

低锌含量胶料配方的研究

徐世传

(杭州中策橡胶有限公司, 浙江 新安江 311607)

摘要:研究低锌含量胶料配方。探讨间接法氧化锌、有机锌和核壳结构高活性界面氧化锌在纯天然橡胶(NR)和NR/炭黑胶料中活性的差异,重点讨论3种锌化合物对硫化胶抗硫化返原特性的贡献,并分析3种锌化合物对NR/炭黑胶料物理性能的影响。

关键词:间接法氧化锌;有机锌;核壳结构高活性界面氧化锌;天然橡胶;硫化反应活化能;抗硫化返原特性;渗域值

氧化锌对环境的影响日益受到人们的重视,国内外的橡胶配方设计工作者以不同的思路进行相关研究,而低锌含量胶料配方设计已成为目前的热点。本工作探讨3种锌化合物在纯天然橡胶(NR)和NR/炭黑胶料中的活性及其胶料物理性能差异,提出了减小氧化锌用量的思路,探讨我国低锌环保胶料配方的开发。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),国产产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1500,中国石油吉林石化公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化上海高桥石化公司产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;有机锌,江苏爱特恩高分子材料有限公司产品;核壳结构高活性界面氧化锌(简称核壳结构氧化锌),洛阳蓝天化工厂产品;其余均为橡胶工业常用原材料。

1.2 主要设备与仪器

XK-160型开炼机、50 t平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;F370型密炼机,大连冰山橡塑股份有限公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;WGJ-2500B II型电子拉力机,桂林奥峰电器制造有限公司产品;GT-7017

型老化箱,高铁检测仪器有限公司产品。

1.3 配方

1.3.1 纯NR胶料

基本配方:NR,100;硬脂酸,0.5,促进剂TBBS,0.7;硫黄,3.5;氧化锌,变品种、变量。

配方Z-1[#],Z-2[#],Z-3[#]:间接法氧化锌用量依次为0.5,1,1.5份。

配方Y-1[#],Y-2[#],Y-3[#]:有机锌用量依次为0.5,1,1.5份。

配方G-1[#],G-2[#],G-3[#]:核壳结构氧化锌用量依次为0.5,1,1.5份。

1.3.2 NR/炭黑胶料

基本配方:NR,100;炭黑N330,50;硬脂酸,0.5,促进剂TBBS,0.7;硫黄,3.5;氧化锌,变品种、变量。

配方ZH-1[#],ZH-2[#],ZH-3[#],ZH-4[#]:间接法氧化锌用量依次为0.5,1,1.5,2份。

配方YH-1[#],YH-2[#],YH-3[#],YH-4[#]:有机锌用量依次为0.5,1,1.5,2份。

配方GH-1[#],GH-2[#],GH-3[#],GH-4[#],GH-5[#]:核壳结构氧化锌用量依次为0.5,1,1.5,2,2.5份。

1.4 试样制备

纯NR胶料在XK-160型开炼机上按常规工艺进行塑炼和混炼。

为消除混炼工艺与配合称量差异对 NR/炭黑胶料性能的影响,先在 F370 型密炼机上混炼一车未添加氧化锌和硫化体系的 NR/炭黑胶料,然后分成数份,采用完全一致的称量与混炼工艺条件,在 XK-160 型开炼机上加入氧化锌和硫化体系。

试样在 50 t 平板硫化机上硫化,硫化温度 143 ℃。

1.5 性能测试

胶料所有性能均按国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 锌化合物对胶料的活化作用

2.1.1 硫化反应活化能

经典橡胶理论认为,氧化锌在胶料中起硫化活性剂的作用。用下面的阿累尼乌斯方程计算纯胶配方的硫化反应活化能可以帮助证实这一点。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A.$$

式中, k 为速度常数, E_a 为反应活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为经验常数(又称频率因子)。

图 1 为间接法氧化锌用量对纯 NR 胶料硫化反应活化能的影响。

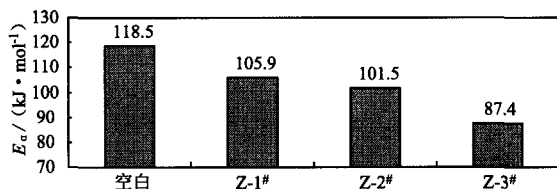


图 1 间接法氧化锌用量对纯 NR 胶料硫化反应活化能的影响

从图中 1 可以看出:不加间接法氧化锌,纯 NR 胶料的硫化反应活化能为 118.5 kJ·mol⁻¹;间接法氧化锌用量为 0.5 份时,硫化反应活化能降为 105.9 kJ·mol⁻¹;间接法氧化锌用量为 1 份时,硫化反应活化能降至 101.5 kJ·mol⁻¹;随着间接法氧化锌用量增大,硫化反应活化能逐渐下降,间接法氧化锌用量达到 1.5 份时,活化能降至 87.4 kJ·mol⁻¹。对于纯 NR 胶料来说,氧化锌的确是一种活性剂,可以降低胶料的硫化反应活化能。

图 2 示出间接法氧化锌、有机锌和核壳结构

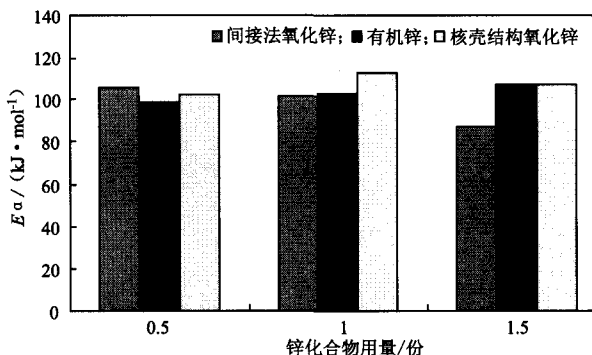


图 2 锌化合物及其用量对纯 NR 胶料硫化反应活化能的影响

氧化锌及其用量对纯 NR 胶料硫化反应活化能的影响。

不加氧化锌的纯 NR 胶料的硫化反应活化能为 118.5 kJ·mol⁻¹。从图 2 可以看出:加入不同锌化合物,纯 NR 胶料的硫化反应活化能均有所下降,但下降幅度不同。锌化合物用量为 0.5 份时,与加入间接法氧化锌相比,加入有机锌或核壳结构氧化锌的胶料的硫化反应活化能下降幅度稍大;锌化合物用量为 1 份时,加入有机锌的胶料的硫化活化能下降幅度稍小于加入间接法氧化锌的胶料,但相差不大,而加入核壳结构氧化锌的胶料的硫化活化能下降幅度较小;锌化合物用量达到 1.5 份时,加入有机锌或核壳结构氧化锌的胶料的硫化反应活化能为 107 kJ·mol⁻¹,活化能下降幅度远小于加入间接法氧化锌的胶料。从硫化反应活化能数据来看,有机锌和核壳结构氧化锌的活性明显不如间接法氧化锌。

2.1.2 正硫化时间(t_{90})

图 3 为间接法氧化锌用量对纯 NR 胶料和 NR/炭黑胶料 t_{90} 的影响。图 4 为有机锌用量对纯 NR 胶料和 NR/炭黑胶料 t_{90} 的影响。图 5 为核壳结构氧化锌用量对纯 NR 胶料和 NR/炭黑胶料 t_{90} 的影响。

从图 3~5 中可以看到:无论是纯 NR 胶料还是 NR/炭黑胶料,未添加锌化合物时,胶料 143 ℃的 t_{90} 很长,约 38 min;加入锌化合物 0.5 份,胶料的 t_{90} 均出现一个渗域值,骤降到 10 min 左右;但随着锌化合物用量继续增大,不同的锌化合物表现出的活性不同。

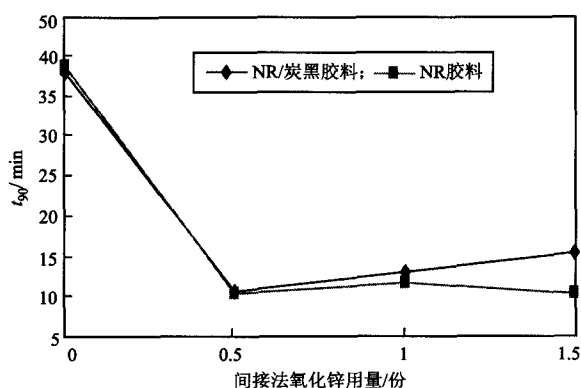


图3 间接法氧化锌用量对纯NR胶料和NR/炭黑胶料 t_{90} 的影响

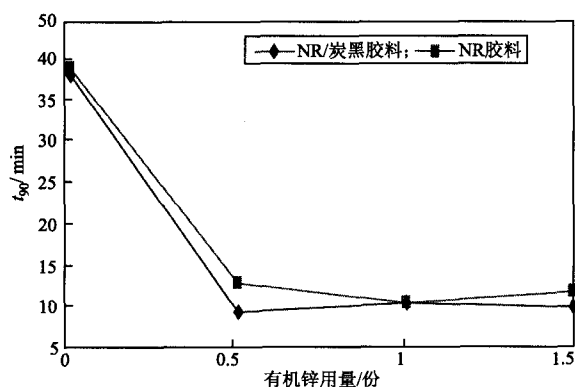


图4 有机锌用量对纯NR胶料和NR/炭黑胶料 t_{90} 的影响

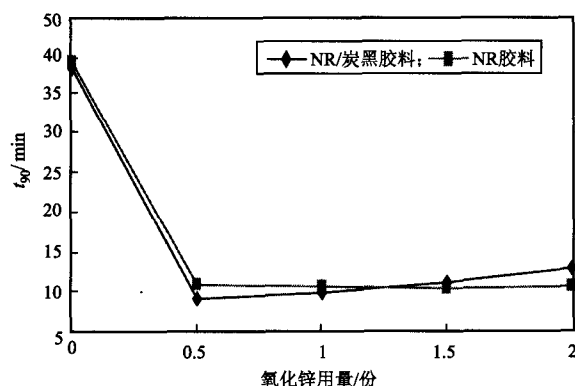


图5 核壳结构氧化锌用量对纯NR胶料和NR/炭黑胶料 t_{90} 的影响

在纯NR胶料中,间接法氧化锌用量继续增大达到1份时,胶料的 t_{90} 略有延长,但用量增大到1.5份时, t_{90} 反而有所缩短。有机锌用量达到1份时, t_{90} 略有缩短,但用量增大到1.5份时, t_{90} 反而有所延长。核壳结构氧化锌用量达到1份

时, t_{90} 变化很小,用量增大到1.5份时, t_{90} 也几乎没有变化。这是核壳结构氧化锌与氧化锌和有机锌的不同之处。

间接法氧化锌在NR/炭黑胶料中的活化特性与在纯NR胶料中的表现不一样,除用量0.5份时胶料的 t_{90} 出现一个渗域值相同外,随着间接法氧化锌用量增大, t_{90} 相应线性地延长。有机锌在NR/炭黑胶料中的活化特性与在纯NR胶料中的表现基本一样,有机锌用量0.5份时 t_{90} 同样出现一个渗域值,之后有机锌用量增大,而 t_{90} 变化不大。核壳结构氧化锌在NR/炭黑胶料中的活化特性与在纯NR胶料中的表现基本一样,除核壳结构氧化锌用量0.5份时 t_{90} 也出现一个渗域值外,之后随着核壳结构氧化锌用量增大, t_{90} 稍有延长,但增幅不大。

2.1.3 抗硫化返原特性

对于NR/炭黑硫化胶而言,加入锌化合物最大的意义在于:表征硫化胶抗硫化返原特性的抗硫化返原指数(R97)得到很大的改善。锌化合物对NR/炭黑胶料抗硫化返原指数的影响见图6。

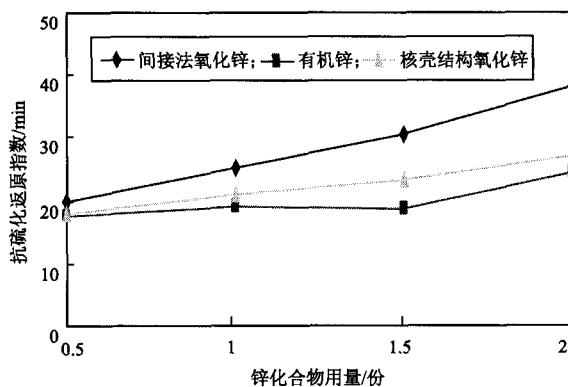


图6 锌化合物对NR/炭黑胶料抗硫化返原指数的影响

从图6中可以看到:随着间接法氧化锌用量增大,抗硫化返原指数呈线性增大;加入有机锌虽然对硫化胶的抗硫化返原特性也有一定程度的改善,但效果不如间接法氧化锌,甚至不如核壳结构氧化锌;加入核壳结构氧化锌对硫化胶的抗硫化返原特性也有一定程度的改善,改善程度不如间接法氧化锌但优于有机锌。

2.1.4 最大扭矩(M_H)

锌化合物对NR/炭黑胶料 M_H 的影响见图

7. 可以看出:随着间接法氧化锌用量的增大,胶料的 M_H 也相应增大;随着有机锌用量的增大,胶料的 M_H 呈现先增大后减小的趋势;随着核壳结构氧化锌用量的增大,胶料的 M_H 呈现缓慢增大的趋势。核壳结构氧化锌对 NR 的硫化活性略优于有机锌。

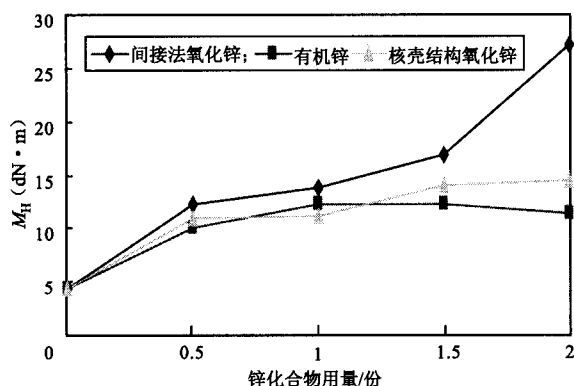


图7 锌化合物对 NR/炭黑胶料 M_H 的影响

2.2 锌化合物对 NR/炭黑胶料物理性能的影响

间接法氧化锌对 NR/炭黑硫化胶的硬度、拉伸强度、300%定伸应力的影响分别见图8~10(硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$)。可以看出:间接法氧化锌用量从0.5份逐步增加到1.5份,硫化胶的物理性能也相应提高,硬度从54度提高到64度,拉伸强度从22.6 MPa 提高到29.6 MPa, 300%定伸应力从9.4 MPa 提高到14.1 MPa。可以说,0.5份间接法氧化锌使 NR/炭黑硫化胶的物理性能出现渗域值。

有机锌对 NR/炭黑硫化胶的硬度、拉伸强度、300%定伸应力的影响分别见图11~13。可

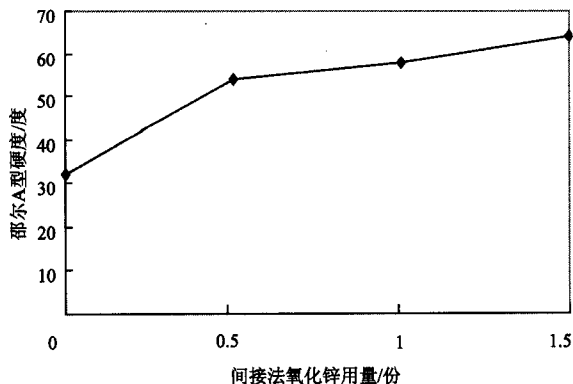


图8 间接法氧化锌对 NR/炭黑硫化胶硬度的影响

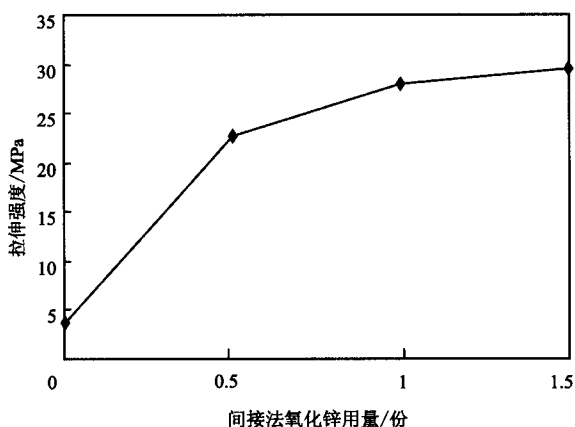


图9 间接法氧化锌对 NR/炭黑硫化胶拉伸强度的影响

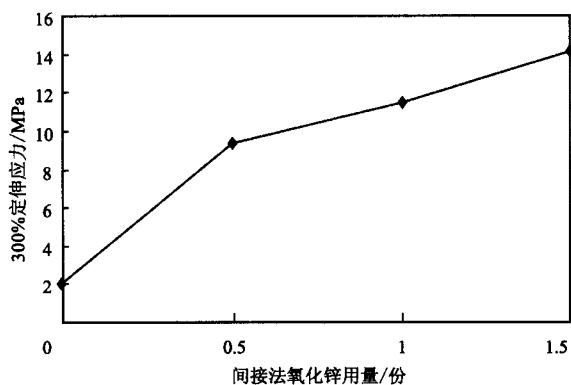


图10 间接法氧化锌对 NR/炭黑硫化胶 300%定伸应力的影响

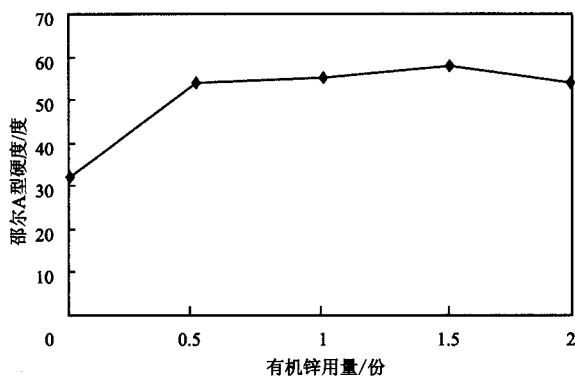


图11 有机锌对 NR/炭黑硫化胶硬度的影响

以看出:有机锌用量从0.5份逐步增加到1.5份,硫化胶的硬度变化不大,但拉伸强度从18.5 MPa 增加到27.9 MPa, 300%定伸应力呈先增加后减小的趋势。0.5份有机锌使 NR/炭黑硫化胶的物理性能出现渗域值。

核壳结构氧化锌对 NR/炭黑硫化胶的硬度、

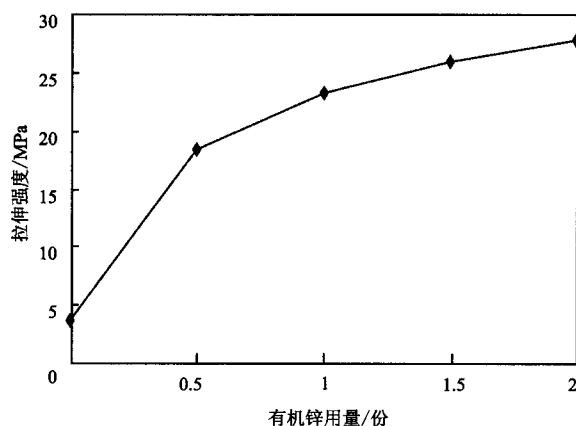


图 12 有机锌对 NR/炭黑硫化胶拉伸强度的影响

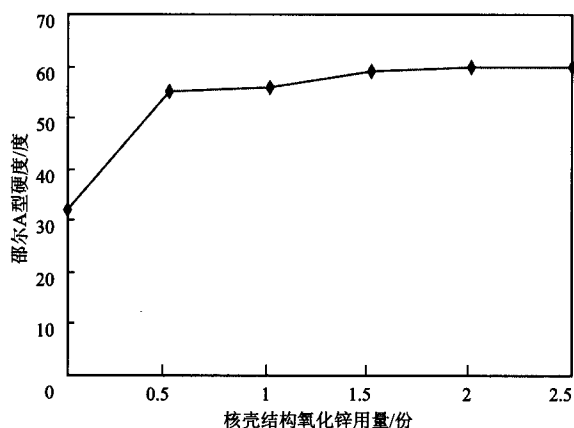


图 14 核壳结构氧化锌对 NR/炭黑硫化胶硬度的影响

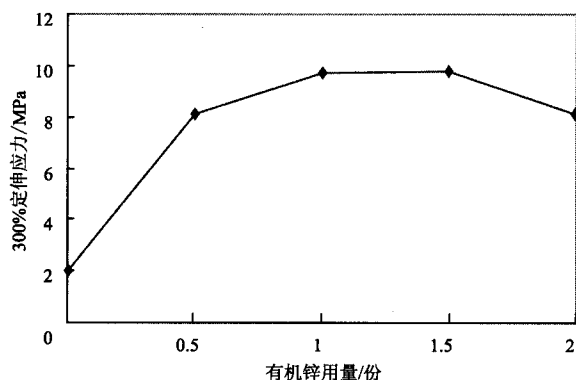


图 13 有机锌对 NR/炭黑硫化胶 300%定伸应力的影响

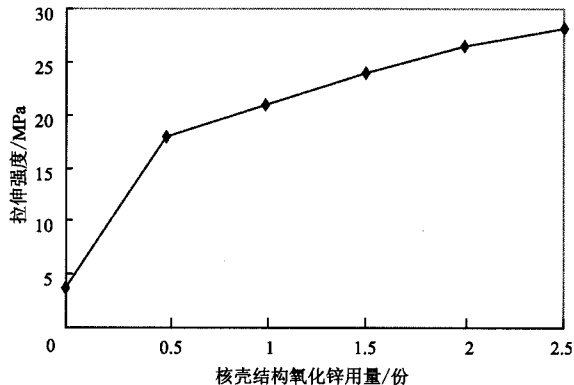


图 15 核壳结构氧化锌对 NR/炭黑硫化胶拉伸强度的影响

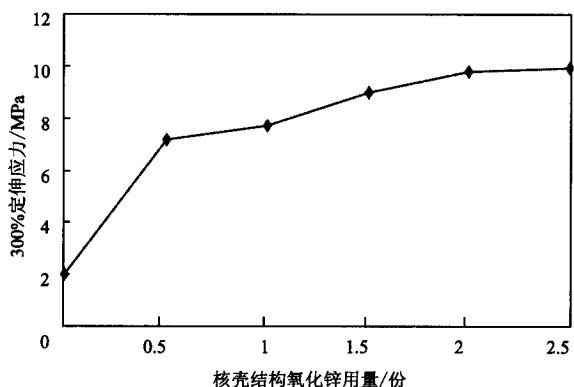


图 16 核壳结构氧化锌对 NR/炭黑硫化胶 300%定伸应力的影响

拉伸强度、300%定伸应力的影响分别见图 14~16。可以看出:核壳结构氧化锌用量从 0.5 份增加到 1.5 份,硫化胶的硬度变化不大,但拉伸强度从 17.9 MPa 提高到 28.2 MPa,300%定伸应力也呈缓慢增大的趋势。0.5 份核壳结构氧化锌也使 NR/炭黑硫化胶的物理性能出现渗域值。

3 结论

(1)间接法氧化锌对橡胶的活化作用在纯 NR 胶料与 NR/炭黑胶料中完全不同。

(2)随着间接法氧化锌用量的增大,NR/炭黑胶料抗硫化返原特性明显提高。

(3)随着间接法氧化锌用量的增大,NR/炭黑硫化胶的物理性能相应提高。

(4)有机锌与核壳结构氧化锌都能活化橡胶,但效果不如间接法氧化锌。

(5)有机锌与核壳结构氧化锌对 NR/炭黑胶料抗硫化返原特性的贡献不如间接法氧化锌。

(6)有机锌与核壳结构氧化锌对 NR/炭黑胶料物理性能的贡献不如间接法氧化锌。

(7)在本研究中,锌化合物用量为 0.5 份时,无论是对纯 NR 胶料的硫化特性还是对 NR/炭黑硫化胶的物理性能,都出现一个渗域值。

(8)有机锌与核壳结构氧化锌都能部分替代间接法氧化锌。