

纳米氧化锌在橡胶复合材料中的初步应用

周祚万¹, 楚琰晟¹, 张再昌²

(1. 西南交通大学 高分子材料研究所, 四川 成都 610041; 2. 成都交大晶宇科技有限公司, 四川 成都 610031)

摘要: 探讨了纳米氧化锌在橡胶复合材料中的初步应用。结果表明, 在适当范围内, 随着纳米氧化锌用量的增大, 复合材料的拉伸强度和定伸应力等力学性能明显提高, 但用量过大会使复合材料的性能下降, 加入纳米氧化锌后, 体系的正硫化时间有所延长。纳米氧化锌在改善橡胶耐磨性方面不如氧化锌晶须显著。

关键词: 纳米氧化锌; 氧化锌晶须; 橡胶复合材料; 力学性能; 耐磨性能

中图分类号: TQ132.4⁺1; TQ330.1⁺1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)07-0403-03

作为一种多功能添加剂和半导体材料, 氧化锌一直在化工、轻工、陶瓷、电子、国防、医药卫生及各种高技术产品中发挥着重要的作用。长期以来, 人们也一直在致力于探索减小氧化锌粒径、提高其反应活性的新途径。纳米材料的出现为该助剂的发展提供了新的思路, 从而出现了纳米氧化锌。同其它纳米材料相比, 纳米氧化锌的反应性能更为突出。橡胶工业中广泛使用的普通氧化锌、超细氧化锌和活性氧化锌就是利用了氧化锌与橡胶加工助剂中的某些成分(如硬脂酸)发生化学反应这一功能, 使其生成有机锌盐, 提高了硫化促进剂的反应活性^[1]。从理论上讲, 随着氧化锌粒径的减小, 其表面积增大, 反应活性增强^[2]; 另外, 减小氧化锌粒径可相应减小氧化锌用量, 提高反应均匀性。本工作研究了纳米氧化锌在橡胶复合材料中的应用, 重点考察了其常规力学性能和耐磨性能等指标。

1 实验

1.1 原材料

纳米氧化锌, 粒径 10~50 nm (见图 1) 及四针状氧化锌晶须(使用前经偶联剂处理), 针状体长 20~50 μm , 针状体根部直径 0.5~1.2 μm (见图 2), 自制^[3]; 其它原材料和助剂均为常规市售化



图 1 纳米氧化锌的显微结构

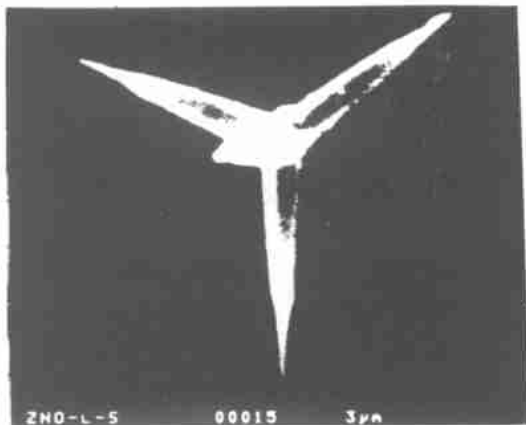


图 2 氧化锌晶须的显微结构

工原材料, 未经特殊处理。

1.2 试验仪器与设备

NR, SBR 和 BR 以 70:20:10 比例为基体, 在典型的有效硫化配方体系(高促低硫体系)中, 分别用不同比例的纳米氧化锌部分或全部替代普通

作者简介: 周祚万(1964-), 男, 四川广安人, 西南交通大学教授, 材料学博士, 主要从事晶须、纳米等低维材料及其复合材料的研究、开发和应用等工作。

氧化锌;在保持普通氧化锌用量不变的前提下加入不同量的氧化锌晶须,不改变加工工艺,采用 XK-230 开放式炼胶机混炼和出片,用 C-2000E 无转子硫化仪测试其正硫化点,用 XLB-D400×2 平板硫化机硫化出试样,用 DXLL-5000 型全电脑控制拉力机测试其常规力学性能,MH-74 阿克隆磨耗机测试其磨耗量。测试温度(23±2)℃,相对湿度 60%±5%。纳米材料的扫描电镜照片采用日本电子公司产 JEM-100CX 透射电镜拍摄。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌晶须的替代试验

用纳米氧化锌替代普通氧化锌复合材料的性能变化如表 1 所示。从表 1 可以看出,用纳米氧

化锌部分替代原配方中的普通氧化锌,可适当提高橡胶复合材料的强度;用 3 份纳米氧化锌替代原配方中 5 份普通氧化锌,可使复合材料的强度等主要力学性能获得较大提高。但随着纳米氧化锌用量继续增大,复合材料的强度等主要力学性能却出现下降的趋势。同时,用纳米氧化锌替代普通氧化锌后,橡胶复合材料的阿克隆磨耗量也出现了明显的下降。

2.2 纳米氧化锌对橡胶材料的改性试验

表 2 所示为纳米氧化锌与四针状氧化锌晶须改性橡胶材料的对比试验结果。

从表 2 可以看出,四针状氧化锌晶须在提高复合材料力学性能方面与纳米氧化锌相差不大,但在降低橡胶磨耗方面却比纳米氧化锌好得多。此外,纳米氧化锌使橡胶的硫化时间延

表 1 纳米氧化锌替代普通氧化锌后材料性能

项 目	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
用量/份							
普通氧化锌	5	2	1	0	0	5	0
纳米氧化锌	0	2	2	3	5	5	10
$t_{90}(145\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	16.42	16.93	18.37	18.92	20.42	20.78	21.20
邵尔 A 型硬度/度	72	73	72	73	73	73	73
拉伸强度/MPa	19.5	20.2	21.9	23.4	22.6	21.2	20.2
扯断伸长率/%	522	556	501	560	563	541	583
300%定伸应力/MPa	6.3	6.9	6.5	7.0	6.6	6.4	6.2
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.225	0.219	0.212	0.214	0.208	0.218	0.246

注:硫化条件为 145℃×15 min。

表 2 纳米氧化锌与氧化锌晶须对橡胶材料改性对比试验

项 目	配方编号				
	8	9	10	11	12
用量/份					
普通氧化锌	5	5	0	5	5
纳米氧化锌	0	5	5	0	0
氧化锌晶须	0	0	0	5	10
$t_{90}(145\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	16.42	20.78	20.42	16.52	16.47
邵尔 A 型硬度/度	72	73	73	74	75
拉伸强度/MPa	19.5	21.2	22.6	22.8	23.6
扯断伸长率/%	522	541	563	556	545
300%定伸应力/MPa	6.3	6.4	6.6	6.4	7.2
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.225	0.218	0.208	0.170	0.163

注:同表 1。

长,而氧化锌晶须几乎不改变硫化时间。纳米氧化锌在体系中起硫化活性剂的作用,直接参与化学反应,由于其粒径小、表面积大,反应活性高,故可以大大降低用量,提高材料的均匀性,从而改善制品质量。氧化锌晶须由于其特殊的单晶体微纤维结构,具有极高的强度(氧化锌晶须的拉伸强度高于 104 MPa)^[4],在体系中起物理增强作用,通过偶联剂处理后的氧化锌晶须同橡胶体系有较好的相容性(见图 3),故提高了材料的强度。同时,由于氧化锌晶须的弹性模量高($>3.4\times 10^5\text{ MPa}$)^[4],属于典型的超高强度、超高模量无机纤维材料,在硬度提高的同时提高了材料的耐磨性能。氧化锌晶须在橡胶复合材料中的分布如图 4 所示。从图 4 可以看出,氧化锌晶须在体系中并

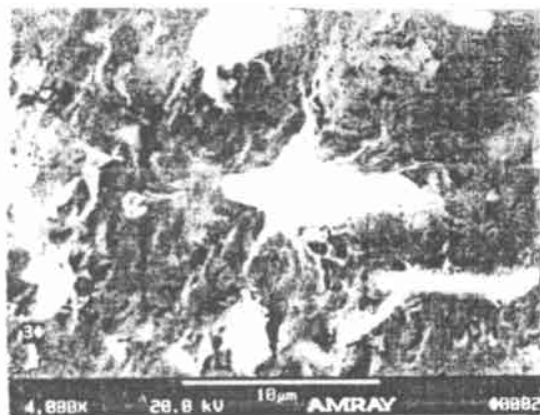


图3 氧化锌晶须-橡胶复合材料界面

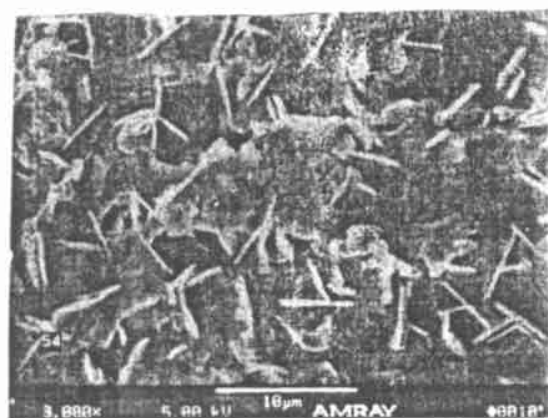


图4 氧化锌晶须在橡胶复合材料中的分布

未参与反应,而是保留了纤维结构,由于炼胶过程

中受剪切作用的影响,大多数已断裂成单针纤维,但呈明显的各向同性分布,从而使材料具有各向同性的增强和改性效果^[5]。

3 结论

(1)橡胶配方体系中可以用纳米氧化锌代替原普通氧化锌,提高橡胶力学性能和耐磨性。

(2)纳米氧化锌在不改变橡胶体系硫化性能的同时,提高物理性能和耐磨性方面没有氧化锌晶须显著。

参考文献:

- [1] 朱 敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 78.
- [2] 祖 庸. 纳米 ZnO 的奇妙用途[J]. 化工新型材料, 1999, 27(3): 14.
- [3] Zhou Z W, Peng W M, Ke S Y, *et al.* Tetrapod-shaped ZnO whisker and its composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999(34): 1 563.
- [4] 周祚万, 彭卫明, 客绍英. ZnO 晶须及树脂基复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(3): 57.
- [5] Zhou Z W, Liu S K, Gu L X. Studies on the strength and resistance of tetrapod-shaped ZnO whisker reinforced rubber composites[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2001, 80(9): 1 520.

收稿日期: 2002-01-29

全国橡标委橡胶杂品分会 2002 年年会暨第四届委员会第一次会议召开

中图分类号: TQ330 文献标识码: D

全国橡标委橡胶杂品分会 2002 年年会暨第四届委员会第一次会议于 2002 年 4 月 15~19 日在福建省武夷山市召开。分会委员、通讯委员、橡胶杂品主要生产企业及用户代表出席了会议。会议由橡标委杂品分会副主任委员杨志敏主持, 国家标准化管理委员会李汝成到会并做了重要讲话, 石化协会刘冰介绍了关于产品认证和生产许可证工作的开展情况。

会议听取并通过了主任委员武晓星作的“橡胶杂品分会 2000~2001 年度工作总结和 2002 年工作计划”的报告; 分会秘书长宋宝清向与会代表汇报了对第三届委员会调整换届的工作情况, 宣布了第四届委员会的组成及工作方案; 会议讨论

并通过了分会秘书处提交的第四届委员会委员分组方案及组长职责、专家委员会组成及职责和国际标准表态工作组的工作程序及职责等文件。

会议期间, 分会组织安排了对全体委员、通讯委员及部分企业标准化工作人员的培训工作。国家标准化管理委员会李汝成详细讲解了 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第 1 部分: 标准的结构和编写规则》, 使大家对标准的编写有了深刻的认识。

根据规范产品市场、提高标准水平的原则, 各专业组分别对目前正在制、修订的《橡胶支座 第 1 部分: 规格系列》、《橡胶衬里 第 4 部分: 烟气脱硫设备衬里》、《橡胶护舷》、《胶辊 第 4 部分 印染胶辊》及《高分子防水材料 第 1 部分 片材》等标准草案(框架)进行了充分讨论。

(全国橡标委橡胶杂品分会秘书处 宋宝清供稿)