

活性氧化锌对天然橡胶 顺丁橡胶 丁苯橡胶胶料性能的影响

赵艳芳, 陆仲和, 陈玖毅

(华南热带农业大学理工学院 高分子材料与工程系, 海南 儋州 571737)

摘要: 研究了活性氧化锌与氧化锌不同并用比对 NR/BR、NR/SBR和 NR/BR/SBR 三种并用胶硫化特性和物理性能的影响。结果表明, 选择适宜的活性氧化锌与氧化锌的并用比, 可以得到性能较好的胶料。

关键词: 活性剂; 天然橡胶; 顺丁橡胶; 丁苯橡胶; 硫化特性

活性剂是一种能增加促进剂活性, 提高胶料硫化效率, 改善硫化胶性能的化学药品。在用硫黄/促进剂组成的硫化体系中, 一般都要用活性剂来提高其硫化速度和硫化效率, 在这种情况下, 普遍地使用氧化锌和硬脂酸作为活性剂。

活性氧化锌是一种白色或微黄色球形微细粉末, 无臭无味, 在空气中慢慢吸收二氧化碳及水而生成氧化锌溶液, 活性氧化锌粒径小、比表面积大、活性高、分散性优良, 能加速橡胶硫化。有文献报道, 活性氧化锌代替普通氧化锌可减少氧化锌的用量, 对其物理性能无影响, 是橡胶工业中理想的无机活性剂, 对降低成本有着现实意义。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶 (NR) SCR5 海南省八一橡胶厂产品; 顺丁橡胶 (BR), 北京燕化石油化工股份有限公司产品; 丁苯橡胶 (SBR), 中国石油兰州石化公司产品; 活性氧化锌均由广东南海林岳橡胶厂提供; 其它配合剂均为橡胶工业常用配合剂。

1.2 配方

NR/BR并用胶配方: NR 70, BR 30 防老剂 RD 1, 促进剂 NOBS 0.9, 防老剂 4010NA

1.5 促进剂 TMTD 2.4 氧化锌 4, 高耐磨炭黑 35 通用炭黑 10 硬脂酸 2.5 硫黄 0.9

NR/SBR并用胶配方: NR 60 BR 40, 防老剂 D 1, 芳烃油 9, 防老剂 RD 1.5 石蜡 1.5 氧

化锌 5 促进剂 CZ 1 高耐磨炭黑 30 通用炭黑 15 促进剂 TMTD 0.1 硬脂酸 2 硫黄 1。

NR/BR/SBR并用胶配方: NR 80 BR 10 SBR 10 防老剂 D 1, 促进剂 DM 0.7 促进剂 CZ 0.1, 防老剂 RD 1.5 氧化锌 5 高耐磨炭黑 17 通用炭黑 23 硬脂酸 2.5 硫黄 2.3。

1.3 试样制备

混炼胶的制备: NR BR SBR 炭黑母炼胶→硬脂酸→氧化锌、促进剂、防老剂→软化剂→硫黄、超速促进剂→混炼胶。

硫化胶的制备: 在 25 °C 平板硫化机上, 以 ODR-100 F型硫化仪测定的正硫化时间 (t_0) 进行混炼胶硫化, 硫化温度为 145 °C。

1.4 性能测试

硫化特性测试: 采用 ODR-100 F型硫化仪, 测定 145 °C 温度下胶料的正硫化时间和焦烧时间。

物理性能测试: 按 GB/T 527—1983 和 GB/T 529—1991 进行硫化胶的拉伸性能和撕裂性能测试。

热空气老化试验: 参照 GB/T 3512—1983 采用 401 A型老化箱, 在老化温度为 100 °C、老化时间 24 h 下进行老化试验, 取出试样后进行物理性能测试。

2 结果与讨论

2.1 活性氧化锌对 NR/BR并用胶性能的影响

活性氧化锌对 NR/BR并用胶硫化特性和物理性能的影响见表 1。

表 1 活性氧化锌 /氧化锌并用比对 NR/BR
并用胶硫化特性和物理性能的影响

项 目	活性氧化锌 /氧化锌并用比				
	0/5	2/3	2.5/2.5	3/2	4/1
t_{90}/min	6.4	6.1	6.1	6.1	6.1
t_{10}/min	3.6	3.5	3.5	3.6	3.6
邵尔 A型硬度 /度	65	61	63	63	63
拉伸强度 /MPa	9.06	9.92	10.01	10.29	10.46
拉断伸长率 /%	200	240	220	220	240
拉断永久变形 /%	4	4	4	4	4
撕裂强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	33.81	31.37	28.45	34.29	27.20

由表 1可以看出,随着活性氧化锌用量的增大,胶料的焦烧时间(t_{90})变化不大,而正硫化时间(t_{10})略有缩短。总体上讲,活性氧化锌对 NR/BR胶料 t_{90} 和 t_{10} 的影响不大。并用活性氧化锌后,硫化胶的邵尔 A型硬度略有下降,当活性氧化锌 /氧化锌并用比为 2/3时,硬度下降较多,比单用氧化锌时低了 4度。拉伸强度随活性氧化锌用量的增大呈上升趋势,当活性氧化锌 /氧化锌并用比为 4/1 时比较明显,拉伸强度提高了 1.4 MPa。硫化胶的拉断伸长率随活性氧化锌用量的增大而有所增大。拉断永久变形基本上没有变化。撕裂强度则随活性氧化锌用量的增大先呈下降趋势,当活性氧化锌占 50%时达到最低,随后又迅速上升,当并用比为 4/1 时达到最大值。由以上分析可知,只要选择适宜的活性氧化锌与氧化锌的并用比,完全可以得到性能较好的胶料。

2.2 活性氧化锌对 NR/SBR并用胶性能的影响

活性氧化锌对 NR/SBR并用胶硫化特性和物理性能的影响见表 2。

表 2 活性氧化锌 /氧化锌并用比对 NR/SBR
并用胶硫化特性和物理性能的影响

项 目	活性氧化锌 /氧化锌并用比				
	0/5	2/3	2.5/2.5	3/2	4/1
t_{90}/min	9.0	7.4	9.4	7.9	8.6
t_{10}/min	6.0	4.8	5.8	4.9	5.4
邵尔 A型硬度 /度	45	45	41	44	44
300%定伸应力 /MPa	5.53	5.65	3.44	5.44	5.30
拉伸强度 /MPa	16.29	13.79	15.37	17.28	18.22
拉断伸长率 /%	660	540	720	660	700
拉断永久变形 /%	20	12	20	28	24
撕裂强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	36.48	32.00	27.39	28.88	23.18

由表 2可见,随着活性氧化锌用量的增大,并用胶的焦烧时间(t_{90})和正硫化时间(t_{10})均有缩短。其中,当活性氧化锌 /氧化锌并用比分别为 2/3和 3/2时, t_{90} 和 t_{10} 缩短的幅度较大。随着活性氧化锌用量的增大,硫化胶的硬度变化不大,但当活性氧化锌 /氧化锌并用比为 2.5/2.5时,与不加活性氧化锌的硫化胶相比, NR/SBR硫化胶的硬度降低幅度较大,降低了 4度。硫化胶的 300%定伸应力变化不大,只是在活性氧化锌 /氧化锌的并用比为 2.5/2.5时出现了最低值。在活性氧化锌 /氧化锌并用比为 2/3~2.5/2.5范围内,硫化胶拉伸强度较不加活性氧化锌的硫化胶低,而当活性氧化锌 /氧化锌并用比超过 3/2后则明显增大,说明只要选择合适的并用比,完全可以得到性能较好的胶料。撕裂强度则随着并用比的增大而逐渐降低。拉断伸长率随活性氧化锌用量的增大而增大,拉断永久变形则在并用比为 2/3左右表现最优。

2.3 活性氧化锌对 NR/BR/SBR并用胶性能的影响

表 3为活性氧化锌 /氧化锌并用比对 NR/BR/SBR并用胶硫化特性和物理性能的影响。

表 3 活性氧化锌 /氧化锌并用比对 NR/BR/SBR
并用胶硫化特性和物理性能的影响

项 目	活性氧化锌 /氧化锌并用比				
	0/5	2/3	2.5/2.5	3/2	4/1
t_{90}/min	16.8	12.0	15.0	15.0	14.0
t_{10}/min	6.1	5.0	5.0	5.0	5.0
邵尔 A型硬度 /度	51	50	49	47	47
300%定伸应力 /MPa	8.80	6.93	6.71	6.67	6.64
拉伸强度 /MPa	20.14	19.23	18.39	18.12	18.36
拉断伸长率 /%	500	540	540	580	560
拉断永久变形 /%	16	20	16	24	20
撕裂强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	19.18	29.11	26.97	22.13	21.46

由表 3可见,随着活性氧化锌用量的增大,胶料的焦烧时间(t_{90})和正硫化时间(t_{10})都有不同程度的缩短,但 t_{90} 缩短的幅度不大。表明胶料的硫化速度加快,而焦烧性能则影响不大。随着活性氧化锌用量的增大,硫化胶的邵尔 A型硬度、300%定伸应力和拉伸强度都逐渐降低;拉断伸长率和拉断永久变形有一定程度的增大,但总体变化不大。与不加活性氧化锌的硫化胶相比,加有

活性氧化锌的 NR/BR/SBR硫化胶的撕裂强度均有提高,尤其当活性氧化锌/氧化锌并用比为 2/3 时,共混胶的撕裂强度提高明显,提高了 $9.93 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

3 结论

1. 在 NR/BR NR/SBR和 NR/BR/SBR三种

并用胶中,活性氧化锌的加入均使胶料的焦烧时间有所缩短,硫化速度稍有加快。

2 活性氧化锌与氧化锌在最佳配比时,硫化胶的物理性能稍优于空白配方,但基本处于同一水平。

参考文献:略

(上接第 13页)

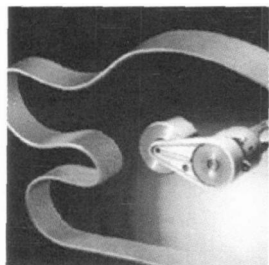


图 6 EPDM 多楔带

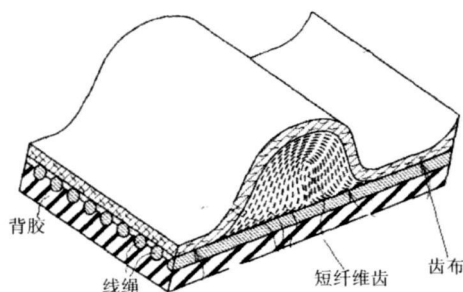


图 7 短纤维补强同步带结构

5 短纤维补强同步带

自 1975 年, HNBR 首件专利公布以来,已逐渐发展成为当今世界汽车同步带生产首选的标准弹性体材料。日本 HONDA 公司于 1985 年首次生产出装备有以 HNBR 为基材制作的传动带的新型汽车。德国 BMW 公司亦于 1997 年通过由日本进口的 HNBR 同步带而成为欧洲第一家装有 HNBR 同步带的汽车生产厂家。90 年代后期,全世界汽车工业发展迅速,市场竞争激烈,汽车生产厂家纷纷想方设法通过最大限度地延长凸轮轴传动同步带的使用寿命来提高汽车发动机的工作性能,目前,世界上几乎所有的汽车生产厂家都在通过采用 HNBR 同步带来提高汽车的产品质量。实践证明,在一般行驶条件下 HNBR 同步带的工作寿命可达 10 万 ~ 15 万 km。

现代的汽车对同步带的要求是:使用寿命达 25 万 ~ 30 万 km;使用温度 $-35 \sim 150^\circ\text{C}$, 瞬时高温可答 175°C ;耐油性 $\geq \text{CR}$; 150°C 下台架寿命可达 3000 h 而且在提高耐油性能时不牺牲其低温性能,带齿的动态储存模量 $\geq 1.4 \text{ MPa}$ 。要达到如此高的条件,只有采用过氧化物硫化的 HNBR/甲基丙烯酸锌 (ZMA) 复合物与芳纶短纤维补强的复合材料 (见图 7)。

CONTITECH 公司采用 HNBR/ZMA 与芳纶短纤维配合制造的 HSN—POWER® HNBR 同步带在汽油机上使用,其寿命已超过 24 万 km 已接近与“发动机同寿命”的目标。

6 有背布同步带

汽车同步带由于制造工艺的限制,带的背部一般都是纯橡胶,由于现在汽车同步带在使用时背部需同时带动其它部件如油泵及张紧机构,尤其是直喷式柴油发动机。要求要有很大的张紧力,这样对背部磨损非常大,纯橡胶无法达到这个要求。如将带的背部做成背布 (见图 8) 则可大大提高带的背部耐磨性。如 CONTITECH 的“Conti Diesel Runner”同步带就是如此结构。

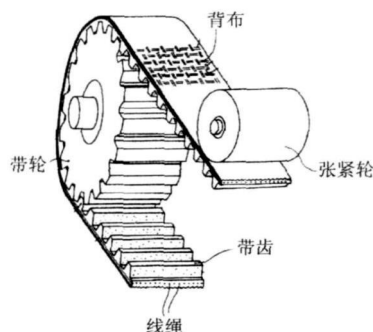


图 8 有背布同步带

(未完待续)