

湿法氧化锌对天然橡胶性能的影响

翟俊学,都昌泽,翟晋葶,袁兆奎,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/橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究湿法氧化锌FF和HR对天然橡胶(NR)性能的影响,并与普通氧化锌(间接法)对比。结果表明:与普通氧化锌相比,湿法氧化锌FF和HR的活化和补强作用显著,添加湿法氧化锌FF和HR会缩短NR胶料的焦烧时间和 t_{90} ,增大 F_{\max} ;在氧化锌用量相同时,3种氧化锌的NR硫化胶的拉伸强度由大到小的顺序为湿法氧化锌FF、湿法氧化锌HR和普通氧化锌,定伸应力由大到小的顺序为湿法氧化锌HR、湿法氧化锌FF和普通氧化锌,拉断伸长率由大到小的顺序与定伸应力相反;添加普通氧化锌的NR胶料的Payne效应较弱;氧化锌用量增大时,3种氧化锌的NR硫化胶的储能模量增大,损耗因子减小。

关键词:湿法氧化锌;天然橡胶;硫化特性;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3/⁺5;TQ332.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)08-0596-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0596



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌是天然橡胶(NR)硫黄硫化体系的活性剂,对混炼胶和硫化胶的性能具有显著的影响^[1-6]。但作为金属氧化物,氧化锌的性质与橡胶相差极大,其容易团聚而难以分散均匀,从而影响其活化效率^[7]。

目前橡胶工业常用的氧化锌为普通氧化锌(间接法),有时采用高活性的纳米氧化锌^[6,8-13]和活性氧化锌^[14](用量减小),而较少使用由硫酸溶解锌锭而获得的硫酸锌与氢氧化钠反应,再经氧化和置换等反应后进行沉淀、过滤、洗涤等工艺制成的湿法氧化锌。

本工作选取2种湿法氧化锌与普通氧化锌进行对比,并改变用量,考察3种氧化锌在NR中的分散及其对NR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR5,海南农垦集团有限公司产品;湿法氧化锌FF,质量分数不小于0.94,BET比表面积为 $40\sim 50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,比利时Silox s. a.公司产品;湿

法氧化锌HR,氧化锌质量分数不小于0.94,BET比表面积为 $30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,贝美化工(青岛)有限公司提供。

1.2 配方

NR 100,氧化锌(变品种) 变量,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型转矩流变仪,德国哈克公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡胶机械有限公司产品;XLB-D 600×600型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;MDR-2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;RPA elite橡胶加工分析(RPA)仪,美国TA公司产品;邵尔A型硬度计和AI-3000型橡胶拉伸试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料的一段混炼(密炼)采用转矩流变仪进行,转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$,混炼工艺为:生胶→氧化锌→促进剂和硬脂酸→提压砣→清扫→排胶;胶料的二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶包辊后加硫黄,混炼均匀后薄通3次下片,混炼胶停放不短于8 h。

胶料的硫化特性($143\text{ }^\circ\text{C}$)采用无转子硫化仪测试;硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 $143\text{ }^\circ\text{C}\times t_{90}$ 。

基金项目:国家自然科学基金项目(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弹性体的研发等工作。

E-mail:zhajunxue@qust.edu.cn

1.5 性能测试

RPA应变扫描条件为:应变范围 2.8%~100%, 温度 60℃, 频率 1 Hz; 温度扫描条件为:温度范围 60~120℃, 应变 1%, 频率 1 Hz。

其他性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼性能

氧化锌不仅是NR硫黄硫化体系的活化剂,而且能对NR起填充或补强作用。但由于普通氧化锌和NR都带正电,因此普通氧化锌在NR中难以分散均匀。添加3种氧化锌的NR胶料密炼的排胶平衡转矩和排胶温度分别如图1和2所示。

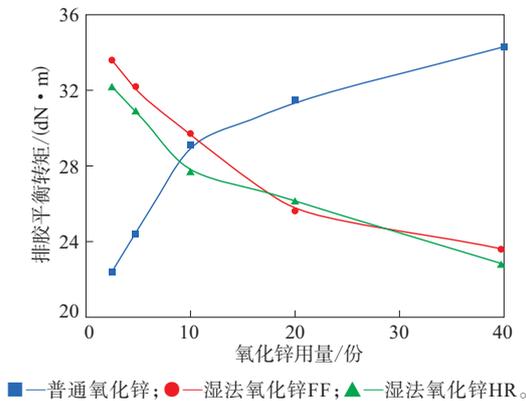


图1 添加3种氧化锌的NR胶料的排胶平衡转矩

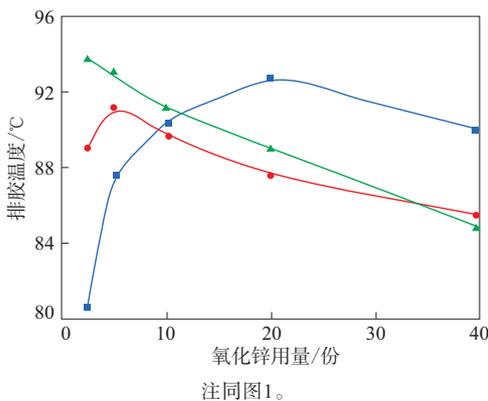


图2 添加3种氧化锌的NR胶料的排胶温度

从图1和2可以看出,在混炼过程中,随着普通氧化锌用量的增大,NR胶料的排胶平衡转矩增大,排胶温度先上升后下降,而随着2种湿法氧化锌用量的增大,NR胶料的排胶平衡转矩和排胶温度均呈下降趋势。这说明湿法氧化锌的结构与普通氧

化锌不同,由于含有一定比例的氢氧化锌,会影响其与NR的相互作用及其在NR中的分散。

氧化锌用量较小(小于10份)时,添加湿法氧化锌的NR胶料的排胶平衡转矩比添加普通氧化锌的NR胶料大,排胶温度高,这说明湿法氧化锌与NR的相互作用较强、相容性较好。2种湿法氧化锌的用量在10份以上时,其表现出一定的润滑或增大流动性的效果。

2.2 硫化特性

添加3种氧化锌的NR胶料的硫化曲线(143℃)如图3—5所示,硫化特性参数如表1所示。

从图3和表1可以看出,随着普通氧化锌用量的增大,NR胶料的焦烧时间和 t_{90} 变化不明显, F_{max} 明显增大,这表明普通氧化锌用量对NR胶料硫化反应的活化作用影响不大。

从图4和5及表1可以看出,2种湿法氧化锌对NR胶料均有显著的活化和补强作用,用量从2.5份增大至40份时,NR胶料的焦烧时间和 t_{90} 大幅缩短,

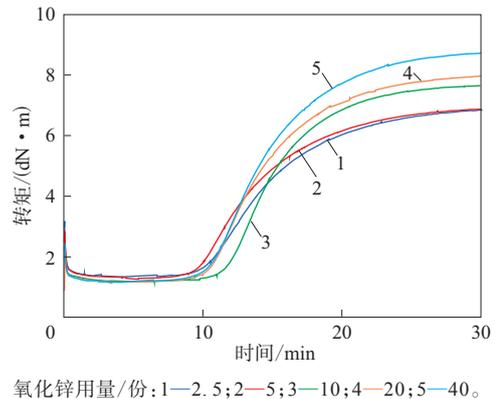


图3 添加普通氧化锌的NR胶料的硫化曲线

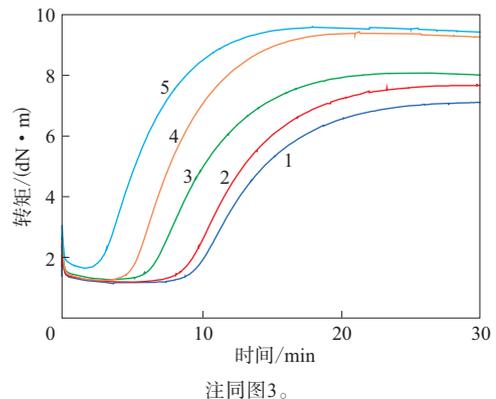


图4 添加湿法氧化锌FF的NR胶料的硫化曲线

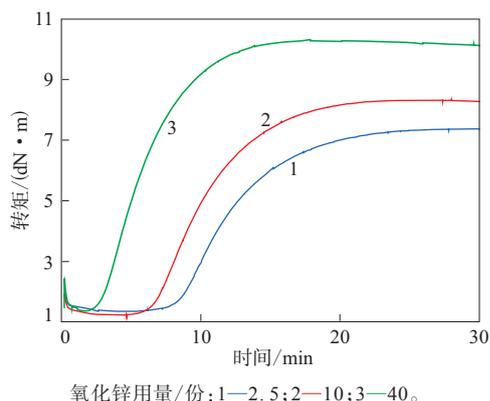


图5 添加湿法氧化锌HR的NR胶料的硫化曲线

表1 NR胶料的硫化特性

项 目	普通氧化锌用量/份					湿法氧化锌FF用量/份					湿法氧化锌HR用量/份		
	2.5	5	10	20	40	2.5	5	10	20	40	2.5	10	40
$F_L/(dN \cdot m)$	1.27	1.25	1.14	1.12	1.15	1.20	1.25	1.33	1.30	1.71	1.33	1.17	1.34
$F_{max}/(dN \cdot m)$	6.85	6.87	7.65	7.97	8.73	7.13	7.73	8.09	9.44	9.61	7.32	8.28	10.25
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	5.58	5.62	6.51	6.85	7.58	5.93	6.48	6.76	8.14	7.90	5.99	7.11	8.91
t_{s1}/min	11.30	10.65	12.37	11.18	11.14	10.41	9.66	7.21	5.64	3.54	9.20	7.21	3.21
t_{s2}/min	12.74	11.94	13.35	12.16	12.14	11.63	10.75	8.21	6.36	4.25	10.28	8.12	3.83
t_{10}/min	10.51	10.04	11.92	10.80	10.82	9.82	9.17	6.84	5.49	3.37	8.69	6.90	3.14
t_{90}/min	21.83	21.09	20.76	20.95	21.18	19.77	19.00	15.97	13.67	11.06	18.24	15.87	10.53

2.3 物理性能

添加3种氧化锌的NR硫化胶的应力-应变曲线如图6—8所示,物理性能如表2所示。

从图6—8和表2可以看出:随着普通氧化锌用量的增大, NR硫化胶的应力-应变性能变化明显, 100%, 200%和300%定伸应力呈增大趋势, 拉伸强度减小, 拉断伸率先减小后增大; 湿法氧化锌FF用量由2.5份增大至10份时, NR硫化胶的100%, 200%和300%定伸应力及拉断伸长率稍有增大, 拉伸强度变化不大, 湿法氧化锌FF用量继续增大至20和40份时, NR硫化胶的100%, 200%和300%定

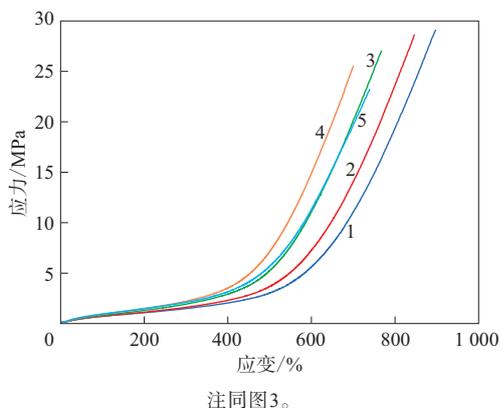


图6 添加普通氧化锌的NR硫化胶的应变-应力曲线

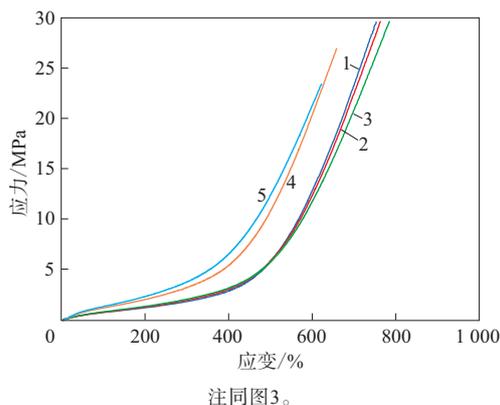


图7 添加湿法氧化锌FF的NR硫化胶的应变-应力曲线

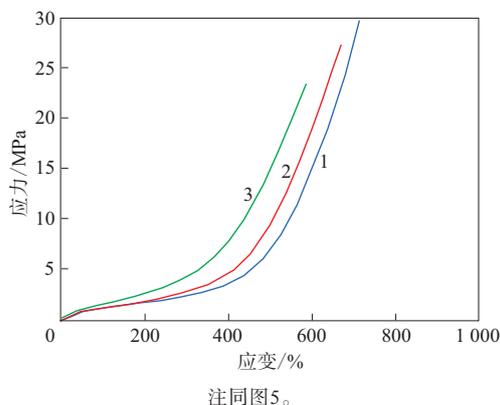


图8 添加湿法氧化锌HR的NR硫化胶的应变-应力曲线

F_{max} 大幅增大。

另外, 添加普通氧化锌的NR胶料的 F_L 和 F_{max} 较小; 添加湿法氧化锌FF的NR胶料的 F_L 较大; 添加湿法氧化锌HR的NR胶料的 F_{max} 较大; 3种氧化锌用量在5份以下时, NR胶料的 F_{max} 相差不大, 用量在10份以上时, NR胶料的 F_{max} 差别明显。2种湿法氧化锌对NR胶料的焦烧时间和 t_{90} 的影响非常明显, 即添加2种湿法氧化锌的NR胶料的硫化程度较高、硫化速度较快, 其中湿法氧化锌HR的活化和补强作用较大。

表2 NR硫化胶的物理性能

项 目	普通氧化锌用量/份					湿法氧化锌FF用量/份					湿法氧化锌HR用量/份		
	2.5	5	10	20	40	2.5	5	10	20	40	2.5	10	40
邵尔A型硬度/度	40	41	43	44	45	41	42	45	48	50	41	45	50
100%定伸应力/MPa	0.73	0.74	0.83	0.93	0.97	0.86	0.83	0.88	1.28	1.43	1.11	1.12	1.50
200%定伸应力/MPa	1.09	1.13	1.32	1.51	1.50	1.32	1.34	1.42	2.12	2.41	1.63	1.80	2.55
300%定伸应力/MPa	1.50	1.62	1.94	2.23	2.13	1.89	2.02	2.15	3.32	3.88	2.35	2.74	4.23
拉伸强度/MPa	29.09	28.60	27.08	25.62	23.23	29.86	29.65	29.70	27.08	23.48	29.92	27.36	23.40
拉断伸长率/%	897	846	767	700	739	752	762	784	657	621	714	670	586
拉断永久变形/%	16	15	15	21	20	20	18	20	23	23	15	25	28

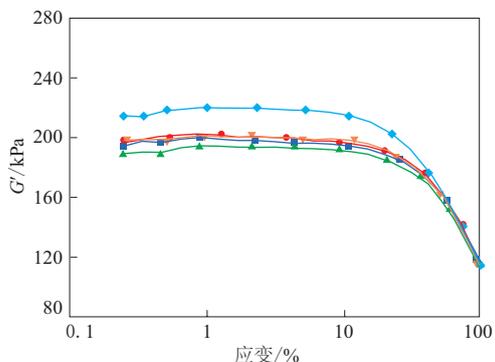
伸应力明显增大,拉伸强度和拉断伸长率明显减小;随着湿法氧化锌HR用量的增大,NR硫化胶的应力-应变性能变化幅度比湿法氧化锌FF的NR硫化胶更明显。

另外,由于NR的自补强性使其硫化胶具有较高的拉伸强度,加入普通氧化锌和湿法氧化锌HR会破坏NR诱导结晶,从而降低其硫化胶的拉伸强度。湿法氧化锌FF用量在10份以下时,其对NR硫化胶拉伸强度的影响较小,拉断伸长率反而随其用量增大而增大,表明湿法氧化锌FF对NR具有较好的补强作用。在相同氧化锌用量下,3种氧化锌的NR硫化胶的拉伸强度由大到小的顺序为湿法氧化锌FF、湿法氧化锌HR和普通氧化锌,定伸应力由大到小的顺序为湿法氧化锌HR、湿法氧化锌FF和普通氧化锌,拉断伸长率由大到小的顺序与定伸应力相反,这与3种硫化胶的交联密度有关。

2.4 动态力学性能

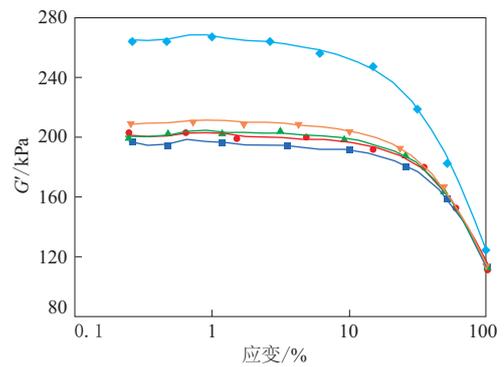
添加3种氧化锌的NR胶料的应变扫描曲线如图9—11所示,图中G'为剪切储能模量。

从图9—11可以看出:添加普通氧化锌的NR胶料的G'随着氧化锌用量的增大而振荡增大,且氧



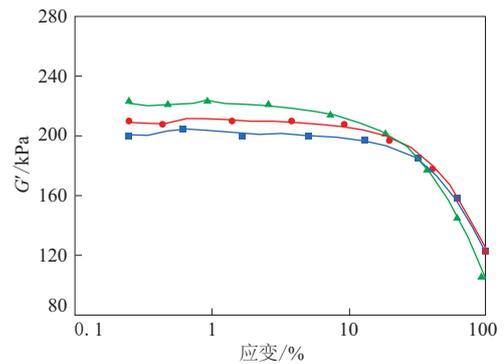
氧化锌用量/份: ■—2.5; ●—5; ▲—10; ▼—20; ◆—40。

图9 添加普通氧化锌的NR胶料的应变扫描曲线



注同图9。

图10 添加湿法氧化锌FF的NR胶料的应变扫描曲线



氧化锌用量/份: ■—2.5; ●—5; ▲—10; ▼—20; ◆—40。

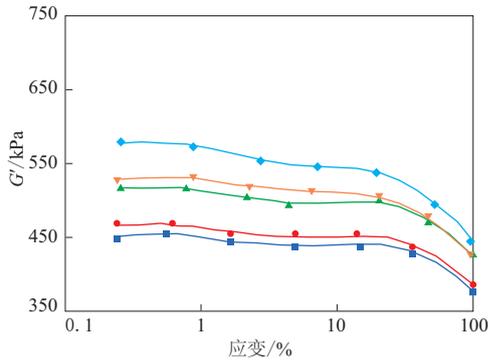
图11 添加湿法氧化锌HR的NR胶料的应变扫描曲线

化锌用量相同时,添加2种湿法氧化锌的NR胶料的G'较大;添加2种湿法氧化锌的NR胶料的G'随着氧化锌用量的增大而增大。结合NR胶料的高低应变G'差(ΔG')与氧化锌用量之间的关系,发现2种湿法氧化锌用量为20~40份时,NR胶料出现明显的填料-橡胶分子链网络现象,即Payne效应,普通氧化锌的NR胶料的Payne效应较弱。分析认为,低应变区域的G'取决于填料即氧化锌用量、分散状态和NR的相对分子质量以及氧化锌与NR之间的相互作用,因此推测普通氧化锌胶料在低应变平台区域

对氧化锌用量的反应可能与氧化锌与NR相互作用有关,也有可能混炼转矩增大导致的NR相对分子质量降低有关。湿法氧化锌FF和HR与NR的相互作用(物理吸附)较强,使NR胶料的 G' 增大。

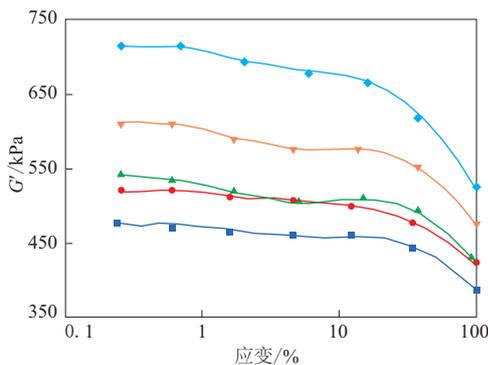
添加3种氧化锌的NR硫化胶的应变扫描曲线如图12—14所示。

从图12—14可以看出, NR硫化胶的 G' -应变



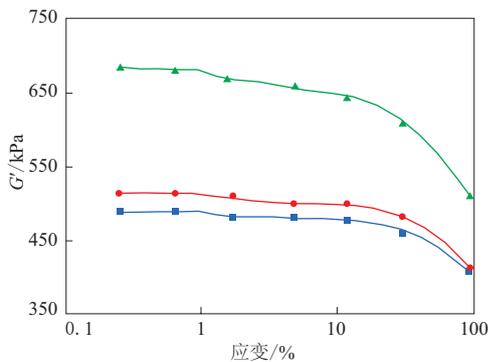
注同图9。

图12 添加普通氧化锌的NR硫化胶的应变扫描曲线



注同图9。

图13 添加湿法氧化锌FF的NR硫化胶的应变扫描曲线



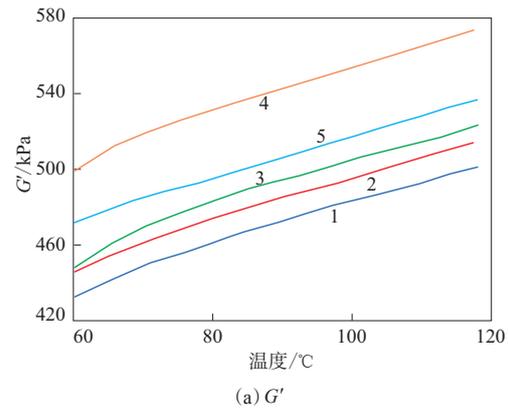
注同图11。

图14 添加湿法氧化锌HR的NR硫化胶的应变扫描曲线

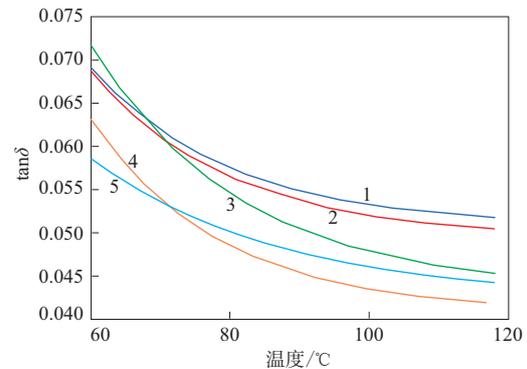
扫描曲线均有2或3段下降台阶,这与NR硫化胶的硫黄交联网络结构有关。从氧化锌用量对 $\Delta G'$ 的影响看出,随着3种氧化锌用量的增大, NR硫化胶的 $\Delta G'$ 均未出现明显的突增,说明3种硫化胶中不存在明显的氧化锌团聚,氧化锌用量仅影响其活化或补强效果,添加2种湿法氧化锌的NR硫化胶具有较大的低应变平台 G' ,说明其活化效果优于普通氧化锌;进一步对比高应变区域的 G' ,发现添加2种湿法氧化锌的NR硫化胶的 G' 也比添加普通氧化锌的硫化胶大得较多,表明其与NR形成更多或者更稳定的化学结合。

添加3种氧化锌的NR硫化胶的温度扫描曲线如图15所示,图中 $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图15可以看出,当氧化锌用量增大时,3种氧化锌的NR硫化胶的 G' 增大, $\tan\delta$ 减小。3种氧化锌中,添加普通氧化锌的NR硫化胶的 G' 较小、 $\tan\delta$ 较大,添加湿法氧化锌HR的NR硫化胶的 G' 较大、



(a) G'



(b) $\tan\delta$

1—2.5份普通氧化锌;2—5份普通氧化锌;3—2.5份湿法氧化锌FF;4—5份湿法氧化锌FF;5—2.5份湿法氧化锌HR。

图15 NR硫化胶的温度扫描曲线

$\tan\delta$ 较小,添加湿法氧化锌FF的NR硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 均居中,添加2.5份湿法氧化锌HR和FF的NR硫化胶的 G' 甚至大于添加5份普通氧化锌的NR硫化胶,进一步证明2种湿法氧化锌的活化作用要高于普通氧化锌。

3 结论

(1) 与普通氧化锌相比,2种湿法氧化锌的活化和补强作用显著,添加2种湿法氧化锌会缩短NR胶料的焦烧时间和 t_{90} ,增大 F_{\max} 。

(2) 在氧化锌用量相同时,3种氧化锌的NR硫化胶的拉伸强度由大到小的顺序为湿法氧化锌FF、湿法氧化锌HR和普通氧化锌;定伸应力由大到小的顺序为湿法氧化锌HR、湿法氧化锌FF和普通氧化锌,拉断伸长率由大到小的顺序与定伸应力相反。

(3) 添加普通氧化锌的NR胶料的Payne效应较弱。氧化锌用量增大时,3种氧化锌的NR硫化胶的 G' 增大, $\tan\delta$ 减小。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997.
- [2] Vatanserver N, Polat S. Effect of Zinc Oxide Type on Ageing Properties of Styrene Butadiene Rubber Compounds[J]. Materials & Design, 2010, 31 (3) : 1533-1539.
- [3] Akhlaghi S, Kalaei M, Mazinani S, et al. Effect of Zinc Oxide

Nanoparticles on Isothermal Cure Kinetics, Morphology and Mechanical Properties of EPDM Rubber[J]. Thermochimica Acta, 2012, 527:91-98.

- [4] Hummel K, Santos Rodriguez F J. Evidence of Ionic Intermediates in Rubber Vulcanization Detected by On-line Electric Current Measurements in Natural Rubber/Sulfur/Tetramethylthiuram Monosulfide/Zinc Oxide and Comparison Mixtures[J]. Polymer, 2000, 41 (9) : 3167-3172.
- [5] Kok C M. A Thermal Analysis Study of the Effect of Zinc Oxide on the Sulphur Vulcanization of Rubber[J]. European Polymer Journal, 1986, 22 (12) : 1015-1016.
- [6] 周丽玲,陈桂兰,傅政,等. 纳米氧化锌的结构形态及其在BR胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50 (1) : 15-18.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Pysklo L, Pawlowski P, Parasiewicz W, et al. Study on Reduction of Zinc Oxide Level in Rubber Compounds Part II[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2007, 60 (10) : 548-553.
- [14] 赵光贤. 氧化锌、活性氧化锌及它们在橡胶中的减量应用[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18 (2) : 24-28.

收稿日期:2020-02-08

Effect of Wet Process Zinc Oxide on Properties of NR

ZHAI Junxue, DU Changze, ZHAI Jinting, YUAN Zhaokui, LI Gangchen, XIAO Jianbin, ZHAO Shugao
(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of wet process zinc oxide FF and HR on the properties of natural rubber (NR) were investigated and compared with common zinc oxide (indirect method). The results showed that, compared with common zinc oxide, the activation and reinforcement of wet process zinc oxide were significant. The scorch time and t_{90} of NR compound were shortened and F_{\max} was improved by adding wet process zinc oxide. When the amount of zinc oxide was the same, the order of tensile strength of NR vulcanizates from high to low were as follows: FF, HR, common zinc oxide. The order of modulus at definite elongation from high to low were as follows: HR, FF, common zinc oxide, while the order of elongation at break was the opposite. The Payne effect of NR compound with common zinc oxide was weak, the storage modulus of NR vulcanizate with zinc oxide increased, and the loss factor decreased with the increase of zinc oxide content.

Key words: wet process zinc oxide; NR; curing characteristic; physical property; dynamic mechanical property