



纳米氧化锌在冶金挤干胶辊中的应用

汪建强, 高 萍

(上海宝钢新事业检修分公司橡胶辊修复厂, 上海 200942)

摘要:在冶金胶辊中,对纳米氧化锌与间接法氧化锌应用性能进行对比试验,结果表明:纳米氧化锌粒径小,比表面积大,活性高,易分散,能延长胶料的焦烧时间,减量使用替代间接法氧化锌时,胶料的物理机械性能基本相当。

关键词:纳米氧化锌;间接法氧化锌

氧化锌(ZnO)作为活性硫化剂在橡胶中的应用已有百年历史,它与硬脂酸是硫化活性剂的经典组合。此硫化活性体系主要有三方面的作用:(1)活化整个硫化体系。氧化锌在硬脂酸的作用下形成锌皂,提高了在胶料中的溶解度,并与促进剂形成了一种络合物,使促进剂更加活泼,形成一种很强的硫化剂。(2)提高硫化胶的交联密度。氧化锌和硬脂酸的存在形成了一种可溶性的 Zn^{+} 盐,它与含硫的橡胶促进剂侧挂基团的螯合,使弱键处于稳定状态,改变硫黄键的裂解位置,结果使橡胶硫化生成了较短的交联键,并增加了新的交联键,提高了交联密度。(3)提高了硫化胶的耐热老化性能。氧化锌对硫化胶有良好的热稳定作用。在橡胶硫化和产品使用过程中,多硫键断裂,产生的硫化氢加速橡胶的裂解老化,但氧化锌的存在会与硫化氢基团反应,形成新的交联键,使断裂的大分子重新键合,形成稳定的硫化网络,提高了硫化胶的耐热、耐老化性能。

据资料显示,纳米氧化锌在二烯类橡胶中普遍使用,用于丁腈橡胶(NBR)时胶料的耐油性能有所提高。纳米氧化锌具有静电屏蔽功能。纳米氧化锌为纳米级材料,由于纳米材料具有吸收和反射紫外线的的能力,可给橡胶提供屏蔽能力,有助于降低橡胶的光老化和热老化的降解,可提高胶料的耐老化性能。

1 实验

1.1 主要原料

丁腈橡胶 NBR35LM,韩国锦湖公司产品;间接法氧化锌,上海市京华化工厂产品;纳米法氧化锌,湖南株洲众乐化工有限责任公司产品;其他原料均为一级品。

1.2 试验配方

冶金胶辊配方: NBR 100;炭黑 60;防老剂 2.5;硬脂酸 1;硫化剂 1;促进剂 1.5;软化剂 12;补强填充剂 21;氧化锌为变品种、变量。

1.3 实验仪器及设备

XK160mm×320mm 型开炼机,上海化工机械四厂产品;XLL-7500A 型橡胶拉力机,上海化工机械四厂产品;CJ-6A R 回弹性试验机,上海化工机械四厂产品;XY-1 橡胶硬度计,上海化工机械四厂产品;平板硫化机;硫变仪。

1.4 试样制备

在 XK160mm×320mm 型开炼机上进行混炼以制取小样。步骤为如下:生胶薄通 3 次→硬脂酸、氧化锌(变量)→炭黑→填充剂→软化剂→左右掏胶→促进剂→薄通 3 次→出片→硫化。

1.5 性能测试

有关性能测试均按国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化锌的表现特征及化学分析

纳米氧化锌为白色粉体,难溶于水,无味,无毒,易溶于酸碱和氯化氨,在空气中能吸收二氧化碳和水生成碳酸锌后呈黄色。纳米氧化锌与间接法氧化锌的化学分析结果分别见表 1、表 2。纳米氧化锌和间接法氧化锌在粒径和比表面积的比较见表 3。

表 1 纳米氧化锌的化学分析结果

分析项目	引用标准	指标	实测
氧化锌含量/%	GB3185-82	93~96	93.8
水分含量/%	GB1717-79	≤0.70	0.69
灼烧减量/%	GB3183-82	1~4	2.64
45μm 筛余物/%	GB1715-79	≤0.4	0.3
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	GB13/TA922	≥35	38
堆积密度/(g·m ⁻³)	HG 72572-94	≤0.40	0.36
颗粒平均直径	TEM 照	≤70	50
氧化铅		≤0.05	0.05
氧化锰		≤0.003	0.001

表 2 普通氧化锌的化学分析结果

分析项目	引用标准	指标	实测
氧化锌含量/%	GB3185-82	≥99.7	99.81
水分含量/%	GB1717-79	0.7	0.55
灼烧减量/%	GB3183-82	≤0.2	0.12
45μm 筛余物/%	GB1715-79	≤0.10	0.01
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	GB13/TA922	≥45	49.87
堆积密度/(g·m ⁻³)	HG 72572-94	≤0.35	0.35
氧化铅		≤0.037	0.0038
氧化锰		≤0.0001	0.0001

表 3 两种氧化锌的粒子尺寸和比表面积的对比

对比项目	纳米氧化锌	普通氧化锌
粒径/nm	50	500
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	45	1~5

从表 1、表 2、表 3 可以看出,纳米氧化锌与普通氧化锌的化学成份基本相同,但在含量上纳米氧化锌比间接法普通氧化锌少。从表 3 可以看出:纳米氧化锌的粒径为 50nm,粒径为间接氧化锌的十分之一,比表面积为普通氧化锌的 8~44 倍,粒子细度达到 100 nm 以下而进入纳米级材料的范畴。材料的粒子越细,则比表面积越大,表面层所积聚的氧化锌分子就越多,那么单位面积可提供的反应活性就越大,这为纳米氧化锌的减量应用提供了基础。

2.2 氧化锌变量、变品种配方

在配方中,氧化锌进行了变量和变品种的调

整,具体用量情况和胶料的不同物理性能见表 4。

从表 4 可以看出,在两组变品种、变量水平下,使用纳米氧化锌的焦烧时间比使用间接法氧化锌的胶料长。这说明纳米氧化锌赋予胶料较长的焦烧时间,减弱了胶料的焦烧倾向,提供胶料较大、较安全的加工操作安全性。从胶料的硫化时间也可看出:随着纳米氧化锌用量的增加,T₉₀数值变小,胶料的硫化时间缩短,硫化程度相应提高,从生产上讲,硫化时间的缩短意味着生产效率的提高,企业效益的提高。并且随纳米氧化锌用量的增加,胶料的弹性有一定的增加。纳米氧化锌减量使用至 2~3 份时(减幅达 40%~60%)硫化胶的拉伸强度(及其他综合性能)与间接法氧化锌相当。且当纳米氧化锌的用量与间接法氧化锌等量时,5 号胶料的各项性能均优于 1 号。

表 4 氧化锌变量、变品种配方和胶料物理性能一览表

配方编号	1	2	3	4	5
普通氧化锌	5	0	0	0	0
纳米氧化锌	0	2	3	4	5
性能项目					
T ₁₀ /min	6.5	6.0	6.5	7.0	7.0
T ₉₀ /min	12.0	11.0	12.5	9.5	10.0
邵氏 A 型硬度/度	64	65	65	66	66
300%定伸应力/MPa	7.15	7.17	7.20	7.74	8.29
拉伸强度/MPa	12.85	12.71	12.95	13.92	13.77
扯断伸长率/%	456	512	458	504	461
扯断永久变形/%	8	10	10	10	8
弹性/%	30.5	33.5	33.0	33.0	34.0

3 结论

1. 采用纳米氧化锌取代间接法氧化锌,原配方及生产工艺不需改变。

2. 采用纳米氧化锌取代间接法氧化锌,可减量使用,用量可降低 25%左右时,胶料的各项物理性能与间接法氧化锌相当。

3. 用纳米氧化锌取代间接法氧化锌,可延迟胶料的焦烧时间,可提供较大的加工安全性。

4. 纳米氧化锌可增加硫化胶的弹性性能。

5. 用纳米氧化锌减量代替间接法氧化锌,可降低成本,提高企业的经济效益。

参考文献:略