用 H-600 型透射电子显微镜观察到的纳米氧化锌粒径为 10~20 nm;采用 ASAP2000 物理吸附仪、BET 量法测定的其比表面积为 $70.1926 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着氧化锌粒径的进一步减小,其表面结构发生变化,表现出小尺

作者简介:武玺(1960-),男,山西山阴县人,双喜轮胎工业股份有限公司高级工程师,工学学士,主要从事轮胎配方设计和技术管理工作。

寸效应、界面效应和量子隧道效应。

2.1 对胶料工艺性能的影响

氧化锌的基本性质主要有粒子比表面积和结构性,它们对橡胶加工过程产生较大的影响,特别是对混炼和硫化等工艺。

氧化锌在橡胶中的混入时间与其比表面积和结构性密切相关。混炼时虽然极易混入,但分散困难或易产生胶料凝胶。纳米氧化锌因具有大比表面积和界面效应等而使其高活性的表面极易凝聚、结团,这必然影响其分散性。为此,丰海公司对纳米氧化锌进行表面改性处理,以提高其在胶料中的分散性。另外,使用厂家也应合理优化混炼工艺,在制备母炼胶和加料顺序等方面加以改进,以充分提高纳米氧化锌的分散性。以纳米氧化锌等量替代间接法氧化锌,可不同程度地提高胶料的门尼粘度和最小转矩 $M_L^{[1\sim4]}$,说明纳米氧化锌的表面结构增强了与橡胶大分子链的物理吸附和化学吸附作用。

有关文献^[1~3]及部分使用厂家的试验报告显示,与间接法氧化锌相比,丰海公司生产的纳米氧化锌胶料的 t_{s2} 和 t_{90} 整体后移,这种延迟作用随着胶料配方中硫化体系的不同而不同。将丰海公司生产的纳米氧化锌与间接法氧化锌用于胎面胶中进行小配合试验对比,其硫化特性也显示类似的结果,如表 1 所示。

表 1 纳米氧化锌与间接法氧化锌的硫化特性(143℃)对比

项 目	纳米氧化锌	间接法氧化锌
$M_L/(dN \cdot m)$	10.40	10.12
$M_H/(dN \cdot m)$	41.97	38.50
t_{s2}/min	10.85	7.43
t_{90}/min	24.42	18.42

注:试验配方为生胶 100,氧化锌(变品种) 5,硬脂酸 3,防老剂 4,促进剂 0.8,软化剂 6.5,炭黑 53。

由表 1 可见, t_{s2} 和 t_{90} 滞后相对于文献^[1~3]还要大。与间接法氧化锌相比,由于纳米氧化锌的粒径小、比表面积大,对次磺酰胺类促进剂的吸附作用大,因此对胶料的焦烧硫化起步延迟,提高了胶料的加工安全性,这与文献^[5]报道一致。胶料的硫化速度取决于活动性较大或局部自由度较大的大分子链,纳米氧化锌的加入迟滞了橡胶大分

子链的运动性,降低了大分子链与硫化体系的反应能力,表现为 t_{90} 延长。据文献^[1]报道,随着纳米氧化锌比表面积的增大,胶料 t_{s2} 和 t_{90} 均有所延长。而在文献^[2,4]中,与间接法氧化锌相比,丰海公司生产的纳米氧化锌胶料的 t_{s2} 和 t_{90} 缩短。山东兴亚新材料股份有限公司生产的纳米氧化锌也显示了这种趋势。说明纳米氧化锌因制备方法不同,其表面结构也不同,对胶料硫化特性的影响也不同,且同一品种的纳米氧化锌在不同的生胶体系、硫化体系中也出现了不同的结果。

2.2 对硫化胶物理性能的影响

一般来说,氧化锌对硫化体系的活化作用主要取决于其比表面积。而纳米氧化锌所具有的小尺寸效应、界面效应和隧道效应可使其活化效率显著提高^[6],从而对硫化胶的物理性能产生较大影响。

不同比表面积纳米氧化锌在载重斜交轮胎胎面胶配方中的试验结果如表 2 所示^[1]。

表 2 纳米氧化锌比表面积对硫化胶性能的影响

项 目	纳米氧化锌比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)				间接法 氧化锌
	20	40	60	80	
硫化胶性能(145 ℃×40 min)					
拉伸强度/MPa	19.2	19.8	19.7	19.8	19.4
300%定伸应力/MPa	9.2	9.6	9.8	10.1	8.9
拉断伸长率/%	529	530	518	520	532
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.048	0.048	0.040	0.036	0.053
回弹值/%	31	30	31	31	31
压缩屈挠试验(冲程 4.45 mm, 负荷 1.0 MPa, 温度 55 ℃)					
压缩疲劳温升/℃	46	44	38	36	48
永久变形/%	14.2	13.4	9.8	9.8	16.1
100 ℃×24 h 热空气老化后					
拉伸强度/MPa	17.9	18.2	18.1	18.3	16.9
拉断伸长率/%	408	444	435	464	375

注:同表 1。

从表 2 可以看出,纳米氧化锌硫化胶的物理性能与其比表面积之间存在着很强的相关性,尤其是硫化胶的 300%定伸应力、耐磨性、压缩永久变形、压缩疲劳温升等性能均比间接法氧化锌胶料显著提高。这与文献^[2,3]报道相一致。说明纳米氧化锌随着比表面积的增大,对电子的亲合能力提高,吸附促进剂特别是次磺酰胺类促进剂的能力逐渐增强,在胶料中形成的锌盐络合物的含

量增大,使交联键中多硫键减少,单硫键和双硫键增多,交联键的结构形式发生了变化,交联密度增大,这与文献^[3]报道相一致。

随着所使用的纳米氧化锌比表面积的增大,硫化胶达到一定变形所消耗的能量提高,反之,消耗同样能量硫化胶所产生的变形减小,因此硫化胶的 300%定伸应力和耐磨性提高。这与通过填充炭黑来提高胶料的性能有着明显的区别。后者主要表现为在试样拉伸时炭黑聚集体三维支化链结构的方向性阻碍了硫化胶分子网的取向运动^[7]。

一般来说,交联键的结构对高温试验和试验过程中的生热有很大的影响。交联键中硫原子越少,硫化胶的压缩永久变形和压缩疲劳生热性能(定负荷压缩)越好。同时由于交联键的键能较高,降解所需能量较大,也抑制了压缩永久变形的增大。

此外,随着纳米氧化锌比表面积的增大,硫化胶的热空气老化性能保持率提高。

2.3 纳米氧化锌减量对硫化胶性能的影响

文献^[5]报道,在大多数情况下,使用 0.8 份左右的细粒子氧化锌即可得到足够的硫化速度和交联密度,由此可以说明,随着氧化锌粒径的减小、比表面积的增大,减小纳米氧化锌用量仍能满足对硫化活化的要求。

不同用量纳米氧化锌(比表面积为 60 m²·g⁻¹)与 5 份间接法氧化锌对硫化胶物理性能的影响对比如表 3 所示。

从表 3 可以看出,纳米氧化锌减量后(除减量 80%外),与未减量时的硫化胶相比,硫化胶的强伸性能相近,耐磨性有所提高。与间接法氧化锌硫化胶相比,纳米氧化锌硫化胶的强伸性能显著提高,这充分说明氧化锌参与反应是在粒子的表面进行。氧化锌比表面积只要达到一定程度就能保证对硫化的活化作用,说明纳米氧化锌减量使用具有很强的可行性,与文献^[1]报道相一致。

3 结论

(1)加入纳米氧化锌,可提高硫化胶的300%

表 3 纳米氧化锌用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	纳米氧化锌用量/份				间接法
	5	3	2	1	氧化锌
硫化胶性能(143 ℃×30 min)					
拉伸强度/MPa	20.4	20.3	20.5	19.6	18.8
300%定伸应力/MPa	9.3	9.5	9.8	7.1	8.9
拉断伸长率/%	580	576	564	660	532
邵尔 A 型硬度/度	62	62	62	59	62
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	129	130	127	127	131
阿克隆磨耗量/cm ³	0.048	0.031	0.030	0.049	0.053
回弹值 ¹⁾ /%	28	28	28	27	28
压缩疲劳温升 ¹⁾ (冲程 4.45 mm, 负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃)/℃					
	38	37	37	41	45
100 ℃×24 h 热空气老化后					
拉伸强度/MPa	19.4	19.8	19.7	17.1	14.9
拉断伸长率/%	451	467	449	501	375

注:1)硫化条件为 143 ℃×40 min。试验配方为 NR 50, BR 50,炭黑 53,硬脂酸 3,促进剂 0.8,硫黄 1.3,防老剂 3.5,软化剂 6,石蜡 1.8。

定伸应力、耐磨性及耐热老化性能,减小压缩永久变形,降低压缩疲劳温升,适用于受力形式为定负荷变形的橡胶制品。

(2)与普通间接法氧化锌相比,纳米氧化锌的分散性相对较差,还应从其表面改性、造粒等方面加以改进。

(3)纳米氧化锌减量 50%使用,可保证硫化胶的性能要求。

参考文献:

[1] 于 泳. 纳米氧化锌在轮胎胶料中的应用研究[J]. 轮胎工业,2002,22(12):729-732.

[2] 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.

[3] 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):1 186-1 188.

[4] 拾景阁,严家宏,殷保林. 纳米氧化锌在 NBR 密封制品胶料中的应用[J]. 橡胶工业,2002,49(12):731-732.

[5] 霍夫曼 W. 橡胶硫化与硫化配合剂[M]. 王梦蛟,曾泽新,汪岳新译. 北京:石油化学工业出版社,1975. 428-429.

[6] 张志锟,崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京:国防工业出版社,2001. 26.

[7] 朱玉俊. 弹性体的力学改性——填充补强及共混[M]. 北京:科学技术出版社,1992. 105.

Application of nano-zinc oxide in rubber compound

WU Xi

(Double Happiness Tire Industry Co., Ltd, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The action mechanism of nano-zinc oxide in rubber and its effect on the properties of rubber compound were investigated. The results showed that the zinc oxide was used as activator to react with organic accelerators, stearic acid, sulfur ect. on its particle surface during vulcanization; the modulus at 300% and abrasion resistance of vulcanizate increased, and the compression set and compression fatigue temperature-rise decreased by using nano-zinc oxide instead of conventional indirect zinc oxide in equal weight; and the desired properties of vulcanizate could be obtained by using nano-zinc oxide in half weight instead of indirect zinc oxide.

Keywords: nano-zinc oxide; indirect zinc oxide; surface absorption; specific area; dispersity

“绿色”配方轮胎受市场欢迎

中图分类号: U463.341⁺.6 文献标识码: D

日前, 山东玲珑橡胶有限公司研制的绿色配方半钢子午线轮胎进入市场, 受到了用户的一致好评。公司为扩大轮胎出口市场, 紧紧围绕市场不断开发新产品, 使玲珑牌半钢子午线轮胎市场不断扩大。近期, 根据市场需求, 采用多种新材料, 经过多次试验, 成功地研制出不污染胎侧覆盖胶配方、白胎侧胶配方以及污染较轻的黑胎侧胶配方。经过成品轮胎试验检测, 均达到技术设计要求和国际环保标准要求。产品投放市场后受到了用户的欢迎, 订单比原来翻了一番, 为以后市场开拓打下了良好的基础。

(山东玲珑橡胶有限公司 刘纯宝供稿)

杭州中策将为库珀生产轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

英国《轮胎与配件》2003年11期94页报道:

库珀轮胎橡胶公司与杭州中策签订来牌生产轮胎协议。根据协议, 杭州中策将每年为库珀生产25万~35万条中型载重子午线轮胎(RMTs)。模具和其它设备已开始从库珀在佐治亚州的奥尔巴尼厂运往中国, 以前库珀所有RMTs都是在奥尔巴尼厂生产的。奥尔巴尼厂日产25000条轮胎, 其中有1200条为RMTs。该厂雇员为1500人。杭州中策将按照库珀技术规

范生产轮胎, 产品将贴库珀商标。

库珀轮胎集团总裁迪克·史蒂芬斯解释签订这一协议的原因时说, 该项协议是库珀实现以亚洲生产的轮胎扩大其总产量战略的第一步。为了使库珀的所有产品具有尽可能大的竞争力, 采取这一战略是十分必要的。此举使库珀无需投入多少资金就可以扩大RMTs的供货量。库珀可以重新整合奥尔巴尼厂的资源, 生产高性能轮胎、专用轻载轮胎和其它需求量高的轮胎。库珀的技术人员正在积极进行设备搬迁和技术移交, 以保证库珀的生产和质量标准得以保持。

库珀寻求在亚洲增加产量补充美国生产能力不足的计划一直是公开的。库珀在传统上被看作是美国低成本生产商, 它将继续利用其主动性改善产品质量和降低生产成本。在亚洲生产多少轮胎取决于库珀在美国制造质量符合用户要求, 价格在市场上有竞争力轮胎的努力是否获得了成功。

杭州中策在世界轮胎公司中排名第24, 其产品商标包括朝阳、好运和西湖。该公司通过了ISO 9001, DOT和ECE认证, 生产的轮胎销往世界各地。其轮胎分类年产量如下: 550万条斜交轮胎, 130万条全钢载重子午线轮胎, 350万条轿车子午线轮胎, 100万条摩托车轮胎, 5000万条自行车轮胎和3500万条力车轮胎。

(涂学忠摘译)