

活性氧化锌对胶料性能的影响 及在胎面胶中的应用

冯耀岭 秦鸿胜 朱忠庆

(河南轮胎厂 454159)

摘要 活性氧化锌等量和减量替代普通氧化锌应用于胎面胶中,胶料物理机械性能稍高于应用普通氧化锌的胶料,胶料成本下降。

关键词 活性氧化锌,硫化特性,胎面胶

氧化锌作为橡胶工业中重要的、不可缺少的无机活性剂,其作用是众所周知的。我国橡胶工业一直采用间接法氧化锌,其在轮胎中的用量大约是 100 份生胶中加入 5 份。近年来我国在不断开发活性氧化锌,以期提高胶料性能,降低生产成本,为国家节约宝贵的锌资源。

河南洛阳蓝天化工厂开发的活性氧化锌已通过化工部鉴定,张涛^[1]对其结构和比表面积进行了测定。活性氧化锌颗粒呈球状或链球状,粒径小,比表面积大(是普通氧化锌的 8 倍左右)。我们对活性氧化锌对胶料性能的影响进行了研究。

1 实验

1.1 试验用原材料与试验设备和方法

试验用活性氧化锌为蓝天化工厂产品,其它为橡胶工业常用原材料。

实验室试验采用 XK-160 开炼机混炼,工业化试验采用 XM-140/20 密炼机混炼,胶料的各项性能均按标准方法测试。

1.2 活性氧化锌的化学分析结果

活性氧化锌与普通氧化锌的化学分析结果如表 1 所示。

表 1 活性氧化锌与普通氧化锌的化学分析结果

项 目	活性氧化锌 (蓝天)	间接法氧化锌 (辉县)
氧化锌, %	97.72	99.93
氧化铅, %	0.011	0.004
氧化锰, %	0.0006	0.0001
氧化铜, %	0.0001	0.00005
盐酸不溶物, %	0.04	—
筛余物(75 μm), %	0.02	无
水分, %	0.056	—
灼烧减量, %	1.92	0.12
水溶物, %	1.02	—
比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	47.40 ^[1]	6.49 ^[1]

2 结果与讨论

2.1 对天然橡胶(NR)的不同促进剂胶料性能的影响

采用 NR 基本配合配方,以氧化锌用量为单因素变量进行对比试验,比较活性氧化锌对不同促进剂体系硫化特性的影响。

2.1.1 对用促进剂 M 胶料的影响

活性氧化锌对用促进剂 M 的 NR 胶料性能的影响见表 2。从中可以看出,用 5 份活性氧化锌等量替代普通氧化锌,胶料 t_s 基本不变, t_{90} 明显缩短,拉伸强度提高;随着活性氧化锌用量减少, t_s 缩短, t_{90} 延长,拉伸强度

表2 活性氧化锌对用促进剂 M
NR 胶料性能的影响

项 目	配 方 号				
	1	2	3	4	5
活性氧化锌,份	0	5.0	2.5	2.0	1.5
普通氧化锌,份	5.0	0	0	0	0
流变仪数据(143℃)					
$M_L, N \cdot m$	1.32	1.52	1.46	1.36	1.35
$M_H, N \cdot m$	5.27	5.32	5.02	5.02	5.06
t_s, min	2.80	2.87	2.80	2.67	2.58
t_{90}, min	17.65	10.95	14.75	15.25	17.25
硫化胶性能(143℃×20min)					
拉伸强度,MPa	22.7	24.5	23.2	23.8	21.9
扯断伸长率,%	800	785	770	760	740
邵尔 A 型硬度,度	38	38	38	38	38

基本配方:NR 100.0;硬脂酸 0.5;促进剂 M 0.7;硫黄 3.0。

和扯断伸长率呈下降趋势。

2.1.2 对用促进剂 DM 胶料的影响

活性氧化锌对用促进剂 DM 的 NR 胶料性能的影响见表 3。可以看出,以 5 份活性氧化锌等量替代普通氧化锌后, t_s 和 t_{90} 延长,拉伸强度变化不大。随着活性氧化锌用量减少, t_s 和 t_{90} 呈递减趋势;在用量为 2.5 份时拉伸强度出现最大值,这可能与试验误差有关。

表3 活性氧化锌对用促进剂 DM
NR 胶料性能的影响

项 目	配 方 号			
	1	2	3	4
活性氧化锌,份	0	5.0	2.5	2.0
普通氧化锌,份	5.0	0	0	0
流变仪数据(143℃)				
$M_L, N \cdot m$	1.27	1.47	1.44	1.30
$M_H, N \cdot m$	5.37	5.45	5.41	5.34
t_s, min	10.00	11.25	10.11	10.32
t_{90}, min	25.19	28.30	26.30	26.83
硫化胶性能(143℃×20min)				
拉伸强度,MPa	23.1	23.9	25.4	22.5
扯断伸长率,%	770	750	720	720
邵尔 A 型硬度,度	40	39	39	38

基本配方:NR 100.0;硬脂酸 0.5;促进剂 DM 0.8;硫黄 3.0。

2.1.3 对用促进剂 NOBS 胶料的影响

活性氧化锌对用促进剂 NOBS 的 NR 胶料性能的影响见表 4。可以看出,用 5 份活性氧化锌等量替代普通氧化锌后,胶料的 t_s 和 t_{90} 延长;随着活性氧化锌用量减少, t_s 和 t_{90} 出现了最大值,胶料强伸性能变化不明显。

表4 活性氧化锌对用促进剂 NOBS
NR 胶料性能的影响

项 目	配 方 号			
	1	2	3	4
活性氧化锌,份	0	5.0	2.5	2.0
普通氧化锌,份	5.0	0	0	0
流变仪数据(143℃)				
$M_L, N \cdot m$	0.99	1.15	1.20	1.27
$M_H, N \cdot m$	6.12	6.05	6.18	6.14
t_s, min	7.88	8.80	11.33	10.98
t_{90}, min	19.46	23.98	26.37	24.10
硫化胶性能(143℃×20min)				
拉伸强度,MPa	24.4	27.4	25.4	27.4
扯断伸长率,%	720	760	705	730
邵尔 A 型硬度,度	42	41	42	42

基本配方:NR 100.0;硫黄 3.0;促进剂 NOBS 0.6;硬脂酸 0.5。

2.2 对丁苯橡胶(SBR)胶料性能的影响

采用 SBR 基本配合配方,鉴定活性氧化锌对胶料性能的影响,结果见表 5。从表 5 可以看出,用 3 份活性氧化锌等量替代普通氧化锌,胶料 t_s 和 t_{90} 延长;随着活性氧化锌用量减少, t_s 和 t_{90} 逐渐缩短,定伸应力、硬度变小,强伸性能变化不明显。

2.3 活性氧化锌对胶料性能影响的原因分析

2.3.1 影响胶料硫化特性的原因

从试验结果看,活性氧化锌对促进剂 MBT 和可分解出促进剂 M 的促进剂 DM, NOBS 和 NS 的活化作用是有差别的。活性氧化锌对促进剂 M 有明显的活化作用,且用量越大, t_{90} 缩短,胶料硫化速率越快(见表 2)。对于可分解出促进剂 M 的促进剂 DM, NOBS 和 NS 体系,活性氧化锌对胶料的硫化有明显的迟延作用,主要表现在 t_s 和 t_{90} 的

表 5 活性氧化锌对 SBR 1500 胶料性能的影响

项 目	配 方 号			
	1	2	3	4
活性氧化锌,份	0	3.0	1.5	1.0
普通氧化锌,份	3.0	0	0	0
流变仪数据(143℃)				
$M_L, N \cdot m$	1.89	1.90	1.87	1.93
$M_H, N \cdot m$	9.48	9.41	9.02	8.69
t_s, min	8.77	9.55	8.97	7.95
t_{90}, min	40.75	50.23	42.25	39.83
硫化胶性能(143℃×20min)				
拉伸强度,MPa	22.4	24.2	22.4	24.5
扯断伸长率,%	350	405	375	385
300%定伸应力,MPa	18.1	17.8	16.5	15.9
邵尔 A 型硬度,度	70	69	68	67

基本配方:SBR1500 100.0;硫黄 1.75;炭黑

50.0;促进剂 NS 1.0;硬脂酸 1.0。

延长,而且随着用量减少,胶料硫化速率变快。这些结果与文献^[1,2]报道是相一致的。

对于产生这种现象的原因,现有文献尚无统一完整的分析,有人归因于交联密度的变化^[1]。笔者认为从硫化反应机理来分析是比较切合实际的。活性氧化锌粒径小,比表面积大,在胶料中分散性好,单位体积内提供的可反应点多。在促进剂 M 体系中,胶料中的硫黄、硬脂酸可与之反应生成多硫配位络合物。由于可反应点多,就形成了较多的多硫配位络合物,而该络合物是一种强硫化剂,故使硫化速率变快,而且随着活性氧化锌用量增加, t_{90} 缩短。对于能分解产生促进剂 M 的促进剂,尤其是次磺酰胺类促进剂,其在反应中能生成有自催化作用的 M,由于活性氧化锌将部分 M 消耗掉,使次磺酰胺类促进剂分解变慢,导致焦烧时间延长,硫化速率变慢;活性氧化锌用量减少,与促进剂 M 反应的机会减少,次磺酰胺分解变快, t_s 和 t_{90} 均缩短。

2.3.2 对胶料物理机械性能的影响

应用活性氧化锌的胶料物理机械性能与应用普通氧化锌的基本相似,但拉伸强度无论是等量还是半量应用活性氧化锌的胶料均

稍高于应用普通氧化锌的胶料,且趋势基本相同,这与活性氧化锌的结构有直接关系。主要是活性氧化锌粒径小,比表面积大,有一定的补强作用;分散性好,使胶料交联网络更均匀,由于可反应点多,在硫化反应中,使交联键断键再接的机会增多,因此胶料拉伸时受力比普通氧化锌胶料均匀,拉伸强度就稍高。

2.4 活性氧化锌在胎面胶中的应用

2.4.1 实验室试验结果

采用正常生产的载重轮胎胎面胶配方,胶种及比例为 NR/BR/SBR = 50/40/10,促进剂为 NOBS,以活性氧化锌等量或减量替代普通氧化锌进行试验,结果列于表 6。从表 6 可以看出,以活性氧化锌等量替代普通氧化锌,胶料门尼焦烧时间及 t_s 和 t_{90} 明显延长;随着活性氧化锌用量减少,门尼焦烧时间、 t_s 和 t_{90} 明显缩短。胶料的物理机械性能基本一致或略有提高,耐老化、耐磨耗、抗割口增长性能均比使用普通氧化锌的胶料稍好。

2.4.2 生产试验结果

采用实验室的试验配方,以 2.0 份活性氧化锌代替 4.0 份普通氧化锌进行生产试验,结果见表 7。从表 7 可以看出,用 2.0 份活性氧化锌代替 4.0 份普通氧化锌,胶料 t_s 和 t_{90} 有所延长,物理机械性能略有提高,说明在 NR/BR/SBR = 50/40/10 的载重轮胎胎面胶配方中,以 2.0 份活性氧化锌代替 4.0 份普通氧化锌进行工业化生产是完全可行的。

3 结论

(1)活性氧化锌粒径小,比表面积大,在胶料中分散性好,其活性作用可由促进剂 M 硫化体系胶料的 t_{90} 来表征,而且此配方可作为检验其活性的标准配方。

(2)对于可分解产生促进剂 M 的促进剂体系,活性氧化锌能及时消耗产生的促进剂 M,减缓促进剂 M 的自催化作用,使 t_s 和 t_{90} 延长,改善胶料的加工性能。

表 6 活性氧化锌对载重轮胎胎面胶性能的影响

项 目	配方号											
	1			2			3			4		
活性氧化锌,份	0			4.0			2.0			1.5		
普通氧化锌,份	4.0			0			0			0		
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.120			1.120			1.111			1.110		
门尼焦烧时间, min	40.67			50.00			47.75			44.00		
流变仪数据(137℃)												
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	1.36			1.38			1.37			1.36		
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	5.97			6.12			5.82			6.05		
t_s, min	15.26			20.96			18.78			18.35		
t_{90}, min	35.25			44.85			40.77			37.93		
硫化时间(137℃), min	40	50	120	40	50	120	40	50	120	40	50	120
拉伸强度, MPa	18.7	18.4	17.7	19.4	18.8	18.0	18.7	18.8	18.3	18.3	18.3	17.7
扯断伸长率, %	535	510	485	520	510	440	550	520	500	500	490	460
300%定伸应力, MPa	8.4	8.6	8.8	8.5	9.0	9.9	7.6	8.0	8.6	8.6	8.7	9.0
扯断永久变形, %	13	13	10	13	14	8	13	15	11	11	12	8
邵尔 A 型硬度, 度	64	64	64	64	65	64	62	62	63	64	64	64
回弹值, %	36	37	36	37	37	37	36	35	36	36	37	36
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	105	104	105	108	103	110	110	107	102	102	102	103
屈挠 10 万次疲劳系数	—											
磨耗量*(1.61km), cm^3	—											
老化前	—	0.034	—	—	0.028	—	—	0.034	—	—	0.033	—
100℃×24h 老化后	—	0.289	—	—	0.204	—	—	0.260	—	—	0.272	—
割口增长, mm	—	14.00	—	—	14.28	—	—	10.13	—	—	12.54	—
老化后性能保持率, %												
100℃×24h												
拉伸强度	—	72.8	—	—	78.2	—	—	78.2	—	—	77.6	—
扯断伸长率	—	62.8	—	—	64.7	—	—	66.3	—	—	67.3	—
100℃×48h												
拉伸强度	—	50.5	—	—	60.6	—	—	53.2	—	—	50.8	—
扯断伸长率	—	43.1	—	—	48.0	—	—	49.0	—	—	46.9	—

注: * 硫化条件为 137℃×80min。

表 7 载重轮胎胎面配方应用活性氧化锌的工业化试验结果

项 目	氧化锌用量,份							
	普通 4.0				活性 2.0			
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.118				1.113			
门尼焦烧时间, min	54.17				55.50			
流变仪数据(137℃)								
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	1.60				1.67			
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	5.99				6.11			
t_s, min	22.53				23.88			
t_{90}, min	50.42				54.87			
硫化时间(137℃), min	50	60	80	120	50	60	80	120
拉伸强度, MPa	19.5	19.8	18.8	18.3	20.2	19.2	19.9	19.5
扯断伸长率, %	530	515	490	505	520	490	490	490
300%定伸应力, MPa	8.8	9.1	9.7	9.4	9.5	9.5	10.2	10.0
扯断永久变形, %	14	14	10	10	14	12	11	10
邵尔 A 型硬度, 度	63	64	63	63	63	65	64	64
回弹值, %	35	35	34	34	35	35	35	34

续表7

项 目	氧化锌用量,份							
	普通 4.0				活性 2.0			
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	104	109	106	117	116	112	116	115
屈挠 10 万次疲劳系数	0.98	—	—	—	0.97	—	—	—
100℃×24h 老化系数	—	—	—	—	0.47	—	—	—
磨耗量(1.61km), cm^3								
老化前	—	—	0.028	—	—	—	0.028	—
100℃×24h 老化后	—	—	0.197	—	—	—	0.170	—
割口增长, mm								
老化前	—	—	13.64	—	—	—	12.32	—
100℃×24h 老化后	—	—	14.83	—	—	—	14.74	—

(3)活性氧化锌在配方中减半(相对普通氧化锌)使用,胶料硫化特性变化不大,物理机械性能保持原有水平或略有提高。

(4)活性氧化锌较普通氧化锌可减量使用,胶料密度减小,可降低胶料成本。

参考文献

- 1 张 涛. 活性氧化锌的结构特征及其在胶料中的活化作用. 橡胶工业, 1993; 40(11): 650—654
- 2 杨树田. 浅谈活性氧化锌的性能. 轮胎工业, 1989; (11): 26—28

1994 年全国轮胎技术研讨会论文

TPR 新型鞋用材性能独特

由福建晋江市燕山石化兴达开发公司开发的 TPR 新型鞋用材日前通过由福建省科委组织的鉴定。

TPR 新型鞋用材全称 TPR 热塑性弹性体,它被称为第三代合成橡胶,具有密度小、耐低温、透气、耐屈挠、抗湿滑等优点,是 90 年代生产高中档鞋的理想用材。目前世界制鞋工业正处于重大变革之中,传统的硫化胶和改性 PVC 鞋底材正被性能独特、加工方便的 TPR 材料所代替。我国目前每年鞋产量约 20 亿双,需数万吨 TPR 材料,几乎全部依赖进口。TPR 新型鞋用材的开发成功可为我国节省大量外汇。

该公司今年将使 TPR 新型鞋用材产量扩大至 2000t,以满足国内需要。

(摘自《中国化工报》,1995,5,3)

胶鞋市场产销变化趋势

我国现有胶鞋厂 328 家(不包括未加入全国胶鞋协会的地方小企业),其中化工系统 163 家,轻工系统 26 家,工贸联营 23 家,司法系统 3 家,解放军 6 家,外资企业 21 家,乡

镇企业 51 家。拥有 30 余万职工,总生产能力 13.5 亿双,年耗胶 18 万 t,实际年产值 70 亿元,年出口 2.7 亿双,创汇 4.5 亿美元。

从销售来看有两种趋势:一是中高档产品所占比例上升,现已超过 25%。二是外销好于内销。10 年来,国内年销量为 8.3 亿—9.6 亿双,人均 0.58—0.62 双,比较稳定,起伏不大;而同期出口猛增 177%,创汇猛增 276%,出口鞋已占年销量的 30%,预测未来几年还将继续增长。

胶鞋产业的内在结构出现四大变化:一是企业性质多样化,乡镇、外贸、合资企业所占比例日益增大,中小型企业日益增多。二是企业效益两极化,22 家国有大企业 1992 年的利润比上年下降 67.72%,而同期 69 家中小企业利润却上升 51.21%,反差越来越大,打破了规模经济的理论概念。三是企业集团化、公司化,大厂、名牌为龙头进行联合的胶鞋集团已达 21 家。四是企业布局合理化,逐渐由沿海向内地、由城市向农村、由成本高向成本低的地区扩散和转移。

(摘自《中国化工报》,1995,5,10)