

纳米氧化锌在 SR 中的应用

赵光贤¹,徐志钢²,孙泽宇²

(1. 上海市胶鞋研究所,上海 200051;2. 常熟市工业胶辊有限公司,江苏 常熟 215542)

摘要:研究纳米氧化锌分别在 NR/SBR,NR/BR,SBR,EPDM,CIIR,NBR 和 CR 中的应用,并与普通氧化锌进行对比。纳米氧化锌因具有特殊的界面效应而使反应活性增大,替代普通氧化锌可以减量使用。纳米氧化锌在二烯烃类 SR 中用作硫化活性剂,减量幅度可达到 40%~60%;在 CR 中用作交联剂,减量幅度可达 20%;纳米氧化锌用量超过减量水平时,胶料性能反而下降。

关键词:纳米氧化锌;普通氧化锌;SR;硫化活性剂;交联剂;减量

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333 文献标识码:B 文章编号:1000-890X(2004)01-0028-04

氧化锌是常用橡胶助剂,可在二烯烃类橡胶中作硫化活性剂;在 CR 中作交联剂;在导热橡胶制品中作填充剂,也可大量填充于对硬度要求较高的浅色制品中^[1]。

在我国有关纳米氧化锌的报道始见于 20 世纪 90 年代初。纳米氧化锌粒径小,比表面积大,表层原子密集程度高,因而具有较强的反应活性,替代普通氧化锌可以减量使用,而在硫化过程中所提供的硫化速度和交联密度则相当^[2],因而被称为活性氧化锌。橡胶中所用活性材料通常是经表面包覆、偶联或化学接枝而得到的,而纳米氧化锌的活性则来自纳米材料自身特有的界面效应。

纳米氧化锌与普通氧化锌的粒径和比表面积比较如表 1^[1]所示。

表 1 纳米氧化锌与普通氧化锌的粒径和比表面积比较

项 目	纳米氧化锌	普通氧化锌
粒径/nm	10~50	500
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥45	1~5

按照纳米理论,界面效应表现为固体颗粒的粒径越小,比表面积越大,表面活性越大。粒径与比表面积的关系式^[3]如下。

$$S_w = K/\rho D$$

式中 S_w ——粒子比表面积;

作者简介:赵光贤(1930-),男,浙江余姚人,原上海市胶鞋研究所高级工程师,现已退休。

K ——形状因子(球形和立方体粒子的 K 为 6);
 ρ ——粒子密度;
 D ——粒子平均直径。

由上式可知,粒子的比表面积随着其粒径的减小而增大,从而导致处于表面的原子个数越来越多。当粒子粒径分别为 10,4,2 和 1 nm 时,表面原子所占比例分别为 20%,40%,80%和 99%。

国产纳米氧化锌的主要技术指标如表 2^[4]所示。

表 2 纳米氧化锌的主要技术指标

项 目	指标 ¹⁾
氧化锌质量分数	0.95~0.98
水分质量分数	≤0.007
水溶物质量分数	≤0.007
灼烧减量/%	1~4
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥45
堆积密度/(Mg·m ⁻³)	≤0.35

注:1)原化工部标准 HG/T 2572—94。

试验^[2,4]表明,在全 NR 胶料中,纳米氧化锌与普通氧化锌相比可减量 40%~60%。而纳米氧化锌在 SR 中的应用尚缺乏系统的研究。本文根据试验和文献数据对其进行汇总。

- 1 纳米氧化锌作为硫化活性剂在 SR 中的应用
- 1.1 在 NR/SR 并用胶中的应用
- 1.1.1 NR/SBR 并用体系^[2,5]
- 纳米氧化锌与普通氧化锌在 NR/SBR 并用

胶中的性能对比如表 3 所示。

表 3 纳米氧化锌与普通氧化锌在 NR/SBR 并用胶中的性能对比

项 目	纳米氧化锌用量/份				普通氧化 锌(5 份)
	2	3	4	5	
硫化仪数据(155 ℃)					
t_{10}/min	3.30	3.40	3.50	3.50	2.02
t_{90}/min	5.85	6.10	6.35	5.30	4.80
硫化胶性能(155 ℃×7 min)					
拉伸强度/MPa	16.55	14.32	13.88	14.16	15.98
扯断伸长率/%	440	403	412	423	470
300%定伸应力/MPa	8.45	8.87	8.55	8.48	7.00
扯断永久变形/%	15	15	10	15	15
邵尔 A 型硬度/度	63	65	65	65	63

注:试验配方为 NR 40,SBR1500 60,硫黄 2,促进剂 CZ 1.6,促进剂 DM 0.3,硬脂酸 1.5,防老剂 A 1,高耐磨炭黑 24,半补强炭黑 10,机油 5,轻质碳酸钙 25。

由表 3 可见,与 5 份普通氧化锌相比,采用不同用量纳米氧化锌的胶料的 t_{10} 都有所延长,这有利于提高抗焦烧性能;胶料的 t_{90} 虽也延长,但并不明显;硫化胶的物理性能基本相当。当纳米氧化锌减量 60%,即用量为 2 份时,硫化胶的综合性能最佳。

1.1.2 NR/BR 并用体系^[6,7]

纳米氧化锌与普通氧化锌在 NR/BR 并用胶中的性能对比如表 4 所示。

由表 4 可见,在 NR/BR 并用胶中加入 3 份纳米氧化锌,硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、

表 4 纳米氧化锌与普通氧化锌在 NR/BR 并用胶中的性能对比

项 目	纳米氧化锌	普通氧化锌
硫化仪数据(143 ℃)		
t_{10}/min	11.9	12.7
t_{90}/min	25.7	26.5
硫化胶性能(143 ℃×40 min)		
拉伸强度/MPa	23.8	22.8
扯断伸长率/%	587	577
300%定伸应力/MPa	10.8	9.3
扯断永久变形/%	14	16
邵尔 A 型硬度/度	66	66
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.076	0.090
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	10.7	9.5

注:试验配方为 NR 50,BR 50,炭黑 50,防老剂 1,促进剂 0.8,硫黄 1.5,操作油 17,硬脂酸 3,氧化锌(变品种) 3,其它 3.5。

300%定伸应力、耐磨性及撕裂强度均超过等量普通氧化锌硫化胶。因未进行变量试验,故无法断定 3 份是否为最佳用量。

1.2 在全 SR 中的应用

1.2.1 SBR

纳米氧化锌与普通氧化锌在 SBR 中的性能对比如表 5 所示。

表 5 纳米氧化锌与普通氧化锌在 SBR 中的性能对比

项 目	纳米氧化锌用量/份		普通氧化 锌(5 份)
	2	5	
拉伸强度/MPa	13.14	10.47	13.40
扯断伸长率/%	850	870	850
300%定伸应力/MPa	2.19	1.46	2.06
邵尔 A 型硬度/度	65	60	66

注:试验配方为 SBR1502 100,硫黄 2,硬脂酸 1,石蜡 2,二甘醇 3,补强填充剂 90,软化剂 10。硫化条件为 160 ℃×20 min。

由表 5 可见,与 5 份普通氧化锌相比,加入等量纳米氧化锌的硫化胶拉伸强度、300%定伸应力及邵尔 A 型硬度明显下降;而当纳米氧化锌减量时,硫化胶的物理性能基本相当。

1.2.2 EPDM

纳米氧化锌与普通氧化锌在 EPDM 中的性能对比如表 6 所示。

表 6 纳米氧化锌与普通氧化锌在 EPDM 中的性能对比

项 目	纳米氧化锌	普通氧化锌
	(2 份)	(5 份)
拉伸强度/MPa	27.31	27.06
扯断伸长率/%	700	600
300%定伸应力/MPa	4.00	5.18
邵尔 A 型硬度/度	67	71

注:试验配方为 EPDM4045 100,硫黄 1.5,硬脂酸 1,白炭黑 40,石蜡油 10,促进剂 2.8,二甘醇 3。硫化条件为 160 ℃×5 min。

由表 6 可见,与加入 5 份普通氧化锌的硫化胶相比,加入 2 份纳米氧化锌硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率提高。

1.2.3 CIIR

纳米氧化锌与普通氧化锌在 CIIR 中的性能对比如表 7 所示。

由表 7 可见,加入 2 份纳米氧化锌的硫化胶

表 7 纳米氧化锌与普通氧化锌在 CIIR 中的性能对比

项 目	纳米氧化锌用量/份		普通氧化 锌(5 份)
	2	5	
拉伸强度/MPa	8.48	7.03	8.33
扯断伸长率/%	910	870	850
300%定伸应力/MPa	1.68	1.52	2.16
邵尔 A 型硬度/度	56	57	56

注:试验配方为 CIIR1068(埃克森公司产品) 100,硫黄 2,氧化镁 0.5,促进剂 2.5,硬脂酸 1.5,石蜡 2,二甘醇 3,补强填充剂 80,石蜡油 10。硫化条件为 160℃×30 min。性能与加入 5 份普通氧化锌硫化胶十分接近,但当纳米氧化锌用量超过 2 份后,硫化胶的拉伸强度和 300%定伸应力减小。

1.2.4 NBR^[4,8]

纳米氧化锌与普通氧化锌在 NBR 中的性能对比如表 8 所示。

表 8 纳米氧化锌与普通氧化锌在 NBR 中的性能对比

项 目	纳米氧化锌	普通氧化锌
	(2 份)	(5 份)
拉伸强度/MPa	24.37	24.37
扯断伸长率/%	590	590
300%定伸应力/MPa	8.94	8.73
扯断永久变形/%	18	18
邵尔 A 型硬度/度	66	67

注:试验配方为 NBR(日本 JSR 公司产品) 100,硫黄 1.5,硬脂酸 2,防老剂 1.5,炭黑 70,酯类增塑剂 8,促进剂 2。硫化条件为 160℃×30 min。

由表 8 可见,加入 2 份纳米氧化锌的硫化胶物理性能与加入 5 份普通氧化锌硫化胶基本相当,说明纳米氧化锌减量 60%是可行的,也是可取的。

2 纳米氧化锌作为交联剂在 CR 中的应用^[4]

氧化锌在含氯 SR 中可用作交联剂,这是由于此类橡胶的分子链连接有电负性很强的氯原子,它排斥硫原子打开分子链上的双键,氧化锌则能与氯原子作用,并以醚键完成架桥。

以纳米氧化锌替代普通氧化锌作 CR 的交联剂时,可同样完成交联反应,其用量可由通常的 5 份减小至 4 份。

纳米氧化锌与普通氧化锌在 CR 中的性能对比如表 9 所示。

由表 9 可见,在 CR 中加入 4 份纳米氧化锌

表 9 纳米氧化锌与普通氧化锌在 CR 中的性能对比

项 目	纳米氧化锌用量/份				普通氧化 锌(5 份)
	2	3	4	5	
拉伸强度/MPa	5.25	5.26	6.30	6.02	6.11
扯断伸长率/%	600	620	590	600	640
扯断永久变形/%	30	30	34	32	30
邵尔 A 型硬度/度	43	43	44	45	45

注:试验配方为 CR(国产) 100,氧化镁 4,硬脂酸 2.5,防焦剂 1.5,防老剂 1.2,补强填充剂 118,增塑剂 80(因用于挤出成型的低硬度压注胶辊,故用量较大)。硫化条件为 160℃×25 min。

作交联剂,硫化胶的拉伸强度超过 5 份普通氧化锌硫化胶。

3 结论

(1)纳米氧化锌以其特有的界面效应增大了在橡胶-硫化体系作用中的反应活性,这是氧化锌实现减量应用的理论依据。

(2)纳米氧化锌在 SR 中的应用可参照在 NR 中的做法进行减量。纳米氧化锌在二烯类 SR 中用作硫化活性剂时,减量幅度可达到 40%~60%;在 CR 中用作交联剂时,减量幅度可达 20%。

(3)纳米氧化锌在 SR 中减量使用时,对最佳减量水平尤为敏感,这是与在 NR 中应用的一大区别。若最佳减量水平为 60%,当减量水平调低(即纳米氧化锌用量大于此最佳值)时,胶料性能下降,而在 NR 中胶料性能则基本保持不变。

(4)将纳米氧化锌在 SR 中推广应用符合新材料的发展方向,减量使用既可以让用户受益,也有助于锌资源的再生利用和环境保护。

参考文献:

[1] 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.
[2] 陈月辉,陈思浩,赵光贤,等. 活性氧化锌的减量应用试验[J]. 特种橡胶制品,2002,23(1):5-7.
[3] 陈月辉,李 璐,刘 春. 纳米技术在制鞋工业中的应用展望[J]. 中国皮革,2003,32(4):109-111.
[4] 赵光贤. 纳米氧化锌及其在橡胶中的应用[J]. 中国橡胶,2002,18(8):18-21.
[5] 陈月辉,李 璐,刘 春. 纳米氧化锌在鞋类中的应用展望[J]. 中国皮革,2002,31(6):68-69.
[6] 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.

[7] 周丽玲, 陈桂兰, 傅政, 等. 纳米氧化锌在BR胶料中分散性的研究[J]. 橡胶工业, 2003, 50(2): 77-80.

[8] 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.

收稿日期: 2003-07-26

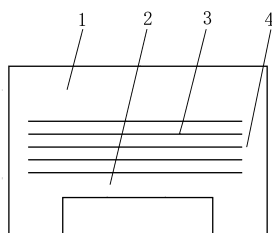
汽车用织物芯橡胶减震板的研制

中图分类号: TQ336.4+2 文献标识码: B

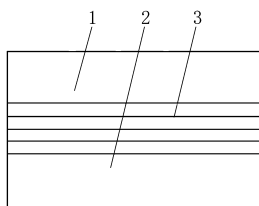
汽车减震板用于载重汽车底盘和车身间的减震。过去, 汽车减震板大多为60 mm×40 mm(宽度×厚度)的长方形木板, 其不仅减震性能差, 使用寿命短, 而且耗用大量木材。为此, 我们研制了汽车用织物芯橡胶减震板。现将研究情况简介如下。

1 产品结构

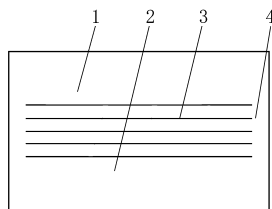
织物芯橡胶减震板分为凹型、切边式平型和带边胶平型3种类型, 其结构如图1所示。其中, 凹型橡胶减震板采用直接钻孔、螺栓连接的方式装配, 减震承压面积较小, 易发生侧向偏移, 影响车身水平度; 切边式平型和带边胶平型橡胶减震板采用专门凹型金属或硬质塑料定位块装配,



(a) 凹型



(b) 切边式平型



(c) 带边胶平型

图1 织物芯橡胶减震板的结构示意图

1—上覆盖胶; 2—下覆盖胶; 3—织物芯; 4—边胶。

减震承压面积大, 减震效果好。

2 主要原材料

减震板在压缩状态下使用, 对性能的要求不是很高, 生胶可采用NR、SBR、BR和再生胶及其并用胶, 配合剂采用橡胶工业常用助剂。

织物芯可采用浸胶锦纶帆布、聚酯帆布、涤棉帆布和浸胶涤棉帆布。采用厚度较小的浸胶锦纶帆布和聚酯帆布时, 需增大帆布覆胶和织物芯上、下覆盖胶厚度; 采用厚度较大的涤棉帆布和浸胶涤棉帆布时, 可适当减小帆布覆胶和织物芯上、下覆盖胶厚度, 因而生产成本较低。

3 生产工艺

帆布覆胶采用两擦或两擦一贴工艺。凹型减震板成型工艺为: 织物芯叠合→贴合上、下覆盖胶→装模→硫化→修边; 切边式平型和带边胶平型减震板成型工艺为: 织物芯叠合→在挤出机上贴合上、下覆盖胶→装模→硫化→修边→裁切。

4 产品性能

为东风汽车公司生产的带边胶平型涤棉(8层)芯橡胶减震板成品性能为: 邵尔A型硬度68度; 拉伸强度 11.2 MPa; 扯断伸长率 450%; 扯断永久变形 28%; 阿克隆磨耗量 0.6 cm³; 70℃×168 h老化后, 拉伸强度变化率 -6.7%; 扯断伸长率变化率 -11.0%; 帆布层间粘合强度 3.42 kN·m⁻¹, 覆盖胶与帆布层间粘合强度 2.65 kN·m⁻¹; 静态承压(3.2 MPa×5 h)后, 宽度变化 0~2 mm, 厚度变化 0.6~0.8 mm, 长度变化 3~5 mm。

5 结语

实际装车试验表明, 与木质减震板相比, 织物芯橡胶减震板具有耐热老化性能和减震性能好、耐腐蚀、抗冲击和使用寿命长等特点, 完全满足用户要求。

(中南橡胶集团有限责任公司 李小东 李 警供稿)