

有机锌在丁腈橡胶配方中的应用

戚凯

(南京七四二五工厂,江苏 南京 210009)

摘要:采用有机锌替代氧化锌在硫黄硫化体系、高促低硫有效硫化体系和过氧化物硫化体系以及不同用量的有机锌进行实验。结果表明,在不同硫化体系中均可替代氧化锌,用量 5份可达到氧化锌 6份的效果,性能不变。在生产配方中使用,胶料性能和产品质量符合标准,有较好的经济效益和环境效益。

关键词:有机锌;氧化锌;丁腈橡胶

氧化锌在橡胶制品中主要作为硫化活性剂使用。在胶料中,它能增加促进剂活性,减少促进剂的用量,加快硫化速度,提高硫化程度,是橡胶配方中硫化体系的组成部分。自 1912年氧化锌被作为活性剂使用至今,尚未找到一种可以替代的原材料。尽管氧化锌在橡胶工业中具有非常重要的作用,但据有关报道,橡胶制品在生产、使用、回收等过程中锌的释放也会对环境,特别是水生物造成一定的污染,对人类的身体健康也会带来一些不利影响。近期氧化锌的价格大幅上涨,因此,选用一种更趋于环保、活性大、能减少其用量、价格低廉而性能不受影响的氧化锌品种是重要和迫切的。

有机锌的分子式为 $C_{18}H_{12}O_8Zn_2$,分子量为 486.0。其分子结构决定了其独具的高硫化活性,粒径小,比表面积大,在合成过程中有效地降低了重金属的含量,更趋于环保,在橡胶配方中替代氧化锌,可减少其用量,而不影响胶料的硫化特征和硫化胶的物理机械性能,而其价格较氧化锌便宜。

1 实验

1.1 主要原材

丁腈橡胶 JRN230S日本 JSR株式会社产品;丁腈橡胶 1846 德国拜耳公司产品;氧化锌(间接法)一等品,邗江化工总厂产品;有机锌,台湾欧士橡胶助剂制造有限公司产品,其余原料均为市售工业品。

1.2 有机锌指标

有机锌的质量指标见表 1。

表 1 有机锌质量指标

项目	指标
纯度(有机锌含量)/%	≥ 99.7
铜 /%	≤ 0.0001
锰 /%	≤ 0.0001
铅 /%	≤ 0.0001
水分 /%	≤ 1.0
盐酸不溶物 /%	≤ 0.001
比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	≥ 50
平均粒径 /μm	≤ 100
外观	灰白或浅黄色

1.3 试验基本配方

丁腈橡胶 230S/1846 100 硬脂酸 2 防老剂 2 石蜡 1;炭黑 60 增塑剂 14 硫化剂变品种变量,氧化锌或有机锌变量。

1.4 主要设备和测试仪器

XK-160开炼机,无锡锡伟橡塑机械厂产品;DX-35翻转式密炼机,XK-400型开炼机,上海橡胶机械厂产品;CZ00E硫化仪,北京友深电子仪器厂产品;DX1L-250型电子拉力机,江都市全都试验仪器厂产品;邵尔硬度机,营口试验仪器厂产品;SCW-4橡胶低温脆性试验台,上海化机四厂产品;401A老化试验箱,江都试验设备仪器厂产品。

1.5 试样制备

小配合试验胶料在 XK-160 型开炼机上进行。为减少各试样胶料的误差,采取二段混炼,先将生胶、防老剂、炭黑、增塑剂等制成母炼胶,然后二次混炼时加入硫化剂、氧化锌或有机锌,分别打三角包,打卷 5 次,出片停放,在平板硫化机上硫化试片。

大配合生产胶料在 DX-35 翻转式密炼机上

进行,同样采取二段混炼。先将生胶,防老剂,炭黑,增塑剂等制成母炼胶;二次混炼在开炼机上加硫化剂、氧化锌或有机锌,分别打三角包,打卷 5 次,出片停放后硫化试片。

1.6 测试方法

硫化仪测试按 GB/T 9869-1997; 拉伸强度, 拉伸伸长率测试按 GB/T 582-1998; 硬度测试按 GB/T 531-1999; 热空气老化测试按 GB512-1989; 压缩永久变形测试按 GB 7759-1996; 脆性温度测试按 GB/T 1682-1994; 耐液体测试按 GB/T 1690-1992。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 有机锌采用不同硫化体系的试验

丁腈橡胶配方的硫化体系有普通硫黄硫化体系、高促低硫有效硫化体系以及过氧化物硫化体系。为此,在不同硫化体系中进行试验。其中 1[#], 2[#]为硫黄硫化体系,硫黄 2; 促进剂 DM 1; 促进剂 D Q 6 3[#], 4[#]为高促低硫有效硫化体系,硫黄 Q 5; 促进剂 TM TD 1.3; 促进剂 CZ 1.8 5[#], 6[#]为过氧化物硫化体系, DCP 2.8 试验结果见表 2。

表 2 不同硫化体系物理性能

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
硫化体系	硫磺硫化体系		高促低硫有效硫化体系		过氧化物硫化体系	
锌种类	氧化锌	有机锌	氧化锌	有机锌	氧化锌	有机锌
份数	6	6	6	6	6	6
t_{10}/min	1.68	1.53	1.43	1.38	2.80	2.50
t_{90}/min	17.30	15.58	11.87	11.68	13.63	14.17
邵尔 A 型硬度 /度	72	73	72	72	70	71
拉伸强度 /MPa	19.3	21.6	17.5	17.1	18.5	18.0
拉伸伸长率 /%	540	440	510	500	450	440
热空气老化 (100℃×24h)						
硬度变化 /度	+5	+4	+4	+3	+4	+4
强度变化率 /%	-9	+6	-5	+4	-9	+4
伸长变化率 /%	-16	-14	-22	-18	-20	-17
耐液体 (100℃×24h)						
1 标准油体积变化 /%	-2	-3	-2	-3	-3	-3
3 标准油体积变化 /%	+8	+7	+8	+7	+7	+7

由表 2 可见,无论是硫黄硫化体系、高促低硫硫化体系,还是过氧化物硫化体系,有机锌都可替代氧化锌使用。硫化仪数据、胶料的硫化诱导期时间 t_0 和正硫化时间 t_90 有机锌都小于氧化锌,说明有机锌的分子结构独具高硫化活性,粒径小,比表面积大,有非常高的化学活性;硬度、拉伸强度、拉伸伸长率,氧化锌与有机锌相差不大;100℃×24 h 热空气老化后,有机锌较氧化锌硬度变化小,拉伸强度提高,拉伸伸长率变化低,说明有机锌的高硫化活性,具有抗硫化返原性能和抗热氧老化功能。100℃×24 h 耐油试验,氧化锌与有机锌相同。

2.1.2 有机锌采用不同用量的试验

上述试验结果表明,有机锌可替代氧化锌使用,而且硫化速度快于氧化锌,能否减少有机锌的用量而达到氧化锌的效果? 为此,选择了高促低硫有效硫化体系,进行了有机锌的变量试验。结

果如表 3。

由表 3 可见,随着有机锌用量的增加,胶料的硫化诱导期时间 t_0 和正硫化时间 t_90 时间减短。硬度相差不大,拉伸强度有所提高,拉伸伸长率有所下降。100℃×24 h 热空气老化性能,硬度变化差别不大,拉伸强度变化增加,由负值变正值,拉伸伸长率变化减小。100℃×24 h 耐油性能基本不变。

以上试验还可以看出,有机锌的用量在 5 份时,硫化仪数据、胶料物理性能与氧化锌 6 份时的硫化仪数据、物理性能基本相同。

2.2 大配合试验

2.2.1 配方

大配合试验选择了现在生产的油封胶料配方。根据上述试验结果,确定有机锌用量由原配方氧化锌 6 份减少为 5 份,其余不变。配方如下: 丁腈橡胶 100 硫化促进剂 3.8 有机锌 5 硬

脂酸 2 防老剂 2 石蜡 1 炭黑 90 增塑剂 14 合计 217.8

表 3 有机锌变量试验物理试验

配方编号	3 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
锌种类	氧化锌	有机锌	有机锌	氧化锌	有机锌
份数	6	4	5	6	7
t ₀ /min	1.58	1.68	1.53	1.47	1.33
t ₉₀ /min	11.63	12.53	11.72	10.50	8.85
邵尔 A 型硬度 /度	72	71	72	72	72
拉伸强度 /MPa	17.4	17.0	17.8	17.8	18.1
拉断伸长率 /%	540	620	550	520	500
热空气老化 (100℃×24h)					
硬度变化 /度	+2	+4	+3	+3	+3
强度变化率 /%	-8	-4	+3	+4	+6
伸长变化率 /%	-18	-24	-20	-17	-20
耐液体 (100℃×24h)					
1 标准油体积变化 /%	-2	-2	-2	-2	-2
3 标准油体积变化 /%	+8	+8	+8	+8	+7

2.2.2 混炼工艺

有机锌因粒径小,重量轻,比表面积大,混炼时易飞扬,用密炼机混炼时,可采用反序混炼法,先将有机锌投入密炼机,再投放其它材料,进行操作。其工艺见表 4。

表 4 混炼操作工艺

加料顺序	操作时间	温度
有机锌、防老剂、增塑剂、炭黑、生胶		
捏炼	4min±30s	55~75℃
剩余辅料和炭黑		
捏炼	3min±30s	75~90℃
清扫	1min±10s	
排料	1min±10s	≤100

2.2.3 硫化工艺

从表 3 看,使用氧化锌和有机锌在相同的份数下,t₉₀和 t₀有机锌较氧化锌时间短,当氧化锌为 6 份,有机锌为 5 份时,t₉₀和 t₀的时间基本相当,因此,原硫化工艺可以不变。硫化设备为平板硫化机,硫化温度 165±5℃,时间 10min。

2.2.4 物理性能

按上述配方修改生产工艺进行大配合生产试验,其胶料物理性能见表 5。

2.3 生产运用情况

采用有机锌替代氧化锌,按上述大配合试验及工艺在生产实际中运用,胶料物理机械性能符合标准,产品外观质量以及实际使用都达到了要求,现已进入批量生产。

表 5 大配合生产胶料物理性能

项目	THN-72	标准	
	实测	氧化锌	有机锌
邵尔 A 型硬度 /度	75±5	72	72
拉伸强度,最小 /MPa	11	13	12
拉断伸长率,最小 /%	150	250	230
压缩永久变形 (100℃×24h)			
压缩 20% 最大 /%	50	30	32
热空气老化 (100℃×24h)			
硬度变化 /度	+10	+5	+4
拉断强度变化,最大 /%	-20	-6	-5
拉断伸长率,最大 /%	-30	-15	-12
耐液体 (100℃×24h)			
1 标准油体积变化 /%	-10+5	-4.7	-4.9
3 标准油体积变化 /%	0~20	+8.5	+8.7
脆性温度,不高于 /℃	-45	-48	-48
耐油系数 (抗张积) (介质:碱水浓度 6%,温度 80℃,1h)	0.85	0.95	0.94

2.4 效益分析

现氧化锌价格较高,我厂用间接法氧化锌价格已达每吨 26000 元左右,有机锌的价格为每吨 20000 元上下,有机锌较氧化锌每吨便宜 6000 元。我厂年用量为 50t,若用有机锌等量替代,一年可降低配方成本 30 万元。若加上减少氧化锌用量而降低的成本,经济效益十分可观。

另外,从表 1 看,有机锌的铜、锰、铅含量均 ≤0.0001%,氧化锌 GB/T 3185-92 标准中铜含量 ≤0.0007%,锰含量 ≤0.0003%,铅含量 ≤0.14%,有机锌的铜、锰、铅重金属含量较氧化锌低,更加环保。

(下转第 23 页)

调整,力施展聚合物业务部的剥离令公司亟需调整业务版块结构。公司全部聚合物业务,即原高性能橡胶板块和半结晶产品业务部现在都被整合组成全新的高性能聚合物板块。化学中间体板块重新命名为先进中间体板块。同时无机颜料业务部归入高性能化学品业务板块,这体现了该业务的专业属性。调整后,原有工程塑料业务板块将不复存在。

4 显著提升赢利水平

朗盛公司首席财务官常牧天(Mathias Zachern)先生援引公司资本回报率的提升强调公司显著提升的赢利水平。在 4 年之内这一指标从负数提高到 2006 年的 15.9%。鉴于朗盛公司财务状况稳定,与主要竞争对手相比公司在逐年提高利润方面有明显的优势。他因此表示朗盛将提前一年实现 2009 年的收入目标。朗 盛

(上接第 12 页)

3 结论

1. 在丁腈橡胶配方中,采取硫黄硫化体系、高促低硫有效硫化体系或过氧化物硫化体系,均可用有机锌替代氧化锌使用。

2. 有机锌 5 份即可达到氧化锌 6 份的效果,硫化仪数据、胶料的物理机械性能基本保持不变或有所提高。

3. 在生产中,混炼时可将有有机锌在混炼前期加入,硫化工艺条件不变,胶料性能和产品质量符合标准。

4. 使用有机锌可降低胶料成本,可减少改善对环境污染,有较好的经济效益和环境效益。

参考文献:略

恒鑫炭黑公司油罐爆炸起火

近日,位于内蒙鄂尔多斯市的恒鑫炭黑公司煤焦油地下罐爆炸并引发大火,乌海市消防支队接到报警后,派出 3 台大吨位水罐消防车和 1 辆泡沫消防车赶赴现场,奋战 1 h 终于成功将大火扑灭。火灾未造成人员伤亡。目前,爆炸起火的原因和财产损失还在进一步调查和核实之中。

恒鑫炭黑公司建于 2000 年,地处乌海市北 20 km 的鄂尔多斯市蒙西工业园区内,拥有一条干法造粒炭黑生产线,年生产能力为 1.6 万 t。

郭 意

沙河龙星和巨无霸的炭黑项目 年内完成

河北沙河龙星化工集团公司现有 5 条 2 万 t 级炭黑生产线,其中包括 4 条硬质线和一条软质线,年生产能力 10 万 t,并配套余热发电装置。今年该公司总投资为 2.1 亿元,年产 4 万 t 的扩建项目,目前正在建设中,预计年内可建成投产。

沙河大光明集团巨无霸炭黑公司现有 2 条生产线,年生产能力 4 万 t。该公司今年的 6 万 t 扩建项目总投资 5.1 亿元,包括建设两条年产 3 万 t 的生产线。目前,工程进行到设备安装阶段,预计年底可建成投产。

目前,邢台地区的沙河市拥有 3 家炭黑企业,年生产能力 20 万 t。预计,沙河龙星和巨无霸的项目在 2007 年底建成投产后,邢台地区的炭黑产能可达 30 万 t。

郭 贻

青岛软控荣膺 “全国企业文化建设优秀单位”称号

日前,由中国企业文化促进会主办的“企业文化高峰论坛暨 2007 全国企业文化建设工作年会”在重庆召开,青岛软控股份有限公司被评为“全国企业文化建设优秀单位”。

品牌制胜,文化致远,在企业的发展进程中,青岛软控形成了“努力工作是为了更好地生活”、“软控人的私事是公司最大的事”等特色企业理念,建立了完善的企业文化机制,营造了员工与企业共同成长的良好氛围,使企业文化成为公司发展的原动力。青岛软控还勇于承担社会责任,积极参与公益事业,得到了社会的肯定。公司先后被评为“青岛市企业文化建设示范单位”、“山东省企业文化建设示范单位”。随着企业的快速发展,青岛软控品牌将会赋予更多的文化内涵,为百年强企奠定基础。

王霄茜