

超细活性氧化锌在胶鞋配方中的应用

李令全

(北京橡胶一厂 100039)

摘要 用超细活性氧化锌作硫化活性剂在胶鞋配方中与间接法氧化锌进行了对比试验。结果表明,超细活性氧化锌用量 1—2 份就可以达到间接法氧化锌 4—5 份用量的效果。加入超细活性氧化锌的混炼胶焦烧时间延长,硫化胶拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度提高,耐热老化性能有所提高,定伸应力稍有降低。

关键词 超细活性氧化锌,间接法氧化锌,硫化活性剂

氧化锌是橡胶配方中硫化体系最重要的无机活性剂^[1—3]。超细活性氧化锌比间接法氧化锌粒径小、比表面积大、活性高、分散性好,因此,在橡胶配方中代替间接法氧化锌作硫化活性剂,可以减少用量,而达到同样效果。本文用超细活性氧化锌代替间接法氧化锌作硫化活性剂在胶鞋配方中进行对比试验。

1 小配合试验

1.1 原材料

超细活性氧化锌为云南化工冶金研究所第一生产基地生产,其主要技术指标如表 1 所示(符合德国拜耳公司标准);间接法氧化锌为本厂生产用葫芦岛产间接法氧化锌。其它均为橡胶工业常用原材料。

表 1 超细活性氧化锌的主要技术指标

项 目	指 标	实测结果
外观	微黄色粉末	微黄色粉末
氧化锌, %	95—98	98
灼烧减量, %	0.5—3	0.5
硫酸盐, %	≤0.4	—
氯化物, %	≤0.1	—
氧化铅, %	≤0.02	—
铜, %	≤0.001	—
锰, %	≤0.002	<0.002
筛余物(200 目), %	≤0.1	0(120 目)

1.2 试验配方

用白围条配方进行了活性氧化锌的系统

变量试验,并与间接法氧化锌进行了对比。白围条配方如下:天然橡胶 90;顺丁橡胶 10;硬脂酸 1.5;硫黄 2.3;促进剂(M+DM+D) 2.2;防老剂 1.0;填充剂 110;软化剂 3.6;超细活性氧化锌 1—5(与间接法氧化锌 5 份对比)。

1.3 试验方法

混炼胶在试验室用 XK160×320 型开炼机制备。试片在 45t 平板硫化机上硫化。各项物理机械性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 活性氧化锌变量试验

用活性氧化锌进行变量试验,并与间接法氧化锌对比。试验结果见表 2。

从表 2 中可以看出,活性氧化锌用量从 1 份增加到 5 份时,混炼胶的硫化起步呈减慢趋势,硫化胶的拉伸强度随活性氧化锌用量的增加而有所降低。活性氧化锌用量为 1 份时,硫化胶硬度稍低,而扯断伸长率稍高,其它性能基本接近。活性氧化锌用量超过 2 份后,硫化胶的性能并未见明显提高。从表中还可看出,随着活性氧化锌用量的增加,硫化胶耐热老化性能呈降低趋势。与间接法氧化锌相比,活性氧化锌用量为 2 份的硫化胶的性能指标就已达到间接法氧化锌用量为 5 份的水平,且拉伸强度和撕裂强度还略高一些。

表 2 活性氧化锌用量对硫化胶性能的影响

性 能	配 方 编 号				
	1#	2#	3#	4#	5#
流变仪数据(134℃)					
t_{10}, min	4.5	4.0	4.5	4.5	5.0
t_{90}, min	10.0	8.5	10.0	10.0	10.5
邵尔 A 型硬度					
度	64	60	64	64	64
拉伸强度, MPa	16.2	17.3	16.8	16.5	14.9
扯断伸长率, %	570	620	530	550	560
300%定伸应					
力, MPa	5.5	5.3	5.5	5.4	5.4
扯断永久变形					
%	26	28	28	26	28
撕裂强度					
$\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	35	36	38	36	37
100℃×24h 老化后					
邵尔 A 型硬度					
度	70	68	70	70	70
拉伸强度					
MPa	9.6	10.8	9.2	8.3	6.6
扯断伸长率, %	450	560	460	450	450
扯断永久变形					
%	12	12	12	12	12
老化系数	0.467	0.564	0.475	0.411	0.356

注:1#—5# 配方中氧化锌用量分别为:间接法氧化锌 5;活性氧化锌 1;活性氧化锌 2;活性氧化锌 3;活性氧化锌 5。硫化条件为 134℃×15min。

由此可见,活性氧化锌用量超过 2 份对提高硫化胶性能并无明显益处。为此,用 0.618 法对活性氧化锌用量在 1—2 份之间进行了优选,试验结果见表 3。

从表 3 可以看出,活性氧化锌为 1.618 份时硫化胶的物理机械性能最好,而活性氧化锌用量为 1.382 份时硫化胶的耐热老化性能最好。因此活性氧化锌的最佳用量为 1.382—1.618 份。

2.2 生产大料的试验

在白围条配方中用 2 份活性氧化锌取代生产大料配方中的 5 份间接法氧化锌进行了对比试验,结果见表 4。试验结果表明,含 2 份活性氧化锌的硫化胶拉伸强度高于含 5 份间接法氧化锌的硫化胶,其余各项性能指标基本相近,耐热老化性能前者优于后者。

表 3 活性氧化锌用量与物性的关系

性 能	配 方 编 号			
	6#	7#	8#	9#
邵尔 A 型硬度, 度	64	64	64	62
拉伸强度, MPa	18.2	17.4	17.5	16.9
扯断伸长率, %	520	530	530	580
300%定伸应力, MPa	5.8	5.7	5.7	5.4
扯断永久变形, %	30	28	30	30
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	38	37	35	35
100℃×24h 老化后				
邵尔 A 型硬度, 度	68	66	68	66
拉伸强度, MPa	12.4	13.2	7.8	12.9
扯断伸长率, %	565	550	450	510
扯断永久变形, %	16	20	12	22
老化系数	0.740	0.796	0.417	0.671

注:6#—9# 配方中氧化锌用量分别为 1.618, 1.382, 1.764 和 1.236 份。硫化条件为 134℃×15min。

表 4 含 2 份活性氧化锌和含 5 份间接法氧化锌的白围条硫化胶性能对比

性 能	配 方 编 号	
	5 份间接法 氧化锌	2 份活性 氧化锌
邵尔 A 型硬度, 度	66	66
拉伸强度, MPa	16.3	18.1
扯断伸长率, %	620	590
300%定伸应力, MPa	4.5	4.3
扯断永久变形, %	28	28
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	30	30
100℃×24h 老化后		
邵尔 A 型硬度, 度	70	70
拉伸强度, MPa	11.0	12.6
扯断伸长率, %	490	510
扯断永久变形, %	16	20
老化系数	0.533	0.602

注:硫化条件为 134℃×15min。

2.3 大底试验

(1)在浅色压延出型大底中的试验。试验配方为:天然橡胶 80;顺丁橡胶 20;活性氧化锌 2(或间接法氧化锌 5);硬脂酸 3;硫黄 2.3;促进剂 2.8;防老剂 1;填充剂 142;软化剂 22;着色剂 0.7。硫化胶性能如表 5 所示。从表 5 可以看出,对浅色大底配方而言,含 2 份活性氧化锌的硫化胶与含 5 份间接法氧化锌的硫化胶相比,前者拉伸强度和扯断伸长率较高,扯断永久变形较

表 5 含 2 份活性氧化锌和含 5 份间接法氧化锌的压延大底胶料性能对比

性 能	配 方 特 征	
	5 份间接法 氧化锌	2 份活性 氧化锌
邵尔 A 型硬度,度	64	64
拉伸强度,MPa	13.8	14.8
扯断伸长率,%	640	650
300%定伸应力,MPa	4.8	5.1
扯断永久变形,%	46	52
撕裂强度,kN·m ⁻¹	26	25
磨耗量(1.61km),cm ³	0.91	0.90
100℃×24h 老化后		
邵尔 A 型硬度,度	68	64
拉伸强度,MPa	8.7	10.1
扯断伸长率,%	590	570
扯断永久变形,%	28	44
老化系数	0.581	0.627

注:硫化条件为 134℃×15min。

大,其它各项性能两者基本接近,而耐热老化性能前者更优。

(2)在模压大底中的应用。试验配方为:天然橡胶 60;顺丁橡胶 40;活性氧化锌 2(或间接法氧化锌 5);硬脂酸 2.5;硫黄 1.8;促进剂 1.8;防老剂 1;石蜡 0.5;炭黑 61;填充剂 31;软化剂 32.5。硫化胶性能见表 6。表 6 结果表明,对模压底配方而言,含 2 份活性氧化锌的硫化胶与含 5 份间接法氧化锌的硫化胶相比,前者拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度较高,扯断永久变形稍大,其它各项性能则很接近。

3 结论

(1)超细活性氧化锌比间接法普通氧化锌粒径小、比表面积大、活性高,更易分散,作为橡胶配方的硫化活性剂时可减少用量。试验结果表明活性氧化锌的用量可减至 2 份或 2 份以下。

表 6 含 2 份活性氧化锌和含 5 份间接法氧化锌的模压大底胶料性能对比

性 能	配 方 特 征	
	5 份间接法 氧化锌	2 份活性 氧化锌
邵尔 A 型硬度,度	64	64
拉伸强度,MPa	15.6	15.9
扯断伸长率,%	580	605
300%定伸应力,MPa	7.4	6.9
扯断永久变形,%	24	28
撕裂强度,kN·m ⁻¹	58	70
磨耗量((161km),cm ³	0.31	0.30
100℃×24h 老化后		
邵尔 A 型硬度,度	70	70
拉伸强度,MPa	11.8	12.5
扯断伸长率,%	520	550
扯断永久变形,%	11	14
老化系数	0.678	0.715

注:硫化条件为 134℃×15min。

(2)活性氧化锌的用量从 1 份增加到 5 份时,胶料的焦烧时间略有延长;当活性氧化锌用量超过 2 份时,硫化胶物理机械性能并无提高,且拉伸强度还有所下降,耐热老化性能也随活性氧化锌用量增加而呈下降趋势。活性氧化锌的最佳用量为 1.382—1.618。

(3)在胶鞋围条、大底配方中用 2 份超细活性氧化锌代替 5 份间接法氧化锌作硫化活性剂时,硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度提高,扯断永久变形增大,耐热老化性能也提高,其它性能指标相近。

参考文献

1 山西化工研究所·塑料橡胶加工助剂. 北京:化学工业出版社,1983:390—391
2 W. 霍夫曼·王梦蛟等译. 橡胶硫化与硫化配合剂. 北京:石油化学工业出版社,1975:428—429
3 邓本诚,纪奎江主编. 橡胶工艺原理. 北京:化学工业出版社,1984:67

收稿日期 1994-07-01