

核-壳结构氧化锌RA在橡胶履带花纹侧胶中的应用

王克成¹, 王伟²

(1. 浙江富铭工业机械有限公司, 浙江 临海 317000; 2. 南京高立化工科技有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要:研究核-壳结构氧化锌RA在橡胶履带花纹侧胶中的应用。结果表明:氧化锌RA等量替代间接法氧化锌(质量分数为0.997),胶料的焦烧时间延长,硫化时间缩短;硫化胶的耐磨性能显著提高,压缩疲劳温升显著降低,耐热老化性能改善;成品橡胶履带使用寿命延长,环保性能提高。

关键词:氧化锌RA;核-壳结构;橡胶履带;花纹侧胶

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.5 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)09-25-03

在胶料中作为活性剂使用的氧化锌只有少部分参与反应,大部分被浪费。另外,锌虽然是危害性小的重金属,但是溶解的锌化合物对水生物具有毒害性,而胶料中含有的氧化锌在橡胶制品生产、使用及回收过程中可能释放出锌化合物而危害环境。因此,减小胶料及橡胶制品中氧化锌用量具有环保及经济效应,提高氧化锌使用效率是橡胶领域重要的研究课题。目前在间接法氧化锌应用的基础上,开展了活性氧化锌、纳米氧化锌等新材料的应用推广。

氧化锌RA是超细活性氧化锌吸附在高活性硫酸钙内核表面制备而成的核-壳结构橡胶硫化活性剂,具有低含量与高活性的特点,原因是低含量的氧化锌RA要替代间接法氧化锌并达到相同的硫化活化效果,必须具有高活性。氧化锌RA可充分发挥氧化锌的活化作用和硫酸钙的热传导性,有效激活噻唑类和次磺酰胺类等促进剂,提高硫化反应时锌离子与促进剂和硬脂酸的结合,起到既延长胶料焦烧时间又缩短硫化时间的硫化活化作用。同时,采用氧化锌RA可以降低胶料中残余氧化锌含量和重金属含量^[1],有利于提高橡胶制品环保性能,并改善橡胶制品的耐热老化性能和耐磨性能。氧化锌RA还具有粒径小、比表面积大、分散性好等特性。本工作研究氧化锌RA在橡胶履带花纹侧胶中的应用。

作者简介:王克成(1957—),男,黑龙江牡丹江人,浙江富铭工业机械有限公司工程师,主要从事橡胶制品配方设计和工艺管理工作。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁石油化工股份有限公司产品;炭黑N220、炭黑N330和沉淀法白炭黑,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;间接法氧化锌(质量分数为0.997),昆山海丽橡塑原料有限公司产品;氧化锌RA,美国全球化学有限公司产品;微晶蜡,百瑞美特殊化学品(苏州)有限公司产品;防老剂4020、防老剂RD和促进剂NS,中国石化南京化学工业有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 70, SBR 30, 炭黑N220/N330 58, 白炭黑 8, 间接法氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4.5, 微晶蜡 1.5, 硫黄 1.25, 促进剂 1.75, 其他 16, 合计 198。

试验配方:除用氧化锌RA等量替代间接法氧化锌外,其他组分和用量与试验配方相同。

1.3 主要设备与仪器

布拉本德密炼机,德国海福乐密炼系统集团产品;X(S)-K型开炼机(160 mm×320 mm),上海华雄机械有限公司产品;GK90E型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;MV2-90E型智能型门尼粘度计,无锡蠡园电子化工设备有限公司产品;C2000E型无转子橡胶硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;XLB-D/Q 450×450/1.00MN型平板硫化机,青岛君林机械有限公司产品;TCS-

2000型伺服控制拉力试验机、GT-7011-DG型动态屈挠试验机、GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机和GT-RH-200N型压缩生热试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;401A型热老化试验箱,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料的NR塑炼和混炼在布拉本德密炼机中进行。NR塑炼后停放8 h使用,胶料混炼的加料顺序为:塑炼NR和SBR→小料、炭黑和芳烃油→硫黄和促进剂。混炼胶在开炼机上下片。

大配合试验胶料混炼分为两段,均在GK90E型密炼机中进行。一段混炼的转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为室温,混炼工艺为:塑炼NR、SBR和小料 $\xrightarrow{40\text{s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{50\text{s}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{10\text{s}}$ 压压砭 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 排胶;二段混炼的转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶(缓慢加入)和促进剂 $\xrightarrow{5\text{s}}$ 硫黄 $\rightarrow$ 压压砭 $\rightarrow$ 提压砭 $\xrightarrow{60\text{s}}$ 排胶(110°C)。

为减少设备与环境系统差异,保证工艺条件相同,试验配方胶料与生产配方胶料混炼和成品制备在同一设备上先后衔接进行。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

氧化锌RA的理化性能如表1所示。从表1可以看出,氧化锌RA的理化性能达到企业标准要求。

表1 氧化锌RA的理化性能

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	白色粉末	白色至微黄色粉末
氧化锌质量分数 $\times 10^2$	52	≥ 50
铅质量分数 $\times 10^2$	0.002	≤ 0.002
铜质量分数 $\times 10^2$	0.001	≤ 0.001
镉质量分数 $\times 10^2$	0.001	≤ 0.001
灼烧减量($150^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$)/%	0.8	≤ 1
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	3.60	3.60
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	20	20

注:1)美国全球化学有限公司标准,按ISO 9298:2011《橡胶配合剂 氧化锌 测试》(附录A和B)测试。

2.2 小配合试验

小配合试验胶料的物理性能如表2所示。从表2可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶

表2 小配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方		生产配方	
硫化仪数据(150 ℃)				
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.82		0.86	
$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.88		1.90	
t_{10}/min	5.67		5.17	
t_{90}/min	9.80		9.92	
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	20	30
邵尔A型硬度/度	65	66	66	66
300%定伸应力/MPa	8.4	8.6	8.6	8.7
拉伸强度/MPa	22.2	22.5	22.2	22.3
拉断伸长率/%	585	580	570	560
拉断永久变形/%	22.6	22.0	22.5	22.3
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	101	98	101	99
3级龟裂屈挠次数 $\times 10^{-4}$		1.8		1.8
阿克隆磨耗量/ cm^3		0.195		0.210
压缩疲劳温升 ^{1)/} ℃		36		53
70 ℃ $\times$ 96 h热老化后				
邵尔A型硬度/度		74		76
拉伸强度变化率/%		+24.6		+28.4
拉断伸长率变化率/%		+25.8		+26.9

注:1)冲程 5.71 mm,负荷 1 MPa,温度 55°C 。

料的 F_L 和 $F_{\max}$ 略有减小, t_{10} 略有延长, t_{90} 略有缩短;硫化胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉伸强度、拉断永久变形、撕裂强度和耐屈挠性能相当,拉断伸长率增大,阿克隆磨耗量减小,压缩疲劳温升显著降低,耐热老化性能有所提高。

2.3 大配合试验

2.3.1 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表3所示。从表3可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 略有减小, t_{10} 略有延长, t_{90} 略有缩短;硫化胶的邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形、撕裂强度和耐屈挠性能相当,阿克隆磨耗量显著减小,压缩疲劳温升显著降低,耐热老化性能有所提高。大配合试验结果与小配合试验结果基本相同。

2.3.2 工艺性能

大配合试验混炼胶的快检结果如表4所示。从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间略有延长,门尼粘度略有降低。

2.4 成品试验

采用试验配方胶料和生产配方胶料各制备4条 $450 \times 90 \times 51$ 农业橡胶履带,装机进行性能对

表3 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方		生产配方	
硫化仪数据(150℃)				
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.80		0.85	
$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.80		1.86	
t_{10}/min	5.50		5.08	
t_{90}/min	9.67		9.83	
硫化时间(150℃)/min	20	30	20	30
邵尔A型硬度/度	66	66	66	66
300%定伸应力/MPa	8.3	8.5	8.3	8.4
拉伸强度/MPa	22.4	22.5	22.2	22.6
拉断伸长率/%	590	582	585	580
拉断永久变形/%	22.8	22.3	23.3	22.1
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	106	102	111	100
3级龟裂屈挠次数 $\times 10^{-4}$	1.8		1.8	
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.185		0.210	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	35		50	
70℃ $\times$ 96 h热老化后				
邵尔A型硬度/度	75		76	
拉伸强度变化率/%	+24.2		+26.8	
拉断伸长率变化率/%	+25.2		+26.9	

注:同表2。

比试验,结果如表5所示。从表5可以看出,采用试验配方胶料制备的成品橡胶履带平均累计行驶时间比采用生产配方胶料制备的成品橡胶履带延长100 h。

3 结论

在橡胶履带花纹侧胶中用核-壳结构氧化锌RA等量替代间接法氧化锌,胶料的焦烧时间略有

表4 大配合试验混炼胶的快检结果

项 目	试验配方		生产配方	
	一段 混炼胶	二段 混炼胶	一段 混炼胶	二段 混炼胶
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/				
min	24.67		22.33	
门尼粘度[ML(1+4)				
100℃]	75	70	78	72
邵尔A型硬度/度				
	65		65	

表5 成品橡胶履带装机试验结果

项 目	试验配方	生产配方
规定三包行驶时间 ¹⁾ /h	500	500
平均累计行驶时间 ²⁾ /h	900	800

注:1)试验结束时履带轻微磨损,未损坏;2)试验结束时履带损坏、失效。

延长,硫化时间略有缩短;硫化胶的压缩疲劳温升显著降低,耐磨性能显著提高,耐老化性能改善;成品橡胶履带的使用寿命延长,同时残余氧化锌含量和重金属含量减小,环保性能提高。

由于氧化锌RA的价格较低,因此采用氧化锌RA替代间接法氧化锌用于橡胶履带花纹侧胶,可以取得较好的经济效益。

参考文献:

[1] 范丽,刘力,张立群.纳米氧化锌/SSBR复合材料导热性能的研究[J].橡胶工业,2009,56(4):207-211.

收稿日期:2016-04-09

Application of Core-Shell Zinc Oxide RA in the Outer Compound of Rubber Track

WANG Kecheng¹, WANG Wei²

(1.Zhejiang Fuming Industrial Machinery Co.,Ltd,Linhai 317000,China;2.Nanjing Gaoli Chemical Technology Co.,Ltd,Nanjing 210000,China)

Abstract: In this study, the application of core-shell zinc oxide RA in the outer compound of rubber track was investigated. The results showed that,by using equal amount of zinc oxide RA to replace indirect method zinc oxide (mass fraction 0.997) in the compound, the scorch time was prolonged, curing time was shortened, the heat build-up of the vulcanized rubber was significantly reduced, wear resistance was significantly improved,aging resistance was also improved,the service life of rubber track was extended,and the new rubber track was more environmentally friendly.

Key words: zinc oxide RA;core-shell structure;rubber track;outer compound

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织